

Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur de l'université Louis Pasteur – Strasbourg 1

Discipline : Chimie – Chimie Physique

Ecole doctorale : Physique et Chimie – Physique

Présentée par

Fanny RICHARD

« Conception, synthèse et caractérisation de copolymères à blocs « bâtonnet-pelote » en vue d'applications photovoltaïques : De la macromolécule au dispositif »

Soutenue publiquement le 28 novembre 2008 devant le jury composé de :

Rapporteur externe Rapporteur externe Rapporteur interne Directeur de thèse Directeur de thèse Examinateur Membre invité

H. CRAMAIL L. HIRSCH C. MATHIS G. HADZIIOANNOU T. HEISER L. VIGNAU C. BROCHON Professeur Université Bordeaux 1 Directeur de recherche, CNRS, ENSCPB, Bordeaux Directeur de recherche CNRS, ICS, Strasbourg Professeur, ULP, Strasbourg Directeur de recherche, CNRS, ENSCPB, Bordeaux Maître de conférences, ULP, Strasbourg

Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies, UMR 7165, Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes, UMR 7163, 23 rue du Loess, 67037 Strasbourg, France



Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur de l'université Louis Pasteur – Strasbourg 1

Discipline : Chimie – Chimie Physique

Ecole doctorale : Physique et Chimie – Physique

Présentée par

Fanny RICHARD

« Conception, synthèse et caractérisation de copolymères à blocs « bâtonnet-pelote » en vue d'applications photovoltaïques : De la macromolécule au dispositif »

Soutenue publiquement le 28 novembre 2008 devant le jury composé de :

Rapporteur externe Rapporteur externe Rapporteur interne Directeur de thèse Directeur de thèse Examinateur Membre invité

H. CRAMAIL L. HIRSCH C. MATHIS G. HADZIIOANNOU T. HEISER L. VIGNAU C. BROCHON Professeur Université Bordeaux 1 Directeur de recherche, CNRS, ENSCPB, Bordeaux Directeur de recherche CNRS, ICS, Strasbourg Professeur, ULP, Strasbourg Directeur de recherche, CNRS, ENSCPB, Bordeaux Maître de conférences, ULP, Strasbourg

Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies, UMR 7165, Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes, UMR 7163, 23 rue du Loess, 67037 Strasbourg, France

Remerciements

Au terme de cette aventure, je souhaite remercier le Professeur Georges Hadziioannou pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et s'être démené pour me permettre de travailler sur ce sujet qui me tenait à coeur. Je vous suis reconnaissante de m'avoir fait partager votre passion des polymères.

Je tiens à remercier le Professeur Thomas Heiser pour avoir co-dirigé cette thèse à dominante chimie. Merci pour ta présence, ta rigueur scientifique, pour l'intérêt que tu as toujours porté à mon travail et ton envie de comprendre la chimie. Je te suis également très reconnaissante de m'avoir enseigné avec patience les connaissances en physique nécessaires à la conduite de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Docteur Claude Mathis pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse et d'avoir été rapporteur interne. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Henry Cramail et Monsieur le Docteur Lionel Hirsch pour avoir accepté de juger ce travail de thèse en tant que rapporteurs externes. Un grand merci à Madame le Docteur Laurence Vignau pour avoir activement participé à ce jury en tant qu'examinatrice. Je souhaite vous exprimer toute ma reconnaissance pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail et pour vos encouragements.

Je souhaite également remercier Messieurs Dimitri Ivanov et Denis Anokhin de l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces de Mulhouse, ainsi que Messieurs Raffaele Mezzenga et Nicolas Sary du Département de Physique de l'Université de Fribourg pour ces collaborations fructueuses.

Je tiens à remercier plus particulièrement Cyril pour m'avoir transmis sa passion de la polymérisation contrôlée et pour m'avoir fait découvrir un grand nombre de nouveaux (pour moi) groupes musicaux pop rock hard new metal punk.... Merci également de m'avoir permis de participer à plusieurs congrès, l'EPF en Slovénie restera un super souvenir !

Un énorme Merci à Nico pour ta disponibilité, ton enthousiasme, toutes tes attentions et ton soutien journalier ! Les longues discussions sur les mécanismes de la GRIM et tes éclairages sur les couplages de chimie orga m'ont été d'un grand secours ! Je garde d'excellents souvenirs de toutes nos excursions dans les environs de Chambéry et de ton swing sur la piste de danse aux Houches ! Merci aussi de m'avoir fait découvrir les sensations de la moto !

Je remercie de tout cœur tous les membres de l'équipe photovoltaïque : Patrick et Rony pour avoir toujours pris le temps de répondre à mes interrogations. Sophie, Doreen, Laure, Solenn, Eva, Elias, Julien (Coucou), Véro pour toutes ses discussions fructueuses, et bien sûr Gaëlle qui m'a bien aidée lors de son stage master. Merci également à Jérémy Bartringer et Philippe Kern de l'InESS pour leur aide et leur disponibilité.

Un grand merci à la meilleure collègue de bureau du monde, Chheng, toujours de bonne humeur, toujours prête à rigoler et toujours pressée de rendre service. Merci aussi de m'avoir montré toutes tes astuces de synthèse et d'avoir partagé toutes tes gourmandises.

Je remercie également tous les permanents qui m'ont aidée, toujours avec le sourire tout au long de ces trois années : Catherine, Christophe S pour avoir parfois réparé mon ordi trois fois dans la même semaine sans mettre en cause ma culpabilité, Eric pour sa gentillesse et ses conseils, Christophe M, Sabine, Thierry, Seb, Julie pour m'avoir tant aidée au labo après mon accident de pouce, et tous les autres ...

Merci aussi à tous les thésards, post-docs et stagiaires pour tous ces moments partagés et pour la bonne ambiance.

Enfin, merci à Cheveux (dit L'écrivain, Bernard, Michelangelo, ...) et Laurette (L'envoyée des extra-terrestres jongleurs) pour leur complicité par télé(kinésie)pathie, à Perrine la fouine et Solenn pour tous leurs conseils avisés, à Julie pour tous ces après-midi passés en terrasse à manger des glaces et des brownies au chocolat, à Elodie et Carine (P^3), mes cops de step, et bien sûr Rony pour ses gâteaux libanais. Un énorme Merci pour toutes ces missions rondement menées et pour votre amitié.

Table des abréviations

Liste des abréviations

А	Accepteur d'électrons
AFM	Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy)
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome
BA	Butylacrylate
CES	Chromatographie d'Exclusion Stérique
CMS	Chlorométhystyrène
Courbes (I-V)	Courbes courant-tension
CS_2	Carbone disulfide
D	Donneur d'électrons
DCB	Dichlorobenzène
DEH-PPV	Poly(diéthylhexyloxy-p-phénylènevinylène)
DMF	Diméthylformamide
DP _n	Degré de polymérisation
FF	Facteur de Forme
FTIR	Spectroscopie infra rouge à Transformée de Fourier
GRIM	Polymérisation par Métathèse Grignard (« Grignard Metathesis »)
HCl	Acide chlorhydrique
HH	Tête-à-Tête (Head-to-Head)
НОМО	Orbitale moléculaire la plus haute occupée (Highest Occupied Molecular
	Orbital)
HT	Tête-à-Queue (Head-to-Tail)
Ι	Courant
Ip	Indice de polymolécularité
IPCE	Rendement de conversion de photon incident en courant (Incident Photon
	to Current Efficiency) ou EQE External Quantum Efficiency
Isc	Densité de courant en court circuit
iPrMgCl	Chlorure d'isopropyle magnésium
ITO	Oxyde d'étain et d'indium (In2O3)90(SnO2)10 (Indium Tin Oxide)

L _{diff}	Longueur de diffusion des excitons
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular
	Orbital)
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time Of Flight
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
Mn	Masse molaire moyenne en nombre
Mw	Masse molaire moyenne en masse
Ni(dppp)Cl ₂	Nickel diphénylphosphinopropane Chloride II
NMRP ou NMP	Polymérisation radicalaire utilisant les nitroxydes
PA	Polyacétylène
PAT	Poly(alkylthiophène)
PBA	Polybutylacrylate
РСВМ	1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl-[6,6]C61
PEDOT:PSS	Polyéthylènedioxythiophène dopé avec du polystyrènesulfonate
PL	Photoluminescence
PPV	Polyphénylène-vinylène
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
PS	Polystyrène
PT	Polythiophène
PTV	Polythiénylène-vinylène
P3AT	Poly(3-alkylthiophène)
РЗНТ	Poly(3-hexylthiophène)
P4VP	Poly(4-vinylpyridine)
RAFT	Polymérisation par transfert réversible (addition-fragmentation)
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
SAXS	Diffraction de rayon X aux petits angles
Tg	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TIPNO	2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-nitroxyde
TT	Queue-à-Queue (Tail-to-Tail)

u.a.	Unité arbitraire
UV	Ultra violet
V	Tension
Voc	Tension en circuit ouvert
WAXS	Diffraction de rayon X aux grands angles
δ	Déplacement chimique
λ	Longueur d'onde
η	Rendement de conversion

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	8
1. Introduction	8
2. Introduction aux polymères semi-conducteurs organiques	10
2.1. L'origine de la conduction	10
2.1.1. Le caractère semi-conducteur	10
2.1.2. Les porteurs de charges dans les polymères/matériaux organiques semi-	
conducteurs	13
2.1.2.1. Les solitons	13
2.1.2.2. Les polarons	13
2.1.2.3. Les solitons chargés	14
2.1.3. Le transport de charge	15
2.2. Applications des polymères semi-conducteurs	15
3. Introduction aux cellules solaires organiques	16
3.1. Fonctionnement d'une cellule solaire organique	17
3.1.1. L'effet photovoltaïque	17
3.1.1.1. Absorption des photons émis par le soleil	18
3.1.1.2. Diffusion et Dissociation des excitons	18
3.1.1.3. Transport et collecte des porteurs de charges	21
3.1.2. Paramètres caractéristiques des cellules photovoltaïques	22
3.2. Materiaux pour les couches actives	24
3.3. Importance de la morphologie de la couche active	27
3.3.1. Procedure de depot du film organique	27
3.3.2. I raitement post-depot	28
5.5.5. Ajour a daarnijs	29
4. Copolymeres a blocs	32
4.1. Introduction à l'auto-assemblage des copolymeres diblocs	32
4.2. Copolymetes doimeur-accepteur	33
4.5. Copolymetes de type « batonnet-pelote » dits « Kou-con »	40
4.3.2 Mornhologie et structure des conclumères à blocs « bâtonnet/pelote »	+1 ⊿1
4.4 Rod-coil donneur-accenteur	- 1 54
5 Conclusion et objectif de cette thèse	5 4 58

Chapitre II : Etude des copolymères à base de DEH-PPV......69

1. Introduction	69
2. Synthèse des copolymères à base de DEH-PPV	70
2.1. Synthèse des macroamorceurs à base de DEH-PPV	71
2.1.1. Synthèse des monomères	72
2.1.2. Synthèse du DEH-PPV	72

2.1.3. Synthèse de l'alcoxyamine à base de TIPNO	73
2.1.3.1. Synthèse du TIPNO	74
2.1.3.2. Synthèse de l'alcoxyamine	74
2.1.4. Greffage de l'alcoxyamine sur le DEH-PPV	75
2.2. Rappels sur la NMRP	76
2.2.1. La polymérisation radicalaire	76
2.2.2. La polymérisation radicalaire contrôlée	78
2.2.3. La polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible	79
2.2.4. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes	80
2.3. Greffage des C_{60}	81
3. Self-Assembling of Novel Fullerene-Grafted Donor–Acceptor Rod–Coil Block	
Copolymers	85
3.1. Abstract	85
3.2. Introduction	86
3.3. Experimental Results	88
3.3.1. Copolymers Synthesis and Functionalization	88
3.3.2. Structural Properties	92
3.3.2.1. Homopolymer	92
3.3.2.2. Fullerene-Free Copolymers	96
3.3.2.3. Fullerene-Grafted Copolymers	102
3.3.3. Optical Properties	106
3.4. General discussion	108
3.5. Conclusion	110
3.6. Experimental Section	111
3.6.1. Chemicals and Methods	111
3.6.2. Synthesis of DEH-PPV-b-P(BA-stat-CMS) Block Copolymer (2)	112
3.6.3. Synthesis of DEH-PPV-b-P(BA-stat- $C_{60}MS$) (3)	112
3.6.4. Synthesis of $P(BA-stat-C_{60}MS)(4)$	113
3.6.5. Characterization	113
3.6.6. X-ray Diffraction	113
3.6.7. Thin Films Preparation	114
3.6.8. Atomic Force Microscopy	114
3.6.9. Absorption and Fluorescence	114
4. Conclusion générale	115
Partie expérimentale	121
Chapitra III : Sunthàsa das conclumères à hasa de D2UT	122
Chapture III. Synthese des coporymeres à base de PSH1	133
	100
1. Introduction	133
2. Rappels	134
2.1. Voies de synthèse des polythiophènes	134
2.2. Les poly(3-alkylthiophène)s	134
2.2.1. Couplage entre les unités alkylthiophènes : régiorégularité	134
2.2.2. Voies de synthèse des poly(3-alkylthiophène)s	136
2.2.3. Les premières polymérisations des P3ATs régioréguliers par couplag	е
chimique	137
2.2.4. Conclusion partielle	139
2.3. Réaction de polymérisation par Grignard Métathèse (GRIM)	139

2.3.1. Mécanisme de la GRIM : Polymérisation en chaîne et amorcée par le	
catalyseur	39
2.3.2. Terminaison de la polymérisation et contrôle des extrémités de chaînes 14	46
2.3.2.1. Comparaison d'arrêt de polymérisation par addition d'H ₂ O ou HCl dans	
le milieu réactionnel14	46
2.3.2.2. Contrôle des extrémités de chaînes (H/Br)14	47
2.3.3. Fonctionnalisation des bouts de chaînes de P3HT	51
2.3.3.1. Post fonctionnalisation	51
2.3.3.2. Polymérisation-fonctionnalisation in situ en une étape	52
2.3.4. Conclusion	57
3. Synthèse des macroamorceurs à base de P3HT 15	58
3.1. Synthèse des monomères	58
3.2. Synthèse de macroamorceurs par fonctionnalisation in situ du P3HT avec une	
alcoxyamine	59
3.3. Amélioration des paramètres de synthèse	54
<i>3.3.1. Choix du réactif de Grignard activant le monomère</i> 16	55
<i>3.3.2. Pureté du monomère</i> 16	58
3.3.3. Synthèse de P3HT à partir du 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène	58
3.3.4. Conclusion partielle17	71
3.4. Synthèse de macroamorceurs à base de P3HT par post-fonctionnalisation 17	71
3.4.1. Synthèse de P3HT terminés H/Br17	72
3.4.2. Post-fonctionnalisation des P3HT17	73
3.4.2.1. Greffage d'une fonction aldéhyde par post-fonctionnalisation	74
3.4.2.2. Greffage d'une alcoxyamine sur l'aldéhyde terminale	79
3.5. Conclusion	30
4. Synthèse des copolymères à base de P3HT18	30
4.1. Les P3HT- <i>b</i> -P(BA- <i>stat</i> - $C_{60}MS$)	30
4.1.1. Synthèse des P3HT-b-P(BA-stat-CMS)18	33
4.1.2. Azidation des unités CMS et greffage des C ₆₀ 18	35
4.2. Les P3HT- <i>b</i> -P4VP18	36
5. Conclusion	38
Partie expérimentale) 3

Chapitre IV : Caractérisations des copolymères à base de P3HT......211

1.	Introduc	tion	
2.	Les cope	blymères P3HT- <i>b</i> -P(BA-stat-C ₆₀ MS)	
	2.1. Pro	priétés optiques	
	2.1.1.	Spectroscopie d'absorption UV-visible	
	2.1.2.	Photoluminescence	
	2.2. Etu	de des copolymères en tant que tensioactifs	
	2.2.1.	Morphologie en couche mince	
	2.2.2.	Etude des dispositifs photovoltaïques	
	2.3. Con	nclusion concernant les copolymères P3HT-b-P(BA-stat-C ₆₀ MS)	
3.	Les cope	olymères P3HT- <i>b</i> -P4VP	
	3.1. Pro	priétés optiques	
	3.1.1.	Absorption UV	
	3.1.2.	Photoluminescence	

3.2.	Exemples de morphologies obtenues avec les copolymères P3H	IT- <i>b</i> -P4VP 237
3.3.	Etude des copolymères en tant que tensioactifs : morphologie e	n couche mince
3.4.	Conclusion concernant les copolymères P3HT-b-P4VP	
Partie expé	írimentale	
Conclusio	on générale	
	C C	
Publicatio	ons	

Introduction générale

Introduction générale

Face à la croissance mondiale des besoins énergétiques et à la flambée du prix du pétrole, il devient critique de diversifier nos moyens d'approvisionnement en énergie et de trouver des alternatives à l'utilisation des ressources non renouvelables. Dans ce contexte, l'énergie solaire, source considérable et inépuisable d'énergie « verte », constitue une solution extrêmement intéressante aux problèmes d'approvisionnement en énergie et suscite les plus vifs intérêts. Aujourd'hui, les cellules solaires à base de silicium représentent près de 99% de la production mondiale de cellules photovoltaïques. Néanmoins, la filière silicium présente des inconvénients : le silicium nécessite des procédés de purification extrêmement coûteux et polluants et sa disponibilité est limitée en raison de son utilisation massive dans le domaine de la microélectronique. En conséquence, le coût de production de panneaux solaires en silicium est élevé et la durée du retour sur investissement d'un point de vue énergétique est estimée, aujourd'hui, à trois ans et demi.

Les cellules photovoltaïques organiques constituent une alternative intéressante en complément de la filière silicium¹. Une cellule solaire organique est composée d'une couche active fine de matériaux organiques, prise en sandwich entre deux électrodes^{2,3}. Ces couches organiques présentent l'avantage d'être faciles à mettre en œuvre, particulièrement lorsqu'il s'agit de polymères qui peuvent être déposés par voie humide (roll to roll, ink jet printing, etc...), générant ainsi de plus faibles coûts de production. De ce fait, il devient possible d'augmenter de façon importante les surfaces exploitables en comparaison à la technologie silicium, compensant ainsi en partie la perte associée au plus faible rendement de conversion des cellules photovoltaïques organiques. En effet, les cellules organiques les plus performantes présentent aujourd'hui des rendements de 5 %^{4,5} contre 24 % pour des cellules en silicium cristallin. A ce facteur économique prépondérant s'ajoute l'opportunité d'utiliser des substrats flexibles, ouvrant ainsi la voie à la production de panneaux solaires de forme et de poids modulables à façon. Cependant, la communauté scientifique dans son ensemble accepte l'analyse selon laquelle les cellules solaires organiques doivent atteindre 10 % de rendement stable sur 10 ans pour devenir commercialement attractives. L'augmentation de l'efficacité de ces dispositifs organiques constitue donc un véritable défi.

- Introduction générale -

La couche active d'une cellule photovoltaïque a pour fonction d'absorber la lumière, de la convertir en porteurs de charges et d'assurer le transport de ces porteurs aux électrodes où ils sont collectés, créant ainsi un courant électrique^{2,3}. Les systèmes photovoltaïques organiques les plus avancés reposent sur des mélanges de polymères semi-conducteurs absorbant dans le visible et de dérivés solubles du fullerène qui forment deux réseaux interpénétrés à caractère respectivement donneur et accepteur d'électrons. De nouvelles voies d'investigation sont explorées visant à l'obtention de matériaux toujours plus performants pour constituer la couche active des cellules organiques. Dans cet objectif, les problématiques rencontrées concernent aussi bien les propriétés optoélectroniques intrinsèques des matériaux que leurs propriétés morphologiques, particulièrement en couche mince. En effet, l'exemple du processus de dissociation de l'exciton, faisant intervenir les deux composants du mélange constituant la couche active, amplement discuté dans la suite de ce manuscrit, est représentatif de la nécessité de contrôler à la fois les niveaux énergétiques du matériau qui absorbe et la morphologie du mélange au sein de la couche active. On ne peut dissocier les propriétés optoélectroniques du mélange de sa caractéristique morphologique. Ce travail de thèse s'inscrit principalement dans une optique d'ingénierie moléculaire visant à optimiser les propriétés d'auto-assemblage des matériaux polymères afin d'améliorer la composante morphologique des couches organiques.

Une première partie introductive nous permettra de rappeler les propriétés des polymères semi-conducteurs et le principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique. Une attention particulière sera portée à l'étude bibliographique des copolymères à blocs à caractère donneur-accepteur d'électrons ou de type « bâtonnet-pelote », ces matériaux constituant le sujet de ce travail de thèse.

Le Chapitre II de cette thèse a pour objet une étude approfondie de la synthèse et des caractérisations structurales des copolymères diblocs poly(2,5-di(2'-éthylhexyloxy)-1,4-phénylènevinylène)-block-poly(butylacrylate-stat-C₆₀méthylstyrène) (DEH-PPV-b-P(BA-stat-C₆₀MS)) présentant une séquence rigide conjuguée donneuse d'électrons (possédant un faible potentiel d'ionisation et permettant le transport des trous) et une séquence souple sur laquelle sont greffées des entités fullerènes acceptrices d'électrons (possédant une forte affinité électronique et permettant le transport des électrons). Cette étude se place dans la continuité de travaux précédemment entrepris au laboratoire.

Un troisième chapitre est consacré à la mise au point de la synthèse de nouveaux copolymères à blocs à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) régiorégulier. Par le biais des copolymères, nous apporterons de nouvelles fonctionnalités au P3HT qui représente actuellement la référence scientifique et bibliographique dans le domaine du photovoltaïque organique.

Enfin, le dernier chapitre présente les caractérisations, aussi bien optiques que structurales, de ces derniers copolymères et les résultats des dispositifs photovoltaïques élaborés à partir de mélanges contenant des copolymères à base de P3HT.

¹ Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F.; *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, *62*, 585-587.

² Nunzi, J. M.; C. R. Physiques, 2002, 3, 523.

³ Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Chem. Rev., 2007, 107, 1324.

⁴ Reyes, M. R.; Kim, K.; Carroll, D. L.; Appl. Phys. Lett., 2005, 87, 083506.

⁵ Ma, W. L.; Yang, C. Y.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J.; *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 1617-1622.

Chapitre I

Etude bibliographique

Etude bibliographique

1. Introduction	
2. Introduction aux polymères semi-conducteurs organiques	
2.1. L'origine de la conduction	
2.1.1. Le caractère semi-conducteur	
2.1.2. Les porteurs de charges dans les polymères/matériaux organiq	ues semi-
conducteurs	
2.1.2.1. Les solitons	
2.1.2.2. Les polarons	
2.1.2.3. Les solitons chargés	14
2.1.3. Le transport de charge	15
2.2. Applications des polymères semi-conducteurs	15
3. Introduction aux cellules solaires organiques	
3.1. Fonctionnement d'une cellule solaire organique	17
3.1.1. L'effet photovoltaïque	17
3.1.1.1. Absorption des photons émis par le soleil	
3.1.1.2. Diffusion et Dissociation des excitons	
3.1.1.3. Transport et collecte des porteurs de charges	
3.1.2. Paramètres caractéristiques des cellules photovoltaïques	
3.2. Matériaux pour les couches actives	
3.3. Importance de la morphologie de la couche active	
3.3.1. Procédure de dépôt du film organique	
3.3.2. Traitement post-dépôt	
3.3.3. Ajout d'additifs	
4. Copolymères à blocs	
4.1. Introduction à l'auto-assemblage des copolymères diblocs	
4.2. Copolymères donneur-accepteur	
4.3. Copolymères de type « bâtonnet-pelote » dits « Rod-coil »	
4.3.1. Synthèse des copolymères à blocs « bâtonnet/pelote »	
4.3.2. Morphologie et structure des copolymères à blocs « bâtonnet/p	<i>pelote</i> » 41
4.4. Rod-coil donneur-accepteur	
5. Conclusion et objectif de cette thèse	

1. Introduction

Ce premier chapitre a pour objectif de mettre en place les prérequis à la compréhension de ce travail de thèse. Ainsi, quelques rappels concernant la formation et le transport de charges dans les matériaux polymères semi-conducteurs seront présentés. Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique sera également détaillé. Par la suite, un sous chapitre sera consacré à l'étude bibliographique des propriétés structurales et optoélectroniques des copolymères à blocs possédant au moins un bloc à caractère semi-conducteur organique, permettant ainsi d'introduire l'objectif de ce travail de thèse.

2. Introduction aux polymères semi-conducteurs organiques

2.1. L'origine de la conduction

2.1.1. Le caractère semi-conducteur

Le caractère semi-conducteur d'un matériau organique provient de l'alternance de liaisons covalentes simples et doubles. Les liaisons doubles possèdent des orbitales π capables de délocaliser les électrons. Cette délocalisation est responsable de la propriété de transport de charges. On parle de matériaux organiques conjugués.

Le premier polymère dont le caractère conducteur, après dopage, fut mis en évidence est le polyacétylène (PA). Cette découverte valut le prix Nobel de chimie à Heeger, MacDiarmid et Shirakawa en 2000^{1,2,3,4,5}. La structure moléculaire du PA est illustrée sur la Figure 1.



Figure 1 : Structure moléculaire du polyacétylène

Pour appréhender l'origine de la conduction dans les polymères/matériaux conjugués, nous allons nous intéresser en particulier au cas du PA car il constitue aujourd'hui l'un des matériaux les plus étudiés et compris.

Les liaisons simples carbone-carbone sont formées par recouvrement des orbitales atomiques $2p (2p_x \text{ et } 2p_y)$ hybridées sp^2 avec l'orbitale 2s (l'axe *x* étant défini comme la droite passant par les deux atomes de carbone, parallèle au plan des atomes). Les recouvrements de ces orbitales atomiques forment les orbitales moléculaires σ responsables du squelette de la molécule. Les recouvrements des orbitales atomiques $2p_z$ (perpendiculaires au plan des atomes) forment les orbitales moléculaires π responsables des liaisons doubles. La liaison σ est plus stable et assure l'essentiel de l'énergie de liaison de la molécule. Les électrons correspondants sont fortement localisés entre les atomes de carbone et subissent conjointement le potentiel attractif des deux atomes. La fonction d'onde associée à l'orbitale

 π s'étend par contre autour des deux atomes de carbone et les électrons correspondants sont fortement « délocalisés » sur la molécule.

On utilise la théorie des bandes afin de décrire la distribution des états électroniques des polymères semi-conducteurs grâce aux orbitales moléculaires. En faisant varier la longueur de la chaîne polymère, il est possible d'observer l'évolution des niveaux d'énergie des molécules^{6,7,8}.

La Figure 2 illustre le lien qui existe entre la combinaison linéaire des orbitales sp^2 et l'énergie de l'état correspondant. Le signe et l'amplitude des coefficients de la combinaison linéaire sont représentés par la couleur (noir ou blanc) et par la taille des orbitales p_z . On peut remarquer en particulier que l'énergie d'un état est d'autant plus faible (énergie de liaison plus élevée) que le nombre de combinaisons liantes (paires d'orbitales de même polarité) est grand.



Figure 2 : Orbitales π et π^* de l'éthylène, du butadiène et de l'hexatriène⁸.

La première colonne représente les niveaux d'énergie de l'éthylène, où l'on retrouve les niveaux π et π^* (orbitales respectivement liantes et anti-liantes) (traits pleins) ainsi que les niveaux σ (en pointillés). En passant de l'éthylène au butadiène (deuxième colonne), le couplage entre les deux unités d'éthylène sépare les niveaux π et π^* en deux nouvelles paires de niveaux π et π^* . On parle de levée de dégénérescence. La séparation énergétique entre les niveaux d'une paire (c'est-à-dire l'étendue de la levée de dégénérescence) est d'autant plus élevée que le recouvrement des orbitales concernées est important. Le processus se répète lorsqu'on passe du butadiène au hexatriène. Il en résulte une augmentation du nombre de

niveaux d'énergie, une augmentation de la densité d'états (nombre d'états par unité d'énergie), une diminution de l'énergie de la LUMO (orbitale moléculaire la plus basse vacante) et une augmentation de l'énergie de la HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée). Par extrapolation, il est possible d'estimer la distribution des états d'énergie des longues chaînes polymères. Cette distribution des états s'approche d'une distribution en bandes d'énergie, séparées par un intervalle dépourvu de niveaux. La largeur de cette « bande interdite » (ou « gap ») correspond à l'écart entre les niveaux frontières (HOMO et LUMO). La bande d'énergie remplie d'électrons et majorée par la HOMO correspond à la bande de valence et la bande vide minorée par la LUMO correspond à la bande de conduction par analogie avec la théorie des bandes en physique du solide.

Dans un métal, les bandes de valence et de conduction se chevauchent. Les électrons de la bande de valence peuvent donc passer facilement dans la bande de conduction et ainsi participer au courant. Dans un isolant, les bandes de valence et de conduction sont séparées par un « gap » infranchissable par les électrons. Dans un semi-conducteur, les bandes sont également séparées par un « gap » franchissable par les électrons sous certaines conditions (température, lumière...), permettant ainsi à ces électrons de participer au courant.

La description donnée ci-dessus pourrait nous amener à conclure que le gap HOMO-LUMO des polymères semi-conducteurs converge vers zéro lorsque le degré de polymérisation tend vers l'infini. Ceci est cependant contraire aux observations expérimentales. Le PA se comporte comme un semi-conducteur à large gap (bande interdite de l'ordre de quelques eV), quelle que soit sa taille^{8, 9}. Plusieurs explications ont été proposées pour expliquer ce phénomène. La première se base sur la modélisation d'un électron dans un cristal à une dimension caractérisé par une maille élémentaire formée de deux atomes (au lieu d'un seul). Cette description est justifiée par la distorsion de Peierls, qui rend la structure du PA périodique uniquement si l'on considère comme motif principal la paire C=C. Ce modèle prévoit naturellement la présence d'une bande interdite et l'attribue à un phénomène d'interférence destructive pour les fonctions d'onde dont la demi-longueur d'onde coïncide avec la période du cristal¹⁰.

La seconde raison expliquant la réduction limitée du gap HOMO-LUMO est de nature empirique. Le PA parfait, décrit par la structure périodique donnée ci-dessus, n'existe pas. Une chaîne polymère est généralement exposée à un environnement composé d'autres macromolécules ou de molécules de nature différente (solvant). L'interaction entre molécules tend à déformer la chaîne du polymère et peut rompre la conjugaison. De même, des défauts chimiques (hétéroatomes) peuvent exister sur la chaîne. Il en résulte une délocalisation réduite des électrons π et une valeur non-nulle du gap HOMO-LUMO. Toutefois, on sait qu'il est possible de réduire considérablement la valeur de ce gap par l'utilisation de combinaisons de motifs chimiques particuliers. Ainsi, des polymères dits « low band gap », possédant des gaps inférieurs à 1eV ont été décrits récemment¹¹. Il est possible d'observer par spectroscopie UV-visible un décalage des spectres d'absorption des polymères vers les grandes longueurs d'onde lorsque la taille du « gap » diminue.

2.1.2. Les porteurs de charges dans les polymères/matériaux organiques semiconducteurs

2.1.2.1. Les solitons

Lorsqu'une double liaison se casse (rupture d'une liaison π), elle peut donner naissance à deux radicaux appelés soliton et anti-soliton qui peuvent s'éloigner l'un de l'autre grâce à l'alternance des liaisons et se séparer pour donner deux solitons indépendants¹⁰. Ce processus de création de paire soliton/anti-soliton est activé thermiquement et facilité par les défauts sur la chaîne polymère. Les solitons créent des frontières entre les phases A et B (Figure 3) de même énergie mais qui diffèrent par la configuration de l'alternance de leur liaisons.



Figure 3 : Mécanisme de formation de solitons

2.1.2.2. Les polarons

Un polymère conjugué peut interagir avec un composé accepteur d'électron (A), ce qui peut engendrer un transfert d'électron du polymère vers l'accepteur. L'espèce obtenue est un

polymère possédant une charge positive sur la chaîne avec, à proximité, un contre anion (Figure 4).



Figure 4 : Perturbation induite par la présence de la charge +q : formation d'un polaron positif.

L'alternance entre doubles et simples liaisons est « brouillée » localement. Le radical cationique correspond donc à un « défaut » délocalisé sur plusieurs atomes de carbone. Cette déformation stabilise la charge puisqu'elle l'accompagne dans son mouvement. L'espèce mobile constituée de l'ensemble, charge et déformation, est appelée « polaron positif »¹⁰. Une situation analogue existe dans le cas d'un dopage par matériau donneur d'électron. Dans ce cas, l'espèce mobile chargée négativement est nommée « polaron négatif ».

2.1.2.3. Les solitons chargés

La présence de deux polarons sur une même chaîne peut conduire à la recombinaison des deux radicaux pour former une double liaison^{7,8}. Cette recombinaison laisse sur la chaîne deux charges isolées que l'on appelle des solitons chargés (Figure 5). Au soliton chargé est associé un niveau profond situé au milieu du gap HOMO-LUMO. La participation effective des solitons chargés au transport de charge dans le PA semiconducteur reste encore controversée.



Figure 5 : Formation de solitons chargés à partir de deux polarons positifs

2.1.3. Le transport de charge

Nous venons de décrire la délocalisation et le déplacement des porteurs de charges le long d'une chaîne conjuguée, ce type de transport est appelé transport cohérent intramoléculaire. Néanmoins, à l'état solide, l'existence de nombreux défauts structurels et chimiques (torsions, plis, ruptures des liaisons π , présence d'hétéro-atomes...) limite la conjugaison. On peut donc s'attendre à ce que le transport cohérent de charges intramoléculaire soit supporté par un mécanisme de transport par sauts successifs entre segments conjugués.

Le transport intrachaîne n'est pas suffisant pour expliquer le déplacement des charges à travers tout le matériau (différence d'échelle entre la taille d'une macromolécule et la globalité du matériau), il est nécessaire de considérer également le transport interchaîne qui permet aux charges de passer d'une molécule à l'autre. Le transport intermoléculaire est fonction de l'organisation des molécules au sein du film. Les polymères conjugués sont plus fréquemment le siège d'un désordre important qui engendre une composante aléatoire dans le positionnement des niveaux d'énergie HOMO et LUMO. L'amplitude de cette composante aléatoire peut être du même ordre de grandeur que la largeur de bande. Par conséquent, on considère que le transport de charge opère par sauts entre sites voisins de faible énergie, séparés par une barrière énergétique d'amplitude aléatoire. Ce modèle d'un transport par sauts successifs est couramment appelé « hopping », le milieu dans lequel se propage le trou (ou l'électron) est décrit par un ensemble de sites localisés, dont l'énergie suit une distribution aléatoire (il n'y a plus de bandes d'énergie). Les sites ont également une distribution spatiale aléatoire et peuvent être occupés ou non par des électrons (trous). Le déplacement de charges se fait par sauts, thermiquement activés et/ou par effet tunnel, d'un site à l'autre.

En résumé, le transport cohérent intrachaîne est limité par les défauts de conjugaison. Le « hopping » permet alors, par des séries de sauts, d'assurer aussi bien le transport intrachaîne des charges que le transport interchaîne dans la globalité du matériau.

2.2. Applications des polymères semi-conducteurs

Les polymères semi-conducteurs présentent de nombreux avantages. Il est très facile de les mettre en œuvre par voie humide sous forme de couches minces sur une grande variété de

substrats. Cette polyvalence d'utilisation ainsi que la flexibilité et la légèreté des films minces obtenues ouvre la voie vers de multiples applications dans le domaine de l'optoélectronique¹². Les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ^{13, 14, 15} représentent l'exemple technologique le plus industriellement mature. Des dispositifs d'affichage à base de semi-conducteurs organiques concurrencent déjà les écrans à cristaux liquides (les petites molécules organiques sont toutefois plus couramment utilisées que les polymères semi-conducteurs). Les OLED sont capables d'émettre de la lumière suite à l'excitation créée par l'application d'un courant électrique dans le matériau. Les polymères semi-conducteurs trouvent aussi des applications dans les domaines des transistors organiques^{16,17}, de l'optique non linéaire et des cellules photovoltaïques organiques.

L'objectif de cette thèse étant précisément l'obtention de nouveaux matériaux organiques semi-conducteurs pour des applications en tant que dispositifs photovoltaïques, nous allons décrire plus précisément le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique dans la suite de ce chapitre bibliographique.

3. Introduction aux cellules solaires organiques

L'effet photovoltaïque est un phénomène qui consiste à générer de l'électricité par absorption et conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Une cellule solaire organique est constituée d'une couche active de molécules organiques prise en « sandwich » entre deux électrodes (Figure 6). L'anode transparente est déposée sur un substrat de verre (ou de plastique transparent), elle est généralement composée d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). La cathode, traditionnellement composée de métaux à faible travail d'extraction (type aluminium), est déposée par évaporation sur la couche active. La couche active est constituée de matériaux organiques respectivement donneurs d'électrons (possédant un faible potentiel d'ionisation et permettant le transport des trous) et accepteurs d'électrons (possédant une forte affinité électronique et permettant le transport des électrons).



Figure 6 : Schéma d'une cellule solaire organique (exemple d'une couche active structurée en bi-couche de matériaux donneur et accepteur)

Dans cette partie, nous détaillerons tout d'abord le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique, puis nous présenterons les différents matériaux utilisés pour l'élaboration des couches actives. Enfin, nous montrerons le rôle majeur de la morphologie de la couche active en vue de l'obtention de dispositifs performants ainsi que les différents moyens de contrôler cette morphologie.

3.1. Fonctionnement d'une cellule solaire organique

3.1.1. L'effet photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique. Dans les cellules organiques, ce processus fait intervenir cinq étapes que l'on peut décrire de la façon suivante^{18,19,20}:

- Absorption des photons et création de l'exciton
- Diffusion des excitons
- Dissociation des excitons
- Transport des porteurs de charges
- Collecte des porteurs de charges

Nous allons maintenant détailler chacune de ces étapes.

3.1.1.1. Absorption des photons émis par le soleil

Tout d'abord, pour que le dispositif photovoltaïque soit performant, les photons émis par le soleil doivent être absorbés par la couche active. Par conséquent les matériaux les plus appropriés pour constituer la couche active sont ceux dont le spectre d'absorption correspond au mieux au spectre d'émission solaire. Le spectre d'émission du soleil est présenté sur la Figure 7. La puissance lumineuse maximale se situe entre 450 et 1000 nm.



Figure 7 : Spectre d'émission solaire

L'absorption de photons par la couche active conduit à la formation d'un état excité du matériau appelé exciton. Un exciton est une paire d'électron-trou fortement liée par des attractions électrostatiques de type Coulombiennes. Dans les mélanges classiques étudiés dans cette thèse (polymère semi-conducteur en tant que donneur et dérivé du C_{60} en tant qu'accepteur), l'absorption est due au polymère. L'exciton correspondant est par conséquent localisé sur le polymère semi-conducteur. La formation de l'exciton se traduit par le passage d'un électron de la HOMO du donneur vers la LUMO du donneur (Figure 8).

3.1.1.2. Diffusion et Dissociation des excitons

Les excitons diffusent ensuite jusqu'à un site de dissociation, c'est-à-dire une interface entre un matériau accepteur d'électron et un matériau accepteur de trou. La longueur de diffusion des excitons est généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres^{18,19}. Il s'agit de la distance moyenne qu'ils peuvent parcourir avant de se recombiner. On peut lier cela au temps de vie moyen de l'exciton.

Idéalement, à l'interface entre les deux domaines respectivement donneur (D) et accepteur (A) d'électrons, la dissociation des excitons aboutit à la création des porteurs de charges libres. La dissociation des excitons est obtenue par le mécanisme de transfert de charge, illustré sur la Figure 8. Le transfert d'un électron du niveau LUMO du donneur vers le niveau LUMO de l'accepteur (niveau d'énergie plus bas) est d'autant plus probable que la différence d'énergie entre les deux niveaux est grande. Afin que la dissociation puisse avoir lieu, il est nécessaire d'avoir une différence énergétique des deux niveaux LUMO du donneur et de l'accepteur supérieure à la force Coulombienne attractive estimée à environ 0,4eV. De plus ce transfert d'électron du niveau LUMO du donneur vers le niveau LUMO de l'accepteur doit être plus rapide que le processus de recombinaison. Pour que la dissociation de l'exciton n'aboutisse pas à un transfert d'énergie (cas où l'exciton passe du matériau donneur vers le matériau accepteur sans se dissocier) au lieu d'un transfert de charge, le transfert électronique ne doit pas être accompagné d'un transfert de trou du donneur vers l'accepteur. Le niveau de la HOMO du donneur doit donc être supérieur à celui de l'accepteur de manière à ce que la barrière énergétique soit infranchissable par le trou.



Figure 8 : Mécanisme de création et de dissociation d'un exciton : la flèche en pointillés représente le spin de l'électron qui va (a) passer du niveau HOMO du donneur au niveau LUMO du donneur, puis (b) sauter sur le niveau LUMO de l'accepteur

Le transfert de charge à l'interface D/A est en compétition directe avec la recombinaison des excitons. Ainsi, seuls les excitons générés à une distance suffisamment proche de l'interface D/A peuvent l'atteindre et y être dissociés avant de se recombiner. La distance critique est de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons.

La structure photovoltaïque la plus élémentaire qui vise à exploiter la dissociation des excitons par transfert de charge est celle d'une hétérojonction entre deux semiconducteurs intrinsèques respectivement donneur et accepteur d'électrons sous forme d'une bicouche plane (Figure 9a). La génération de porteurs libres par absorption de photons est dans ce cas restreinte à une zone située à une distance maximale de $2 \times L_{diff}$ de l'interface D/A. Il en résulte une perte d'efficacité de la couche active car la plupart des excitons n'a d'autre choix que de se recombiner.

Aujourd'hui, les meilleures performances photovoltaïques de cellules organiques ont été obtenues à partir de deux « réseaux interpénétrés » de matériaux respectivement donneur et accepteur d'électrons (Figure 9b) 21,22 . Une telle structure correspond à une « hétérojonction distribuée en volume », caractérisée par une interface D/A de taille très élevée. Idéalement, les dimensions des « domaines » D/A doivent être telles que tout point du film soit situé à une distance de l'interface D/A inférieure à la longueur de diffusion de l'exciton. On peut ainsi atteindre une probabilité de dissociation des excitons proche de l'unité. Le rendement de conversion photovoltaïque augmentera en conséquence. Ceci, à condition bien sûr que la mobilité des porteurs soit suffisamment élevée pour éviter les accumulations de charges et les recombinaisons et que les domaines forment des chemins continus jusqu'aux électrodes pour permettre le transport et la collecte des charges. Un domaine accepteur, qui serait entièrement entouré par la phase donneur (ou vice versa), se « chargerait » sous éclairement sans pour autant contribuer au photocourant. Une structuration optimale de la couche active pourrait consister en deux réseaux interdigités de domaines, D et A, de dimensions nanométriques, orientés perpendiculairement aux électrodes¹⁹. A proximité des électrodes, la présence d'un film ultramince monotype (accepteur du côté cathode et donneur du côté anode) permettrait d'assurer la connexion aux électrodes et d'empêcher la collecte des porteurs aux électrodes opposées (Figure 9c).



Figure 9 : Structure de couche active D/A : a) bicouche, b) réseaux interpénétrés (mélange), c) structure idéale

Un des objectifs de cette thèse consistera à créer des matériaux pour les couches actives capables de s'auto-organiser pour tendre vers cette structure idéale.

3.1.1.3. Transport et collecte des porteurs de charges

Le transport de charge doit assurer l'évacuation des charges à une « vitesse » au moins égale au taux de génération des porteurs. Dans le cas contraire, les charges photogénérées resteront piégées à l'interface D/A et finiront par s'y recombiner. Les porteurs de charges sont transportés jusqu'aux électrodes sous l'effet d'un champ électrique interne. En effet, les électrodes du dispositif, de nature chimique différente, produisent spontanément un champ électrique. Ce champ est nécessaire pour transporter et collecter les charges aux électrodes. Les électrons sont acheminés à la cathode via les domaines accepteurs d'électrons et les trous sont transportés jusqu'à l'anode par les domaines accepteurs de trous. Enfin, les charges sont collectées et un courant électrique est produit.

Le transport de charge est très sensible à l'organisation au sein du film organique et ce, à deux échelles bien distinctes : tout d'abord, comme montré précédemment, à l'organisation entre les nano-domaines donneur et accepteur, mais aussi à l'organisation moléculaire à l'intérieur même des domaines. Ainsi, dans une phase ordonnée (cristalline ou mésomorphe) par exemple, la mobilité des porteurs est généralement beaucoup plus élevée que dans une phase amorphe. De façon générale, l'organisation, aussi bien des nano-domaines que moléculaire, est capitale dans le fonctionnement de la cellule, et toute optimisation des composants photovoltaïques organiques passe nécessairement par un contrôle amélioré de la morphologie du film organique.

3.1.2. Paramètres caractéristiques des cellules photovoltaïques

Les courbes courant-tension d'une cellule sous obscurité et sous illumination permettent d'évaluer ses performances photovoltaïques ainsi que son comportement électrique. Les courbes courant-tension (*I-V*) d'une cellule classique sont représentées sur la Figure 10^{19} .



Figure 10 : Courbe courant-tension (*I-V*) d'une cellule solaire classique (obscurité: - - -; illumination: -) Isc : densité de courant en court circuit, Voc : tension en circuit ouvert, I_{MMP} : courant correspondant au point de puissance maximale, V_{MPP} : tension correspondant au point de puissance maximale (*Chem. Rev.*, 2007, 107, 1324)¹⁹

Sous obscurité, la cellule ne produit pas de courant, le dispositif est passif jusqu'à ce que la tension appliquée à ses bornes devienne assez élevée pour injecter des charges dans le dispositif : on a alors un comportement de type diode. Sous illumination, un courant est photogénéré.

On définit plusieurs paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque :

La densité de courant en court circuit (Isc) est définie comme la densité de courant fournie par la cellule lorsque la tension appliquée à ses bornes est nulle. Elle dépend à la fois de la capacité du dispositif à créer des charges, de sa capacité à transporter les charges jusqu'aux électrodes et de l'efficacité de la collecte aux électrodes. La mobilité des porteurs de charges dans la couche active et donc sa morphologie influence l'Isc.
Le rendement quantique externe, en régime de court-circuit et sous illumination monochromatique, représente l'efficacité du dispositif à convertir chaque photon incident en électron collecté. Ce rendement est usuellement appelé External Quantum Efficiency (EQE) ou encore Internal Photon to Current Efficiency (IPCE) et peut être calculé pour chaque longueur d'onde grâce à la formule suivante :

$$IPCE = \frac{1240 \times Isc}{\lambda \times P_{in}}$$

Où Isc s'exprime en mA/m², λ est la longueur d'onde du photon incident (nm), P_{in} est la densité de puissance lumineuse incidente (W/m²). Notons que la lumière incidente est standardisée à 100 mW/cm² sous AM 1,5. Ceci correspond à la puissance fournie par le soleil sous un angle d'incidence de 48,2° dans l'atmosphère terrestre.

La tension en circuit ouvert Voc est la tension mesurée lorsque aucun courant ne circule dans la cellule. La Voc est étroitement corrélée à la différence de niveau énergétique entre la LUMO du matériau accepteur et la HOMO du matériau donneur^{23,24}. Elle dépend également de la qualité des interfaces avec les électrodes et de la morphologie de la couche active.

Il existe un point de la courbe courant-tension sous illumination pour lequel le produit $I \times V$ est maximal, il s'agit du point de puissance maximale (MPP). Ainsi, la puissance maximale P_{max} que peut fournir une cellule s'exprime de la façon suivante :

$$P_{\text{max}} = I_{MPP} \times V_{MPP}$$

De ce fait, on définit le facteur de forme (FF) comme le rapport de la puissance maximale qu'il est possible d'atteindre sur la puissance maximale théorique ($Voc \times Isc$). Le FF s'exprime par la formule suivante :

$$FF = \frac{P_{\max}}{Voc \times Isc}$$

Le rendement de conversion énergétique de la cellule η est le rapport de la puissance maximale obtenue sur la puissance incidente. Il peut être calculé grâce à la formule suivante :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}}$$

Beaucoup de paramètres influent sur les performances d'une cellule photovoltaïque organique tels que la tension en circuit ouvert (liée aux niveaux énergétiques des molécules constituant la couche active), le rendement quantique externe (lié au spectre d'absorption des matériaux de la couche active), le facteur de forme (lié à la capacité à extraire les charges), la nature des contacts aux électrodes (liée à la capacité à collecter les charges)...

Nous avons décidé de focaliser ce travail de thèse sur la seule couche active et plus particulièrement sur le développement de nouveaux matériaux organiques actifs. C'est pourquoi le reste de cette étude bibliographique va être plus centré sur la synthèse et la caractérisation de matériaux originaux à caractère semi-conducteur.

3.2. Matériaux pour les couches actives

Comme nous l'avons vu précédemment, les matériaux organiques constituant les couches actives des dispositifs photovoltaïques doivent absorber un maximum de photons issus du spectre solaire. Cette propriété d'absorption, conférée par la nature π -conjuguée de leur squelette chimique, est ajustable selon certaines règles d'ingénierie moléculaire. On distingue deux classes de matériaux : les petites molécules organiques (dépôt par évaporation sous vide ou par voie humide) et les polymères (dépôt par voie humide). Ces matériaux peuvent être ensuite différenciés selon leur nature ou fonction électronique. Ainsi on distinguera les matériaux donneurs d'électrons (Figure 11) et les matériaux accepteurs d'électrons (Figure 12)²⁵. Cette classification est établie par comparaison des positions relatives des niveaux énergétiques HOMO et LUMO des différents matériaux les uns par rapport aux autres. Les associations D/A devront être réalisées de manière à ajuster les niveaux d'énergie des matériaux pour avoir le transfert d'électron le plus favorable.

Parmi les matériaux donneurs couramment utilisés, on rencontre des « petites molécules » de type phthalocyanine de cuivre ou des pentacènes, des oligomères comme le sexithiophène ou des polymères conjugués dérivés des polythiophènes (PT), des polythiénylène-vinylènes (PTV) ou encore des polyphénylène-vinylènes (PPV) (Figure 11) ...



Figure 11 : Semiconducteurs organiques de type donneurs communement utilisés. (*Annu. Rev. Mater. Res.*, 2006.36, 199-230)²⁵.

Parmi les matériaux accepteurs de type « petites molécules », on retrouve souvent des perfluorophthalocyanines de cuivre, des dérivés des pérylènes et des dérivés du fullerène (C_{60}) dont le l-(3-méthoxycarbonyl)-propyl-l-phényl-[6,6]- C_{61} communément appelé PCBM (Figure 12). Le PCBM est aujourd'hui le matériau accepteur d'électrons donnant les meilleurs résultats dans les dispositifs solaires. Ce dérivé du C_{60} possède la particularité d'être soluble dans des solvants classiques et permet donc sa mise en œuvre par voie humide. On retrouve également quelques exemples de polymères tels que le cyano-PPV²⁶ ou des polymères conjugués modifiés avec des groupements attracteurs d'électrons tels que le tétracyanoanthraquinodiméthane (TCAQ)^{27,28} (Figure 13) ou le triazole²⁹.



Figure 12 : Semiconducteurs organiques « petites molécules » de type accepteurs communément utilisés. (Annu. Rev. Mater. Res., 2006.36:199-230)²⁵.



Figure 13 : Exemples de polymères semiconducteurs organiques comportant le motif accepteur TCAQ en groupe pendant ou incorporé dans le squelette polymère.

De nombreux matériaux concourent pour obtenir le meilleur rendement de conversion photovoltaïque. Beaucoup sont très prometteurs. Quoiqu'il en soit, le mélange à base de P3HT et de PCBM est le seul à avoir atteint une maturité relative. Très étudié et commercialement disponible, ce mélange reste la référence dans le domaine photovoltaïque à base de polymère. Les rendements de conversion observés peuvent atteindre 5 $\%^{21,22}$. Néanmoins, pour des compositions de mélange identiques, on observe des variations importantes des caractéristiques photovoltaïques et les valeurs de rendement de conversion peuvent s'échelonner de 2,5 à 5 %. De telles différences peuvent être expliquées par la grande sensibilité de ces systèmes aux procédés de mise en œuvre, aux propriétés des molécules (pureté, masse molaire, indice de polymolécularité, régiorégularité...)... Parmi ces facteurs, la morphologie de la couche active joue un rôle clé qui sera plus amplement détaillé dans le chapitre suivant.

3.3. Importance de la morphologie de la couche active

La morphologie de la couche active joue un rôle primordial dans l'efficacité d'un dispositif photovoltaïque. En effet, la morphologie est déterminante lors des étapes de séparation des excitons, de création des charges libres et de leur transport efficace jusqu'aux électrodes. Elle influe par conséquent directement sur le rendement de conversion d'un dispositif. De nombreux paramètres influencent la morphologie des films obtenus à partir de solutions de mélange PCBM/polymères semi-conducteurs^{30,31,32,33}. Parmi ces paramètres, on peut citer : la technique de dépôt, les solvants utilisés (meilleur solubilité, vitesse d'évaporation plus ou moins lente), les traitements post-dépôt (traitements thermiques, recuit en présence de vapeurs de solvants) ou la structure même des matériaux (leur capacité à cristalliser ou leur affinité avec le substrat par exemple)...

3.3.1. Procédure de dépôt du film organique

Dans une étude réalisée en 2001, Sariciftci et al.³³ ont mis en évidence l'influence de la nature du solvant de dépôt (pour des films de polymères semi-conducteurs/PCBM) sur la morphologie de la couche active et par la suite sur les propriétés électriques des cellules photovoltaïques. En effet, ils de poly([2-méthyl,5ont préparé des films (3,7diméthyloctyloxy)]-p-phénylène vinylène (MDMO-PPV) en mélange avec du PCBM par dépôt à la tournette à partir de solutions préparées dans le toluène ou dans le chlorobenzène. Les morphologies des surfaces observées par AFM dans ces deux cas sont très différentes. Le film issu de la solution dans le toluène montre des domaines de taille de l'ordre de 0,5 µm

avec des ségrégations de phases importantes. Le film issu de la solution dans le chlorobenzène se présente sous la forme d'un mélange uniforme des deux constituants et les domaines, dans ce cas, ne dépassent pas la taille de $0,1\mu$ m. Cette différence de morphologie est attribuée à la différence de solubilité du PCBM dans les solvants³⁴ : moins soluble dans le toluène, le PCBM aura tendance à former des agrégats plutôt que des domaines très ordonnés. Pour comparer l'impact de ces morphologies sur les propriétés électriques, des dispositifs ont été élaborés. Les rendements de conversion passent de 0,9% pour les dispositifs préparés à partir du toluène à 2,5% pour ceux préparés à partir du chlorobenzène. Il a ainsi été montré que l'organisation des domaines donneur et accepteur a une grande influence sur les performances photovoltaïques.

Cependant, si l'organisation des domaines est importante, la structuration des chaînes polymère les unes par rapport aux autres à l'intérieur de chaque domaine est un enjeu de taille dans la mesure où les propriétés optoélectroniques (transport de charges) des polymères dépendent fortement de leur organisation à l'échelle moléculaire.

3.3.2. Traitement post-dépôt

Padinger *et al.*³⁵ ont étudié des dispositifs ayant pour couche active un mélange P3HT/PCBM. Ils ont montré qu'un traitement post-dépôt, consistant en un recuit (75°C pendant 4 minutes) à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère semiconducteur accompagné de l'application d'un champ électrique, permettait d'aligner les chaînes polymères et d'accentuer leur cristallisation à l'intérieur des nanodomaines. Les rendements de conversion de dispositifs (P3HT/PCBM) ont ainsi été augmentés de 0,4% avant traitement, à 2,5% suite au traitement thermique et à 3,5% suite à un traitement thermique en présence d'un champ électrique. Par la suite, la démonstration de l'efficacité du recuit thermique sur le système P3HT/PCBM a été publiée par de nombreux groupes^{21,22,36}. Cette méthode reste aujourd'hui la plus usuelle pour obtenir de hauts rendements de conversion.

Dans la même optique, Yang *et al.*³⁷ ont démontré en 2005 qu'un séchage lent d'un film de P3HT/PCBM dans l'atmosphère close d'une boite de pétri améliorait très nettement les propriétés d'absorption et de transport des trous, par organisation sous forme de structures

fibrillaires des chaînes polymères au sein des nanodomaines. Ils ont ainsi amélioré l'efficacité des cellules en passant de 3,5% à 4,4% de rendements de conversion.

Hormis les techniques de dépôt ou de post-traitements des couches minces de mélanges de polymères semi-conducteurs/PCBM, il a été démontré très récemment que l'ajout d'un additif ou d'un troisième constituant à la solution de polymère/PCBM avant le dépôt pouvait influencer bénéfiquement la structure du film lors de sa formation.

3.3.3. Ajout d'additifs

Récemment Bechara *et al.*³⁸ ont démontré que cette stratégie permettait d'augmenter fortement les performances d'une cellule sans étape de recuit. Ils ont expérimenté l'addition d'un agent de nucléation de type copolymère à base de thiéno-thiophène (Figure 14) dans un mélange P3HT/PCBM. Les auteurs ont observé une amélioration de l'ordre structural dans la phase P3HT aboutissant à un élargissement du spectre d'absorption et à une amélioration de la mobilité au sein du film organique. Les rendements de conversion ont été multipliés d'un facteur 2 avant recuit (par rapport à une référence P3HT/PCBM sans agent de nucléation) et ont atteint les 1,7% avant recuit par addition de 5% d'agents nucléants dans la matrice.



Figure 14 : Structure chimique du copolymère thiéno-thiophène (Appl. Phys. Lett., 2008, 93, 013306).³⁸

Heeger *et al.*^{39,40} ont également testé l'ajout d'additifs de type 1,8-di(*R*)octane (R = SH, Cl, Br, I, CN, CO₂CH₃) dans leurs mélanges polymères semi-conducteurs/PCBM dans l'objectif cette fois-ci d'améliorer l'organisation inter-domaines. Du fait de leur haut point d'ébullition et donc de leur cinétique d'évaporation lente, les 1,8-di(*R*)octanes, qui solubilisent sélectivement le PCBM, autorisent celui-ci à se réarranger après la formation du film (Figure 15). Ceci a pour effet d'améliorer la séparation de phase en nanodomaines de types accepteur et donneur. Dans le cas du 1,8-diiodooctane, les auteurs ont observé un saut du rendement qui est passé de 3,35% (sans additif) à 5,1% (avec additifs).



Figure 15 : Illustration du rôle des additifs dans l'organisation de la couche active (*J. Am. Chem. Soc.*, 2008, *130*, 3619-3623)⁴⁰.

Enfin, l'équipe de Fréchet⁴¹ a testé l'addition de tensioactifs de type copolymères à blocs dans des mélanges P3HT/PCBM. Leur étude a pour but de diminuer l'énergie interfaciale entre les domaines de P3HT et les domaines de PCBM, modifiant ainsi la morphologie de la couche active et limitant également la micro-séparation de phase à long terme. Des copolymères diblocs ont été synthétisés, présentant un bloc accepteur d'électrons dans lequel chaque unité répétitive porte un C_{60} et un bloc donneur d'électrons dans lequel chaque unité répétitive porte un Oligo(3-hexylthiophène) (Figure16).



Figure 16 : Structure chimique des copolymères diblocs synthétisés à partir de macromonomères à base de P3HT et de fullerène (J. *Adv. Mater.*, 2006, *18*, 206–210).⁴¹

L'addition de 17% de copolymère dans le mélange P3HT/PCBM a permis de diminuer les tensions de surface entre les agrégats de PCBM en croissance et le film polymère et ainsi, d'éviter la formation d'une macro-séparation de phase, même après une heure de recuit à 140°C. Les auteurs ont pu mettre en évidence le lien entre la stabilisation de la morphologie du film organique et la constance des performances des dispositifs dans la durée. Afin de simuler le vieillissement des cellules, les auteurs utilisent un recuit à 140°C sous boîte à gants. Les rendements de conversion photovoltaïques des dispositifs à base de P3HT/PCBM et de P3HT/PCBM/copolymère sont comparables (2,7%) après un recuit de dix minutes, mais pour des temps de recuit plus longs (dix heures à 140°C), les performances des dispositifs P3HT/PCBM sont nettement altérées (1,3%) alors que celles des dispositifs contenant le tensioactif restent stables.

Dépendamment du système étudié (choix du polymère semi-conducteur ou des accepteurs d'électrons) et des conditions de mise en œuvre, l'optimisation de la morphologie du film mince a pour objectif d'obtenir des nanodomaines bicontinus stabilisés et de taille contrôlée. Il est intéressant d'observer que les performances des cellules peuvent être améliorées en jouant sur l'organisation de la couche active et ce, aussi bien à l'échelle des domaines D/A qu'à l'échelle moléculaire à l'intérieur des domaines. Notons toutefois que les organisations à ces deux échelles sont intimement liées. En effet, la cristallisation à l'intérieur d'un domaine peut entraîner des modifications globales de la morphologie du film en induisant des micro-séparations de phases entre les domaines³².

Comme il a été montré par l'équipe de Fréchet, les copolymères à blocs représentent une classe de matériaux originale et prometteuse en tant qu'additifs dans les couches actives des cellules organiques. En effet, ils peuvent être utilisés en tant que compatibilisants pour améliorer les propriétés d'un mélange polymère semi-conducteur/PCBM. Les copolymères à blocs peuvent aussi être utilisés seuls en tant que couche active propre car ils possèdent d'intéressantes propriétés d'auto-assemblage. Cette thèse se donnant pour objectif l'étude de ces matériaux en tant qu'élément actif en dispositifs photovoltaïques, nous nous proposons d'approfondir l'étude bibliographique des copolymères à blocs dans le prochain paragraphe.

4. Copolymères à blocs

4.1. Introduction à l'auto-assemblage des copolymères diblocs

Les copolymères diblocs sont des macromolécules constituées de deux blocs (ou séquences) de natures chimiques différentes reliés entre eux par une liaison covalente. Dans le cas de deux blocs immiscibles, ces copolymères sont capables de se micro-ségréger et de s'auto-assembler en raison des interactions répulsives entre les deux différentes blocs du copolymère et des interactions attractives entre les blocs de même nature de différentes molécules^{42,43,44,45}. Cette ségrégation automatique a tendance à minimiser la taille des interfaces entre les domaines. Néanmoins la liaison covalente entre les deux blocs empêche les macro-séparations de phases et confine la ségrégation à des domaines réduits. Les structures ainsi formées ont des tailles de l'ordre de grandeur des rayons de giration des deux blocs, généralement quelques dizaines de nanomètres. Notons que ces distances sont du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion des excitons dans les matériaux polymères conjugués.

Dans le cas de copolymères diblocs flexibles, les chaînes polymère possèdent une grande liberté de mouvement et chacun des blocs adopte une configuration sous forme de pelote. Ceci peut donner lieu à différentes structures : des phases lamellaires, cylindriques, sphériques ou gyroïdales. Les micro-phases obtenues dépendent de trois paramètres : le paramètre de Flory-Huggins χ représentant les interactions entre les deux blocs, le degré de polymérisation N et les fractions volumiques des deux blocs. La valeur de χ augmente avec l'incompatibilité chimique des deux blocs, χ dépend principalement de la nature chimique des monomères. La séparation de phase apparaît quand le produit χN excède une valeur critique : la transition ordre-désordre. Au-delà de cette transition, le système passe d'une ségrégation faible, où la morphologie obtenue dépend fortement de χN , à une forte ségrégation dans laquelle la morphologie observée est pratiquement indépendante de χN . Pour les copolymères ayant des blocs fortement incompatibles, le type de morphologie obtenu dépend principalement des fractions volumiques des deux blocs.

Ces propriétés d'auto-assemblage sont particulièrement intéressantes pour notre étude car elles peuvent être utilisées pour contrôler la morphologie des couches actives dans des dispositifs photovoltaïques ⁴⁶. En effet, en synthétisant des copolymères à caractère donneur/accepteur (D/A), c'est-à-dire présentant un bloc à caractère donneur d'électrons et un autre bloc à caractère accepteur d'électrons, il est envisageable d'élaborer un réseau interpénétré de domaines (D/A) de dimensions nanométriques et néanmoins continu.

Notre objectif ici n'est pas de faire une revue exhaustive des copolymères diblocs existants mais plutôt de présenter les travaux qui ont inspiré ce travail de thèse.

Dans un premier paragraphe, nous nous intéresserons aux travaux concernant les copolymères de type « flexible-flexible » possédant un caractère donneur/accepteur, principalement développés par l'équipe de Thelakkat. Puis, une seconde partie sera consacrée aux copolymères de type « bâtonnet-pelote » (« rigide-flexible ») dits « rod-coil ». Gardant à l'esprit notre objectif de développement de matériaux en vue d'applications photovoltaïques, nous nous limiterons à l'étude des copolymères « rod-coil » présentant un bloc conjugué. Ces copolymères ont attiré notre attention en raison de leur capacité à s'auto-organiser. Enfin, dans un dernier paragraphe, nous étudierons les copolymères associant à la fois un caractère D/A pour les propriétés photovoltaïques et un caractère « rod-coil » pour les propriétés d'auto-assemblage. Ces derniers copolymères, développés par notre équipe, représentent le socle scientifique sur lequel ce travail de thèse est basé.

4.2. Copolymères donneur-accepteur

L'équipe du professeur Thelakkat travaille sur le développement de copolymères à blocs de type flexible-flexible présentant un bloc à caractère donneur d'électrons : le poly(vinyltriphénylamine) (PvTPA) et un autre bloc à caractère accepteur d'électrons à base de monomère dérivé du pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylic bisimide (PPerAcr) (Figure 17)⁴⁷. La synthèse de ces matériaux par polymérisation contrôlée utilisant les nitroxydes permet

d'obtenir des copolymères présentant différentes tailles de blocs bien définis. Ainsi pour une masse molaire du bloc donneur de 15,8 kg/mol, trois copolymères ont été synthétisés présentant des blocs accepteurs de masses molaires respectives de 1,8 ; 8,3 et 21,9 kg/mol.



Figure 17 : Structure chimique du copolymère PvTPA-b-PPerAcr. (*Macromol.*, 2004, 37, 8832-8835)⁴⁷.

Une étude morphologique a été menée sur des films épais obtenus par fusion des copolymères à 200°C pendant une heure sur une plaque de verre. Sur les images suivantes (Figure 18), on peut observer par microscopie électronique à transmission (MET) les sections transversales des échantillons avec un bloc PPerAcr de masse molaire croissante.



Figure 18 : Image MET des sections transversales de films de copolymères dans l'ordre du bloc PPerAcr de masse molaire croissante (respectivement 1,8 (a); 8,3 (b)et 21,9 kg/mol (c)). (*Macromol.*, 2004, *37*, 8832-8835)⁴⁷.

Les auteurs ont observé dans le cas du copolymère le plus long la formation de nanostructures de type « câble » orientées perpendiculairement au substrat. La cristallisation des entités pérylènes grâce à leurs interactions de type π - π (« π -stacking ») est supposée être la force motrice dans l'organisation de ce système. En effet, plus le nombre de motifs pérylènes par chaîne est important et plus l'organisation s'étend à longues distances. Le contrôle de la structure au niveau moléculaire influe donc sur la morphologie du système.

Ces copolymères possèdent à priori les trois propriétés requises pour les applications photovoltaïques : une bonne absorption de la lumière, la capacité à transporter les électrons ainsi que les trous et la faculté à s'auto-organiser à l'échelle nanométrique. Par la suite des dispositifs photovoltaïques ont été réalisés⁴⁸. La figure 19 représente les caractéristiques courant-tension de deux cellules : l'une d'entre elles est constituée de copolymères à blocs (en noir) et la seconde d'un mélange d'homopolymères de PvTPA et d'homopolymères de PPerAcr dans des proportions similaires à celle du copolymère.



Figure 19 : Courbes courant-tension d'un dispositif constitué de mélange d'homopolymères PvTPA et PPerAcr (blanc) et d'un dispositif constitué de copolymère à blocs PvTPA-b-PPerAcr (noir). Epaisseur de la couche active: 250 nm. (Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 3364 –3368)⁴⁸.

Les rendements de conversion obtenus dans le cas du mélange atteignent 0.007% et sont multipliés d'un facteur 10 dans le cas du copolymère (0.07%). Cette différence d'efficacité est expliquée par la ségrégation de phases observée par microscopie à force atomique dans le cas

du mélange (Figure 20 à gauche) qui donne lieu à de grands domaines et qui diminue les interfaces D/A comparé à la nano structuration observée dans le cas du copolymère (Figure 20 à droite).



Figure 20 : Image AFM de phase en mode tapping d'une surface de mélange PvTPA et PPerAcr (gauche) et d'une surface de copolymère PvTPA-*b*-PPerAcr (droite). (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 3364-3368)⁴⁸.

Toutefois, l'observation des sections transversales des couches actives des dispositifs, déposées à la tournette, montre dans ce cas une organisation parallèle aux électrodes et non perpendiculaire comme vu précédemment. L'équipe de Thelakkat a néanmoins mis en évidence que le concept de nano-structuration de la couche active organique grâce à l'utilisation de copolymères à blocs représente une avancée pour l'obtention de cellules plus efficaces que les mélanges correspondants.

Plus récemment, cette même équipe a synthétisé de nouveaux copolymères présentant différents blocs donneurs, plus riches en électrons que le PvTPA, dans le but d'améliorer la mobilité des trous : le poly(bis(4-méthoxyphényl)-4´-vinylphénylamine) (PvDMTPA) et le poly(*N*,*N*'-bis(4-méthoxyphényl)-*N*-phényl-*N*'-4-vinylphényl-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine) (PvDMTPD)⁴⁹.

Les copolymères obtenus sont représentés sur la Figure 21 :



Figure 21 : Les différentes structures chimiques des copolymères PvTPA-b-PPerAcr (**A**), PvDMTPA-b-PPerAcr (**Ba**) et (**Bb**) et PvDMTPD-b-PPerAcr (**C**) (*Adv. Funct. Mater.* 2007, *17*, 1493–1500)⁴⁹.

Pour une meilleure compréhension de la suite de l'étude des travaux de Thelakkat *et al.*, quelques caractéristiques des copolymères sont présentées dans le Tableau 1 suivant :

	Copolymère	M _n D (Kg/mol)	Ratio D/A (fraction massique)
(A)	PvTPA ₁₄ - <i>b</i> -PPerAcr ₈₆	15,8	14 / 86
(Ba)	PvDMTPA ₂₈ - <i>b</i> -PPerAcr ₇₂	17,7	28 / 72
(Bb)	PvDMTPA ₁₆ - <i>b</i> -PPerAcr ₈₄	9,4	16 / 84
(C)	PvDMTPD ₁₉ - <i>b</i> -PPerAcr ₈₁	7,2	19 / 81

Tableau 1 : Caractéristiques des copolymères synthétisés par l'équipe de Thelakkat.

La morphologie en volume des copolymères a été étudiée par MET. Ci-dessous on peut observer les sections transversales des différents échantillons après un recuit du volume à 210°C (Figure 22).

- Chapitre I -



Figure 22 : MET, section transversale des copolymères, a,e) A, b,f) Ba, c,g) Bb et d,h) C. (*Adv. Funct. Mater.*, 2007, *17*, 1493–1500)⁴⁹.

Tous les copolymères s'organisent à l'échelle nanométrique, néanmoins on observe deux types de structure bien distincts. Les copolymères **A** et **Ba** possédant des blocs D et A longs présentent des structures de type « câble » et les copolymères **Bb** et **C** possédant des blocs D et A courts présentent des structures de type « vermicelle ».

Des dispositifs, ayant pour couche active ces matériaux ont été réalisés. La comparaison des résultats obtenus sur les copolymères **A**, **Ba**, **Bb** et **C**, (Tableau 2) a permis d'observer l'influence de trois paramètres étroitement liés sur les performances des dispositifs :

- la morphologie des couches actives (« câble » ou « vermicelle »)

- la mobilité des trous (plus élevée dans **Ba**, **Bb** et **C** que dans **A**)

- le placement plus favorable au courant de court circuit du niveau énergétique HOMO du matériau donneur (niveau énergétique HOMO plus élevé et donc plus proche du niveau énergétique de l'anode dans **Ba**, **Bb** et **C** que dans **A**) (Figure 23)

Différents enseignements peuvent être tirés de ces travaux.

Premièrement, bien qu'ils possèdent des natures chimiques identiques, les deux copolymères **Ba** et **Bb** présentent une importante différence de rendement de conversion. En effet le copolymère **Ba** permet d'atteindre des rendements de 0,323% alors que **Bb** permet seulement d'obtenir 0,052% de rendement. **Ba**, plus équilibré d'un point de vue du ratio D/A, possède

une masse moléculaire plus élevée que **Bb** et, de ce fait, se structure sous la forme de « câbles » plutôt que sous la forme de « vermicelles ». Les autres paramètres restant identiques, il est aisé de mettre en évidence l'importance de la morphologie sur les performances des dispositifs.

En second lieu, bien que de morphologie similaire (de type « câble »), les rendements de conversion obtenus à partir de **Ba** (0,323%) sont très supérieurs à ceux obtenus à partir de **A** (0,065%). La structure de type « câble » du **Ba** présente une périodicité (espace entre deux câbles) plus petite que celle du **A** avec des câbles distants de 15 à 25 nm contre 50 à 70 nm dans le cas du copolymère **A**. Ainsi, non seulement le type de structuration est important en vue de l'élaboration de dispositifs efficaces, mais aussi la taille des domaines D/A. Toutefois, la mobilité des trous et le placement plus favorable pour le courant de court circuit du niveau HOMO du matériau donneur du copolymère **Ba** (4,96 eV pour **Ba** contre 5,24 eV pour **A**) (Figure 23), induisant une plus faible barrière énergétique à franchir par les trous pour être collecté à l'anode, jouent également un rôle prépondérant dans les performances de ces dispositifs.

	Copolymère	Isc $[mA cm^{-2}]$	Voc [mV]	FF	η[%]
(A)	PvTPA ₁₄ - <i>b</i> -PPerAcr ₈₆	0,23	670	0,32	0,065
(Ba)	PvDMTPA ₂₈ - <i>b</i> -PPerAcr ₇₂	1,14	690	0,32	0,323
(Bb)	PvDMTPA ₁₆ - <i>b</i> -PPerAcr ₈₄	0,24	530	0,32	0,052
(C)	PvDMTPD ₁₉ - <i>b</i> -PPerAcr ₈₁	1,21	530	0,31	0,262

Tableau 2 : Caractéristiques photovoltaïques des copolymères synthétisés par l'équipe de Thelakkat.(Adv. Funct. Mater., 2007, 17, 1493–1500)⁴⁹.



Figure 23 : Diagramme d'énergie pour les dispositifs composés des copolymères **A** et **Ba**. (*Adv. Funct. Mater.*, 2007, *17*, 1493–1500)⁴⁹.

On peut donc conclure, qu'à condition de choisir les motifs chimiques possédant des fonctions électroniques adéquates, la propriété d'auto-assemblage des copolymères à blocs est susceptible d'améliorer nettement les performances des cellules.

Il a précédemment été montré que la morphologie de la couche active d'une cellule, c'est-àdire du film organique, joue un rôle déterminant dans les performances des dispositifs. Outre les copolymères « flexible-flexible » D/A, d'autres copolymères présentent un intérêt certain : les copolymères « rod-coil ». Si ces copolymères ne possèdent pas de manière systématique un caractère D/A et ne peuvent, par conséquent, pas tous être utilisés directement en tant que couche active, ils représentent un modèle intéressant du point de vue de leurs propriétés d'auto-organisation.

4.3. Copolymères de type « bâtonnet-pelote » dits « Rod-coil »

Les copolymères à blocs dits « rod-coil » présentent une séquence rigide conjuguée généralement donneuse d'électrons (poly(paraphénylène vinylène)⁵⁰ ou polythiophène⁵¹ par exemple) qui adopte une configuration de type «bâtonnet » en raison de la rigidité de son squelette polymère et une séquence souple (polystyrène, polyacrylate, etc...) qui adopte une configuration « pelote ». A masse molaire équivalente, un bloc flexible aura un rayon de giration très inférieur à celui d'un bloc rigide. Par conséquent, le comportement structural des copolymères « rod-coil » ou « rigide-flexible » diffère de celui des copolymères plus traditionnels de type « flexible-flexible » et ce, en raison de la compétition entre le comportement cristal liquide des séquences rigides et la micro-séparation de phase entre les deux blocs rigide et flexible du copolymère. Les copolymères « rod-coil » peuvent ainsi donner lieu à de nouvelles organisations moléculaires originales susceptibles de tendre vers la morphologie « idéale » d'une couche active organique (voir paragraphe 2.1.1.2. de ce chapitre). Avant de nous consacrer à l'étude bibliographique des différentes structurations que l'on peut observer par l'auto-assemblage des copolymères « bâtonnet-pelote », un premier paragraphe présentera brièvement les différentes voies de synthèse de ces matériaux.

4.3.1. Synthèse des copolymères à blocs « bâtonnet/pelote »

En raison de la différence de nature chimique entre les deux blocs des copolymères, la synthèse des copolymères « bâtonnet/pelote » est plus complexe que celle des copolymères « flexible-flexible ». Deux voies sont envisageables : la synthèse convergente ou la synthèse divergente. La première consiste à polymériser chacun des blocs séparément et à les faire réagir ensemble à posteriori pour les lier chimiquement par une condensation des bouts de chaînes. Cette condensation peut être réalisée comme une étape à part entière ou *in situ* lors de la synthèse du bloc souple par polymérisation vivante⁵⁰. La synthèse divergente consiste à synthétiser le bloc conjugué, à le transformer en macroamorceur et enfin à polymériser le bloc souple à partir de ce macroamorceur⁵¹. Une dernière voie de synthèse divergente, moins utilisée, consiste à polymériser successivement deux blocs souples et à convertir, dans un deuxième temps, un de ces blocs souples (précurseur) en une séquence conjuguée^{52,53,54}. Le principal inconvénient de cette méthode réside dans la présence de défauts de conjugaison.

4.3.2. Morphologie et structure des copolymères à blocs « bâtonnet/pelote »

Précédemment, nous avons vu que l'équipe du professeur Thelakkat obtenait d'intéressantes structures à partir de copolymères dont l'un des blocs est amorphe alors que l'autre est capable de cristalliser. Cette propriété est également caractéristique de la famille des copolymères à blocs « bâtonnet/pelote » (ou « rod-coil ») présentant un bloc rigide conjugué et un bloc flexible. Les blocs conjugués possèdent un squelette π -conjugué généralement capable de créer de fortes interactions entre les différents blocs rigides par recouvrement des orbitales moléculaires π (π -stacking) engendrant ainsi leur cristallisation. Le comportement cristal-liquide des blocs rigides entre alors en compétition avec le mécanisme classique de microséparation de phase des copolymères à blocs. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux propriétés d'auto-assemblage des copolymères « bâtonnet/pelote » pour avoir un aperçu des différentes morphologies existantes.

En 1994, François *et al.* ⁵⁵ ont publié une étude originale illustrant la voie précurseur mentionnée ci-dessus. Des copolymères présentant un bloc de poly-1,3-cyclohexadiène (PCHD), précurseur du polyparaphénylène (PPP) et un bloc de poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) ou de polystyrène (PS) ont été synthétisés par polymérisation anionique. La déshydrogénation de la séquence PCHD permet par la suite d'obtenir le bloc conjugué de PPP.

Des fractions massiques de PPP entre 9 et 20% dans les copolymères ont permis d'observer la formation de structures de type lamelle ou cordon sur des films déposés par voie humide (solvant toluène). Les copolymères PPP-*b*-PS ayant une fraction de PPP de 19% peuvent aussi donner lieu à une structure nid d'abeilles poreuse dans le cas de films élaborés à partir de solution de copolymères dans du carbone disulfide (CS₂) et déposés par « drop-casting »⁵⁵ (Figure 24). En effet, le début d'évaporation du solvant CS₂ induit un refroidissement de la surface de la solution déposée qui a pour effet d'aboutir à la condensation de gouttes d'eau sur la surface. Une séparation de phase se produit alors entre la solution de copolymères dans le CS₂ et les gouttes d'eau (non solvant des copolymères). Suite à l'évaporation complète du CS₂, les copolymères se figent autour des gouttelettes d'eau puis après l'évaporation de l'eau, on obtient la structure nid d'abeille.



Figure 24 : Microscopie électronique à balayage du copolymère PPP-*b*-PS déposé par vaporisation d'une solution dans CS₂ (barre d'échelle= 20μm). (*Nature*, 1994, *369*, 387)⁵⁵.

Stupp *et al.* ont synthétisé des copolymères à blocs par la voie convergente en faisant réagir par estérification une séquence souple de polyisoprène (PI) avec un bloc rigide original⁵⁶. La structure de ces copolymères est présentée ci-après (Figure 25).



Figure 25 : Structure chimique du copolymère synthétisé par l'équipe de Stupp (*Macromol.*, 1993, 26, 879-882)^{56a}.

Différentes morphologies ont été observées par MET sur des films déposés par voie humide (« drop-casting ») dépendamment de la fraction volumique de chaque bloc dans le copolymère. Ainsi les auteurs ont obtenu une structure lamellaire pour une fraction volumique de bloc rigide (f_{rod}) de 0,36. Une fraction f_{rod} de 0,25 a induit, quant à elle, la formation d'une structure hexagonale. Une morphologie intermédiaire présentant à fois des bandes et des agrégats de séquences rigides est obtenue pour une f_{rod} de 0,3 (Figure 26).



Figure 26 : Images de MET des copolymères « bâtonnet/pelote » synthétisés par Stupp présentant différentes fractions volumiques de séquences rigides. a) $f_{rod} = 0.36$; b) $f_{rod} = 0.33$; c) $f_{rod} = 0.25$ (*Macromol.*, 1994, 27, 7747-7753)^{56b}.

De nombreux travaux ont été menés sur les copolymères à base de poly(p-phénylènevinylène) avec différents blocs flexibles. En effet, la chimie des polymères de la famille du PPV est depuis longtemps maîtrisée et les dérivés de ce polymère possèdent de bonnes propriétés de solubilité dues à la présence de chaînes latérales sur le squelette conjugué.

La technique de polycondensation développée par Meier et Kretzchmann⁵⁷ basée sur la condensation de Siegrist permet de synthétiser des dérivés du PPV présentant des masses

molaires contrôlées, des faibles polymolécularités et surtout des bouts de chaînes bien contrôlés avec la présence d'une seule fonction aldéhyde terminale.

L'équipe du Professeur Mezzenga, en collaboration avec l'équipe du Professeur Hadziioannou а étudié l'auto-assemblage de copolymères poly(diéthylhexyloxy-p-50 phénylènevinylène)-polystyrène (DEH-PPV-b-PS) et de copolymères poly(diéthylhexyloxy-p-phénylènevinylène)-poly(4-vinylpyridine) (DEH-PPV-b-P4VP)⁵⁸. La synthèse de ces copolymères suit une route convergente. En effet, les blocs flexibles sont polymérisés par voie anionique et la polymérisation est stoppée par l'addition du bloc DEH-PPV qui a été préalablement préparé et qui possède une fonction de couplage à une seule de ces extrémités. Ci-dessous, le schéma de synthèse du (DEH-PPV-b-P4VP) est présenté (Figure 27).



Figure 27 : Schéma de synthèse du (PPV-b-P4VP) (*Macromol.*, 2007, 40, 6990-6997)⁵⁸.

L'observation par MET d'un copolymère DEH-PPV-b-PS⁵⁰ présentant une fraction volumique de DEH-PPV de 18% montre une phase isotrope homogène et aucune structure n'est présente. Néanmoins, l'ajout d'homopolymère de DEH-PPV, dans le copolymère dans le but d'accroître le volume effectif de DEH-PPV, favorise la structuration du mélange sous l'effet de la cristallisation des blocs DEH-PPV. Ainsi, un mélange de 10% de DEH-PPV et de 90% de copolymères donne lieu à la formation de structures allongées de la taille d'environ un micron qui s'organisent parallèlement entre elles (Figure 28).



Figure 28 : Images de MET d'un mélange de 10% de DEH-PPV et de 90% de copolymères. La barre d'échelle représente 500 nm. (*Macromol.*, 2007, 40, 3277-3286)⁵⁰.

Pour élucider la structure exacte de ces fibrilles (lamelles, palets ou cylindres), plusieurs images ont été prises selon différents angles de vue (Figure 29).



Figure 29 : Image de MET d'un mélange de DEH-PPV/ DEH-PPV-b-PS selon différents angles de vue. (*Macromol.*, 2007, *40*, 3277-3286)⁵⁰.

La perte progressive de contraste en fonction de l'angle d'inclinaison démontre que ces structures sont des lamelles. Les auteurs ont mis en évidence que les DEH-PPV ajoutés dans le DEH-PPV-*b*-PS sont capables de participer à la structuration du copolymère en s'intercalant entre les blocs rigides du copolymère. La présence de ces blocs de DEH-PPV permet à la fois de diminuer les tensions dues à l'étirement du bloc flexible de PS, de laisser ainsi ces blocs se réarranger et d'augmenter les interactions de type π -stacking entre les DEH-PPV.

Dans une seconde étude, trois copolymères DEH-PPV-*b*-P4VP ont été synthétisés. Ces copolymères ont une plus grande tendance à la ségrégation que les DEH-PPV-*b*-PS en raison

de la nature chimique du bloc flexible. Leurs masses moléculaires s'échelonnent de 5 Kg/mol à 30 Kg/mol et ils présentent des fractions volumiques de blocs souples de 55, 80 et 88%. L'évolution de la morphologie de ces matériaux en fonction des fractions volumiques des blocs a été suivie par MET et par diffraction des rayons X aux petits angles. Les auteurs ont montré que ces copolymères peuvent adopter des morphologies respectivement lamellaires, hexagonales et sphériques quand la fraction volumique de P4VP augmente. Cette évolution de morphologie a pu être reliée au diagramme de phase théorique pour les copolymères à blocs « bâtonnet/pelote » élaboré par Rendeer et Ten Brinke⁵⁹ (Figure 30). L'évolution de la structuration a aussi été observée en fonction du traitement thermique. Il a ainsi été mis en évidence que, dans le cas du copolymère symétrique (fraction volumique du bloc souple 55%), la structure lamellaire évolue quand on passe la température de 180°C vers une autre structure lamellaire dans laquelle les blocs rigides forment une phase smectique intra-lamellaire. Audessus de 210°C, la phase lamellaire devient isotrope. Les copolymères ayant des blocs souples longs et présentant des morphologies de type hexagonal ou sphérique ne connaissent quant à eux pas d'évolution avec la température.



Figure 30 : Comparaison entre le diagramme de phase théorique pour les copolymères à blocs « bâtonnet/pelote » et les morphologies observées expérimentalement pour les copolymères DEH-PPV-b-P4VP (*Macromol.*, 2007, 40, 6990-6997).⁵⁸.

Les auteurs ont ensuite souhaité comparer directement deux systèmes⁶⁰ : les copolymères menant à des régimes de ségrégations faibles (DEH-PPV-*b*-PS), et ceux menant à des

régimes de ségrégations modérés (DEH-PPV-*b*-P4VP). Pour chacun de ces systèmes, différents copolymères ont été synthétisés à partir du même bloc rigide de manière à observer l'évolution de la tendance à la microséparation de phase en conservant toujours constantes les interactions de type cristal liquide dues au bloc rigide. Dans le cas des copolymères à faible ségrégation, une transition d'une phase smectique C à un état isotrope est observée alors que, dans le cas des systèmes à ségrégation modérée, le système adopte des organisations allant de la phase lamellaire à la phase sphérique en passant par une phase hexagonale.

L'équipe de Segalman a également acquis une grande expertise dans le domaine des copolymères à base de PPV, notamment dans l'étude de leur structuration.

Des copolymères Poly(2,5-di(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)-block-poly(1,4isoprene) (DEH-PPV-b-PI) (Figure 31) ont été synthétisés par voie convergente en stoppant la polymérisation anionique de l'isoprène par ajout de DEH-PPV dans le milieu réactionnel⁶¹.



Figure 31 : Structure des copolymères DEH-PPV-b-PI (Macromol., 2007, 40, 3320-3327)⁶⁵.

Une première étude a visé à observer l'influence de la fraction volumique de PI sur la structuration des copolymères^{61,62,63}. Ainsi des copolymères DEH-PPV-*b*-PI présentant des fractions volumiques de PI de 31 à 91% ont été étudiés. La variation de longueur du bloc PI modifie le domaine de ségrégation du copolymère correspondant, la force de ségrégation augmente avec la longueur du bloc PI. La formation de lamelles a été observée pour une très large gamme de copolymères, s'étendant jusqu'à des fractions de bloc souple de 85% et ceci indépendamment de la masse molaire des copolymères. La préférence de ces systèmes à former des lamelles sur des longueurs de persistance étendue s'explique par la présence des blocs rigides qui s'alignent entre eux et déterminent la morphologie. Sur la figure 32 on peut

observer les morphologies obtenues avec des copolymères présentant des fractions volumiques respectives de PI de 42, 59 et 72%. Sur les images MET, figurent en noir les domaines de PI et en blanc les domaines de DEH-PPV.



Figure 32 : Images MET de films de PPV-*b*-PI avec des fractions de PI de 42% (a), 59% (b) et 72% (c). (*Macromol.*, 2005, *38*, 10127-10137)⁶¹.

Dans le cas des copolymères équilibrés, c'est-à-dire ayant des fractions de blocs rigides et de blocs souples similaires, les grains sont constitués de groupes de 3 à 5 lamelles de même orientation. Quand la fraction de PI est plus élevée, l'orientation des lamelles devient plus fortement corrélée et la taille des grains augmente jusqu'à 10 à 20 lamelles. Pour les copolymères ayant les fractions de blocs souples les plus élevées (>85%), deux situations sont observées dépendamment de la masse moléculaire du copolymère. Pour des copolymères de masse moléculaire de 29 Kg/mol et de fraction de PI de 89%, la phase isotrope est la seule observée⁶¹. Les copolymères de masse moléculaire de 40 Kg/mol et de fraction de PI de 87%, ou de masse moléculaire de 56 Kg/mol et de fraction de PI de 91%, présentent quand à eux des structures de type hexagonal⁶³ (Figure 33).



Figure 33 : Image MET du DEH-PPV-*b*-PI avec une fraction de PI de 87% et illustration de la phase hexagonale. (*Macromol.*, 2007, 40, 6922-6929)⁶³.

L'évolution de ces structures avec la température a mis en évidence la formation de phases cristal-liquide nématiques suivies d'une transition vers une phase isotrope (environ 120°C). Pour les copolymères ayant les fractions de blocs rigides les plus élevées, la phase nématique est plus étendue et la température de transition isotrope est plus élevée. Ceci tend à démontrer le rôle des interactions de type π -stacking sur le caractère cristal-liquide de ces matériaux. Les copolymères ayant des fractions de PI de l'ordre de 80%, passent directement de la phase lamellaire à la phase isotrope⁶².

En complément de cette étude, des observations spécifiques des copolymères présentant des fractions de PI de 72% ont été réalisées sur des films minces (environ 100 nm d'épaisseur) déposés à la tournette sur des substrats de silicium ayant une surface d'oxyde natif⁶⁴. En effet, dans ce cas très précis, les auteurs ont observé la formation de grains de forme carrée (ou rectangulaire). Les lamelles issues de l'auto-assemblage des copolymères s'orientent préférentiellement de façon parallèle au substrat. Ces domaines de lamelles sont délimités par des grains de forme carrée composés de lamelles orientées perpendiculairement au substrat (Figure 34). Les grains carrés apparaissent en noir sur les observations effectuées par microscopie à force atomique (AFM) car la phase de PI (plus souple et donc apparaissant en noir) se ségrége à la surface du film. Ces grains carrés ne sont observables que pour des copolymères possédant des ratios de PI de 72 ou 73%. Des ratios de 67% ont engendré l'apparition de grains en forme de polygones irréguliers alors que des ratios de 77% montrent des structures plus désordonnées.



Figure 34 : Représentation schématique de la coupe d'un film montrant les orientations parallèles et perpendiculaires des nanodomaines lamellaires et image de phase AFM d'un film de DEH-PPV-*b*-PI présentant 72% de PI. Le film de 78 nm d'épaisseur a été recuit à 80°C. (*Langmuir*, 2008, 24, 1604-1607)⁶⁴.

Une seconde étude vise à observer l'influence de l'ajout d'homopolymères dans un copolymère⁶⁵. Des mélanges ont donc été préparés : pour un DEH-PPV-*b*-PI, différents pourcentages de DEH-PPV (de même masse moléculaire que le bloc rigide) ont été additionnés. Le même protocole a été effectué en additionnant un homopolymère PI et enfin, d'autres mélanges composés de DEH-PPV-*b*-PI avec à la fois des homopolymères de DEH-PPV et de PI ont été réalisés. Tous les mélanges présentent des structures lamellaires (Figure 35).



Figure 35 : Images MET du DEH-PPV-*b*-PI seul (a), du mélange DEH-PPV-*b*-PI + 40% DEH-PPV (b), du mélange DEH-PPV-*b*-PI + 40% PI (c) et du mélange DEH-PPV-*b*-PI + 20% DEH-PPV + 20% PI (d). (*Macromol.*, 2007, 40, 3320-3327)⁶⁵.

De façon analogue aux observations de Mezzenga, l'ajout de DEH-PPV dans le copolymère entraîne une diminution de l'espace inter-lamellaire et une diminution de l'ordre intralamellaire car les homopolymères rigides s'intègrent dans les lamelles. A l'inverse, l'addition de PI a pour effet d'augmenter la distance entre les lamelles sans perturber l'ordre intralamellaire car les PI sont solubilisés dans les espaces inter-lamellaires. L'ajout de deux homopolymères dans un même mélange a permis de mettre en évidence que l'effet des DEH-PPV est prédominant face aux PI. En effet, à fractions volumiques en bloc rigide et flexible identiques, les auteurs observent une diminution de l'espace inter-lamellaire similaire à celle observée dans le cas de l'ajout unique d'homopolymère de DEH-PPV. La schématisation de ces effets est présentée ci-dessous (Figure 36).



Figure 36 : Schématisation des modifications de morphologie des mélanges : ajout de DEH-PPV (a), de PI (b) et des deux homopolymères (c). (*Macromol.*, 2007, 40, 3320-3327)⁶⁵.

Un autre dérivé du PPV, moins classique, a été utilisé par Yu *et al.* en tant que bloc rigide dans des copolymères oligophénylènevinylène-bloc-polyisoprène (OPV-*b*-PI) dont la structure chimique est présentée ci-dessous⁶⁶ (Figure 37). Ces copolymères sont également obtenus par voie convergente.



Figure 37 : Structure chimique du OPV-*b*-PI synthétisé par l'équipe de Yu. (*Macromol.*, 1999, *32*, 3034-3044)⁶⁶.

Là encore, des structures lamellaires ont été observées pour des fractions en PI allant de 60% à 88%. Néanmoins, une étude de diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence une structure en bicouche des lamelles, certainement en raison de la petite taille des blocs rigides (Figure 38).



Figure 38 : Structure en bicouche de la phase lamellaire des copolymères OPV-*b*-PI. (*Macromol.*, 1999, *32*, 3034-3044)⁶⁶.

Les copolymères OPV-*b*-PI présentent deux séquences hydrophobes. Il est aussi intéressant de comparer ces résultats au comportement d'un copolymère à caractère amphiphile. Ainsi, partant du même bloc rigide, un nouveau copolymère présentant un bloc souple de poly(étylène glycol) (PEG) hydrophile a été conçu^{67,68} (Figure 39).



Figure 39 : Structure chimique du OPV-*b*-PEG. (*J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 6855-6861)⁶⁷.

Ces copolymères sont capables de s'organiser sous forme de micelles cylindriques comme le montrent les images de MET ou de microscopie à force atomique (AFM) (Figure 40).



Figure 40 : Images MET et AFM (8*10μm) du copolymère OPV-*b*-PEG. (*J. Am. Chem. Soc.*, 2000, *122*, 6855-6861)⁶⁷.

Les fibres ainsi formées mesurent plusieurs micromètres de long et ont des diamètres d'environ dix nanomètres. Une étude très similaire concerne des copolymères OPV–PPG $(PPG = poly(propylèneglycol))^{69}$. Bien que le PPG soit amorphe et moins hydrophile que le PEG, des micelles cylindriques semblables sont observées.

A l'image des homopolymères de P3HT, les copolymères intégrant une séquence conjuguée de type polythiophène (PT) représentent une famille très prometteuse de matériaux pour des applications photovoltaïques. L'équipe de McCullough, spécialiste de la synthèse de poly(3-alkylthiophènes) (HT-PATs) régioréguliers, a quant à elle porté son intérêt sur les copolymères à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT)^{70,51}. Les copolymères ont été synthétisés par voie divergente. Tout d'abord le P3HT est polymérisé et fonctionnalisé dans le but de former un macroamorceur pour la polymérisation des blocs souples (cf Chapitre III). Différentes techniques de polymérisation radicalaire ont été testées. Ainsi des P3HT-*b*-PS et des P3HT-*b*-PMA (polyméthacrylate) ont été obtenus par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)⁷⁰, d'autres P3HT-*b*-PS ont été synthétisés par polymérisation par transfert réversible (addition-fragmentation) (RAFT)⁵¹ et enfin des P3HT-*b*-PI ont été obtenus par polymérisation radicalaire utilisant les nitroxydes (NMRP ou NMP)⁵¹ (Figure 41).



Figure 41 : Synthèse des P3HT-b-PI et des P3HT-b-PS. (Macromol., 2007, 40 (14), 4733-4735)⁵¹.

Ces copolymères ont montré de très bonnes capacités à se nano-structurer et on observe, dans tous les cas, la formation de nanofibriles (Figure 42).



Figure 42 : Images de phase de microscopie à force atomique pour les copolymères P3HT-*b*-PS (a) et P3HT-*b*-PI (b). (*Macromol.*, 2007, 40 (14), 4733-4735)⁵¹.

L'équipe de Meijer a travaillé sur un sujet similaire : la synthèse et la structuration de copolymères P3HT-*b*-PE (PE : polyéthylène) obtenus par polymérisation par ouverture de cycle du cyclooctène à partir d'un P3HT terminé par une fonction vinyle⁷¹. La diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la présence de deux domaines cristallins séparés. En effet, les séquences de P3HT et les séquences de PE sont toutes deux capables de s'organiser et de cristalliser alors que leur nature chimique différente induit une ségrégation de phase. Les copolymères « bâtonnet/pelote » possédant un bloc conjugué s'illustrent par les effets convergents de la ségrégation de phase et de la possible cristallisation du bloc rigide. Ceci leur confère des propriétés d'auto-assemblage particulièrement prometteuses dans le cadre de l'utilisation en tant que matériaux actifs dans des dispositifs photovoltaïques. C'est pourquoi le groupe du Professeur Hadziioannou s'est attaché à fonctionnaliser ces matériaux en attribuant au bloc souple un caractère accepteur d'électrons.

4.4. Rod-coil donneur-accepteur

L'idée qui consiste à assembler deux blocs à caractère donneur et accepteur sous la forme d'un copolymère de type « rod-coil » a été développée par l'équipe de Hadziioannou. Des copolymères à blocs, ayant pour bloc conjugué une séquence d'un dérivé du PPV, ont été modifiés en bout de chaîne pour former un macroamorceur en vue de la synthèse d'une séquence souple. Des blocs flexibles ont ensuite été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée utilisant les nitroxydes. Des monomères de chlorométhylstyrène (CMS) ont été statistiquement co-polymérisés avec les monomères du bloc flexible. La fonction chlorométhylstyrène a ensuite servi à greffer de manière covalente des fullerènes (accepteurs d'électrons) le long du bloc souple du copolymère^{72,73,74,75}. La figure 42 illustre la synthèse de ces copolymères.

Dans une première étude, l'équipe de Hadziioannou s'est intéressée aux copolymères à base de poly(2,5-dioctyloxy-*p*-phénylène vinylène)(DOO-PPV) présentant un bloc souple de polystyrène (PS) (Figure 43).^{72,73}



Figure 43 : Schéma de synthèse des copolymères de type « rod/coil » à caractère donneur-acepteur. (*J. Am. Chem. Soc.*, 2000, *122*, 5464-6472)⁷².

Les morphologies de ces matériaux en couches minces préparées par dépôt d'une solution de copolymère dans du CS_2 ont été étudiées par microscopie optique et à fluorescence, par AFM et par microscopie électronique à balayage (MEB). A l'image des travaux de François *et al.* développés précédemment, après évaporation du solvant, une structure de type « nid d'abeille » est observée pour les copolymères avant et après le greffage des C_{60} .^{74,76} Ce type de structuration permet, suite au dépôt de métal par évaporation, d'élaborer des réseaux de trous très ordonnés et organisés de façon hexagonale.

Dans une seconde étude morphologique, d'autres films ont été préparés par dépôt à la tournette à partir de solutions d'o-dichlorobenzène. Cette technique de dépôt correspond cette fois plus à des applications en tant que couches actives organiques. Les films, observés par AFM, avant et après le greffage des C_{60} présentent des morphologies similaires : une microséparation de phase est observée sans structuration à un plus haut niveau (Figure 44).



Figure 44 : Images AFM (mode tapping) de films déposés à la tournette à partir de solution d'*o*dichlorobenzene, échelle 400nm*400nm. a) DOO-PPV-*b*-PS. b) DOO-PPV-*b*-P(S-*stat*-C₆₀MS). (*Polymer*, 2001, 42, 9097-9109)⁷³.

Les copolymères DOO-PPV-*b*-P(S-*stat*- $C_{60}MS$) ont été utilisés en tant que couche active dans des dispositifs photovoltaïques. Les résultats mettent en évidence la supériorité du copolymère sur le mélange classique des deux homopolymères correspondants.⁷³

Dans un second temps, l'équipe de Hadziioannou a synthétisé de nouveaux copolymères à base de DEH-PPV⁷⁵. Ces blocs conjugués possèdent des chaînes latérales branchées (2'-éthyl)hexyloxy- qui améliorent leur solubilité. Les propriétés d'auto-assemblage de deux

copolymères ont été testées en fonction de la nature du bloc flexible⁷⁷. Une première famille de copolymère possède une séquence souple de P(S-*stat*-CMS) dont la température de transition vitreuse (Tg) est de 85°C et une seconde famille possède une séquence de P(BA-*stat*-CMS) ayant une Tg de -35°C (BA = butylacrylate). L'observation par AFM et par MET de films déposés à la tournette a mis en évidence la formation d'une structure lamellaire dans le cas des copolymères DEH-PPV-*b*-P(BA-*stat*-CMS) (Figure 45). Toutefois, les copolymères DEH-PPV-*b*-P(S-*stat*-CMS) n'ont pas montrés d'organisation particulière. Les auteurs attribuent cette différence de comportement à la température de transition vitreuse plus élevée des séquences souples de PS comparée à celle des séquences de polybutylacrylate (PBA) : en effet le manque de flexiblilité du PS comparé au PBA semble empêcher la cristallisation de la séquence de DEH-PPV.



Figure 45 : Image MET d'un film de DEH-PPV-*b*-P(BA-*stat*-CMS) recuit à 90°C pendant 15 minutes. L'encadré représente un cliché de diffraction des rayons X (RX) (*Thin Solid Films*, 2006, *511-512*, 219-223)⁷⁷.

Des dispositifs photovoltaïques ont été réalisés à partir de copolymères DEH-PPV-*b*-P(S-*stat*- $C_{60}MS$), les rendements de conversion n'ont pas dépassé les 0,015%⁷⁸. Ceci est expliqué par le manque de structuration au sein du film de la couche organique.

L'étude morphologique ainsi que la caractérisation optoélectronique des copolymères DEH-PPV-*b*-P(BA-*stat*-CMS) après le greffage des C_{60} seront approfondies par notre équipe car la structuration importante de ces copolymères avant greffage est très prometteuse en vue d'application en couche active dans des dispositifs photovoltaïques. L'ensemble de ce travail a permis d'ouvrir la voie vers la conception de copolymères plus performants en tant que couches actives. Il a été mis en évidence que le choix des blocs, respectivement rigides et flexibles était déterminant dans la structuration des films minces. Ainsi, le choix de la séquence flexible constitue un aspect important qu'il faut prendre en compte dans le but de conférer assez de mobilité au bloc rigide en vue de son auto-organisation.

5. Conclusion et objectif de cette thèse

La couche active d'une cellule photovoltaïque a pour fonction d'absorber la lumière, de la convertir en porteurs de charges et d'assurer le transport de ces porteurs aux électrodes où ils sont collectés, créant ainsi un courant électrique. Les systèmes photovoltaïques organiques les plus performants reposent sur des mélanges de polymères semi-conducteurs absorbant dans le visible et de dérivés solubles du fullerène qui forment deux réseaux interpénétrés à caractère respectivement donneur et accepteur d'électrons. Cette structuration du matériau actif est optimale pour la fonction photovoltaïque à condition que : - La taille des domaines soit de l'ordre d'une dizaine de nanomètres (longueur de diffusion des excitons). - La taille de l'interface donneur-accepteur soit grande (séparation des excitons). - Les domaines soient bicontinus et que la mobilité des porteurs de charges dans chaque domaine soit suffisamment élevée et équilibrée (transport jusqu'aux électrodes). Le développement de cellules photovoltaïques organiques efficaces dépend ainsi fortement de la morphologie à l'échelle nanométrique du film organique. Or il est reconnu que l'état métastable obtenu par simple mélange est amené à évoluer lors du fonctionnement des dispositifs, provoquant une augmentation de la ségrégation de phase et donc de la taille des domaines. Toutefois, nous espérons contrôler la morphologie du film à cette échelle en faisant appel aux propriétés d'auto-assemblage des copolymères diblocs. En effet, l'incompatibilité chimique entre les deux blocs des copolymères provoque, au sein du film, une démixtion des deux composantes mais la liaison covalente entre les deux blocs empêche la formation par ségrégation de domaines étendus et donne généralement lieu à un film nanostructuré. Ces macromolécules, lorsque constituées de blocs respectivement donneur (D) et accepteur (A) d'électrons, sont de bonnes candidates pour l'élaboration par auto-assemblage de réseaux interpénétrés photovoltaïques (Figure 46).


Figure 46 : Auto organisation de copolymères à blocs photovoltaïques

Il se dégage de cette étude bibliographique que l'idée qui consiste à réunir au sein d'un même copolymère les caractères donneur et accepteur d'électrons est une idée originale et prometteuse.

Nous nous attacherons dans la suite de ce travail à décrire les synthèses et caractérisations de tels copolymères présentant différentes séquences rigides et flexibles.

Puis, dans une dernière partie, nous étudierons les propriétés optiques de ces matériaux ainsi que leurs comportements en couche mince ou en tant que tensioactif dans des mélanges P3HT/PCBM, afin de démontrer le grand potentiel de cette nouvelle famille de matériaux en tant qu'éléments actifs de dispositifs photovoltaïques.

¹ Chiang, C. K.; Fincher, Jr., C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G.; *Physical Review Letters*, **1977**, *39*, 1098.

² Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J.; J.C.S. Chem. Comm., 1977, 578.

³ Heeger, A. J.; Synthetic Metals, **2002**, 125, 23.

⁴ a) Shirakawa, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2574. b) MacDiarmid, A. G.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2581. c) Heeger, A. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2591.

⁵ Heeger, A. J.; Journal of Physical Chemistry Part B, 2001, 11, 15.

⁶ Hoffmann, R.; Janiak, C.; Kollmar, C.; Macromol., 1991, 24, 3725–3746.

⁷ Heiser, T.; Cours de master recherche : « Introduction aux composants électroniques, optoélectroniques et photovoltaïques à base de semiconducteurs organiques. ».

⁸ Hadziioannou, G.; Cours de master recherche et d'école d'ingénieur : « Polymères semi-conducteur et électronique organique. ».

⁹ Chung, T-C.; Feldblum, A.; Heeger, A. J.; MacDiarmid A. G.; J. Chem. Phys., 1981, 74, 5504-5507.

¹⁰ Heeger, A. J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J. R.; Su, W. P.; *Reviews of Modern Physics*, **1988**, 60, 781-850.

¹¹ Steckler, T. T.; Abboud, K. A.; Craps, M.; Rinzler, A. G.; Reynolds, J. R.; Chem. Commun., 2007, 4904-4906.

¹² Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F.; *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, *62*, 585-587.

¹³ Burroughess, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns P. L.; Holmes, A. B.; *Nature*, **1990**, *347*, 539-541.

¹⁴ Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Brédas, J. L.; Lögdlund, M.; Salaneck W. R.; *Nature*, **1999**, *397*, 121-128.

¹⁵ Ho, P.K. H.; Kim, J.-S.; Burroughes, J. H.; Becker, H.; Li, S. F. Y.; Brown, T. M.; Cacialli, F.; Friend, R.H.; *Nature*, **2000**, *404*, 481-484.

¹⁶ Bao, Z.; Adv. Mater., **2000**, 12, 227-230.

¹⁷ Zaumseil, J.; Sirringhaus, H.; Chem. Rev., 2007, 107, 4, 1296-1323.

¹⁸ Nunzi, J. M.; C. R. Physiques, **2002**, *3*, 523.

¹⁹ Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Chem. Rev., 2007, 107, 1324.

²⁰ Berson, S.; Thèse : "Synthèse, caractérisation et nanostructuration de dérivés du polythiophène pour des applications en cellules photovoltaïques organiques ».

²¹ Reyes, M. R.; Kim, K.; Carroll, D. L.; Appl. Phys. Lett., 2005, 87, 083506.

²² Ma, W. L.; Yang, C. Y.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J.; Adv. Funct. Mater., 2005, 15, 1617-1622.

²³ Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Minse, M.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C.; *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*, 374.

²⁴ Scharber, M.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C.; Advanced Materials, **2006**, *18*, 789.

²⁵ Singh, Th. B.; Sariciftci; N. S.; Annu. Rev. Mater. Res., 2006, 36, 199-230.

²⁶ Zou, Y.; Hou, J.; Yang, C.; Li, Y.; *Macromol.*, **2006**, *39*, 8889-8891.

²⁷ Giacalone, F.; Segura, J. L.; Martín, N.; Catellani, M.; Luzzati, S.; Lupsac N.; Org. Lett., 2003, 5, 1669-1672.

²⁸ Gómez, R.; Segura, J. L.; Martín, N.; *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 36, 6445-6448.

²⁹ Chen, S.-H.; Shiau, C.-S.; Tsai, L.-R.; Chen, Y.; *Polymer*, **2006**, *47*, 8436-8443.

³⁰ Yang, X.; Loos, J.; *Macromol.*, **2007**, *40*, *5*, 1353-1362.

³¹ Yang, X.; van Duren, J. K. J.; Janssen, R. A. J.; Michels, M. A. J.; Loos, J.; *Macromol.*, **2004**, *37*, 2151-2158.

³² Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J.; Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 47, 58 –77.

³³ Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*, 6, 841-843.

³⁴ Rispens, M. T.; Meetsma, A.; Rittberger, R.; Brabec, C. J.; Sariciftci N. S.; Hummelen, J. C.; *Chem. Commun.*, **2003**, 2116-2118.

³⁵ Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci N. S.; Adv. Funct. Mater., 2003, 13, 85-88.

³⁶ Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha C.-S.; Ree, M.; *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 197-203.

³⁷ Li, G., Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y.; Nat. Mater., 2005, 4, 864-868.

³⁸ Bechara, R.; Leclerc, N.; Lévêque, P.; Richard, F.; Heiser, T.; Hadziioannou, G.; *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 013306.

³⁹ Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J., Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3619-3623.

⁴⁰ Peet, J.; Soci, C.; Coffin, R. C.; Nguyen, T. Q.; Mikhailovsky, A.; Moses, D.; Bazan, G. C.; *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 252105.

- ⁴¹ Sivula, K.; Ball, Z. T.; Watanabe, N.; Fréchet, J. M.; J. Adv. Mater., 2006, 18, 206–210.
- ⁴² Bates, F. S.; Fredrickson, G.H.; Annu. Rev. Phys., Chem., **1990**, 41, 525-557.
- ⁴³ Bates, F. S.; *Science*, **1991**, *251*, 898-905.

⁴⁴ Singh, C.; Goulian, M.; Liu, A. J.; Fredrickson, G. H.; *Macromol.*, **1994**, *27*, 2974-2986.

⁴⁵ Bates, F. S.; Fredrickson, G.H.; *Physics Today*, **1999**, 32-38.

⁴⁶ Gratt, J.A.; Cohen, R. E.; J. Appl. Polym. Sci, 2004, 91, 3362-3368.

⁴⁷ Lindner, S. M.; Thelakkat, M.; *Macromol.*, **2004**, *37*, 8832-8835.

⁴⁸ Lindner, S. M.; Hüttner, S.; Chiche, A.; Thelakkat, M.; Krausch, G.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3364 – 3368.

⁴⁹ Sommer, M.; Lindner, S. M.; Thelakkat, M.; Adv. Funct. Mater., 2007, 17, 1493–1500.

⁵⁰ Sary, N.; Mezzenga, R.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.; Ruokolainen, J.; *Macromol.*, **2007**, *40*, 3277-3286.

- ⁵¹ Iovu, M.C.; Craley, C.R.; Jeffries-EL, M.; Krankowski, A.B.; Zhang, R.; Kowalewski, T.; McCullough, R.D.; *Macromol.*, **2007**, *40*(14), 4733-4735.
- ⁵² Kanga, R. S.; Hogen-Esch, T. E.; Randrianalimanana, E.; Soum A.; Fontanille, M.; *Macromol.*, **1990**, *23*, 4235.
- ⁵³ Kanga, R. S.; Hogen-Esch, T. E.; Randrianalimanana, E.; Soum A.; Fontanille, M.; *Macromol.*, **1990**, *23*, 4241.
- ⁵⁴ Leclere, P.; Parente, V.; Bredas, J.L.; Francois, B.; Lazzaroni, R.; Chem. Mater., 1998, 10, 4010.
- ⁵⁵ Widawski, G.; Rawiso, M.; François, B.; *Nature*, **1994**, *369*, 387.
- ⁵⁶ a) Radzilowski, L. H.; Wu, J. L.; Stupp, S. I. ; *Macromol.*, **1993**, *26*, 879-882. b) Radzilowski, L. H..; Stupp, S. I. ; *Macromol.*, **1994**, *27*, 7747-7753.
- ⁵⁷ Kretzschmann, H.; Meier, H.; *Tetrahedron letters*, **1991**, *32*, 18, 5059-5062.
- ⁵⁸ Sary, N.; Rubatat, L.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.; Ruokolainen, J.; Mezzenga, R.; *Macromol.*, **2007**, *40*, 6990-6997.
- ⁵⁹ Reenders, M.; ten Brinke, G.; *Macromol.*, **2002**, *35*, 3266-3280.
- ⁶⁰ Sary, N.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.; Mezzenga, R.; Eur. Phys. J. E., 2007, 24, 379-384.
- ⁶¹ Olsen, B. D.; Segalman, R., A.; *Macromol.*, **2005**, *38*, 10127-10137.
- ⁶² Olsen, B. D.; Segalman, R., A.; *Macromol.*, **2006**, *39*, 7078-7083.
- ⁶³ Olsen, B. D.; Segalman, R., A.; *Macromol.*, **2007**, *40*, 6922-6929.
- ⁶⁴ Olsen, B. D.; Toney, M. F.; Segalman, R., A.; *Langmuir*, **2008**, *24*, 1604-1607.
- ⁶⁵ Tao, Y.; Olsen, B. D.; Ganesan, V.; Segalman, R., A.; *Macromol.*, **2007**, *40*, 3320-3327.
- ⁶⁶ Li, W.; Wang, H.; Yu, L.; Morkved, T. L.; Jaeger, H. M.; *Macromol.*, **1999**, *32*, 3034-3044.
- ⁶⁷ Wang, H.; Wang, H. H.; Urban, V. S.; Littrell, K. C.; Thiyagarajan, P.; Yu, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6855-6861.
- ⁶⁸ Liang, Y.; Wang, H.; Yuan, S.; Lee, Y.; Gan, L.; Yu, L.; J. Mater. Chem., 2007, 17, 2183-2194.
- ⁶⁹ Wang, H. B.; You, W.; Jiang, P.; Yu L. P.; Wang, H. H.; Chem.-Eur. J., 2004, 10, 986.
- ⁷⁰ Liu, J. S.; Sheina, E.; Kowalewski T.; McCullough, R. D.; Angew. Chem., Int. Ed., **2002**, 41, 329.
- ⁷¹ Radano, C. P.; Scherman, O. A.; Stingelin-Stutzmann, N.; Müller, C.; Breiby, D., W.; Smith, P.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12502-12503.
- ⁷² Stalmach, U.; de Boer, B.; Videlot, C.; van Hutten, P. F.; Hadziioannou, G.; J. Am. Chem. Soc., **2000**, 122, 5464-6472.
- ⁷³ de Boer, B.; Stalmach, U.; van Hutten, P. F.; Melzer, C.; Krasnikov, V. V.; Hadziioannou, G.; *Polymer*, **2001**, *42*, 9097-9109.
- ⁷⁴ de Boer, B.; Stalmach, U.; Melzer, C.; Hadziioannou, G.; Synth. Met., 2001, 121, 1541-1542.
- ⁷⁵ van der Veen, M. H.; de Boer, B.; Stalmach, U.; van de Wetering, K. I.; Hadziioannou, G.; *Macromol.*, **2004**, *37*, 3673-3684.

⁷⁶ de Boer, B.; Stalmach, U.; Nijland, H.; Hadziioannou, G.; *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1581-1583.

⁷⁷ Heiser, T., Adamopoulos, G.; Brinkmann, M.; Giovanella, U.; Ould-Saad, S.; Brochon, C.; van de Wetering, K.; Hadziioannou G.; *Thin Solid Films*, **2006**, *511-512*, 219-223.

⁷⁸ van de Wetering, K.; Ph.D. Thesis: "Donor-Acceptor Block Copolymers: Synthesis and Properties".

Chapitre II

Etude des copolymères à base de DEH-PPV

Etude des copolymères à base de DEH-PPV

1. Introduc	tion	69
2. Synthès	e des copolymères à base de DEH-PPV	70
2.1. Syı	nthèse des macroamorceurs à base de DEH-PPV	71
2.1.1.	Synthèse des monomères	72
2.1.2.	Synthèse du DEH-PPV	72
2.1.3.	Synthèse de l'alcoxyamine à base de TIPNO	73
2.1.3.	1. Synthèse du TIPNO	74
2.1.3.	2. Synthèse de l'alcoxyamine	74
2.1.4.	Greffage de l'alcoxyamine sur le DEH-PPV	75
2.2. Raj	ppels sur la NMRP	76
2.2.1.	La polymérisation radicalaire	76
2.2.2.	La polymérisation radicalaire contrôlée	78
2.2.3.	La polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible	79
2.2.4.	La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes	80
2.3. Gre	effage des C ₆₀	81
3. Self-Ass	sembling of Novel Fullerene-Grafted Donor-Acceptor Rod-Coil Block	
Copolymers.		85
3.1. Ab	stract	85
3.2. Intr	roduction	86
3.3. Ex	perimental Results	88
3.3.1.	Copolymers Synthesis and Functionalization	88
3.3.2.	Structural Properties	92
3.3.2.	1. Homopolymer	92
3.3.2.	2. Fullerene-Free Copolymers	96
3.3.2.	3. Fullerene-Grafted Copolymers	102
3.3.3.	Optical Properties	106
3.4. Ge	neral discussion	108
3.5. Co	nclusion	110
3.6. Ex	perimental Section	111
3.6.1.	Chemicals and Methods	111
3.6.2.	Synthesis of DEH-PPV-b-P(BA-stat-CMS) Block Copolymer (2)	112
3.6.3.	Synthesis of DEH-PPV-b-P(BA-stat- $C_{60}MS$) (3)	112
3.6.4.	Synthesis of $P(BA-stat-C_{60}MS)(4)$	113
3.6.5.	Characterization	113
3.6.6.	X-ray Diffraction	113
3.6.7.	Thin Films Preparation	114
3.6.8.	Atomic Force Microscopy	114
3.6.9.	Absorption and Fluorescence	114
4. Conclus	ion générale	115
Partie ernérime	ontale	121
i anne experime	/////// ······························	141

1. Introduction

Ce second chapitre décrit l'étude d'une première catégorie de copolymère à blocs linéaire de type « bâtonnet-pelote » (rod-coil) présentant un bloc rigide donneur d'électrons et un bloc souple accepteur d'électrons. Cette étude s'inscrit à la suite de travaux menés précédemment au laboratoire sur les copolymères à base de poly(2,5-dioctyloxy-*p*-phénylène vinylène) (DOO-PPV) et de poly[(2,5-di(2'-éthyl)hexyloxy)-1,4-phénylènevinylène] (DEH-PPV). Elle débute par la synthèse du polymère conjugué DEH-PPV qui est ensuite modifié en bout de chaîne pour former un macroamorceur permettant la synthèse de la séquence flexible du copolymère (polybutylacrylate : PBA) par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMRP). Enfin des fullerènes accepteurs d'électrons sont greffés sur la séquence souple. Une fois les matériaux obtenus, leurs propriétés optiques, structurales ainsi que leurs performances en tant que couches actives dans des dispositifs photovoltaïques sont étudiées.

Ce chapitre est principalement constitué d'une publication, parue dans le journal « Macromolecules », qui présente la synthèse des copolymères DEH-PPV-*b*-poly(BA-*stat*- $C_{60}MS$) ainsi que les caractérisations structurelles et optiques de ces matériaux. L'article a été retranscrit tel quel car les résultats qu'il présente sont complets et suffisamment détaillés. Cependant, dans un but explicatif, une première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse des macroamorceurs à base de DEH-PPV car elle n'a été abordée que brièvement dans la publication. Dans cette première partie, quelques rappels concernant la polymérisation radicalaire contrôlée notamment par les nitroxydes seront également présentés ainsi que différentes techniques de greffage de C_{60} sur des polymères permettant une meilleure compréhension de l'article. Enfin, une conclusion générale en français a été ajoutée afin de faire le lien avec la suite de la thèse.

2. Synthèse des copolymères à base de DEH-PPV

L'obtention de copolymères à blocs bien définis requière tout d'abord la synthèse d'un premier bloc de polymère conjugué possédant un groupement fonctionnel à une seule extrémité et un indice de polymolécularité faible.

En raison de propriétés optoélectroniques particulièrement intéressantes et des nombreuses voies de synthèses développées, le poly(paraphénylènevinylène) (PPV) est aujourd'hui un des polymères semi-conducteurs les plus connus et étudiés^{1,2}.

Les premières voies de synthèse de PPV explorées furent du type « précurseur ». Suite à la synthèse d'un polymère précurseur non conjugué, soluble et possédant des groupements labiles, un traitement thermique ou chimique permet d'éliminer les groupements labiles du polymère ; un PPV conjugué insoluble et infusible est ainsi obtenu^{3,4,5}. Toutefois, les PPV synthétisés par ces méthodes présentent de nombreux défauts de structure dus à des « déprotections/éliminations » incomplètes des groupements labiles qui aboutissent à la diminution des longueurs de conjugaison. Il est aussi possible de synthétiser des dérivés de PPV solubles portant des chaînes ou des groupements solubilisants sur le cycle aromatique du PPV tel que les poly[(2,5-(1,4-dioctyloxy)phénylènevinylène] (DOO-PPV), les poly[(2méthoxy-5-(2'-éthylhexyloxy)-1,4-phénylènevinylène] (MEH-PPV).... Dans ce cas, plusieurs méthodes de synthèse sont envisageables. Une première stratégie est la synthèse étape par étape d'oligophénylènevinylènes^{6,7,8}. De cette manière les oligomères sont parfaitement définis en terme de masse molaire, d'indice de polymolécularité et de fonctionnalité. En effet, cette méthode permet un contrôle total des bouts de chaînes. Toutefois, cette stratégie de synthèse est très coûteuse en terme de temps si on veut aboutir à des polymères de masse molaire élevée. D'autres voies de synthèse permettent d'obtenir en une seule étape des polymères de masses relativement élevées : les polycondensations. Les réactions de polycondensations couplent des monomères difonctionnels, elles peuvent se classer en deux familles selon le type de monomère :

- Les réactions entre deux comonomères fonctionnalisés différemment A-A et B-B

- Les réactions avec un seul monomère réagissant sur lui-même fonctionnalisé A-B (A réagissant uniquement avec B). Ces voies sont toutes deux compatibles avec de nombreuses réactions chimiques telles que les couplages organométalliques de Heck^{9,10}, de

Suzuki¹¹, de Hagihara¹², ou les condensations de Horner-Emmons¹³, de Siegrist^{14,15,16,17}, etc... Cependant, la première stratégie, même à stœchiométrie parfaite, rend très compliqué le contrôle des bouts de chaînes, chaque extrémité de chaîne pouvant aussi bien être terminée par une fonction A que par une fonction B. Ce n'est pas le cas de la seconde voie dans laquelle chaque polymère est terminé à la fois par une fonction A et par une fonction B. Ainsi, à condition de choisir la réaction *ad hoc*, le polymère possèdera une fonction réactive souhaitée en extrémité de chaîne. C'est pourquoi, dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la polycondensation de Siegrist car elle conduit à la formation de polymères possédant exactement une fonction aldéhyde à une extrémité de chaîne. La fonction aldéhyde permet par la suite de transformer le polymère en macroamorceur pour la synthèse du bloc souple.

2.1.Synthèse des macroamorceurs à base de DEH-PPV

Différents polymères à base de PPV possédant des chaînes latérales sur les cycles aromatiques ont précédemment été étudiés dans notre groupe comme le DO-PPV qui possède deux chaînes octyloxy linéaires par unité monomère ou le MEH-PPV qui possède une chaîne latérale méthoxy et une chaîne éthylhexyloxy sur chaque unité du polymère^{18,19,20,21,22} (Figure 1).



Figure 1 : Structure chimique de polymères dérivés du PPV : a) DO-PPV, b) MEH-PPV, c) DEH-PPV

Malgré la présence de ces chaînes latérales, des problèmes de solubilité ont été rencontrés. C'est pourquoi nous nous sommes concentrés sur un dérivé du PPV possédant deux chaînes latérales branchées par unité monomère : le poly[(2,5-di(2'-éthyl)hexyloxy)-1,4phénylènevinylène] (DEH-PPV) afin d'accroître la solubilité du polymère.

2.1.1. Synthèse des monomères

La synthèse des monomères débute par une réaction de substitution nucléophile visant à l'addition de chaînes latérales solubilisantes de 2-éthylhexylbromide sur la méthylhydroquinone. Ensuite le benzaldéhyde est obtenu par une réaction de substitution aromatique électrophile : une formylation de Rieche-Gross en présence d'un catalyseur de Friedel-Crafts^{23,24}. Enfin la réaction de la fonction aldéhyde avec une amine produit une base de Schiff phénylimine²⁴, le monomère est ainsi activé en vue de la polycondensation (Figure 2).



Figure 2 : Synthèse du monomère en vue de la polycondensation de Siegrist du DEH-PPV

2.1.2. Synthèse du DEH-PPV

La réaction de polycondensation de Siegrist est une condensation entre une fonction imine et un groupement méthyle activé afin de former une double liaison C=C. Elle se déroule dans des conditions fortement basiques. La déprotonation du groupement terminal méthyle (du monomère ou de la chaîne en croissance) qui possède un caractère acide conduit à une réaction de substitution nucléophile sur la fonction imine de la base de Schiff. Il s'ensuit le couplage des différentes unités accompagné de la libération d'aniline. L'efficacité de la réaction de déprotonation dépend de l'acidité du groupement méthyle. Cette acidité est induite par la délocalisation des électrons attirés par la fonction terminale imine. Lors de la formation de la chaîne polymère, la délocalisation devient moins importante en raison de l'éloignement entre les deux fonctions terminales. Par conséquent la réactivité du groupement méthyle diminue et les chaînes de polymères synthétisées sont de masses molaires relativement modérées avec des indices de polymolécularité faibles pour une réaction de polycondensation (Ip≤ 1,4). En raison de l'encombrement causé par le groupement partant (aniline), la polycondensation de Siegrist montre une grande stéréosélectivité pour la configuration trans autour des liaisons vinyles. A la fin de la polymérisation, la fonction terminale phénylimine est oxydée par traitement à l'acide afin de former la fonction aldéhyde (Figure 3). Une étape de purification sur colonne ou par précipitation peut ensuite permettre de réduire l'Ip à environ 1,2.



Figure 3 : Synthèse du DEH-PPV par polycondensation de Siegrist

2.1.3. Synthèse de l'alcoxyamine à base de TIPNO

Dans le but de synthétiser des copolymères à blocs à partir de la séquence de DEH-PPV, ce bloc rigide doit être transformé en macroamorceur pour permettre la polymérisation du bloc souple par NMRP. Benoit *et al.*²⁵ ont étudié une grande gamme d'alcoxyamines et ont testé leur efficacité lors de la polymérisation radicalaire de différents monomères (styrène, acrylate...). Les nitroxydes acycliques tels que le 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-nitroxyde (TIPNO) ont permis d'obtenir des polymères ayant de faibles polymolécularités avec de bons rendements. De plus, le TIPNO présente une grande tolérance pour de nombreux

groupes fonctionnels²⁵. Nous avons donc choisi de fonctionnaliser le DEH-PPV à l'aide d'une alcoxyamine à base de TIPNO. Cette fonctionnalisation va pouvoir être effectuée par réaction sur l'aldéhyde obtenu précédemment par traitement acide de l'extrémité imine du polymère.

2.1.3.1. Synthèse du TIPNO

La condensation réductrice du 2-méthyl-2-nitropropane avec le 2-méthyl-1-propanal aboutit à la formation de l'intermédiaire hydroxylamine : la nitrone (Figure 4).



Figure 4 : Synthèse de la nitrone

Puis l'addition nucléophile d'un réactif de Grignard, le bromure de phénylmagnésium sur la nitrone, suivie d'une oxydation catalysée par du cuivre (II) résulte dans la formation du radical nitroxyde TIPNO²⁶ (Figure 5).



2.1.3.2. Synthèse de l'alcoxyamine

Il est nécessaire de modifier chimiquement le TIPNO et de le transformer en alcoxyamine possédant un groupement réactif avec l'aldéhyde en vue de son greffage sur l'extrémité fonctionnelle du DEH-PPV.

Dans une première étape, la 4-bromoacétophénone est réduite en alcool à l'aide de tétrahydroaluminate de lithium (LiAlH₄), puis une bromation par substitution nucléophile est réalisée par traitement au tribromure de phosphore (PBr₃). On obtient ainsi le 1-(4-

bromophényl)éthylbromide qui réagit avec le TIPNO pour former l'alcoxyamine selon une procédure décrite par Matyjaszewski *et al.*²⁷ (Figure 6 et 7).



Figure 6 : Synthèse du 1-(4-bromophényl)éthylbromide



Figure 7 : Synthèse de l'alcoxyamine

2.1.4. Greffage de l'alcoxyamine sur le DEH-PPV

Dans le but de greffer l'alcoxyamine sur la fonction aldéhyde terminale du DEH-PPV, nous avons formé un réactif de Grignard à partir de l'alcoxyamine (Figure 8). Il s'est avéré impossible de former ce réactif de Grignard de manière reproductible par réaction directe entre l'halogène aromatique et le magnésium¹⁹. C'est pourquoi nous avons opté pour une voie indirecte consistant en un échange lithium-halogène suivi d'une réactif de Grignard dérivé de magnésium diéthyl éthérate (MgBr₂.OEt₂). On obtient ainsi le réactif de Grignard dérivé de l'alcoxyamine. Le MgBr₂.OEt₂ a préalablement été synthétisé par réaction de copeaux de magnésium sur du 1,2-dibromoéthane. Enfin la réaction d'addition nucléophile du réactif de Grignard sur l'aldéhyde permet de greffer l'alcoxyamine en bout de chaîne du DEH-PPV formant au passage un alcool secondaire. (Figure 9)



Figure 8 : Formation du réactif de Grignard à partir de l'alcoxyamine



Figure 9 : Synthèse du macroamorceur à base de DEH-PPV

Les caractéristiques des DEH-PPV synthétisés seront présentées dans le paragraphe 2.3.1. de ce chapitre.

Les macroamorceurs à base de DEH-PPV sont ensuite utilisés en vue de la synthèse de copolymères à blocs. En effet, une séquence souple est obtenue par polymérisation à partir de la fonction alcoxyamine terminale du bloc DEH-PPV. La synthèse de ces blocs flexibles est effectuée par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMRP). En vue d'une meilleure compréhension de cette étape, nous nous proposons de présenter quelques rappels concernant les techniques de polymérisations radicalaires contrôlées.

2.2. Rappels sur la NMRP

2.2.1. La polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne dans laquelle le site réactionnel est un radical libre ^{28,29,30}. Elle comprend quatre étapes élémentaires qui peuvent avoir lieu simultanément : l'amorçage, la propagation, le transfert et la terminaison. Lorsque l'amorçage consiste en la décomposition thermique d'un amorceur, le schéma cinétique général peut s'écrire de la façon suivante (Figure 10) :

Amorçage : $A \xrightarrow{k_d} 2R^{\bullet}$ $R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_a} RM^{\bullet}$ Propagation : $P_n^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^{\bullet}$ Transfert : $P_n^{\bullet} + TX \xrightarrow{k_{tr}} P_nX + T^{\bullet}$ Terminaison : $P_n^{\bullet} + P_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m}$ (par combinaison)

 $P_n^{\bullet} + P_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} P_n^{H} + P_n^{H}$ (par dismutation)

Figure 10 : Mécanisme réactionnel d'une polymérisation radicalaire contrôlée conventionnelle

L'amorçage est l'étape dans laquelle des centres actifs (radicaux RM^{\bullet}) sont générés par réaction d'un radical primaire R^{\bullet} , issu de la décomposition thermique d'un amorceur A, sur une première molécule de monomère M. Les monomères s'additionnent alors sur les radicaux propageants P_n^{\bullet} (où n est le nombre d'unités monomères insérées sur la chaîne) et on obtient ainsi une chaîne macroradicalaire en croissance : cette étape constitue la propagation.

La croissance de ces macroradicaux P_n^{\bullet} peut être stoppée par une réaction de transfert : le centre actif est transféré à une autre espèce TX présente dans le milieu. Le macroradical en croissance donne alors une chaîne polymère P_nX tandis que le nouveau radical T formé peut réamorcer une chaîne. Les différents agents de transfert que l'on peut envisager sont constitués par des molécules présentes dans le milieu, comme par exemple l'amorceur, le monomère, le polymère, le solvant lorsqu'il est présent ou toute autre molécule ajoutée volontairement comme agent de transfert. Enfin, la terminaison consiste en la disparition deux par deux des radicaux présents dans le milieu : les macroradicaux P_n^{\bullet} et T^{\bullet} .

Il existe deux mécanismes de terminaison :

- La terminaison par recombinaison (ou couplage) : les deux électrons célibataires portés par les deux radicaux libres P_n et P_m s'apparient pour former une liaison covalente, et ceci, indépendamment de n et m.

- La terminaison par dismutation : le radical libre d'une chaîne en croissance capture un atome d'hydrogène d'une autre chaîne. Il y a alors formation d'une chaîne insaturée et d'une chaîne saturée.

La polymérisation radicalaire est une méthode de polymérisation très utilisée car elle s'applique à un très grand nombre de monomères : esters acryliques ou méthacryliques, styréniques, acrylonitrile, chlorure de vinyle, butadiène, isoprène...

2.2.2. La polymérisation radicalaire contrôlée

Une polymérisation est vivante si elle se déroule en l'absence de réactions de transfert et de terminaison. Ce mécanisme est caractéristique de la plupart des polymérisations anioniques³¹. Depuis une vingtaine d'années, de nombreux chercheurs, les premiers étant Otsu *et al.*³² en 1982 puis Solomon³³ en 1985, ont tenté d'adapter ce principe à la polymérisation radicalaire en minimisant la fréquence de ces deux réactions (transfert et terminaison) durant la polymérisation radicalaire : c'est le principe de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC). Le concept de la polymérisation radicalaire contrôlée se base sur des mécanismes

d'activations/désactivations réversibles des centres actifs qui induisent ainsi un équilibre entre les espèces actives et les espèces dormantes dans le milieu réactionnel.

Les trois principales techniques de PRC sont la polymérisation contrôlée par l'utilisation de nitroxydes (NMRP)²⁵, la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)³⁴ et la polymérisation par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT)³⁵. Trois mécanismes d'activations/désactivations durant l'étape de propagation correspondent à ces techniques de polymérisation. Ils sont présentés en Figure 11.



Figure 11 : Les trois mécanismes d'activations/désactivations

Les espèces chimiques sont choisies de telle sorte que l'équilibre entre espèces dormantes et espèces actives s'établisse soit par terminaison réversible (métaux de transition dans le cas de l'ATRP ³⁶ et radicaux nitroxydes stables dans le cas de la NMRP), soit par transfert réversible (transfert dégénératif par des composés dithio RAFT^{37,38,39}).

La technique de PCR que nous avons choisie pour notre étude est la NMRP car elle permet de polymériser de façon très contrôlée²⁵ les monomères acryliques en évitant la présence dans nos matériaux d'impuretés soufrées (RAFT) ou de traces de métaux (ATRP) ou de sous produits. Nous allons par conséquent nous intéresser plus particulièrement à la polymérisation contrôlée par l'utilisation de nitroxydes.

2.2.3. La polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible

La PRC par terminaison réversible (mécanisme rencontré dans la NMRP mais aussi dans l'ATRP) consiste à devancer la terminaison irréversible grâce à une désactivation rapide et

réversible des espèces actives générant ainsi des espèces dormantes. Ces espèces dormantes peuvent être ensuite réactivées (thermiquement, photochimiquement et/ou chimiquement) pour produire des radicaux libres capables de perpétuer la polymérisation.

Deux conditions sont nécessaires pour que cet équilibre de terminaison réversible espèces actives / espèces dormantes induise un contrôle de la polymérisation. Tout d'abord, l'équilibre doit être déplacé vers les espèces dormantes afin que la concentration totale en centres actifs demeure très faible (risques de recombinaison) et donc que la vitesse de terminaison irréversible soit négligeable devant la vitesse de polymérisation apparente. De plus, la vitesse d'échange entre les espèces dormantes et les espèces actives doit être plus importante que la vitesse de propagation, afin que toutes les chaînes macromoléculaires aient la même probabilité d'additionner du monomère.

Il faut toutefois noter que la terminaison irréversible existe toujours dans une PRC même si ce n'est qu'en très faible proportion. C'est pourquoi on préfèrera le terme de polymérisation contrôlée ou polymérisation contrôlée « vivante » à celui de polymérisation vivante. En effet, bien qu'il ne s'agisse pas à proprement parler d'une polymérisation vivante, cette technique de polymérisation en présente certaines caractéristiques comme l'augmentation de la masse molaire des polymères proportionnelle en fonction de la conversion en monomères ou des indices de polymolécularité faibles.

2.2.4. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes

Les nitroxydes sont des radicaux NO[•] N,N-disubstitués, stables à température ambiante (Figure 12). Leur stabilité est liée à la conjugaison du radical nitroxyle avec le doublet non liant de l'azote.



Figure 12 : Formes limites mésomères d'un nitroxyde

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes repose sur la terminaison réversible des espèces propageantes en alcoxyamines (espèces dormantes) par réaction entre un radical carboné Pn[•] et le nitroxyde X[•] (Figure 11a). En effet, à des températures élevées (de 80 à 145°C dépendamment du système utilisé⁴⁰), la liaison C-O des alcoxyamines formée est très

labile, ce qui permet de promouvoir le processus de dissociation de ces espèces dormantes en radicaux propageants et en nitroxyde par rupture homolytique de la liaison C-O.

Dans notre cas, l'alcoxyamine à base de TIPNO se décompose à 125°C et est capable d'amorcer la réaction de polymérisation. Dans le but de défavoriser les terminaisons irréversibles, c'est-à-dire le couplage de deux espèces Pn[•], des nitroxydes TIPNO peuvent être mis en réaction durant la PRC. En effet, une concentration en X[•] supérieure à celle des Pn[•] permet de diminuer la probabilité des recombinaisons Pn-Pn.

Nous avons utilisé la technique de polymérisation radicalaire par les nitroxydes pour polymériser des monomères de butylacrylate (BA) et de chlorométhylstyrène (CMS) à partir de notre macroamorceur à base de DEH-PPV. Nous avons ainsi obtenu des copolymères à blocs DEH-PPV-*b*-P(BA-*stat*-CMS) possédant un bloc souple de poly(butylacrylate-*stat*-chlorométhylstyrène). Les conditions expérimentales de ces synthèses ainsi que les caractéristiques des copolymères à blocs à base de DEH-PPV seront présentées dans le paragraphe 2 de ce chapitre.

Les copolymères « rod/coil » ainsi obtenus présentent une séquence conjuguée donneuse d'électron. Dans le but d'utiliser ces matériaux pour des applications en cellules photovoltaïques, il est nécessaire d'obtenir un copolymère à caractère D/A. Ainsi, des entités acceptrices d'électrons comme les fullerènes sont greffées sur le bloc flexible. Le greffage des C_{60} sur des unités monomères de chlorométhylstyrène du bloc souple est présenté dans le paragraphe suivant.

2.3. Greffage des C_{60}

La dernière étape de la synthèse de nos copolymères « rod-coil » à caractère donneur/accepteur d'électrons consiste en le greffage des entités accepteurs d'électrons sur la séquence souple des copolymères. Les fullerènes (Figure 13) constituent d'excellents accepteurs et transporteurs d'électrons⁴¹. Ainsi, une molécule de C₆₀ peut accepter jusqu'à six électrons par réductions successives^{42,43}.



Figure 13 : Structure chimique du fullerène

Différentes techniques permettant le greffage d'entités C_{60} sur les copolymères ont précédemment été étudiées par notre équipe^{18,19}. Une première méthode consiste à utiliser l'atome de chlore des unités chlorométhylstyrènes (CMS) du bloc souple comme point d'ancrage des C_{60} . Les fullerènes sont alors directement greffés par addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA) (Figure 14). Cette technique présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, les conditions opératoires nécessitent l'utilisation de cuivre qui est susceptible de contaminer le matériau final (traces métalliques) et par la suite d'influencer les performances des dispositifs. De plus la réaction d'addition du C_{60} induit la présence un substituant chloré très réactif sur le C_{60} capable de réagir avec d'autres groupes fonctionnels⁴⁴. Cette méthode engendre par conséquent des réticulations intra et inter-chaîne indésirables pour notre application.



Figure 14 : Greffage de C₆₀ sur une unité CMS par addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA)

Une seconde voie consiste à greffer le C_{60} sur une amine primaire évitant ainsi la formation d'une fonction réactive sur le C_{60}^{45} (Figure 15). Toutefois les taux de greffage obtenus dans une étude précédente sur des copolymères similaires aux nôtres¹⁹ se sont avérés très faibles.



Figure 15 : Greffage de C₆₀ sur un dérivé styrénique par addition sur une amine

La dernière technique développée, consistant à greffer le C_{60} sur un intermédiaire azidé, s'est avérée la plus efficace puisqu'elle permet d'atteindre des taux de greffage de C_{60} monoadduits quantitatifs en évitant les réticulations⁴⁶. Cette méthode de synthèse précédemment décrite par Hawker^{47,48} consiste à greffer des C_{60} sur un polymère styrénique (CMS) dont l'atome de chlore a préalablement été remplacé par une fonction azide (Figure 16). Cette réaction se déroule en deux étapes : tout d'abord, le C_{60} réagit avec l'intermédiaire azidé pour former un composé triazoline, puis l'élimination de N_2 est thermiquement activée pour donner l'azafullerène. L'ouverture de cycle due à la formation du pont peut se produire en position [5,6]- ou [6,6]-, ceci sans affecter de façon notable les propriétés électroniques du $C_{60}^{49,42}$.



Figure 16 : Greffage de C₆₀ sur un dérivé styrénique par addition sur un azide

Cette dernière méthode a donc été choisie pour la fonctionnalisation de nos copolymères à blocs, les conditions expérimentales ainsi que les caractérisations du greffage seront présentées dans le paragraphe 2 de ce chapitre.

Les prérequis à la compréhension de la synthèse des copolymères rod-coil à caractère donneur/accepteur ont maintenant été présentés. La suite de ce chapitre reprend une publication parue dans le journal Macromolecules portant sur la synthèse et la compréhension des relations structures moléculaires/propriétés morphologiques des matériaux à base de DEH-PPV (homopolymère, copolymères avant et après greffage des C₆₀). Ce travail a été effectué dans le cadre d'une collaboration LIPHT - InESS élargie au groupe du Professeur Ivanov de l'ICSI à Mulhouse. Ainsi, si j'ai réalisé les synthèses de ces matériaux, leurs caractérisations par spectroscopie IR, RMN, CES et les caractérisations de leurs propriétés optiques (UV-visible et photoluminescence) durant la première année de mon travail de thèse, les morphologies des matériaux ont été étudiées par microscopie à force atomique (AFM) au cours d'un post-doctorat réalisé par Sophie Barrau et l'étude par diffraction des rayons X a été effectuée par l'équipe du Professeur Ivanov. L'accent a été mis sur l'identification des forces déterminant le processus d'auto-assemblage des copolymères. En effet, comme il a été vu dans le premier chapitre bibliographique, le contrôle de la morphologie à l'échelle nanométrique est essentiel en vue de l'obtention de couches actives efficaces pour les dispositifs photovoltaïques. La publication présentée est donc le fruit d'un travail d'équipe et d'une collaboration fructueuse avec l'équipe du Professeur Ivanov.

3. Self-Assembling of Novel Fullerene-Grafted Donor–Acceptor Rod–Coil Block Copolymers

3.1. Abstract

Fullerene-grafted rod-coil block copolymers, designed for being used as active polymer layers in donor-acceptor bulk heterojunction photovoltaic devices, have been synthesized. The copolymer synthesis was monitored by ¹H nuclear magnetic resonance, size exclusion chromatography and infrared absorption spectroscopy, while the material properties were explored by X-ray diffraction, atomic force microscopy, UV-vis absorption, and photoluminescence spectroscopy. Structural properties of bulk materials and thin films were investigated to study the influence of the coil block molecular weight as well as that of the grafted fullerenes on the molecular self-assembling process. The results show that the rod homopolymer is in the crystalline state at ambient temperature and undergoes a phase transition into a smectic-type liquid-crystalline phase at 55 °C. The rod-coil microphase separation enhances interlamellar ordering but destabilizes the intralamellar order, leading to the appearance of a liquid-crystalline phase for the non-fullerene-grafted copolymer at ambient temperature. Adding the fullerene moieties considerably affects the polymer assembling through the growth of fullerene nanocrystals. The latter hinder the formation of the lamellar phase by pinning the coil segments. The identification of the major driving forces that control the molecular self-assembling process allows us to suggest different alternative strategies that can be used as guidelines for the design of new photovoltaic polymer selfassembling materials.

Barrau, S.; Heiser, T.; Richard, F.; Brochon, C.; Ngov, C.; van de Wetering, K.; Hadziioannou, G.; Anokhin, D. V.; Ivanov, D. A.; *Macromol.*, **2008**, *37*, 8832-8835.

3.2. Introduction

Semiconducting conjugated polymers are promising materials for the development of lowcost optoelectronic applications.⁵⁰ A lot of efforts have in particular been devoted in recent years to the design of polymer materials for solution-processed photovoltaic devices.^{51,52,53,54,55,56,57,58,59} Relatively high-energy conversion efficiencies (above 5%) were achieved by using blends of poly(phenylenevinylene)s or poly(alkylthiophene)s with fullerene derivatives as photoactive layer. In these systems, the electron-donating polymers and electron-accepting fullerenes form an interpenetrated network, or donor-acceptor bulk heterojunction, with nanometer-sized domains. The resulting large donor-acceptor interface assists exciton dissociation into free charge carriers while the continuous but separate pathways through both domains allow the photogenerated electrons and holes to reach the electrodes.⁶⁰ The long-term stability of such devices is, however, inherently restricted by the macrophase separation of the blend constituents. Improving the control over the active layer morphology on the nanometer scale is therefore among the present key issues that need to be addressed to further improve the photovoltaic performances.⁶¹ A possible way toward this goal is to use donor-acceptor functionalized diblock copolymers as active layer instead of donor-acceptor blends.^{20,22,62,63,64,65,66,67,68} It is indeed known that diblock copolymers microphase separate into well-ordered nanostructures with lamella-, cylinder-, or gyroid-like morphologies or into hexagonally close-packed spheres.⁶⁹ By using a semiconducting electron-donor polymer block and a second electron-accepting block, it is possible to combine the self-assembling ability of diblock copolymers with the functionality of conjugated molecules. This gives the challenging opportunity to form thermodynamically stable, nanostructured donor-acceptor films whose morphology can be optimized for photovoltaic applications.

Rod-coil donor-acceptor diblock copolymers based on a poly[(2,5-(1,4dioctyloxy)phenylenevinylene] (DO-PPV) rodlike block and a polystyrene coil block grafted with fullerene moieties have been previously synthesized and used as active layer in photovoltaic devices by one of the author's group.²⁰ Similar approaches using diblock copolymers bearing electron-donating and electron-accepting moieties have been reported by Lindner et al.^{63,66} and Sun et al.⁶²Although the experimental results confirm in all cases a gain in efficiency when using diblock copolymers as active layer instead of the corresponding homopolymer blends, the overall efficiency remained low. These initial studies put a significant effort into the challenging syntheses of complex donor–acceptor molecules. Yet, a more profound comprehension of the resulting nanostructures is needed before the remarkable properties of these polymers can contribute to improve photovoltaic device performances.

The self-assembling mechanism and physical properties of diblock copolymers including conjugated segments are far less understood than those of more common coil-coil copolymers. While Gaussian models apply to coil-coil systems for which microphase separation dominates molecular self-assembling, conjugated rod blocks bring in rigid hardcore constraints modulating the local molecular arrangement.⁷⁰ Anisotropic interactions of rods give rise to liquid-crystalline and crystalline phases which influence the material thermodynamics and lead to equilibrium structures differing significantly from those of coil-coil systems. Therefore, theoretical models which have been developed successfully to describe coil–coil block copolymer phase separation generally do not apply to the complex "photovoltaic" diblock copolymers. Recently, Olsen et al. investigated the structure and thermal properties of weakly and moderately segregated rod-coil polymers consisting of poly[(2,5-di(2'-ethyl)hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (DEH-PPV) rod blocks and polyisoprene coil blocks.^{71,72,73} However, since the coil block did not possess an electronic function, the corresponding copolymer cannot be used as such in photovoltaic devices.

In the present work, we investigate rod–coil systems based on DEH-PPV rod blocks with functionalized poly(butyl acrylate-*stat*-chloromethylstyrene) coil blocks. The higher solubility of the DEH-PPV block, with respect to DO-PPV, allows access to good thin film properties. Also, the lower glass transition temperature of poly(butyl acrylate-*stat*-chloromethylstyrene), in comparison to the previously investigated polystyrene coil block, leads to a higher molecular mobility, while its chemical structure enhances segregation. Together, both factors are expected to assist microphase separation both kinetically and thermodynamically.⁷⁴ The chloromethylstyrene units allow the grafting of C₆₀ molecules onto the coil block and the achievement of donor–acceptor diblock copolymers. The major goal of this work is to study the influence of the coil block fullerene functionalization on the self-assembling process and to outline experimental conditions which may lead to an appropriate thin film nanostructure for photovoltaic applications. We therefore performed a comparative study of the structure and phase behavior of respectively rodlike homopolymers, rod–coil diblock copolymers with a fixed amount of fullerene moieties. Both bulk and thin film properties have been investigated.

3.3. Experimental Results

3.3.1. Copolymers Synthesis and Functionalization

The rod-coil copolymers were synthesized using poly[(2,5-di(2'-ethyl)hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (DEH-PPV) end-capped with 2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-azahexane-3-oxyl nitroxide (TIPNO) as initiator for the nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP) of the coil block (see Scheme 1).



Scheme 1 : Synthesis of Butyl Acrylate-Based Rod-Coil Copolymers (2) and (3) by NMRP from DEH-PPV-TIPNO Macroinitiator (1)

The molecular properties of representative polymers obtained by using different butylacrylate (BA)/chloromethylstyrene (CMS) ratios, polymer/monomer feed ratios, and polymerization times are summarized in Table 1. The copolymers are labeled from **2a** to **2g** following an increasing coil weight fraction. The homopolymer **1** molecular weight ($M_{n,rod}$) of 3.3 kg/mol corresponds to 9.25 monomer units and a total block length of ~6.5 nm (estimated by

assuming a planar homopolymer conformation). We used this polymer as macroinitiator for most copolymers, except for 2b and 2e, for which a homopolymer with a molecular weight of 4 kg mol⁻¹ and a polydispersity index of 1.3 was used.⁷⁴ The coil-block degree of polymerization (DP_n) was estimated from the ¹H NMR spectra. By comparing the OCH₂ proton peaks of the DEH-PPV side chains ((4n + 4)H) at $\delta = 4.0$ ppm or, in case of peak overlap, the aromatic peaks of the DEH-PPV, to BA CH₂ aliphatic chain peaks and CMS CH₂Cl peaks, an estimation of the number of BA and CMS monomers incorporated into the copolymer could be performed. The resulting copolymer composition shows that the BA/CMS built-in ratio is lower than the feed ratio. This is due to a higher reactivity of the CMS monomer, implying a preference in adding CMS instead of BA into the copolymers. The copolymer composition can be controlled by adjusting the feed ratio. Different polymerization times were tried. For a short duration of 7 min, no coil block could be detected, indicating an inhibition time which can be attributed to the presence of impurity-related radical traps in the conjugating macroinitiator. During this period, formed radicals are destroyed by consuming the impurities. Its effect on the reaction kinetics is therefore more visible for short reaction times. For a given polymerization time, the starting solution composition determines the reaction kinetics. For instance, using two different BA/CMS ratios, coil block molecular weights ($M_{n,coil}$) of 6.2 (2c) and 23.1 kg mol⁻¹ (2f) (corresponding to a conversion of 5% and 30%, respectively) have been obtained after 40 min of polymerization. At even longer polymerization times, the high conversion leads to very high degrees of polymerization (2g). The linear increase of $M_{n,coil}$ with conversion confirms the "living" character of the NMRP copolymerization. It leads from low to moderate polydispersities of the P(BA-stat-CMS) block.

sample label	DEH-	DEH-PPV-b-P(BA-stat-CMS) (2)							
	PPV (1)	$2a^{f,g}$	2b ^{e,h}	$2c^{e,g}$	$2d^{f,g}$	$2e^{e,h}$	$2\mathbf{f}^{\mathrm{f},\mathrm{g}}$	$2\mathbf{g}^{\mathrm{f},\mathrm{g}}$	
monomer/polymer molar feed ratio		512	515	517	512	515	513	515	
BA/CMS molar feed ratio		22.3	33.3	27.69	22.3	33.3	9.5	29.2	
BA/CMS polymer		none	12.0	7.1	8.9	10.5	1.44	8.4	
polymerization time (min)		7	40	40	195	80	40	195	
conversion $P^{a,b}$		-	0.038	0.033	0.049	0.089	0.292	0.534	
coil bloc degree of polymerization DP _n ^a		-	21.5	16.6	25.2	41.6	142.1	272.0	
M_n^{a} (Kg.mol ⁻¹)	3.3	3.3	6.8	6.2	6.9	10	23.1	39.0	
$M_n^{\rm c}$ (Kg.mol ⁻¹)	3.2		6.2	6.9	4.8	9.8	23.6	26.6	
PDI ^c	1.5		1.6	1.3	1.5	1.6	1.8	1.3	
coil (wt %) ^d			36	41	47	56	84	90	
observations	WAXS SAXS AFM		AFM	WAXS AFM	WAXS SAXS	AFM	WAXS AFM	WAXS	

^a determined by 1H NMR. ^b $P = M_{n,coil}/M_{n,coil max}$; $M_{n,coil} = M_n^a - M_{n,rod + TIPNO.}^c$ determined by GPC measurement; RI signal with polystyrene standard. ^d defined as $M_{n,coil}/M_n^a$. ^e sealed tube. ^f pressure tube. ^g $M_{n,rod} = 3.3$ Kg.mol⁻¹. ^h $M_{n,rod} = 4$ Kg.mol⁻¹.

Table 1 : Molecular Properties of Synthesized Products Characterized by (a) ¹H NMR and (b) GPC

The block copolymer with an average of 2.55 CMS units per molecule and with a coil-block weight ratio close to 50% (**2d** in Table 1) was used for the subsequent C_{60} grafting reaction (Scheme 2). Note that copolymers with larger amounts of C_{60} (up to 30 fullerenes per molecule) have also been synthesized but were not further investigated.



Scheme 2 : Grafting of C₆₀ on Butyl Acrylate/PPV-Based Rod-Coil Copolymer: (i) NaN3 in DMF for 24 h at 50 °C; (ii) C₆₀ in Dichlorobenzene at 60 °C for 24 h and 120 °C for 1h.

The FTIR spectra obtained on homopolymer **1**, on copolymer **2d**, before and after fullerene grafting, and on the intermediate compound DEH-PPV-*b*-P(BA-*stat*-N₃MS) revealed several absorption bands which are due to the coil block (Figure 17). The stretching mode of the C=O bond of the polybutylacrylate appears at 1735 cm-1 and the twisting mode of the CH₂-CH₂ bond of the alkane chains is seen at 797 cm⁻¹. These two bands are present in all three copolymers. An absorption band at 2097 cm⁻¹, which is only observed in the intermediate compound and in the fullerene grafted copolymer with significantly lower intensity, can be attributed to the C–N₃ bond stretching. Its intensity is strongly reduced in the fullerene grafted copolymer **3** due to the replacement of N₃ by C₆₀. The residual amplitude indicates that the conversion reaction may not be complete. Accordingly, the unreacted C₆₀ present in our material after synthesis corresponds to at most 10% of the total fullerene content. To reduce the amount of free C₆₀, the reaction product was additionally purified by evaporation of the

DCB under reduced pressure, solubilization in chloroform, and filtration to eliminate free C_{60} aggregates.



Figure 17 : Fourier Transform Infrared (FTIR) absorption spectra obtained on homopolymer 1, on copolymer 2d, before and after fullerene grafting (copolymer 3), as well as on the intermediate compound DEH-PPV-*b*-P(BA-*stat*-N3MS) in solution.

A comparative ¹H NMR analysis of compound **3** and of the intermediate compound, DEH-PPV-*b*-P(BA-*stat*-N₃MS), before purification, showed that the peak corresponding to the protons of the CH₂–N₃ (4.3 ppm) dissappears after fullerene grafting. The residual azide groups seen by FTIR are however below the detection limit of our NMR equipment.

3.3.2. Structural Properties

3.3.2.1. Homopolymer

The wide-angle X-ray diffraction pattern of the homopolymer **1** at ambient temperature is shown in Figure 18.



Figure 18 : WAXS diffractograms of DEH-PPV (1) measured at room temperature, at 65 °C, and at 130 °C. The inset shows the variation of the a parameter of the DEH-PPV unit cell with temperature. The line is a guide for the eye.

A large number of diffraction peaks are found, which, with the exception of the peak at $s = 0.206 \text{ Å}^{-1}$, can be indexed to a monoclinic unit cell whose corresponding *d*-spacings are summarized in Table 2. The correlation length for the crystalline phase was estimated to 45 nm using Scherrer's equation. By considering the unit cell of the crystalline phase of DEH-PPV to contain only one chain and by taking into account the average molecular length of 6.5 nm, the material density can be estimated to be of the order of 1.09 g/cm³, which is a reasonable value for polymers. It is noteworthy that no diffraction peak induced by a molecular π - π stacking (expected around $s = 0.3 \text{ Å}^{-1}$) has been observed.

hkl	DEH-PPV ^a (1)		DEH-I	PPV^b (1)	DEH-PPV-P (BA-stat-CMS)a (2c)	
	d _{exp} , Å	d ^c _{calc} , Å	d _{exp} , Å	$d^{d}_{calc}, Å$	d _{exp} , Å	d ^e _{calc} , Å
100	9.49	9,53	9.69	9.82	9.83	9.79
110	6.11	6,28	6.16	6.28		
	5.89	6,05				
1-10	4.84	???				
200	4.78	4,76	4.91	4.91	4.87	4.89
210	4.38	4,19	4.41	4.22	4.42	4.23
2-10/020	4.18	4,05				
120	3.85	3,78	3.89	3.80	3.84	3.84
1-20	3.74	3,68				
300					3.21	3.26

^a Measurements performed at ambient temperature; ^b Measurement performed at 65°C; ^{c,d,e} Indexation has been performed to: ^c a monoclinic unit cell with \mathbf{a} =9.53 Å; \mathbf{b} =8.1 Å; \Box =88°; ^d a rectangular unit cell with \mathbf{a} =9.79Å; \mathbf{b} =8.36 Å.

Table 2 : Experimental and Calculated *d*-Spacings Found from 2D WAXS Measurements on Samples 1 and 2d.

The thermal behavior of the sample was studied with temperature-resolved X-ray scattering during sample heating at 10 °C min⁻¹. The WAXS curves measured at 65 and 130 °C are also shown in Figure 18. It can be seen that at 65 °C several diffraction peaks have disappeared, while others are slightly shifted to smaller values of the scattering vector (i.e., to larger distances). We attribute this behavior to a phase transition from a crystalline state to a smectic-like liquid crystalline phase (T_{K-LC}). The temperature evolution of the lattice parameter *a*, given in the inset of Figure 18, reveals indeed a rapid increase with an inflection point at the phase transition temperature, which can be estimated to 55 °C. The tentative assignment of the high-temperature structure to a smectic-like LC phase is based on the presence of multiple sharp reflexes in WAXS. Above ~105 °C, the amplitude reduction of all diffraction peaks indicates further that the material undergoes another transition into a disordered isotropic state (cf. Figure 18).

The SAXS pattern of homopolymer 1 (shown in Figure 19) is featureless even after thermal annealing at 105 °C. This negative result hinders us to determine the structure along the *c*-axis. It also points out that the crystalline order is limited mostly to directions *a* and *b*, leading to the formation of randomly distributed lamellar-shaped crystals with poorly defined thicknesses. This behavior agrees with previous observations done by Olsen et al. on similar
materials with various molecular weights.⁷⁵ Their results showed in particular that, for molecular weights of 4 kg mol⁻¹ or less, polydispersities higher than 1.1 introduce significant interfacial broadening.



Figure 19 : Left : SAXS curves corresponding to DEH-PPV (1), DEH-PPV-b-poly(BA-stat-CMS) (2d), and DEH-PPV-b-poly(BA-stat-C6₀MS) (3) measured at RT. Right : one-dimensional SAXS correlation function corresponding to sample 2d.

The tapping-mode AFM phase images obtained on either as-deposited or annealed thin films of homopolymer **1** are reported in Figure 20 A,B. In phase images, the image contrast is essentially due to the difference in the tip–sample interaction: soft coil-rich domains appear dark, while brighter regions are associated with harder crystalline domains. For the as-deposited homopolymer **1**, a disordered assembly of elongated objects with an average length of 80 nm and a thickness of the order of 10 nm can be observed. After annealing at 90 °C for 1 h, these structures grow into a disordered mesh of lamellar-type structures of micrometer length and a thickness of roughly 15 ± 5 nm. These observations corroborate the conclusion

of the X-ray diffraction experiments that the homopolymer **1** forms lamellar-shaped crystals characterized by a significant lateral disorder and nonuniform thickness.



Figure 20 : AFM phase images of (A) as-deposited homopolymer 1, (B) homopolymer 1 after 1 h at 90 °C, (C) as-deposited copolymer 2c, (D) as-deposited copolymer 2e, (E) copolymer 2e after 1 h at 90 °C, and (F) copolymer 2b after 15 min at 90 °C. The color scale corresponds to phase changes of 10° for (A), 20° for (B), 10° for (C), 5° for (D, E), and 35° for (F).

3.3.2.2. Fullerene-Free Copolymers

The WAXS diffraction patterns of the fullerene-free copolymers with various coil weight fractions were measured at ambient temperature and are given in Figure 21.



Figure 21 : WAXS patterns of DEH-PPV-*b*-poly(BA-*stat*-CMS) copolymers 2c, 2d, 2f, and 2g measured at RT.

Sharp diffraction peaks are visible only for samples with relatively small coils (i.e., 2c and 2d) whereas broad amorphous halos are seen for the two other materials (2f, 2g). The *d*-spacings corresponding to the most ordered copolymer 2c are reported in Table 2. They are close to the values observed for homopolymer 1 in the LC state and are consistent with the previously reported electron diffraction pattern obtained on copolymer 2b thin films, where similar diffraction lines were seen.⁷⁴ The diffraction pattern disappears upon annealing for all copolymers, with a WAXS clearing temperature, $T_{\rm LC-I}$ that decreases with increasing coil fraction. For samples 2d, $T_{\rm LC-I}$ equals 90 °C, which is appreciably lower than that of pure homopolymer 1 (105 °C), while for 2f and 2g, the material remains isotropic down to a temperature of at least –50 °C.

The copolymer **2d** SAXS profile (Figure 19) displays a ripple at about s = 0.08 Å⁻¹. Such a pattern is related to the form factor of a lamellar-type structure and reveals certain shape uniformity along the normal to the lamellar basal plane. Importantly, the SAXS signal remains visible up to temperatures as high as 166 °C, which is well above the WAXS clearing temperature.

By analyzing the SAXS curve with the classical approach of one-dimensional SAXS correlation (CF) function,⁷⁶ $\gamma(l)$, the characteristic size of the structure can be deduced (Figure 2, bottom). This corresponds to the first minimum of the CF located at 12.3 nm. It is noteworthy that the stacking period, which corresponds to the first subsidiary maximum of the CF, is not well-defined, indicating that there is a rather broad distribution of nearest-neighbor distances. Possible reasons for such poor organization of copolymers in the bulk will be discussed in the following.

The X-ray results point out that increasing the coil block length weakens the DEH-PPV structure (as exposed by the reduced T_{LC-I}) and introduces disorder into the DEH-PPV assembly (less WAXS diffraction lines). For the copolymer **2d**, whose coil weight fraction is of medium size, the SAXS results show that microphase separation between both blocks enhances the structural order along the *c*-axis of the liquid-crystalline rod phase and gives rise to lamellae which are visible by SAXS. The SAXS pattern persistence at high temperature further reveals that microphase separation operates even when the rod block is in its disordered state.

The AFM morphology of the copolymer films before annealing differs significantly from that of homopolymer **1** (Figure 20 C,D). Stacks of linear fibril-like structures (some of which are indicated by dashed lines) with a remarkably uniform thickness and up to 200 nm in length, surrounded by featureless domains, can be seen. The bright phase contrast points out that these structures are formed by the rod block and are separated by soft, coil-rich domains. This is corroborated by the fact that the separation between fibrils within the stacks tends to be larger for the longer coil block (Figure 20 D). The piling up into parallel aligned fibrils, with almost no fibril crossing, suggests that these structures actually may have a significant lateral dimension (along the vertical direction) and form two-dimensional lamellae oriented edge-on rather than one-dimensional fibers. The bending of some fibrils induced by neighboring structures (see arrow in Figure 20 D) further substantiates this description. Also, a preliminary transmission electron microscopy investigation, reported in ref 74, supports the 2D nature of these structures. The featureless domains may correspond to lamellae oriented parallel to the substrate, similar to what has been reported on other rod–coil block copolymers.^{71,77}

For a coil block weight fraction of 84% (copolymer 2f), no similar structure could be observed. Interestingly, this result is in agreement with the phase behavior of DEH-PPV-polyisoprene block copolymers for which Olsen et al.⁷² found a liquid crystal to isotropic state

transition at a coil volume fraction of ~ 0.85 . Although the differing coil chemical structures do not allow a quantitative comparison between both sets of data, the same qualitative behavior seems to hold for both block copolymers systems.

Annealing at 90 °C leads to a significant growth of the structures in the films of copolymers **2c** and **2e** (Figure 20 E). The major features described above (parallel stacking, no crossing, bending) are enhanced and confirm the lamellar nature of the structures. The featureless domains also increase upon annealing and may be attributed to the growth of the horizontal lamellae. A similar behavior can be seen for the copolymer **2b**, with the lowest coil weight fraction (Figure 20 F). In this case, however, both the lamellar thickness and the intralamellar distance are reduced (note the reduced image scale), and the proportion of edge-on lamellae has increased.



Figure 22 : (A) Power spectral density functions calculated from the AFM images in Figure 3C,D. (B, C) Onedimensional SAXS-type correlation and interface distribution functions calculated for the image given in Figure 3D.

To investigate in more details the influence of the coil block length on the morphology and to allow a comparison with the results obtained by SAXS, we have performed a quantitative AFM image treatment based on reciprocal space analysis. To this end, one-dimensional power spectral density (PSD) functions were calculated (Figure 22) from the AFM images of asdeposited films, as described earlier.^{78,79} Using appropriately modified scaling laws adapted for the case of a 2D space, the SAXS-type one-dimensional correlation and interface distribution functions have been calculated for the PSD functions of the AFM phase images. The results are summarized in Table 3.

Copolymer	2b	2c	2d	2e
Lamellar core thickness Lc (nm)	6.0 ± 0.5	9.9 ± 0.5	13.0 ± 0.2	10.5 ± 0.5
Lamellar core thickness La (nm)	6.2 ± 0.7	9.5 ± 0.7		10.1 ± 0.7
method	AFM	AFM	SAXS	AFM

 Table 3 : Lamellar Shell and Core Thickness Obtained by the Correlation Method on Either AFM or SAXS Results for Various Nongrafted Copolymers

The most probable lamellar core thickness (L_c) for the fullerene-free copolymer 2e, determined from the first maximum of the IDF (Figure 22 C), was found to be 10.5 ± 0.5 nm, whereas the lamellar stacking period (L_B) , corresponding to the first secondary maximum of the CF (Figure 22 B) or to the first minimum of the IDF, is 21.6 ± 0.5 nm. The interlamellar distance ($L_a \equiv L_B - L_c$), or lamellar shell thickness, is thus estimated to 11.1 ± 1.0 nm. A similar analysis of the 2c phase image yields 9.9 \pm 0.5 nm for L_c . The corresponding L_B value cannot be evaluated with certainty given the insufficient statistics of the AFM image: it can be seen that the PSD curve of sample 2e (Figure 22 A) exhibits a much more pronounced Bragg peak located at about 0.005 Å⁻¹. Nevertheless, the corresponding IDF indicates that the most probable nearest-neighbor distance is 19.4 ± 0.5 nm. An estimate of L_a for this sample gives then 9.5 ± 0.5 nm. It is however well-known that the reciprocal space treatment can result in confusion of the two distances⁸⁰ (i.e., L_c and L_a) due to the Babinet principle. Therefore, the values for the lamellar thickness have been also cross-checked by performing particle analysis of the images as described in ref 80 (the apparent lamellar thickness distributions of Figure 20 C,D are shown in the Figure 23). The values of the most probable lamellar thickness for the copolymers (2c and 2e) are found to be equal to 10.9 ± 0.5 nm. They are almost identical for the two copolymers and close to twice the rod-block length. In the case of the copolymer with the lowest rod-coil weight ratio (2b) however, a similar analysis of the AFM phase image (Figure 20 F) leads to a lamellar core thickness of only 6.2 nm, slightly lower than the rod length (estimated to 7.8 nm for copolymer 2b). These results suggest that lamellae may be formed either of rod-block monolayers or bilayers, depending on the copolymer molecular structure. The conditions needed to achieve either of these structures appear to depend critically on the rod-coil block ratio and on the rod-block polydispersity index, which was lower in the case of copolymer 2b. However our investigations are not sufficient to allow us to identify the conditions (in terms of molecular structure), which lead to either single- or double-layer lamellar phase or to an amorphous structure. This would require a more systematic investigation, which is beyond the scope of the present work.



Figure 23 : Apparent lamellar thickness distribution calculated from particle analysis of the AFM images of copolymers 2a and 2d thin films (Figure 20 C,D).

3.3.2.3. Fullerene-Grafted Copolymers

The WAXS patterns of the fullerene-grafted copolymer **3**, before and after annealing, are shown in Figure 24. Also shown are the patterns obtained on an as-deposited blend of homopolymer **1** with an amount of free C_{60} molecules equivalent to the fullerene content of **3** and those of the poly(butyl acrylate-*b*- C_{60} MS) (PBA- C_{60}) copolymer **4**, before and after annealing.



Figure 24 : WAXS curves of a blend of DEH-PPV (1) and C₆₀; fullerene-grafted copolymer 3 before annealing with enlarged fragment (dashed line); fullerene-grafted copolymer 3 after 4 h annealing at 90 °C; poly(butyl acrylate-stat-C60MS) (4) before annealing; poly(butyl acrylate-stat-C₆₀MS) (4) after 4 h annealing at 90 °C; and DEH-PPV-b poly(BA-stat-CMS) (2d) after 4 h annealing at 90 °C.

The results obtained on **3** show several broad diffraction peaks as well as a number of smaller relatively narrow peaks, whose amplitude increases upon annealing. These peaks differ significantly from those characteristic of the copolymer structure which appear in the diffractogram of the annealed sample **2d** (also shown in Figure 24 for comparison). On the other hand, the peak positions are close to those found either on copolymer **4** or on the blend of homopolymer **1** and free C₆₀. The three major peaks observed in the blend coincide with those expected for pure C₆₀ crystals according to ref ⁸¹ except for the peak at 0.106 Å⁻¹ which corresponds to the homopolymer crystalline structure. The broadening of the peak at 0.122 Å⁻¹ can be induced by the broad diffraction halos observed for the homopolymer **1** (Figure 19). The peaks of **3** and **4** can be indexed to a monoclinic lattice differing slightly from that of pure C₆₀ crystals. The corresponding *d*-spacings are given in the Table 4. Interestingly, the corresponding lattice parameters are very close to those found for the crystalline lattice of the fullerene derivative [6,6]-phenyl-C[61]-butyric acid methyl ester (PCBM) reported elsewhere.⁸²

	$P(BA-stat-C_{60}MS)$ (4)		$P(BA-stat-C_{60}MS)$ (3)		
hkl	d _{exp}	d _{calc}	d _{exp}	d _{calc}	
111	8.50	8.249	8.78	8.76	
012	8.01	8.00	8.25	8.2	
021	7.54	7.57	7.74	7.74	
200	6.55	6.55	6.89	6.84	
20-2	5.83	5.82	6.02	6.06	
202	4.94	4.93	5.06	5.11	
004	4.55	4.57	4.66	4.68	
222	4.23	4.24	4.32	4.38	
040	4.16	4.16	4.25	4.25	

Table 4 : Experimental and calculated d-spacings found from 2D WAXS measurementson the fullerene-grafted coil block (4) and on the fullerene-grafted copolymer (3) .

The good agreement between the diffraction pattern of the blend and that of pure C_{60} , establishes that fullerene nanocrystals have been formed in the blend. On the other hand, the successful indexation of the diffraction peaks of **3** and **4** to a monoclinic structure similar to that of PCBM strongly suggests that distorted C_{60} nanocrystals are formed in these materials even though the fullerenes are covalently bonded to a polymer backbone. The observed trend toward larger lattice parameters, illustrated by a shift to smaller angles of the diffraction peaks when comparing free C_{60} with polymer **4** and with copolymer **3** (see Table 4), reflects the influence of the C_{60} -polymer covalent bond on the fullerene crystallization. The indexation of the C_{60} related diffraction peaks reveals a distortion of the C_{60} cubic phase and the formation of a less dense crystalline structure. This behavior is most pronounced in the case of the copolymer **3**. The average size of C_{60} crystallites in **3** and **4**, deduced from the peak shape, is $\sim 90 \pm 30$ nm.

The absence of the rod-block-related diffraction peaks (observed in the material before fullerene grafting, i.e., in copolymer 2d) in the spectra of 3 points out that no ordered rod phase could form. This is further corroborated by the fact that the SAXS pattern of 3, shown in Figure 19, is featureless. Both WAXS and SAXS data therefore point out that the presence of C_{60} moieties impedes the self-assembling process for the copolymer. The situation is different for the blend with C_{60} , for which the crystallization of fullerene does not interfere with the rod-block crystallization in the blend, as suggested by the presence of the DEH-PPV diffraction peak. On the other hand, grafting the fullerene onto the polymer does not hinder the formation of fullerene nanocrystals. Only the crystal growth is slowed down by the presence of the rod and coil blocks since no structures are observed in **3** and **4** prior to annealing. Note that the annealing temperature was below the highest temperature used during the fullerene grafting procedure (120 °C). Therefore, thermally induced dissociation of the polymer-fullerene bond and subsequent crystallization of released C₆₀ molecules can be excluded. Inclusion of some residual free fullerene molecules into the observed crystals is possible but should be much lower than 10% of the total amount of C₆₀ (i.e., nonreacted C₆₀ before the purification step, estimated from the residual azide groups seen by FTIR).

The AFM morphology of the fullerene-grafted copolymer 3, shown in Figure 25, differs significantly from that of the homopolymer and the fullerene-free copolymers. Before annealing, no lamellar structures can be identified on the phase image (Figure 25 A). The nevertheless significant phase contrast may be due to either local variations in composition or roughness induced phase changes (the rms film roughness deduced from topographical images was estimated to 0.4 nm). After 1 h annealing at 90 °C, the formation of nanoparticles, best seen in the topographical image (Figure 25 B), occurs. Interestingly, similar particles are present in an as-desposited film of the fullerene-grafted polymer 4 (Figure 25 C). These results agree with the X-ray diffraction data. The absence of lamellar-type structures in the AFM image of copolymer **3** are consistent with the featureless SAXS data. Furthermore, the formation of nanoparticles in thin films of both fullerene-grafted materials (3 and 4) can be related to the WAXS diffraction peaks seen in the corresponding bulk materials. A reasonable matching is also found between the average size of the particles estimated from WAXS and AFM measurements. Both results suggest that grafted C_{60} molecules strongly tend to form nanocrystals, thereby hindering significantly the copolymer self-assembling process, which otherwise would lead to a lamellar-type morphology.

- Chapitre II -



Figure 25 : (A) AFM phase image of as-deposited fullerene-grafted copolymer 3 (color scale: 25°). (B) AFM topography of 3 after 1 h at 90 °C (color scale: 20 nm). (C) Drop-casted polymer 4 (color scale: 20 nm).

3.3.3. Optical Properties

An additional insight into the intermolecular interactions resulting from the block copolymer self-assembling process can be gained from the optical thin film properties. Figure 26 displays the UV absorption spectra of the homopolymer and copolymers. The absorption spectra of the homopolymer in solution and that of a soluble C_{60} derivative ([6,6]-phenyl-C[61]-butyric acid methyl ester, or PCBM) in either solution or solid state are shown for comparison. The absorption band around 450 nm, observed in all copolymer films, is due to DEH-PPV π - π * transitions. A 20 nm blue shift of the absorption maximum is seen when going from solution to the film. This behavior points out that for both homopolymer and copolymer films $\pi - \pi$ stacking interactions, which should red-shift the $\pi - \pi^*$ absorption band, are insignificant and is consistent with the absence of a characteristic π - π stacking signature in the homopolymer WAXS profile. The additional disorder in the LC state (fullerene-free copolymer) or in the amorphous state (fullerene-grafted copolymer 3) does not modify the rod-block interactions significantly enough to affect its optical properties. On the other hand, the absorption band induced by the fullerene HOMO-LUMO gap is significantly altered when going from solution to thin films. The 6 nm red shift in the case of 3 is due to C_{60} aggregation and corroborates the X-ray diffraction data, which revealed the presence of C_{60} nanocrystals. The red shift is less pronounced than for pristine C₆₀ films (about 25 nm) and can be linked to the less dense packing of grafted C_{60} (as revealed by the X-ray diffraction data).



Figure 26 : Absorption spectra of 1, 2d, and pristine C_{60} thin films. The inset shows the absorption spectra of a soluble C_{60} derivative (PCBM) and of the homopolymer 1 in chloroform.

The thin film photoluminescence (PL) spectra of homopolymer **1** and of copolymers **2d** and **3** have also been measured (Figure 27) and revealed a significant PL quenching in the fullerenegrafted material. This suggests that efficient exciton dissociation takes place at the C₆₀/DEH-PPV interface, although the existence of nonradiative recombination mechanism cannot be excluded. It is worth noticing that a relatively small amount of grafted C₆₀ (2.5 fullerene moieties per molecule, which corresponds to ~21 wt % ratio) is sufficient for an efficient luminescence quenching. This result puts forward a large donor–acceptor interface, which in turn is related to the nanometric size of the grafted fullerene nanocrystals.



Figure 27 : Photoluminescence of (1), (2d) and (3) thin films : The PL peak originates from the DEH-PPV radiative recombination. In the homopolymer spectra several vibrational lines can be identified and are related to the rod-block crystalline structure. Similar but broadened features appear in the fullerene-free copolymer film, which substantiates the liquid-crystalline disorder revealed by X-ray diffraction in the copolymer film.

3.4. General discussion

The results obtained on both bulk materials and thin films allow a better understanding of the self-assembling process of the fullerene-grafted rod-coil copolymers. Three major driving forces for the self-assembly, which may either be in competition or act in conjunction, can be identified: (i) the π -system-mediated rod-rod interactions, which are responsible for the formation of liquid crystalline and crystalline lamellae, (ii) the microphase separation between the rigid conjugated block and the flexible coil block, which for low enough coil weight fractions can trigger the formation of a lamellar morphology with intralamellar order, and (iii) aggregation of grafted C₆₀ molecules which leads to the formation of fullerene nanocrystals.

Their relative strengths will determine the thin film morphology and make it more or less appropriate for the photovoltaic applications. Ideally, rod crystallization and microphase separation should both lead to the formation of well-defined nanodomains of lamellar shape and restrict the fullerene crystallization within the coil-rich domains, giving rise to interpenetrated donor-acceptor nanoscale networks. The molecular ordering within the domains will determine the electronic quality of the resulting morphology, as efficient charge transport generally relies on strong intermolecular π - π interactions.

In the case of the copolymers investigated in this work, the rod-block interactions turn out to be the weakest driving force. The higher SAXS clearing temperature, with respect to the WAXS data, indicates indeed that, on cooling, the microphase separation occurs prior to the formation of the smectic LC phase. The lower LC–I transition temperature of the fullerene-free copolymer, with respect to the conjugated homopolymer, and the absence of a crystalline phase at room temperature also point out that the coil block significantly destabilizes the rod–rod interactions within the lamellae. The weak rod–rod interactions are related to the large intermolecular distances of the DEH-PPV in its crystalline phase, which, according to the WAXS data, are estimated to be of the order of the lattice parameter (8.1 Å) and to the absence of π - π stacking interactions. For nongrafted copolymers with sufficiently low coil weight fractions, this process leads to a smectic-like liquid-crystalline state rather than to a crystalline state.

The missing evidence for the formation of a well-ordered lamellar stacking in the bulk, which should have been revealed by a series of sharp Bragg peaks in SAXS curves, as was the case for the rod–coil copolymers studied in ref⁷¹ is puzzling. Indeed, lamellar structures with uniform thickness are clearly visible in the AFM images, and in some cases, such as that of **2e**, the lamellar stacking in 2D is clearly observed. A possible reason for poor lamellar ordering in the bulk could be due to their small lateral dimensions, which in the thin film configuration is below the film thickness (between 80 and 100 nm). Furthermore, in a recent paper,⁸³ it was shown that copolymers with rather long coils form morphologies different from lamellar. Therefore, we can speculate that the lamellar stacking, which is sometimes clearly developed in the edge-on oriented lamellae in thin films, can display different order in 3D.

The absence of any lamellar signature in the case of the fullerene-grafted copolymer shows that the fullerene aggregation dominates the molecular assembling of our material. Small C_{60} crystals are able to form despite the fact that the fullerene moieties are covalently linked to the coil block. Given the high stability of C_{60} crystals (as revealed by the WAXS pattern at high temperature), we hypothesize that the C_{60} aggregation starts while the rod segments are still in their isotropic state. The formation of these crystals is likely to impede the copolymer microphase separation during cooling or solvent evaporation. In other words, even if the thermodynamic equilibrium configuration of the fullerene-grafted molecules corresponds eventually to a lamellar morphology, the fullerene aggregation introduces a kinetic barrier that impedes the formation of rod and coil nanodomains.

The resulting thin film morphology is unfortunately still far from the target nanostructure and leads to photovoltaic devices with poor performances. ⁸⁴ Although the significant photoluminescence quenching suggests the presence of a large donor-acceptor interface, insufficient charge transport across the disordered copolymer layer is presumably the major limiting factor. Different strategies can be considered to circumvent these limitations. The rod-rod interactions could be enhanced by using conjugated segments which allow better π - π stacking interactions. Polythiophene derivatives, which are well-known to form highly ordered structures, are possible candidates.⁸⁵ Increasing the rod-block length may also lead to a similar improvement but is limited by chemical synthesis. Stronger rod-rod interactions may eventually lead to crystalline lamellae and thereby improve the charge carrier mobility. Another possibility would be to use different acceptor groups such as sterically hindered fullerene derivatives or perylene moieties with reduced tendency to agglomerate. Blending the copolymers with homopolymers may be an additional option. Sary et al. indeed observed recently that the presence of even minor fractions of rod homopolymers in a homopolymer/rod-coil copolymer blend strongly enhances the formation of lamellar structures ⁸⁶ A similar approach with fullerene-grafted copolymers may be enough to counterbalance the strong driving force of C₆₀ crystallization. At last, replacing the covalent fullerene-coil bond by weaker supramolecular interaction mechanisms may be another way to attenuate the interference between fullerene crystallization and copolymer self-assembling.⁸⁷

3.5. Conclusion

A series of novel fullerene-grafted rod-coil block copolymers, designed for being used as active layer in photovoltaic devices, were synthesized by controlled/"living" radical polymerization. The highly soluble poly[(2,5-di(2'-ethyl)hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] was used as a conjugated rod block while poly(butyl acrylate-*stat*-chloromethylstyrene) copolymer, with various chloromethylstyrene (CMS) content, was used as coil block. The fullerene grafting reaction by CMS azidation was monitored with infrared absorption

spectroscopy and ¹H NMR. The molecular self-assembling processes, in bulk materials and in thin films, were studied by X-ray diffraction, atomic force microscopy, UV–vis absorption, and photoluminescence measurements. The molecular structure–morphology relationship was investigated by analyzing the behavior of rod-block homopolymers and rod–coil block copolymers, before and after fullerene grafting.

We found that the rod block alone crystallizes at room temperature into lamellar phase with a monoclinic unit cell. The temperature-dependent X-ray diffraction measurements further revealed a crystalline to liquid-crystalline smectic phase transition. For the fullerene-free copolymer with a sufficiently low rod-coil weight fraction, the coil block destabilizes considerably the rod-rod interactions and leads to a lamellar phase with the rod block being in a liquid-crystalline state at room temperature. On the other hand, microphase separation enhances the interlamellar ordering. The lamellar geometrical parameters were deduced from both AFM and X-ray results by using the one-dimensional correlation function approach. The results show that either monolayer or double-layer lamellae were formed, depending on the copolymer molecular structure. Adding the fullerene moieties considerably affects the polymer self-assembly through the growth of fullerene nanocrystals. The latter hinder the formation of the lamellar phase by pinning the coils. Although a strong photoluminescence quenching suggests the presence of a large donor-acceptor interface, the resulting thin film nanostructure remains inappropriate for the target bulk heterojunction photovoltaic device. The identification of the major driving forces that control the molecular self-assembling process nevertheless allowed us to suggest different alternative strategies that can be used as guidelines for the design of new photovoltaic polymer self-assembling materials.

3.6. Experimental Section

3.6.1. Chemicals and Methods

Tetrahydrofuran (THF) and toluene were distilled from Na/benzophenone, diethyl ether from LiAlH₄, and dichloromethane from CaH₂; dimethylformamide (DMF) and triethylamine were dried on activated molecular sieves (4 Å). Column chromatography was performed using silica gel (Merck Geduran Si 60 (40–63 μ m)). All other chemicals and solvents were used as

received, and all reactions were performed under dry Ar atmosphere, unless noted otherwise. DEH-PPV-TIPNO macroinitiator **1** bearing a 2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-azahexane-3-oxyl nitroxide (TIPNO) alkoxyamine has been synthesized according to a procedure reported elsewhere.^{21,88}

3.6.2. Synthesis of DEH-PPV-b-P(BA-stat-CMS) Block Copolymer (2)

Macroinitiator **1** was dissolved in specific amounts of BA and CMS, and 5 mol % of free TIPNO was added. The mixture was degassed by three freeze–pump–thaw cycles and placed under an Ar atmosphere or sealed under vacuum. The reaction vessel was immersed in a preheated oil bath at 125 °C. Polymerization was stopped at different times, and the mixture was precipitated twice in cold methanol (–20 °C). Residual homopolymers have been removed via column chromatography, using cyclohexane/dichloromethane (CH₂Cl₂) 1:1 as an eluent. The copolymer has been collected by flushing the column with ethyl acetate. Representative ¹H NMR (CDCl₃) spectra of DEH-PPV-*b*-P(BA-*stat*-CMS) are: δ (ppm) = 7.6–7.0 (m arom CH [DEH-PPV and CMS]), 4.5 (br s, CH₂Cl [CMS]), 4.2–3.7 (m, OCH₂ [DEH-PPV and *n*-BA]), 2.5–0.7 (m, aliph CH and CH₂ [DEH-PPV], main chain CH and CH₂ [P(BA-*stat*-CMS)] and aliph CH₃ [DEH-PPV and *n*-BA]).

3.6.3. Synthesis of DEH-PPV-b-P(BA-stat- $C_{60}MS$) (3)

The DEH-PPV-*b*-P(BA-*stat*-CMS) copolymer **2d** (see Table 1) was used for the C₆₀ grafting reaction, shown in Scheme 2, according to a previously described method.⁸⁸ The copolymer was dissolved in DMF (20 mg mL⁻¹), and 20 equiv of NaN₃ was added. After stirring the reaction mixture for 24 h at 50 °C, water and brine were added, and the water phase was extracted with CH₂Cl₂ three times. The combined organic layers were washed with water three times, dried on MgSO₄, filtered, and evaporated under reduced pressure. In ¹H NMR (CDCl₃), the CH₂Cl peak shifted from δ (ppm) = 4.55 to 4.31.

The azidated copolymer was dissolved in dichlorobenzene (20 mg mL⁻¹) in a dark reaction vessel, and 1 equiv of C_{60} per N₃MS was added. The solution was degassed by bubbling Ar through. The reaction mixture was stirred in the dark at 60 °C for 24 h and an additional 1 h at 120 °C. The solution was used without further purification and stored under an Ar atmosphere

in the dark. The reaction of N_3 with C_{60} has been monitored by ¹H NMR and by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR).

3.6.4. Synthesis of $P(BA-stat-C_{60}MS)$ (4)

The 2,2,5-trimethyl-3-(1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane alkoxyamine²⁵ was dissolved in specific amounts of BA and CMS (molar feed ratio monomers/alkoxyamine: 48.5), and 5 mol % of free TIPNO was added. The BA/CMS initial ratio in the reaction mixture was 32/1. The mixture was degassed by three freeze–pump–thaw cycles and sealed under vacuum. The reaction vessel was immersed in a preheated oil bath at 125 °C. Polymerization was stopped after 48 h, and the mixture was precipitated twice in cold methanol (–20 °C). The molecular weight of the copolymer obtained was 3.9 kg mol⁻¹, its polydispersity was 1.2 (estimated by SEC), and the BA/CMS composition was 13/1. This copolymer has been azidated and C₆₀ grafted following the procedure described before.

3.6.5. Characterization

¹H NMR spectra were recorded on a Bruker 300 UltrashieldTM 300 MHz NMR spectrometer, with an internal lock on the 2H signal of the solvent (CDCl₃). Size exclusion chromatography (SEC) measurements were performed in THF or chloroform (HPLC grade) with two PL-gel 5 μ mixed-C, a 5 μ 100 Å, and a 5 μ Guard column in a Shimadzu LC-10AD liquid chromatograph equipped with a Shimadzu RID-10A refractive index detector and a Shimadzu SPP-M10A diode array (UV) detector. Molecular weights and polydispersity indexes were calculated from a calibration with polystyrene standards. The FTIR spectra were recorded in transmission mode using a Bruker Equinox 55 Fourier spectrophotometer.

3.6.6. X-ray Diffraction

The thermal and structural properties of bulk materials have been investigated by X-ray scattering. Wide-angle X-ray scattering (WAXS) and small-angle X-ray scattering (SAXS) experiments were carried out on the BM26B beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (E.S.R.F.) in Grenoble, France. The measurements were performed in transmission mode on oriented samples (fibers with diameter of 0.7 mm) prepared by extrusion at 80 °C

using a homemade mini-extruder. The wavelength of 1.24 Å was used. Dynamic measurements were carried out during heating in a Linkam heating stage at 10 $^{\circ}$ C/min using an acquisition time of 30 s.

3.6.7. Thin Films Preparation

Thin films were prepared by spin-coating 1 wt % chloroform or 1,2-dichlorobenzene solutions onto freshly cleaved mica substrates. The chloroform is a good solvent for both DEH-PPV and poly(butyl acrylate). The fullerene grafting took place in 1,2-dichlorobenzene. To avoid polymer aggregation, the fullerene-grafted copolymer **3** was kept in solution until its deposition by spin-coating. Thin film deposition was done under a nitrogen atmosphere using a rotational speed of 2000 rpm for 180 s. Prior to characterization, the films were stored under primary vacuum overnight in order to eliminate any residual solvent. The resulting layer thickness was between 60 and 80 nm. Thin film annealing at 90 °C was done in a nitrogen atmosphere.

3.6.8. Atomic Force Microscopy

The film surface morphology was investigated by atomic force microscopy (AFM) in tapping mode using topography and phase imaging. Silicon microcantilevers with a spring constant of 21–98 N/m and a resonance frequency of 146–236 kHz were used.

The sample thermal treatments were done under a nitrogen atmosphere in order to avoid oxidative polymer degradation.

3.6.9. Absorption and Fluorescence

Thin film and solution absorption spectra were acquired by a Shimadzu UV-2101 spectrophotometer. The photoluminescence (PL) spectra were measured by exciting the samples with a monochromatic light source at $\lambda = 355$ nm from a ND:YW04 laser of 100 mW. For optical characterizations, the films were prepared by drop-casting 1 wt % 1,2-dichlorobenzene (DCB) solutions onto NaCl substrates.

4. Conclusion générale

Un copolymère à blocs « rigide-flexible » fonctionnel de type donneur/accepteur a été synthétisé. Le bloc rigide DEH-PPV, obtenu par une polycondensation de Siegrist a été fonctionnalisé à une extrémité de chaîne avec une alcoxyamine. Le bloc souple se présente sous la forme d'un copolymère statistique de comonomères acrylate de butyle (BA) et de comonomères chlorométhylstyrène (CMS). Il a été synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMRP). La fonctionnalisation du bloc souple est obtenue par greffage des unités C_{60} sur les groupements CMS préalablement azidés.

Une étude par diffraction des rayons X du bloc DEH-PPV a démontré son caractère cristallin avec la formation de lamelles à température ambiante. Ces structures cristallines étant caractérisées par un ordre intralamellaire élevé dû au π -stacking interchaîne. Un comportement cristal liquide à température ambiante a également été observé pour les copolymères avant le greffage des unités C₆₀. En effet, nous avons observé la formation de lamelles. Cependant, elles sont caractérisées cette fois-ci par un ordre interlamellaire plus important accompagné d'une diminution de l'ordre intralamellaire. On suppose que ce comportement est dû à l'incompatibilité entre les deux blocs qui induit une séparation de phase dont l'effet devient prédominant sur celui de l'interaction de type π -stacking entre les blocs conjugués. Une observation par AFM de ces structures lamellaires a mis en évidence qu'elles s'orientaient perpendiculairement au substrat. Cette orientation est particulièrement intéressante dans le cadre de l'utilisation de ces matériaux au sein de couches actives dans des dispositifs photovoltaïques.

Toutefois, le greffage des entités fullerènes sur les blocs souples affecte considérablement la propriété d'auto-assemblage de ces copolymères et la formation de lamelles en raison de la croissance de nano-cristaux de fullerènes. L'absence de pic en diffraction des rayons X associé à un empilement moléculaire induit par π -stacking nous a amené à conclure que ce matériau est un mauvais candidat au transport de charges efficace. Le faible recouvrement des orbitales π est confirmé par l'absence d'un décalage vers le rouge du spectre d'absorption des copolymères greffés lorsqu'on passe à l'état solide. Des dispositifs, ayant pour couche active les copolymères DEH-PPV-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS), ont été élaborés. Les rendements de conversion n'ont pas dépassé le seuil de 0,1%. Ceci peut être expliqué par le manque d'organisation des copolymères et par conséquent des domaines respectivement donneurs et

accepteurs d'électrons, qui ne permet donc pas d'obtenir la percolation des C_{60} nécessaire au transport des charges.

Cette étude des copolymères à blocs à différents stades de leur synthèse nous a permis de mettre en évidence les contributions des différentes « pièces » du copolymère et les forces motrices qui prédominent lors des processus d'auto-assemblage.

Les résultats obtenus avec ces copolymères, bien qu'imparfaits en ce qui concerne les applications photovoltaïques, confirment le potentiel de ces matériaux à ouvrir la voie à de nouvelles structures utiles et efficaces pour les couches actives des dispositifs.

Dans le but d'améliorer les propriétés optoélectroniques de nos systèmes, nous avons envisagé la synthèse d'un nouveau macroamorceur à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) régiorégulier. Ce polymère est en effet bien connu pour former des structures ordonnées induites par de fortes interactions intermoléculaires de type π - π . Nous espérons ainsi améliorer l'ordre intralamellaire, et de ce fait concurrencer la cristallisation des C₆₀ et obtenir un meilleur transport de charges, un prérequis pour l'élaboration d'un composant photovoltaïque performant. ¹ Hadziioannou, G.; Malliaras, G. C.; Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering, Second Edition.

² Leclerc, N.; Brochon, C.; Heiser, T.; Hadziioannou, G.; *Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications*, Vol. 4: Applications, edited by K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler, Wiley-VCH, **2007**, ISBN 3-527-31446-6.

³ Gilch, H. G.; Wheelwright, W. L.; J. Polym. Sci. A1, 1966, 4, 1337-1349.

⁴ Herold, M.; Gmeiner, J.; Schwoerer, M.; Acta Polym., **1991**, 45, 392-395.

⁵ Wessling, R. A.; J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1985, 72, 55.

⁶ Li, W.; Wang, H.; Yu, L.; Morkved, T. L.; Jaeger H. M.; *Macromol.*, **1999**, *32*, 3034-3044.

⁷ Wang, H.; Wang, H. H.; Urban, V. S.; Littrell, K. C.; Thiyagarajan, P.; Yu, L.; J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 6855-6861.

⁸ Tew, G. N.; Pralle, M. U.; Stupp S. I.; J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 9852-9866.

⁹ Bao, Z.; Chen, Y.; Cai, R.; Yu, L.; *Macromol.*, **1993**, *26*, 5281-5286.

¹⁰ Hilberer, A.; Brouwer, H. J.; van der Scheer, B. J.; Wildeman, J.; Hadziioannou, G.; *Macromol.*, **1995**, 28, 4525-4529.

¹¹ Marsitzky, D.; Brand, T.; Geerts, Y.; Klapper, M.; Müllen K.; *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, *19*, 385-389.

¹² Francke, V.; Räder, H. J.; Geerts, Y.; Müllen, K.; *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, *19*, 275-281.

¹³ Lux, A.; Holmes, A.B.; Cervini, R.; Davies, J.E.; Moratti, S.C.; Grüner, J.; Cacialli, F.; Friend, R.H.; *Synth. Met.*, **1997**, *84*, 293-294.

¹⁴ Siegrist, A. E.; Liechti, P.; Meyer, H. R.; Weber, K.; Helv. Chimi. Acta, 1969, 52, 2521-2554.

¹⁵ Siegrist, A. E.; *Helv. Chimi. Acta*, **1981**, *64*, 662-680.

¹⁶ Meier, H.; Kretzschmann, H.; Lang, M.; J. Prakt. Chem., **1994**, 336, 121-128.

¹⁷ Kretzschmann, H., Meier, H.; Tetr. Lett., **1991**, 32, 5059-5062.

¹⁸ de Boer, B.; Ph.D. Thesis: "Design, Synthesis, Morphology and Properties of Semiconducting Block Copolymers for Photonic Applications".

¹⁹ van de Wetering, K.; Ph.D. Thesis: "Donor-Acceptor Block Copolymers: Synthesis and Properties".

²⁰ Stalmach, U.; de Boer, B.; Videlot, C.; van Hutten, P. F.; Hadziioannou, G.; J. Am. Chem. Soc., **2000**, 122, 5464-5472.

²¹ Stalmach, U.; de Boer, B.; Post, A. D.; van Hutten, P. F.; Hadziioannou, G.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 428-430.

²² de Boer, B.; Stalmach, U.; van Hutten, P. F.; Meltzer, C.; Krasnikov, V. V.; Hadziioannou, G.; *Polymer*, **2001**, *42*, 9097-9109.

²³ Rieche, A.; Gross, H.; Höft ,E.; Chem. Ber., 1960, 93, 88-94.

²⁴ Smith, M. B.; March, J.; March's Advanced Organic Chemistry, 6th edition.

²⁵ Benoit, D.; Chaplinksi, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J.; J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 3904-3020.

- ²⁶ Reznikov, V. A.; Gutorov, I. A.; Gatlov, Y. V.; Rybalova, T. V.; Volodarsky, L. B.; *Russ. Chem. Bull.*, **1996**, 45, 384.
- ²⁷ Matyjaszewski, K.; Woodworth, B. E.; Zhang, X.; Gaynor, S. E.; Metzner, Z.; *Macromol.*, **1998**, *31*, 5955-5957.

²⁸ Principles of polymerisation, Third Edition, George Odian, Wiley Interscience.

 29 « Principe de polymérisation » Cours de 2^{ème} année d'école d'ingénieur ECPM de C. Brochon et G. Hadziioannou.

³⁰ Thèse, Rosenfeld, C. ; « Les systèmes microfluidiques : de nouveaux outils en génie de la polymérisation. Application à la synthèse de polymères et copolymères à blocs ».

³¹ Szwarc, M.; *Nature*, **1956**, *178*, 1168-1169.

³² Otsu, T.; Yoshida, M.; Makromol. Chem. Rapid Commun., 1982, 3, 127.

³³ Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P.; Brevet 444 581 429, **1985**.

³⁴ Matyjaszewski, K.; Xia, J.; Chem. Rev., 2001, 101, 2921-2990.

³⁵ Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; *Macromol.*, **1998**, 28, 5559-5562.

³⁶ Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K.; *Macromol.*, **1995**, *31*, 7572-7573.

³⁷ Chiefari, J.; Chong, Y. K. B.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; *Macromol.*, **1998**, *31*, 5559-5562.

³⁸ Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, R. T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; *Polym. Int.*, **2000**, *49*, 993-1001.

³⁹ Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, G.; Thang, S. H.; *Polym. Prepr.*, **1999**, *40*, 342.

⁴⁰ Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E.; *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3661-3688.

⁴¹ Brabec, C. J.; Zerza, G.; Cerullo, G.; De Silvestri, S.; Luzzati, S.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, S.; *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *340*, 232-236.

⁴² Wuld, F.; Accs. Chem. Res., **1992**, 25, 157–161.

⁴³ Echegoyen, L.; Echegoyen L. E.; Accs. Chem. Res., **1998**, 31, 9, 593–601.

⁴⁴ Audouin, F.; Nunige, S.; Nuffer R.; Mathis, C.; Synth. Met., 2001, 121, 1149-1150.

⁴⁵ Geckeler, K. E.; Hirsch, A.; J. Am. Chem. Soc., **1993**, 115, 3850-3851.

⁴⁶ Ederlé, Y.; Mathis, C.; *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, *19*, 543-547.

⁴⁷ Hawker, C. J.; Wooley, K. L.; Frechet, J. M. J.; J. Chem. SOC., Chem. Commun., **1994**, 925-926.

⁴⁸ Hawker, C. J.; *Macromol.*, **1994**, 27, 4836-4837.

⁴⁹ Schick, G.; Hirsch, A.; Mauser, H.; Clark, T.; Chem. Eur. J., **1996**, 2, 935–943.

⁵⁰ Heeger, A. J.; J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 8475-8491.

⁵¹ Saraciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F.; Science, **1992**, 258, 1474-1476.

⁵² Granström, M.; Petritsch, K.; Arias, A. C.; Lux, A.; Andersson, M. R.; Friend, R. H.; *Nature (London)*, **1998**, 395, 257-260.

⁵³ Coakley, K. M.; McGehee, M. D.; Chem. Mater., 2004, 16, 4533–4542.

⁵⁴ Brabec, C. J.; Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2004, 83, 273–292.

⁵⁵ Martens, T.; D'Haen, J.; Munters, T.; Beelen, Z.; Goris, L.; Manca, J.; D'Olieslaeger, M.; Vanderzande, D.; de Schepper, L.; Andriessen, R.; *Synth. Met.*, **2003**, *138*, 243-247.

⁵⁶ Hoppe, H.; Niggemann, M.; Winder, C.; Kraut, J.; Hiesgen, R.; Hinsch, A.; Meissner, D.; Saraciftci, N. S.; *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 1005-1011.

⁵⁷ Zhang, F. L.; Johansson, M.; Andersson, M. R.; Hummelen, J. C.; Inganäs, O.; Synth. Met., 2003, 137, 1401.

⁵⁸ Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Dewald, J.; Lopez-Sandoval, R.; Avadhanula, A.; Curran, S.; Carroll, D. L.; *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 5749-5752.

⁵⁹ Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T.-Q.; Dante, M.; Heeger, A. J.; *Science*, **2007**, *317*, 222-225.

⁶⁰ Lemaur, V.; Steel, M.; Beljonne, D.; Bredas, J. L.; Cornil, J.; J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 6077-6086.

⁶¹ Hoppe, H.; Saraciftci, N. S.; J. Mater. Chem., 2005, 16, 45-61.

⁶² Sun, S.-S. Sol.; Energy Mater. Sol. Cells, 2003, 79, 257-264.

⁶³ Lindner, S. M.; Hüttner, S.; Chiche, A.; Thelakkat, M.; Krausch, G.; Angew. Chem., Int. Ed., 2006, 45, 3364-3368.

⁶⁴ Krebs, F. C.; Hagemann, O.; Jørgensen, M.; Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2004, 83, 211-228.

⁶⁵ Sun, S. S.; Zhang, C.; Ledbetter, A.; Choi, S.; Seo, K.; Drees, M.; Sariciftci, N. S.; *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 043117-043119.

⁶⁶ Lindner, S. M.; Thelakkat, M.; *Macromol.*, **2004**, *37*, 8832-8835.

⁶⁷ Segalman, R. A.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.; *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*; Sun, S.-S., Sariciftci, N. S., Eds.; Taylor & Francis: London, 2005; pp 403-420.

68 Liang, Y.; Wang, H.; Yuan, S.; Lee, Y.; Gan, L.; Yu, L.; J. Mater. Chem., 2007, 17, 2183-2194.

⁶⁹ Bates, F. S.; Frederickson, G. H.; *Phys. Today*, **1999**, *52*, 32.

⁷⁰ Matsen, M. W.; Barrett, C.; J. Chem. Phys., **1998**, 109, 4108-4118.

⁷¹ Olsen, B. D.; Segalman, R.; *Macromol.*, **2005**, *38*, 10127-10137.

⁷² Olsen, B. D.; Segalman, R.; *Macromol.*, **2006**, *39*, 7078-7083.

⁷³ Olsen, B. D.; Segalman, R. A.; *Macromol.*, **2007**, *40*, 6922-6929.

⁷⁴ Heiser, T.; Adamopoulos, G.; Brinkmann, M.; Giovanella, U.; Ould-Saad, S.; Brochon, C.; van de Wetering, K.; Hadziioannou, G.; *Thin Solid Films*, **2006**, *511-512*, 219-223.

⁷⁵ Olsen, B. D.; Jang, S.-Y.; Lüning, J. M.; Segalman, R.; *Macromol.*, **2006**, *39*, 4469-4479.

⁷⁶ (a) Ruland, W.; *Colloid Polym. Sci.*, **1977**, 255, 417. (b) Balta-Calleja, F. J.; Vonk, C. G.; *X-ray Scattering of Synthetic Polymers*; Elsevier: Amsterdam, 1989.

⁷⁷ Olsen, B. D.; Li, X.; Wang, J.; Segalman, R. A.; *Macromol.*, **2007**, *40*, 3287-3295.

⁷⁸ Basire, C.; Ivanov, D. A.; *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, 5587.

⁷⁹ Ivanov, D. A.; Magonov, S.; In *Polymer Crystallization: Observations, Concepts and Interpretations*; Sommer, J. U., Reiter, G., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, 2003; pp 98-129.

⁸⁰ Ivanov, D. V.; Legras, R.; Jonas, A. M.; *Macromol.*, **1999**, *32*, 1582-1592.

⁸¹ W. I. F., David.; R. M., Ibberson.; J. C., Matthewman.; K., Prassides.; T. J. S., Dennis.; J. P., Hare.; H. W., Kroto.; R., Taylor.; Walton, D. R. M.; *Nature (London)*, **1991**, *353*, 147-149.

⁸² Rispens, M. T.; Meetsma, A.; Rittberger, R.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; *Chem. Commun.*, **2003**, 2116-2118.

⁸³ Olsen, B. D.; Segalman, R. A.; *Macromol.*, **2007**, *40*, 6922-6929.

⁸⁴ For this experiment, a standard device structure, using an indium–tin oxide and PEDOT:PSS film on a glass substrate as anode and a thin aluminium layer as cathode, was fabricated and characterized. The measured shortcircuit photocurrent under a AM1.5 solar simulator was $5 \,\mu$ A/cm² while the open-circuit voltage was close to 0.2 V. The energy conversion efficiency of reference devices, fabricated with the same procedure and in the same environment, using blends of soluble polythiophene (P3HT) and fullerene derivatives (PCBM) reached values as high as 4.5%.

⁸⁵ Richard, F.; Brochon, C.; Eckhardt, D.; Ngov, C.; Leclerc, N.; Barrau, S.; Bechara, R.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Hadziioannou, G.; EPF European Polymer Congress, Portoroz, Slovenia, Extended abstract, OC5.3.28, 2007.

⁸⁶ Sary, N.; Mezzenga, R.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.; Ruokolainen, J.; Macromol., 2007, 40, 3277-3286.

⁸⁷ Sary, N.; Rubatat, L.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.; Ruokolainen, J.; Mezzenga, R.; *Macromol.*, **2007**, *40*, 6990-6997.

⁸⁸ van der Veen, M. H.; de Boer, B.; Stalmach, U.; van de Wetering, K. I.; Hadziioannou, G.; *Macromol.*, **2004**, *37*, 3673-3684.

Partie expérimentale

A) Solvants et réactifs

Le tétrahydrofurane (THF), l'ether diéthylique (ether), ainsi que le toluène sont distillés sur sodium/benzophénone sous flux d'argon, le dichlorométhane (CH_2Cl_2) sur hydrure de calcium (CaH_2), et le diméthyl formamide (DMF) est séché sur tamis moléculaire (4 Å). Les réactifs commerciaux et les autres solvants sont utilisés sans purification préalable (sauf contre-indication).

B) Matériel et instruments

Techniques chromatographiques

Chromatographie sur colonne

Les colonnes de chromatographie sont élaborées à partir de gel de silice [Merck Geduran *I* Si $60 (40-63 \mu m)$].

Chromatographie d'exclusion stérique

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique sont réalisées dans le THF ou le chloroforme (grade HPLC) avec un appareil Shimadzu composé d'une pompe isocratique LC-10AD, d'un four thermostaté CTO-10AD équipé de deux colonnes PL-Gel 5 μ Mixed-C et d'une colonne PL-Gel 100 Å et muni d'un détecteur d'indice de réfraction Shimadzu RID-10A et d'un détecteur UV Shimadzu SPD-M10A à barrette de diode. Les masses moléculaires et les indices de polymolécularité sont calculés à partir d'une calibration avec des étalons de polystyrène.

Techniques spectroscopiques

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 UltrashieldTM 300 MHz. Les spectres RMN ¹H sont calibrés à 7,27 ppm pour le chloroforme et les spectres RMN ¹³C sont calibrés à 77,7 ppm pour le chloroforme.

Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu UV-2101 PC.

Spectroscopie de fluorescence

Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés sur un spectromètre ND:YW04 équipé d'un laser de 100 mW. Les échantillons ont été excités avec une source de lumière monochromatique $\lambda = 355$ nm.

Spectroscopie infrarouge

Les spectres de FTIR ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Equinox 55 Fourier.

Techniques microscopiques

Microscopie à force atomique (AFM)

Les images AFM sont enregistrées en mode "tapping" sur un appareil Nanoscope IIIa, Digital Instruments.

C) Modes opératoires

2,5-di(2'-éthyl)hexyloxytoluène



Dans un tricol de 1 L surmonté d'un réfrigérant et muni d'une ampoule de coulée isobare de 200 mL, on introduit la méthylhydroquinone (21,6 g ; 0,174 mol), l'hydroxyde de potassium (KOH) (29,3 g, 0,522 mol) et 400 mL d'éthanol. Le montage est placé sous argon et sous agitation pendant 1 h à 80°C. Le 2-éthylhexylbromide (100,9 g ; 0,522 mol) est

ensuite additionné goutte à goutte par l'ampoule de coulée puis le milieu réactionnel est laissé à 80°C pendant 16 h. Après refroidissement du mélange à température ambiante, 1L d'eau distillée est ajouté pour dissoudre les sels formés durant la réaction. Suite à une extraction avec 3×300 mL d'éther, la phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium (NaCl) (300 mL) et rincée à l'eau distillée (2 × 300mL). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium (MgSO₄), filtrée et le solvant est évaporé sous vide à l'évaporateur rotatif. Le produit est purifié sur colonne chromatographique dans le cyclohexane. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 53 %.

¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm) 0,95 (m, 12H, aliph. CH₃); 1,3-1,6 (m, 16H, aliph. CH₂); 1,7 (m, 2H, aliph. CH); 2,24 (s, 3H, arom. CH₃); 3,81 (2d, 4H, aliph. OCH₂); 6,7-6,8 (m, 3H, arom. CH).

4-méthyl-2,5-di(2'-éthyl)hexyloxybenzaldéhyde

₈H₁₇ Dans un tricol de 1 L surmonté d'un réfrigérant et muni d'une ampoule de coulée isobare de 200 mL, on introduit le 2,5-di(2'éthyl)hexyloxytoluène (31,9 g; 0,0915 mol) et 400 mL de dichlorométhane (CH₂Cl₂). Le mélange est placé 1h à 0°C. Le tétrachlorure de titane (TiCl₄) (34,7 g ; 0,183 mol) est additionné goutte à goutte par l'ampoule de coulée et le mélange est laissé 1h à 0°C. Le dichlorométhylméthyléther (21 g ; 0,183 mol) est ajouté et le milieu réactionnel est laissé 30 min à 0°C puis 18 h à température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite neutralisé dans 1L d'eau distillée glacée pendant 4 h. Suite à une extraction dans le dichlorométhane (CH₂Cl₂), la phase

organique est rincée à l'eau distillée (2 × 200mL). La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé sous vide à l'évaporateur rotatif. Le produit est purifié sur colonne chromatographique dans un mélange 70% cyclohexane- 30% CH₂Cl₂. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 65 %.

¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm) 0,91 (m, 12H, aliph. CH₃); 1,3-1,5 (m, 16H, aliph. CH₂); 1,75 (m, 2H, aliph. CH); 2,28 (s, 3H, arom. CH₃); 3,85-3,91 (2d, 4H, aliph. OCH₂); 6,81 (m, 1H, arom. CH méta de l'aldéhyde); 7,24 (m, 1H, arom. CH ortho de l'aldéhyde); 10,43 (s, 1H, CHO).

4-méthyl-2,5-di(2'-éthyl)hexyloxybenzaldimine



 $C_{o}H_{17}$

Dans un ballon de 100 mL, on introduit le 4-méthyl-2,5-di(2'éthyl)hexyloxybenzaldéhyde (10,3 g; 0,0274 mol) et l'aniline (7,654 g; 0,0822 mol). Le ballon est placé sur un évaporateur rotatif et la réaction a lieu sous ~ 100 mbar, à 60° C pendant 2 h et à 80°C pendant 2 h supplémentaires. Le produit est utilisé

sans purification. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 95 %.

¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm) 0,9 (m, 12H, aliph. CH₃); 1,3-1,6 (m, 16H, aliph. CH₂); 1,75 (m, 2H, aliph. CH); 2,28 (s, 3H, arom. CH₃); 3,92 (2d, 4H, aliph. OCH₂); 6,7 (m, 2H, arom. CH); 7,15-7,5 (m, 5H, arom. CH); 8,9 (s, 1H, CHNPh).

DEH-PPV



Dans un tricol de 2 L surmonté d'un réfrigérant et muni d'une ampoule de coulée isobare de 200 mL, on introduit du diméthylformamide (DMF) sec (700 mL) et le tert butoxyde de potassium (KOtBu) (12,3 g ; 0,11 mol). Le milieu réactionnel est placé sous argon. Le 4-méthyl-2,5-

di(2'-éthyl)hexyloxybenzaldimine (12,37g ; 0,0274 mol) est rapidement additionné à l'aide de l'ampoule de coulée et la polymérisation se déroule durant 1h à température ambiante. La réaction est stoppée par transvasement dans 2 L d'eau distillée glacée contenant 100 mL d'acide chlorhydrique (HCl) à 37%. Suite à une extraction dans l'éther, la phase organique est rincée à l'eau distillée (2×300 mL). La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé sous vide à l'évaporateur rotatif. Le produit est purifié sur colonne chromatographique dans un éluant cyclohexane-CH₂Cl₂ dans des proportions allant de 90-10 à 40-60. Puis les fractions de polymère les plus pures sont précipitées dans le méthanol froid et séchées sous vide.

¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm) 0,91 (m, 12(n+1)H, aliph. CH₃); 1,1-1,5 (m, 16(n+1)H, aliph. CH₂); 1,8 (m, 2(n+1)H, aliph. CH); 2,2 (s, 3H, arom. CH₃); 3,9 (m, 4(n+1)H, aliph. OCH₂); 6,5-7,0 (m, 4(n+1)H, arom. CH); 7,15 (m, 2nH, vinyle CH); 10,47 (s, 1H, CHO).

Nitrone



Dans un tricol de 2 L surmonté d'un réfrigérant, on introduit le tertnitrobutane (50 g ; 0,485 mol), l'isobutyraldéhyde (34,9g ; 0,485 mol), le chlorure d'ammonium (25,9 g ; 0,485 mol), 800 mL d'eau distillée et 80

mL d'éther. Le milieu réactionnel est placé à 0°C et le zinc (126,6 g ; 1,94 mol) est additionné par portions. La réaction se déroule à température ambiante pendant 16 h. Le mélange réactionnel est filtré pour éliminer le zinc. Suite à une extraction dans le CH_2Cl_2 , la phase organique est lavée avec une solution saturée de NaCl et rincée à l'eau distillée (2 × 300mL). La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé sous vide à l'évaporateur rotatif. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 41 %. ¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm) 1,1 (d, 6H, CH₃); 1,48 (s, 9H, CH₃); 3,16 (m, 1H, CH); 6,6 (d, 1H, vinyle CH).

2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-oxyde TIPNO



Dans un tricol de 1 L surmonté d'un réfrigérant et équipé d'une ampoule de coulée isobare de 200 mL, placé sous argon, on introduit la nitrone (28,7 g; 0,2 mol) et 250 mL de THF. Le milieu réactionnel est placé à 0°C. Le bromure de phénylmagnésium (3M

dans l'éther, 133,4 mL ; 0,4 mol) est additionné à l'aide de l'ampoule de coulée. Le milieu réactionnel est laissé à température ambiante pendant 16 h. Le chlorure d'ammonium (NH₄Cl) (21,4 g ; 0,4 mol) en solution dans 65,6 mL d'eau distillée est additionné dans le milieu réactionnel par l'ampoule de coulée. Suite à une extraction dans l'éther, la phase organique est rincée à l'eau distillée (3×200 mL). La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé sous vide à l'évaporateur rotatif. Le produit est placé dans un ballon de 1L avec 500 mL de méthanol, 70 mL d'une solution d'ammoniac à 25% et du catalyseur diacétate de cuivre (Cu(OAc)₂) (1,99 g ; 0,01 mol). Le mélange est placé sous un flux d'air pendant 16 h. Le solvant est évaporé et le produit est dissout dans 200 mL de chloroforme avec 50 mL d'une solution d'hydrogénosulfate de sodium (NaHSO₄) et 200 mL d'eau distillée. Le produit est extrait au CH₂Cl₂ et la phase organique est lavée avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃). La phase organique est séchée sur NaSO₄, filtrée et le solvant est évaporé sous vide à l'évaporateur rotatif. Le produit est purifié sur colonne chromatographique dans un éluant cyclohexane-éthylacétate 80-20.

1-(4-bromophényl)éthanol

HO

Dans un tricol de 1 L surmonté d'un réfrigérant et équipé d'une ampoule de coulée isobare de 200 mL, séché au décapeur thermique sous vide et placé sous argon, on introduit 120 mL d'éther et le tétrahydrure de lithium aluminium (LiAlH₄) (3,74 g; 0,9856 mol). La 4-bromoacétophénone (44,1 g; 0,2215 mol) est dissoute dans

80 mL d'éther et est additionnée goutte à goutte dans le milieu réactionnel par l'ampoule de coulée. La réaction se déroule pendant 16 h. La réaction est stoppée par addition d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl 1M 200mL) et 50 mL d'eau distillée. Le produit est extrait à l'éther et la phase organique est rincée à l'eau distillée ($3 \times 100 \text{ mL}$). La phase

Br

organique est séchée sur NaSO₄, filtrée et le solvant est évaporé sous vide à l'évaporateur rotatif. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 78 %.

¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm) 1,4 (d, 3H, CH₃); 2,76 (s, 1H, OH); 4,77 (m, 1H, CH); 7,19 et 7,4 (2d, 4H, arom. CH).

1-(4-bromophényl)éthylbromide

Dans un tricol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant et placé sous argon, on introduit le 1-(4-bromophényl)éthanol (39,8 g ; 0,1958 mol) et 250 mL de toluène. Le tribromure de phosphore (36,7 g ; 0,1355 mol) est additionné et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 2 h. A la fin de la réaction on ajoute 200mL d'eau distillée et la phase organique est extraite avec de l'éther. La phase organique est lavée avec une solution de NaHCO₃, rincée à l'eau distillée, puis séchée sur NaSO₄, filtrée et le solvant est évaporé sous vide à l'évaporateur rotatif. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 94 %.

¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm) 2,0 (d, 3H, CH₃); 5,15 (m, 1H, CH); 7,33 et 7,47 (2d, 4H, arom. CH).

2,2,5-triméthyl-3-[1-(4-bromophényl)éthoxy]-4-phényl-3-azahexane: alcoxyamine



Dans un tricol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et placé sous argon, on introduit le 1-(4-bromophényl)éthylbromide (41,32 g; 0,1565 mol), le

TIPNO (31,34 g ; 0,1423 mol), le cuivre (Cu) (9,04 g ; 0,1423 mol), le bromure de cuivre (CuBr) (0,2268g ; 0,00158 mol), la bipyridine (1,234g ; 0,0079 mol) et 150 mL de toluène. Le milieu réactionnel est placé sous flux d'argon pendant 15 min puis il est chauffé à 75°C pendant 6 h et enfin laissé à température ambiante pendant 16 h. Le mélange réactionnel est filtré et le solvant est évaporé sous vide à l'évaporateur rotatif. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 33 %. Le produit est purifié sur colonne chromatographique dans le cyclohexane pur. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 33 %.

¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm) 0,22; 0,5; 0,9; 1,25 (4d, 6H, CH₃CH); 0,72; 0,98 (2s, 9H, C(CH₃)₃); 1,38 ; 2,26 (s+m, 1H, CH(CH₃)₂); 1,46 ; 1,54 (2d, 3H, CH₃C(O)Ph); 3,29 ; 3,39 (2d, 1H, PhC(N)H); 4,84 (m, 1H, PhC(O)H); 7,1-7,5 (m, 9H, arom. CH).

Réactif de Grignard dérivé de l'alcoxyamine



Préparation du bromure d'éthyl étherate de magnésium $(MgBr_2OEt_2)$: Dans un bicol de 20 mL surmonté d'un réfrigérant on introduit les copeaux de magnésium (26 mg ;

1,07 mmol). Le montage est séché au décapeur thermique sous vide et placé sous argon. On injecte 2 mL d'éther à l'aide d'une seringue puis on additionne quelques gouttes de dibromoéthane pour activer la réaction. Puis on ajoute goutte à goutte le reste de dibromoéthane (0,2 g; 1,07 mmol). Préparation du réactif de Grignard dérivé de l'alcoxyamine : Dans un bicol de 20 mL surmonté d'un réfrigérant flambé sous vide et placé sous argon, on introduit 2 mL d'éther et l'alcoxyamine (72 mg; 0,179 mmol). Le milieu réactionnel est placé à -80°C et le tert-ButylLithium (t-BuLi) (1,7 M dans le pentane, 0,315 mL, 0,536 mmol) est injecté lentement à l'aide d'une seringue. Au bout de 10 min, la solution de MgBr₂OEt₂ est injectée dans ce second milieu réactionnel. Enfin le mélange est laissé revenir à température ambiante. Le réactif de Grignard dérivé de l'alcoxyamine sera utilisé directement sans purification pour la synthèse des macroamorceurs.

Macroamorceur à base du DEH-PPV : DEH-PPV-TIPNO



Dans un bicol de 20 mL surmonté d'un réfrigérant séché au décapeur thermique sous vide et placé sous argon, on introduit

le DEH-PPV (100 mg ; 0,0179 mmol) et 6 mL de THF. La solution contenant le réactif de Grignard dérivé de l'alcoxyamine est transvasée dans ce milieu réactionnel et le mélange est chauffé à 40°C pendant 4 h. Le mélange est refroidi à température ambiante et la réaction est stoppée par addition d'eau distillée glacée contenant quelques gouttes d'HCl. Suite à une extraction dans le CH_2Cl_2 , la phase organique est rincée à l'eau distillée (2 × 20mL). La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé sous vide à l'évaporateur rotatif. Enfin le polymère est précipité dans le méthanol froid et séché sous vide. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 62 %.

¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm) 0,22; 0,5; (2d, CH₃CH, TIPNO); 0,76; 1,04 (2s, CH(CH₃)₂, TIPNO); 0,91 (m, 12(n+1)H, aliph. CH₃, DEH-PPV); 1,1-1,5 (m, 16(n+1)H, aliph. CH₂, DEH-PPV); 1,8 (m, 2(n+1)H, aliph. CH, DEH-PPV); 2,2 (s, 3H, arom. CH₃); ~3 (s, 1H, CHO*H*); 3,34 ; 3,39 (2d, 1H, PhC(N)H, TIPNO); 3,85- 4,05 (m, 4(n+1)H, aliph. OCH₂, DEH-

PPV); 4,84 (m, 1H, PhC(O)H, TIPNO); 5,98; 5,93 (2d, 1H, CHOH); 6,5-7,7 (m, 4(n+1)H, arom. CH et vinyle CH).

Les détails de la synthèse des copolymères DEH-PPV-*b*-poly(BA-*stat*-CMS) et DEH-PPV-*b*-poly(BA-*stat*-C₆₀MS) sont présentés dans la section expérimentale de la publication (Paragraphe 2.6), ils ne seront par conséquent pas développés ici.

Chapitre III

Synthèse des copolymères à base de P3HT
Synthèse des copolymères à base de P3HT

1. Introduction	133
2. Rappels	134
2.1. Voies de synthèse des polythiophènes	134
2.2. Les poly(3-alkylthiophène)s	134
2.2.1. Couplage entre les unités alkylthiophènes : régiorégularité	134
2.2.2. Voies de synthèse des poly(3-alkylthiophène)s	136
2.2.3. Les premières polymérisations des P3ATs régioréguliers par couplage	
chimique	137
2.2.4. Conclusion partielle	139
2.3. Réaction de polymérisation par Grignard Métathèse (GRIM)	139
2.3.1. Mécanisme de la GRIM : Polymérisation en chaîne et amorcée par le	
catalyseur	139
2.3.2. Terminaison de la polymérisation et contrôle des extrémités de chaînes	146
2.3.2.1. Comparaison d'arrêt de polymérisation par addition d'H ₂ O ou HCl dar	ns
le milieu réactionnel	146
2.3.2.2. Contrôle des extrémités de chaînes (H/Br)	147
2.3.3. Fonctionnalisation des bouts de chaînes de P3HT	151
2.3.3.1. Post fonctionnalisation	151
2.3.3.2. Polymérisation-fonctionnalisation in situ en une étape	152
2.3.4. <i>Conclusion</i>	157
3. Synthèse des macroamorceurs à base de P3HT	158
3.1. Synthèse des monomères	158
3.2. Synthèse de macroamorceurs par fonctionnalisation in situ du P3HT avec une	
alcoxyamine	159
3.3. Amélioration des paramètres de synthèse	164
3.3.1. Choix du réactif de Grignard activant le monomère	165
3.3.2. Pureté du monomère	168
3.3.3. Synthèse de P3HT à partir du 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène	168
3.3.4. Conclusion partielle	171
3.4. Synthèse de macroamorceurs à base de P3HT par post-fonctionnalisation	171
3.4.1. Synthèse de P3HT terminés H/Br	172
3.4.2. Post-fonctionnalisation des P3HT	173
3.4.2.1. Greffage d'une fonction aldéhyde par post-fonctionnalisation	174
3.4.2.2. Greffage d'une alcoxyamine sur l'aldéhyde terminale	179
3.5. Conclusion	180
4. Synthèse des copolymères à base de P3HT	180
4.1. Les P3HT- b -P(BA-stat-C ₆₀ MS)	180
4.1.1. Synthèse des P3HT-b-P(BA-stat-CMS)	183
4.1.2. Azidation des unités CMS et greffage des C ₆₀	185
4.2. Les P3HT- <i>b</i> -P4VP	186
5. Conclusion	188
Partie expérimentale	.193

1. Introduction

Dans le but d'améliorer les propriétés optoélectroniques de nos systèmes, nous avons synthétisé de nouveaux copolymères à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) régiorégulier. Le P3HT est en effet bien connu pour former des structures ordonnées induites par de fortes interactions intermoléculaires de type π - π . Les blocs conjugués ont été synthétisés par polymérisation par Métathèse Grignard (« Grignard Metathesis » : GRIM) et ont été fonctionnalisés à une extrémité de façon à réamorcer ou accrocher différents blocs souples afin d'élaborer des copolymères à blocs à caractère donneur/accepteur d'électrons. Une première famille de copolymères présente des séquences flexibles de poly(butylacrylate-*stat*-C₆₀méthylstyrène)s polymérisées par voie radicalaire contrôlée dans lesquelles les fullerènes sont liés de manière covalente aux copolymères. Une seconde famille de copolymères comporte des blocs souples de poly(4-vinylpyridine), obtenus par polymérisation anionique, capables de complexer des C₆₀.

Par le biais de ces copolymères à base de P3HT, nous espérons améliorer l'ordre intralamellaire de nos matériaux et obtenir un meilleur transport de charges, ce qui constitue un prérequis pour l'élaboration de composants photovoltaïques performants.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord l'état de l'art de la synthèse de P3HTs régioréguliers. La mise au point de la synthèse des séquences de P3HT sera détaillée ainsi que celle des différents copolymères.

2. Rappels

2.1. Voies de synthèse des polythiophènes

Il est aujourd'hui démontré que la structure des polymères conjugués joue un rôle dominant dans la détermination de leurs propriétés optoélectroniques. L'ingénierie moléculaire des polymères peut permettre d'éliminer les défauts de structure et donc de favoriser la planarisation du squelette polymère et le recouvrement des orbitales π . Les polythiophènes (PT) constituent une des familles les plus importantes des polymères conjugués^{1,2}.

Les premières synthèses de polythiophènes non substitués ont été rapportées en 1980 par les équipes de Yamamoto³ et de Dudek⁴. Ces synthèses consistent en premier lieu à faire réagir du 2,5-dibromothiophène avec du magnésium pour obtenir du 2-bromo-5-magnésiobromothiophene. Yamamoto couple le 2-bromo-5-magnésiobromothiophene en présence de nickel(bipyridine) dichloride. Dudek quand à lui le couple en utilisant du catalyseur palladium(acac)₂ (acac = acéthylacétonate), du Ni(acac)₂, du Co(acac)₂ ou du Fe(acac)₃. Les polythiophènes obtenus sont très faiblement solubles et de ce fait présentent des faibles masses molaires.

Dans le but d'obtenir des polymères solubles, faciles à mettre en oeuvre et de plus hautes masses molaires l'attention s'est portée sur les poly(alkylthiophène)s (PATs). En effet la présence d'une chaîne alkyle sur chaque unité monomère permet d'améliorer la solubilité des polymères conjugués dans les solvants organiques usuels.

2.2. Les poly(3-alkylthiophène)s

2.2.1. Couplage entre les unités alkylthiophènes : régiorégularité

Lors de la polymérisation des poly(3-alkylthiophène)s (P3ATs), le couplage de deux alkylthiophènes adjacents se produit entre les positions 2- et 5-. On observe trois sortes de couplages donnant lieu à trois diades différentes : les diades tête à queue (HT), tête à tête (HH) et queue à queue (TT) (Figure 1).



Figure 1: Les différents diades possibles entre deux alkylthiophènes : tête à queue (HT), tête à tête (HH) et queue à queue (TT).

Puis l'assemblage de trois monomères alkylthiophènes donne lieu à la formation de quatre triades régioisomères. L'équipe de Barbarella⁵ a étudié les différentes conformations des triades à base de 3-hexylthiophène et a identifié les déplacements chimiques des protons aromatiques de ces triades par RMN du proton (Figure 2).



Figure 2: Conformations des triades à base de 3-hexylthiophène associées aux déplacements chimiques en RMN des protons aromatiques du thiophène du centre.

Grâce à cette identification, il est aujourd'hui possible d'estimer la régiorégularité des P3ATs par RMN du proton en comparant les intégrations des signaux des triades HT-HT aux signaux des autres triades.

La régiorégularité des P3ATs est déterminante en ce qui concerne la structuration des matériaux et par conséquent leur propriétés électriques^{6,7}. En effet les P3ATs régiorégulier (rr) sont capables de s'auto-organiser et de former des structures cristallines hautement ordonnées alors que les P3ATs non régioréguliers ne présentent pas d'organisation particulière⁸. Les propriétés de transport des ces matériaux sont directement liées à leur propriétés structurales. Ainsi les conductivités électriques des rr-P3ATs (dopés par exposition à des vapeurs d'iode) sont très supérieures à celles des P3ATs non régioréguliers⁸.

2.2.2. Voies de synthèse des poly(3-alkylthiophène)s

Les trois principales voies d'obtention de poly(3-alkylthiophène)s (P3ATs) sont :

- la polymérisation électrochimique
- la polymérisation par voie chimique oxydante
- la polymérisation par couplage chimique

La polymérisation électrochimique⁹ consiste à appliquer un potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution de monomère 3-alkylthiophène. L'oxydation d'un monomère produit un radical cation qui peut alors se coupler avec un autre radical cation formant ainsi un dimère dication ou avec un monomère thiophène pour former un dimère cationique radicalaire. La chaîne polymère va croître ainsi par additions successives d'unités monomères. Le polymère va se déposer à l'électrode de travail, formant ainsi un film. Cependant cette méthode ne permet pas d'obtenir les matériaux en grande quantité et produit des polymères dont la structure est très peu contrôlée. Ainsi, il est impossible d'obtenir une bonne régiorégularité sur la base de P3ATs puisque la régiosélectivité de l'oxydation est très peu contrôlée. Ces polymères peuvent également présenter des défauts de structure sous la forme de ponts de réticulation intervenant en position 4- du thiophène.

La polymérisation par voie chimique oxydante a été pour la première fois décrite par Sugimoto en 1986.¹⁰ Cette méthode de polymérisation est la plus simple appliquée aux P3ATs. Elle consiste à polymériser du 3-alkylthiophène par oxydation grâce à différents oxydes métalliques (FeCl₃, MoCl₅ ou RuCl₃)¹¹. Le mécanisme de cette polymérisation reste assez controversé. Certains le décrivent radicalaire¹², d'autres cationiques¹³ et les derniers penchent pour un mécanisme faisant intervenir des radicaux cations¹⁴. Quoi qu'il en soit, le contrôle de la régiorégularité reste très limité, avec notamment l'obligation d'utiliser des substituants très encombrés en position 3- pour dépasser des valeurs de régiorégularité de 90%.^{15,16} De plus la présence d'impuretés métalliques résiduelles peut induire un dopage chimique des polymères obtenus. Dans le cas de polymères ne nécessitant pas de contrôle spécifique de la régiorégularité comme par exemple le poly-(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), cette méthode de polymérisation est très utilisée¹⁷.

Les premières polymérisations par couplage chimique ont été décrites par Elsenbaumer et al.¹⁸. Il s'agissait de polycondensations basées sur des couplages de Kumada, c'est à dire le couplage d'un réactif de Grignard sur un halogène, catalysées par des complexes de métaux

de transition. Les premiers P3ATs obtenus ne présentaient aucune régiosélectivité. De nouvelles méthodes développées par McCullough et Rieke^{19,20}ont néanmoins permis d'obtenir des polymères de masses molaires élevées, ayant une bonne solubilité et présentant des taux de régiorégularité élevés. Ces méthodes de polymérisation régiosélectives par couplage chimique ont éveillé notre intérêt et font l'objet d'une plus ample présentation dans le paragraphe suivant.

2.2.3. Les premières polymérisations des P3ATs régioréguliers par couplage chimique

McCullough a, pour la première fois en 1992, développé une méthode de polymérisation permettant un contrôle de la régiorégularité selon un couplage préférentiel de type HT^{19,21,15}. La réaction du 2-bromo-3-alkylthiophène avec du lithium diisopropylamide (LDA) puis du MgBr₂ permet d'obtenir un monomère dissymétrique qui réagit avec un catalyseur à base de Nickel selon un couplage de type « Kumada » pour donner du P3AT régiorégulier (Figure 3).



Figure 3: Voie de synthèse de P3ATs régioréguliers développée par McCullough. (*Adv. Mater.*, 1998, *10*, 2, 93-116)¹⁵

Le travail de Barbarella⁵ a permis à McCullough de montrer qu'il obtenait un bon contrôle de la régiorégularité avec un taux de 91% de couplage HT-HT.

La même année, l'équipe de Rieke a mis au point la synthèse de P3ATs régioréguliers grâce à l'utilisation d'organozinciques^{20,22,23}. La méthode de Rieke utilise le monomère 2,5dibromohexylthiophène qui est transformé en monomère activé asymétrique par réaction avec du zinc très réactif. Deux isomères sont ainsi obtenus : 90% de 2-bromo-3-alkyl-5-(bromozincio)thiophène et 10% de 2-(bromozincio)-3-alkyl-5-bromothiophène (Figure 4).



Figure 4: Formation des monomères activés organozinciques pour la synthèse de Rieke. (*Adv. Mater.*, 1998, *10*, 2, 93-116)¹⁵

L'addition du catalyseur métallique, le [1,2-bis(diphenylphosphino)ethane]dichloronickel(II) (Ni(dppe)Cl₂) mène ensuite à la formation d'un P3AT ayant une régiorégularité comparable à celle obtenue par la méthode de McCullough.

En 2001, McCullough et al.²⁴ proposent une nouvelle voie de synthèse nommée polymérisation par « Grignard Métathèse » (en anglais Grignard Methatesis : GRIM). Cette méthode est une polycondensation de type Kumada activée au Nickel. Elle présente la particularité d'introduire une étape d'échange métal-halogène régiosélectif.

Dans le cas de la synthèse du P3HT, les monomères utilisés sont des 3-hexylthiophènes dihalogénés en position 2- et 5- : généralement le 2,5-dibromo-3-hexylthiophène²⁵ ou le 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène²⁶ (Figure 5).



Figure 5: Structures chimiques respectives du 2,5-dibromo-3-hexylthiophène et du 2-bromo-3-hexyl-5iodothiophène.

Dans la première étape de la réaction par Grignard Métathèse (GRIM), les monomères sont activés pour permettre leur réaction avec le catalyseur. Cette activation se fait par introduction d'un réactif de Grignard dans le milieu réactionnel, généralement du chlorure d'isopropylmagnésium ou du chlorure de butylmagnésium. Ce réactif va permettre un échange régiosélectif entre le magnésium et l'halogène en position 5-, essentiellement en raison de la gêne stérique créée par la chaîne alkyle. Dans le cas du composé 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène, la plus grande réactivité de l'iode associée à la gène stérique en

position 2- augmente encore la régiosélectivité de cet échange²⁴. On obtient alors le monomère activé présenté ci-dessous (Figure 6).



Figure 6: Structure chimique du monomère activé.

Comme dans les voies précédentes, l'addition du catalyseur va engendrer la polymérisation du P3HT par couplage de Kumada, c'est-à-dire la réaction d'un Grignard sur un halogène aboutissant, après élimination de Cl-Mg-Br au couplage des monomères. La dissymétrie du monomère activé va permettre ainsi un contrôle de la régiorégularité du polymère.

2.2.4. Conclusion partielle

Les travaux de McCullough et de Rieke ont permis pour la première fois de contrôler la régiorégularité des P3ATs grâce à la formation de monomères activés dissymétriques. McCullough et Rieke ont ainsi ouvert la voie vers de nouvelles méthodes de synthèse permettant d'obtenir des matériaux prometteurs en terme de propriétés structurales et électroniques^{6,7,8}.

Récemment, les équipes de Yokozawa et de McCullough ont mis en évidence le caractère « quasi-vivant » de cette polymérisation^{26,27}. Les opportunités ouvertes par cette découverte nous ont semblé particulièrement intéressantes, c'est pourquoi nous nous proposons de présenter plus en détails la réaction par GRIM dans les prochains paragraphes.

2.3. Réaction de polymérisation par Grignard Métathèse (GRIM)

2.3.1. Mécanisme de la GRIM : Polymérisation en chaîne et amorcée par le catalyseur

Jusqu'en 2004, la réaction par GRIM était considérée comme une polymérisation par étape, car elle donnait de larges indices de polymolécularité (Ip) et des masses molaires non contrôlées, à l'instar d'une polycondensation classique. Les meilleurs indices de

polymolécularité avant fractionnement (c'est-à-dire lavage et extraction par différents solvants au Soxhlet) rapportés avaient été obtenus par McCullough en 1999²⁸ et s'élevaient à 1,94 (CES). Le caractère « quasi-vivant » de la GRIM a été mis en évidence par l'étude cinétique de l'évolution des masses molaires et de l'Ip. Ainsi, Yokozawa a montré que, lors de la synthèse du P3HT par la méthode GRIM (Figure 7), la masse moléculaire du P3HT augmente linéairement avec la conversion des monomères et que la polymolécularité reste constante (variation de 1,3 à 1,39) (Figure 8).



Figure 7: Synthèse du HT-P3HT en utilisant comme monomère le composé organo-magnésien dérivé du 2bromo-3-hexyl-5-iodothiophène. (*Macromol.*, 2004, *37*, 1169-1171)²⁶.



Figure 8: Polymérisation du P3HT avec 0,4% de Ni(dppp)Cl₂ dans du THF à température ambiante. a) Conversion en fonction du temps. b) Mn et Mw/ Mn en fonction de la conversion en monomères. (*Macromol.*, 2004, 37, 1169-1171)²⁶.

Dans cette même étude, Yokozawa a montré que l'évolution de la masse molaire des polymères est linéaire en fonction du rapport initial des quantités monomère/catalyseur. (Figure 9). Le catalyseur généralement utilisé est le [1,3-bis-(diphenylphosphino)propane]dichloronickel(II) (Ni(dppp)Cl₂).



Figure 9: Mn et Mw/Mn en fonction du rapport initial monomère/catalyseur. (*Macromol.*, 2004, 37, 1169-1171)²⁶.

Le contrôle des masses moléculaires est donc possible. Le catalyseur à base de Nickel joue le rôle d'amorceur, chaque molécule de catalyseur pouvant amorcer une chaîne.

Yokozawa a également expérimenté l'ajout d'une nouvelle portion de monomère dans un milieu réactionnel contenant un prépolymère, il a ainsi pu observer (par CES) le réamorçage de la polymérisation sur les extrémités réactives des prépolymères. Il en a déduit que cette polymérisation est une polycondensation en chaîne vivante. Le caractère « en chaîne » de la polymérisation est du à la présence d'un centre actif en bout de chaîne réagissant avec les monomères activés pour les additionner sur la chaîne polymère ; le centre actif est quant à lui transféré à chaque addition sur l'unité terminale de la chaîne. La persistance du centre actif, du à sa relative stabilité, confère à la polymérisation un caractère quasi-vivant.

Simultanément, McCullough a publié des résultats similaires mettant également en évidence le caractère en chaîne et vivant de ce type de polymérisation²⁷. La seule différence notable étant l'utilisation de l'ancienne voie de synthèse à base d'espèces activées du type organozincique. Le caractère « quasi-vivant » de cette réaction de polymérisation a ouvert la brèche à une étude mécanistique poussée. McCullough a ainsi, pour la première fois, proposé un mécanisme réactionnel (Figure 10).



Figure 10: Mécanisme réactionnel proposé par McCullough pour la polymérisation du P3HT catalysée par du Nickel. (*Macromol.*, 2004, *37*, 3526-3528)²⁷.

Le composé 2-bromo-5-chlorozinc-3-hexylthiophène (1) est préalablement généré in situ à partir du 2-bromo-3-hexylthiophène. La première étape du mécanisme consiste en la réaction du monomère (1) avec le catalyseur Ni(dppp)Cl₂ pour former le composé organonickel (2). Cette affirmation est basée sur la publication de Kumada de 1972 dans laquelle il décrit la réaction très rapide d'une molécule de diphosphinonickel dihalogénée avec deux réactifs de Grignard engendrant la formation d'un complexe diorganonickel^{29,30}. L'originalité de ce mécanisme réside dans le fait que l'élimination réductive de (2) aboutit immédiatement à la formation d'une paire associée non diffusive du Ni(0) et d'un dimère TT d'hexylthiophène [3.4]. Puis le Ni(0) subit rapidement une addition oxydante générant ainsi le composé (5). L'insertion d'une nouvelle unité monomère suivie de l'élimination réductive aboutit à la formation d'une nouvelle paire associée notée [3.7] dans la Figure 10. Ainsi la chaîne polymère croît par insertion d'une unité monomère à chaque cycle comme montré dans la Figure 10. L'addition d'un motif se produit toujours sur la même extrémité de chaîne là où la paire associée qui constitue le centre actif est formée.

Yokozawa suppose que cette absence de diffusion du Ni pourrait être due à sa coordination soit par les liaisons π du noyau aromatique, soit par le doublet d'électrons non liant de l'atome de soufre du dernier thiophène de la chaîne²⁶. La régiorérularité provient de la régiosélectivité de l'étape de formation du monomère activé (aussi bien le composé organozincique que le composé Grignard du 3-hexylthiophène). Si celle-ci est vérifiée, on obtient des chaînes de P3HT régiorégulier avec des enchaînements préférentiellement du type HT-HT à l'exception d'un couplage défaut du type TT sur les deux premiers motifs de la chaîne.

En 2005, McCullough confirme sa proposition de mécanisme en publiant une étude très similaire à la précédente à la différence qu'il s'agit maintenant d'une GRIM car le monomère activé utilisé est du type organomagnésien³¹. Il s'agit du 2-bromo-3-hexyl-5-chloromagnésiothiophène. Comme montré précédemment par Yokozawa²⁶, le caractère en « chaîne » et « vivant » de la polymérisation est également confirmé grâce au réamorçage de la chaîne polymère après l'ajout d'un nouveau monomère dans le milieu réactionnel. Des copolymères à blocs présentant un bloc de poly(3-hexylthiophène) et un bloc de poly(3-dodécylethiophène) ont ainsi été obtenus et caractérisés par CES (Figure 11).



Figure 11: CES de l'homopolymère de poly(3-hexylthiophène) et du copolymère poly(3-hexylthiophène)-*b*-poly(3-dodécylethiophène) obtenu par extension de chaîne. (*Macromol.*, 2005, *38*, 8649-8656)³¹.

Un point d'ombre persiste néanmoins dans le mécanisme de McCullough. En effet, aucune preuve concrète de la formation de la paire associée n'a encore été apportée. C'est sur ce point que Yokozawa s'est penché dans son article de 2005³². Il y est supposé que la réaction de polycondensation commence par la réaction d'un catalyseur de Nickel avec deux monomères

pour aboutir à la formation d'un premier bithiophène dibromé dont l'enchaînement serait de type TT. Un des bromes du bithiophène serait complexé en paire associée avec le Ni(0) grâce à la diffusion du Ni(0) en dehors des deux cycles. Pour vérifier cette hypothèse, Yokozawa a fait réagir deux équivalents de monomères avec un équivalent de catalyseur, il a ensuite stoppé la réaction par addition d'acide chlorhydrique (HCl) dans le milieu. Ainsi suivant le mécanisme de la paire associée, on devrait obtenir des bithiophènes portant deux bromes. L'analyse par chromatographie gazeuse (CG) a révélé que l'espèce très majoritaire obtenue est en réalité un bithiophène portant un seul brome (Figure 12).



Figure 12: CG des espèces obtenues lors de la réaction des monomères avec 50% de Ni(dppp)Cl₂. Le pic appelé 6 correspond à un bithiophène (H/Br) (*J. Am. Chem. Soc.*, 2005, *127*, 17542-17547)³²

Il en résulte une nouvelle hypothèse selon laquelle le Ni(0) subirait un transfert intramoléculaire vers la liaison terminale carbone-brome (C-Br). Un transfert intermoléculaire vers les autres liaisons C-Br est à exclure car cela aurait également engendré des bithiophènes terminés soit par deux bromes soit par deux hydrogènes et remettrait en question le caractère « quasi-vivant » de la polycondensation. Le mécanisme de la réaction des monomères avec 50% de Ni(dppp)Cl₂ est présenté ci-dessous (Figure 13).



Figure 13: Réaction des monomères avec 50% de Ni(dppp)Cl₂. La réaction par diffusion est à exclure. (*J. Am. Chem. Soc.*, 2005, *127*, 17542-17547)³²

Yokozawa a par conséquent proposé de compléter le mécanisme réactionnel de la polycondensation (Figure 14).



Figure 14: Mécanisme réactionnel proposé par Yokozawa pour la polymérisation du P3HT catalysée par du Nickel. (*J. Am. Chem. Soc.*, 2005, *127*, 17542-17547)³²

Cette étude mécanistique approfondie laisse penser qu'il devient possible de contrôler la fonctionnalité des chaînes en croissance en contrôlant l'étape de terminaison. Nous nous proposons donc de discuter en détail cette étape de terminaison, capitale en vue de la fonctionnalisation des polymères.

2.3.2. Terminaison de la polymérisation et contrôle des extrémités de chaînes

2.3.2.1. Comparaison d'arrêt de polymérisation par addition d'H₂O ou HCl dans le milieu réactionnel

Yokozawa a étudié l'influence d'une terminaison de la polymérisation par addition d'eau (H_2O) ou d'HCl sur la polymolécularité des P3HT synthétisés³³. Il a montré que les P3HTs dont la synthèse était stoppée par ajout de H₂O présentaient des distributions de masses molaires bimodales alors que les P3HTs dont la synthèse est stoppée par ajout de HCl présentent des distributions monomodales (Figure 15).



Figure 15: Profil des masses (CES) des P3HT obtenus par terminaison à l'H₂O (A) et à l'HCl (B). (*Macromol. Rapid Com.*, 2004, 25, 1663-1666)³³

Les auteurs constatent que, dans le cas des P3HT ayant une répartition des masses bimodales, l'épaulement correspond toujours à une masse double par rapport à la masse correspondante au pic principal. Ce phénomène est attribué à une dismutation du complexe P3HT-Ni(II)-Br, suivie d'une élimination réductive. Cette dismutation peut s'expliquer par un changement de ligand du complexe de Ni(II) quand l'eau est additionnée dans le milieu réactionnel. La nouvelle chaîne formée aurait par conséquent une masse molaire doublée (Figure 16).



Figure 16: Schéma de la réaction de dispropornation en cas de terminaison à l'eau. (*Macromol. Rapid Com.,* 2004, 25, 1663-1666)³³

Dans le cas des réactions terminées avec HCl, la protonolyse se produit avant la dismutation, et même si celle-ci a lieu, la protonolyse se produit avant la réduction éliminative. Ainsi, l'utilisation d'HCl permet d'obtenir des polymères ayant des distributions de masses molaires monomodales.

2.3.2.2.Contrôle des extrémités de chaînes (H/Br)

Selon le mécanisme de polycondensation présenté précédemment, si on termine la polymérisation en ajoutant de l'acide chlorhydrique, on obtient un polymère très bien défini possédant un brome à une extrémité de chaîne et un hydrogène à l'autre extrémité (Br/H).

Cette terminaison a été confirmée par Yokozawa^{32,34} grâce à une analyse MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time Of Flight) (Figure 17).



Figure 17: Spectre de masse MALDI-TOF d'un P3HT terminé H/Br synthétisé par GRIM. (*J. Am. Chem. Soc.*, 2005, *127*, 17542-17547)³²

Néanmoins, dans la grande majorité des publications concernant cette synthèse, les résultats ne sont pas si probants.

Dans un article de 2002³⁵, McCullough utilise le 2-bromo-5-chlorozinc-3-hexylthiophène comme monomère pour synthétiser du P3HT selon les mécanismes décrits précédemment. La polymérisation est terminée par ajout d'HCl. Dans ce cas l'analyse du spectre de masse révèle la présence de 10% de chaînes terminées en H /H ou en Br/Br (Figure 18).



Figure 18: Spectre de masse d'un P3HT à la terminaison non parfaitement contrôlée. (*Macromol.*, 2002, 35, 9882-9889)³⁵

McCullough a également synthétisé du P3HT par réaction de Grignard Métathèse³⁶ et analysé son spectre de masse. Là encore, différentes terminaisons de chaînes ont pu être observées.

Un dernier exemple présenté provient d'une étude réalisée par Yokozawa²⁶. Les terminaisons de chaînes ne sont pas discutées dans l'article, néanmoins, on peut observer, sur le spectre RMN fourni, les signaux des protons des CH_2 des chaînes alkyles en α des thiophènes terminaux qui sont décalés de 2,8 ppm (pour les chaînes alkyles des thiophènes non terminaux) à 2,6 ppm (Figure 19).



Figure 19: Spectre ¹H RMN (600 MHz) d'un P3HT synthétisé par GRIM. (*Macromolecules*, 2004, *37*, 1169-1171)²⁶

On remarque la présence de deux triplets non équivalents, ce qui signifie que l'on a bien deux sortes de bouts de chaînes mais dans des proportions différentes. A titre indicatif, si les deux bouts de chaîne étaient les mêmes on observerait un seul triplet.

Plusieurs paramètres peuvent être avancés expliquant ainsi une terminaison non contrôlée : la pureté des monomères, les quantités de réactifs, le temps de polymérisation...

Récemment, Yokozawa^{32,34} a discuté le manque de contrôle des bouts de chaînes dans les P3HTs synthétisés par McCullough.

"McCullough and coworkers had reported that the end groups of HT-PHTs with broad polydispersities, which were obtained by similar Ni-catalyzed polymerization of the corresponding chloromagnesio monomers, showed three kinds of end groups, that is, Br/Br, Br/H, and H/H.³⁴"

"It is important to use 0.95–1.00 equiv of the Grignard reagent to obtain HT-PHT with a narrow molecular weight distribution and controlled chain ends." Yokozawa³⁴ (J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem, **2008**, 46, 753-765).

Yokozawa a réalisé différentes polymérisations en changeant uniquement comme paramètres la quantité de chlorure d'isopropyle magnésium (iPrMgCl) utilisé pour transformer le 2bromo-3-hexyl-5-iodothiophène en monomère activé selon le mécanisme de la méthathèse. Par exemple, 1.05 équivalent d' iPrMgCl a été utilisé au lieu de 1 équivalent. L'analyse par MALDI-TOF des bouts de chaînes a révélé, dans ce cas, la présence de plusieurs terminaisons (Figure 20).



Figure 20: Spectre de masse MALDI-TOF d'un P3HT synthétisé par GRIM avec 1.05 équivalent d'iPrMgCl. (*J. Am. Chem. Soc.*, 2005, *127*, 17542-17547)³²

Après différents essais, Yokozawa en a conclu que :

- pour avoir une distribution des masses étroites, il faut travailler avec des équivalents d'iPrMgCl entre 0.8 et 1.2.
- pour contrôler les bouts de chaîne, il faut travailler avec des équivalents d' iPrMgCl entre 0.95 et 1.00.

2.3.3. Fonctionnalisation des bouts de chaînes de P3HT

Deux stratégies de fonctionnalisation sont envisageables sur les P3HT synthétisés par GRIM. La première voie consiste à ajouter, lors d'une seconde étape (post-fonctionnalisation), une fonction terminale sur le P3HT par réaction avec le brome terminal. Dans ce cas, plusieurs types de couplages peuvent être utilisés (couplage de Kumada ou Suzuki par exemple). La deuxième voie repose sur une fonctionnalisation *in situ*. Elle consiste à synthétiser le P3HT et à utiliser le caractère vivant de la polymérisation afin de terminer la polymérisation par addition *in situ* d'un agent de terminaison fonctionnel sur le centre actif.

2.3.3.1. Post fonctionnalisation

McCullough a réalisé le couplage organométallique entre le brome terminal d'un P3HT et un composé thiénylzinc portant une fonction alcool protégée³⁵ (Figure 21). Le rendement du couplage s'est avéré très bon puisqu'il atteint 95%.



Figure 21: Synthèse d'un P3HT fonctionnalisé par un groupement hydroxyle. (*Macromol.*, 2002, 35, 9882-9889)³⁵

Des fonctions amine ont également été additionnées avec succès³⁵.

De manière générale, une grande gamme de fonctions terminales peut être greffée au P3HT par la voie de post-fonctionnalisation mais l'inconvénient de cette méthode réside dans le fait que la synthèse soit multi-étapes.

2.3.3.2. Polymérisation-fonctionnalisation in situ en une étape

La polymérisation du P3HT par la méthode GRIM suit un mécanisme de polymérisation en chaîne vivante. La simple addition d'un nouveau réactif de Grignard en fin de polymérisation peut terminer la croissance de la chaîne et donner un P3HT fonctionnalisé selon le mécanisme présenté ci-dessous³⁷ (Figure 22).



Figure 22: Schéma de la fonctionnalisation in situ du P3HT. (Adv. Mater., 2004, 16 (12), 1017)³⁷

Cette méthode de fonctionnalisation est très versatile, elle permet l'utilisation de nombreux réactifs de Grignard produisant de nombreux groupes fonctionnels.

De nombreux tests ont été réalisés par l'équipe de McCullough^{37,38,25}. Les résultats des taux de fonctionnalisations pour différents groupes terminaux sont présentés ci-dessous (Figure 23).

	Grignard reagent	End group	Di-capped	Mono-capped
-	VinylMgBr		0%	91%
Mono-capped -	AllyIMgBr	\checkmark	0%	87%
	EthynylMgBr		14%	86%
	PhenylMgBr		76%	24%
Di-capped -	TolyIMgBr		80%	20%
	BenzylMgBr		80%	20%
	p-OTHP-PhenylMgBr	ОН	75%	12%
	MethylMgBr		76%	24%
	ButylMgCl	\frown	67%	21%
_	i-ButylMgCl		0%	0%

Figure 23: Récapitulatif des réactions de terminaison. (Adv. Mater., 2004, 16 (12), 1017)³⁷

Deux informations importantes peuvent être tirées de ce tableau :

- Premièrement, tous les groupements fonctionnels n'ont pas la même réactivité. Les réactifs de Grignard à base de groupements alcènes ou alcynes induisent une mono-fonctionnalisation (« mono-capped ») alors que d'autres groupes fonctionnels comme les phényles génèrent des polymères di-fonctionnalisés (« di-capped »).
- Les fonctionnalisations ne sont pas toujours totales et certains groupements comme le tert-butylmagnésium chloride ne réagissent pas du tout.

Des essais complémentaires ont été réalisés pour tenter de comprendre la formation des polymères difonctionnels²⁵ (Figure 24).



Figure 24: Réactions de terminaison du P3HT avec différents groupes fonctionnels (R = hexyl et R' = groupe fonctionnel). (*Macromol.*, 2005, *38*, 10346-10352)²⁵

Notons que ces résultats sont indépendants de la concentration en réactifs de Grignard et du temps de réaction. La différence de comportement est uniquement due à la nature du réactif. Il semble donc que les réactifs de Grignard de type alcène ou alcyne induisent des polymères mono-fonctionnels et que les autres réagissent des deux cotés de la chaîne. McCullough a donc émis l'hypothèse suivante : l'espèce Ni(0) est relâchée dans le milieu réactionnel après l'accrochage du groupe fonctionnel sur le bout de chaîne suite à l'élimination réductrice. Cette entité Ni(0) est ensuite capable de venir réagir avec l'autre bout de chaîne terminé par un brome. Il s'ensuit l'addition d'une deuxième fonction sur la chaîne. En s'appuyant sur les travaux de Tolman et al.³⁹, il avance l'idée selon laquelle les groupements alcènes ou alcynes forment des complexes stables par liaison π avec le Ni(0) l'empêchant ainsi d'aller réagir avec l'autre extrémité de chaîne.

Les taux de fonctionnalisations observés par ¹H RMN s'échelonnent de 80 à 99%. Pour mieux comprendre les mécanismes de terminaison de la polymérisation, l'équipe de McCullough a mené une analyse précise des bouts de chaînes à l'aide de la technique MALDI-TOF. Un premier exemple concerne le P3HT terminé par une fonction vinyle. (Figure 25)



Figure 25: Spectre de masse MALDI-TOF du P3HT terminé par une fonction vinyle. (*Macromol.*, 2005, 38, 10346-10352)²⁵

On observe une espèce majoritaire, il s'agit des P3HTs terminés vinyle/Br. Toutefois les espèces terminées en vinyle/H sont également nombreuses et d'autres pics minoritaires n'ont pas été attribués à une terminaison spécifique. La même observation est faite sur les P3HTs terminés par des fonctions phénylamine. Aucune discussion concernant ces observations n'a été proposée par les auteurs.

Nous proposons de fournir deux hypothèses concernant la présence des P3HTs terminés vinyle/H:

- soit il n'y avait pas de brome présent en début de chaîne
- soit certains Ni(0) se sont décomplexés, sont allés réagir avec le brome du début de chaîne et les complexes ainsi formés ont été protolysés par ajout du méthanol avant d'avoir eu le temps d'accrocher la deuxième fonction.

Le cas du P3HT terminé par des phényles est intéressant. (Figure 26) En effet, comme il est attendu, l'espèce majoritaire est le P3HT terminé phényle/phényle. Néanmoins, lorsque l'on s'attarde sur la deuxième espèce du mélange, on se rend compte qu'il s'agit de P3HT terminé

phényle/H et non pas, comme on pourrait le supposer, de P3HT terminé phényle/Br. Effectivement, si tous les Ni(0) ne sont pas libérés dans le milieu les espèces présentes devraient être des P3HT terminé phényle/Br.



Figure 26: Spectre de masse MALDI-TOF du P3HT terminé par deux fonctions phényle. (*Macromol.*, 2005, *38*, 10346-10352)²⁵

Là encore, nous proposons différentes hypothèses pour expliquer la présence des P3HT terminés phényle/H:

- lorsque l'espèce Ni(0) est relâchée dans le milieu après une première réaction avec la fonction terminale, le Ni(0) va réagir avec le brome du bout de chaîne et accrocher une deuxième fonction. L'explication logique à la présence d'un H en bout de chaîne dans ce cas serait que le Ni(0) ait réagi avec le brome et ait été protolysé avant d'avoir accroché la deuxième fonction. Or, comme vu précédemment, McCullough a montré que ce résultat ne dépendait ni de la concentration en réactif, ni du temps de réaction. Cette hypothèse nous semble donc peut appropriée.
- la présence d'impuretés dans le milieu réactionnel pourrait induire une protolyse de l'espèce activée qui aurait pour effet la libération du Ni(0). Ce dernier pourrait ensuite

réagir avec un autre brome présent dans le milieu et a formation des P3HT terminé phényle/H serait ainsi expliquée.

- Toutes les chaînes polymères ne possédent pas de brome sur lequel faire une deuxième addition.

Il semble donc qu'il soit difficile de contrôler totalement les bouts de chaînes des polymères synthétisés par la réaction de Grignard Métathèse. L'hypothèse de Yokozawa selon laquelle la quantité de chlorure d'isopropylmagnésium ou de chlorure de butylmagnésium est la principale raison du mauvais contrôle par l'équipe de McCullough de la terminaison semble un peu légère. En effet, peut-on imaginer que l'équipe de McCullough ait pour chaque expérience, effectué la même erreur sur la quantité d'iPrMgCl incorporée ? Il serait intéressant de s'interroger sur la pureté des différents réactifs et en particulier celle des monomères.

2.3.4. Conclusion

Des poly(3-hexylthiophène)s approchant les 99% de régiorégularité peuvent être synthétisés grâce à la polymérisation par Grignard Métathèse. Cette polycondensation présente un caractère de polymérisation en chaîne vivante amorcée par le catalyseur de Nickel. Il est possible de contrôler les masses moléculaires obtenues en jouant sur la quantité de catalyseur utilisé et sur le temps de polymérisation. De plus, le contrôle des extrémités de chaînes semble envisageable à condition d'optimiser les paramètres de synthèse. Enfin, il est possible de fonctionnaliser in situ l'extrémité de la chaîne de P3HT en croissance par addition d'un groupement fonctionnel en fin de polymérisation. Cette méthode de terminaison permet d'obtenir des taux de fonctionnalisation allant jusqu'à 99%. Toutefois, dépendamment du groupe réactif, des cas de di-fonctionnalisation ont été observés.

La réaction de GRIM constitue aujourd'hui la méthode la plus efficace et la plus simple pour la synthèse de P3HTs régioréguliers et fonctionnels. La fonction terminale pourra être utilisée en vue de la synthèse d'un copolymère dibloc.

Par la suite, nous nous proposons donc d'utiliser cette technique pour la synthèse de nos copolymères.

3. Synthèse des macroamorceurs à base de P3HT

3.1.Synthèse des monomères

Nous avons vu précédemment que deux monomères pouvaient être utilisés pour la réaction de GRIM : le 2-5-dibromo-3-hexylthiophène et le 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène. Notre attention s'est tout d'abord portée sur le 2-5-dibromo-3-hexylthiophène en raison de sa synthèse plus aisée. Le 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène a également été préparé par la suite.

La première étape de synthèse consiste à greffer une chaîne hexyle sur un 3-bromothiophène par un couplage de Kumada²⁹. (Figure 27)



Figure 27: Synthèse du 3-hexylthiophène.

Le 3-hexylthiophène est obtenu avec de très bons rendements de l'ordre de 90 à 96%.

Le 2-5-dibromo-3-hexylthiophène (**M1**) est ensuite obtenu en une seule étape par bromation sélective des positions 2- et 5- à l'aide d'une addition électrophile⁴⁰. (Figure 28)



Figure 28 : Synthèse du 2-5-dibromo-3-hexylthiophène (M1).

Le 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène (**M2**) est quand à lui obtenu en deux étapes. Dans un premier temps, le brome est additionné en position 2-. En effet la substitution se produit préférentiellement à cette position car la chaîne hexyle est capable de stabiliser le centre positif adjacent formé durant la réaction⁴⁰. Puis après une première purification par distillation sous vide, une iodation sélective en position 5- est effectuée²⁶. (Figure 29)



Figure 29: Synthèse du 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène (M2) .

Le 2-bromo-3-hexylthiophène est obtenu avec un rendement de 80 % et le rendement de la dernière étape menant au monomère est de l'ordre de 60 à 70% après un minimum de deux distillations du produit final.

A l'instar de l'utilisation du NBS, une seconde voie d'obtention du 2-bromo-3-hexyl-5iodothiophène par addition électrophile d'iode sur le 2-bromo-3-hexylthiophène en utilisant du N-iodosuccinimide (NIS) a été testée. (Figure 30)



Figure 30: Synthèse du 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène en utilisant le NIS.

Cette méthode s'est avérée assez inefficace (rendement inférieur à 20%) et n'a pas été retenue pour la synthèse des monomères.

La plus grande réactivité de l'iode comparée au brome devrait aider la réaction de formation du composé de Grignard à être la plus régiosélective possible. Des étapes successives d'addition des halogènes dépend donc en partie la régiorégularité du futur P3HT.

3.2.Synthèse de macroamorceurs par fonctionnalisation in situ du P3HT avec une alcoxyamine

McCullough a développé la synthèse de P3HT par la méthode GRIM en utilisant le monomère 2,5-dibromohexylthiophène (M1) 37 . La synthèse débute par la réaction du monomère avec un réactif de Grignard, pour former un monomère activé dissymétrique. Pour activer sélectivement la position 5- du monomère (M1), le chlorure de tert-butylmagnésium est choisi. En effet, ce réactif de Grignard est encombré par le groupement tert-butyl, il va

donc préférentiellement réagir avec l'atome de brome le plus accessible, soit celui en position 5-. Grâce à son caractère dissymétrique, le monomère activé va réagir avec le catalyseur de Nickel pour former sélectivement du P3HT régiorégulier.

Comme décrit précédement, cette voie de polymérisation permet la fonctionnalisation in situ et en une seule étape de la chaîne de P3HT. Nous avons choisi de fonctionnaliser l'extrémité de chaîne du bloc conjugué avec une alcoxyamine dans le but de le transformer en macroamorceur pour la synthèse d'un bloc souple par NMRP.

Ainsi nous avons synthétisé et fonctionnalisé le P3HT en terminant la polymérisation par ajout d'un réactif de Grignard dérivé d'une alcoxyamine. Le schéma de synthèse est présenté ci-dessous (Figure 31). Nous avons utilisé l'alcoxyamine à base de TIPNO dont la synthèse a été décrite dans le Chapitre II précédent.



Figure 31 : Schéma général de synthèse des P3HT terminés par l'alcoxyamine.

Les paramètres de synthèse des différents polymères sont présentés dans le Tableau 1.

Polymère	Polymérisation		Terminaison
	Quantité de catalyseur (eq /monomères)	Temps	Temps
(P1)	0,02	10 min	5 min
(P2)	0,02	15 min	10 min
(P3)	0,02	30 min	12h
(P4)	0,01	1h30	12h
(P5)	0,01	1h30	12h ^a

^a La réaction de terminaison est effectuée à 40°C.

Tableau 1: Paramètres de synthèse des polymères (P1) à (P5).

	Solvant de	Mn	Mn	Ip	Régiorégularité	Fonctionnalisation	Rendement
Polymère	fractionnalisation	(RMN)	(CES)		[%]	[%]	[%]
		[Kg/mol]	[Kg/mol]		(RMN)	(RMN)	
(P1)	Hexane	2,3	2,7	1,5	90	51	24
(P2)	Hexane	2	3,8	1,3	90	39	22
(P3a)	Hexane	1,2	1,9	1,8	77	34	32
(P3b)	CHCl ₃	1,3	3,8	1,5	89	44	-
(P4a)	Hexane	1,4	2,7	1,7	73	Incalculable	13
(P4b)	CHCl ₃	3,2	9,2	1,2	85	Incalculable	22
(P5)	Hexane	1,3	1,6	1,9	-	44	46

Les caractéristiques des polymères obtenus sont présentées dans le Tableau 2.

 Tableau 2 : Caractéristiques des polymères (P1) à (P5).

Les polymères sont purifiés par précipitation dans le méthanol puis par lavage du solide par extractions au soxhlet. Une première extraction dans le méthanol permet d'éliminer les restes de réactifs et les impuretés. Une deuxième extraction dans l'hexane permet d'entraîner les fractions de polymères de plus faibles masses. Enfin le polymère est collecté par dissolution grâce à la dernière extraction au chloroforme.

Les masses molaires moyennes des polymères peuvent être estimées par analyse du spectre de RMN du proton ou par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les valeurs obtenues par CES sont généralement surestimées en raison de la conformation rigide des polymères conjugués comparée au standard de polystyrène. Pour évaluer la masse moléculaire par RMN, les signaux des protons des chaînes hexyles des thiophènes terminaux déplacés à 2,6 ppm sont comparés à ceux des thiophènes non terminaux observés à 2,8 ppm.

Il est important de rester vigilent au sujet des valeurs calculées par RMN. En effet, la précision de la RMN est estimée à 5% sur les signaux principaux. Néanmoins dans le cas des bouts de chaînes de polymères les signaux correspondant aux motifs terminaux sont très minoritaires face aux signaux de toutes les autres unités de la chaîne. L'aire de ces signaux correspond souvent à moins de 5% de l'aire du signal principal, ce qui peut induire des erreurs importantes. Ainsi, lors de l'intégration des signaux des motifs en extrémités de chaînes, l'erreur commise est souvent supérieure à 5% et par conséquent les calculs de masse

molaire ou de pourcentage de terminaison peuvent être faussés. Les valeurs obtenues par RMN ont donc un caractère indicatif mais les valeurs absolues sont à prendre avec précaution, surtout pour les masses molaires élevées.

Ces synthèses ont abouti à la formation d'oligomères de P3HT. En effet les masses moléculaires calculées sont faibles, la majorité des polymères sont solubles dans l'hexane et les indices de polymolécularité sont modérés. On ne constate pas de corrélation entre les temps de polymérisation et les masses obtenues, en effet le polymère (**P3**) ne possède pas une masse significativement plus grande que le polymère (**P2**) même si son temps de polymérisation a été doublé. Notons qu'il ne s'agit pas là d'un problème de fin de réaction à cette limite de temps car les rendements sont de l'ordre de 20% à 30%. Les polymères (**P4**) et (**P5**) ont été synthétisés selon le même mode opératoire et présentent tout de même des caractéristiques très différentes. Ce manque de contrôle est attribué à la première étape de synthèse : la formation du monomère activé, qui s'avère très certainement incomplète. Ce point fait l'objet d'une discussion dans le paragraphe relatif à l'amélioration des paramètres de synthèse (voir Paragraphe 2.3.1.)

Les régiorégularités des P3HTs ont été calculées à partir des spectres RMN⁵. Elles s'échelonnent pour nos macroamorceurs de 70 à 90%. Ces valeurs sont plus faibles que celles rapportées par McCullough¹⁵. Ceci peut être expliqué très simplement : les masses molaires de nos P3HTs sont assez faibles, les degrés de polymérisation n'excèdent pas les vingt unités par chaîne. Etant donné le premier couplage « défaut » lors de la polymérisation du P3HT, il est normal pour une chaîne courte de ne pas atteindre une régiorégularité supérieure à 90%.

D'autre part, Jeffries-El et al.²⁵ ont étudié une grande variété de groupements terminaux. Dépendamment de leur nature chimique, ces groupements donnent lieu à une mono- ou à une di-fonctionnalisation de la chaîne polymère (voir Paragraphe 1.3.3.2.). Pour connaître la structure exacte de nos macroamorceurs, terminés à une ou à deux extrémités de chaînes, nous avons utilisé la spectroscopie RMN du proton. A titre d'exemple, le spectre ¹H RMN de la fraction hexane du polymère (**P3**) est présenté (Figure 32).



Figure 32: Spectre ¹H RMN de la fraction hexane du polymère (P3)

Les signaux des protons des chaînes alkyles des thiophènes terminaux sont déplacés de 2,8 ppm (**b**) à 2,6 ppm (**b**') (Figure 33). Si les deux bouts de chaînes portent la même fonction, le signal à 2,6 ppm apparaîtra comme un triplet, dans le cas contraire, ce signal sera un multiplet. Dans le cas des P3HTs terminés par la fonction TIPNO, la présence d'un multiplet semble confirmer la fonctionnalisation à une seule extrémité de chaîne.



Figure 33: Spectre ¹H RMN de la fraction hexane du polymère (P3), zoom sur les signaux des protons des chaînes alkyles.

Néanmoins, nous avons constaté que toutes les chaînes n'étaient pas fonctionnalisées. En effet, les masses moléculaires peuvent être calculées par RMN du proton par deux méthodes : La première méthode consiste à comparer le signal du proton aromatique du thiophène (**a**) aux signaux correspondant au TIPNO terminal (**c**) et (**d**). La seconde voie consiste à comparer les signaux des protons des chaînes alkyles des thiophènes terminaux à 2,6 ppm. (**b**') à ceux des thiophènes non terminaux à 2,8 ppm (**b**). Nous avons observé une surestimation des masses moléculaires lorsque nous avons utilisé la première méthode. Par conséquent, nous en avons déduit que toutes les chaînes ne portaient pas de fonction terminale.

Cette observation rouvre la question de la mono- ou de la di-fonctionnalisation. En effet, même si certaines chaînes étaient di-substituées, le multiplet à 2,6 ppm serait observé car certaines chaînes ne sont pas fonctionnalisées et ont par conséquent des bouts de chaînes non équivalent. Quoi qu'il en soit, la difficulté rencontrée pour greffer l'alcoxyamine nous conduit à penser que les P3HT sont mono-substitués. Cette hypothèse sera confirmée dans le Paragraphe 3.1. grâce à la caractérisation par CES des copolymères à blocs obtenus à partir de ces macoamorceurs.

Ces premiers essais de synthèse de P3HT fonctionnalisés nous ont permis d'obtenir des macroamorceurs utilisables pour la synthèse de copolymères à blocs. Néanmoins, les polymères possèdent des masses étonnamment faibles et une fonctionnalisation non complète. Cependant, dans le but de perfectionner notre contrôle de la polymérisation, nous avons cherché à comprendre les points faibles de cette synthèse pour y remédier.

3.3. Amélioration des paramètres de synthèse

L'obtention de P3HT régioréguliers ayant une masse molaire contrôlée, une faible polymolécularité ainsi qu'une fonctionnalisation efficace nécessite un contrôle et une optimisation des nombreux paramètres de synthèse. Bien que décrits dans la littérature, les différents protocoles de synthèse ne semblent pas donner de résultats reproductibles à cent pour cent. Pour cette raison, nous nous proposons d'étudier l'influence de différents paramètres de synthèse dans le but d'obtenir des P3HT parfaitement définis, présentant une fonction terminale utilisable pour la synthèse de copolymères à blocs.

Ainsi nous passerons en revue :

- le choix du monomère et du réactif de Grignard activant le monomère

- la pureté du monomère
- le contrôle des masses moléculaires
- la méthode de terminaison de la polymérisation

3.3.1. Choix du réactif de Grignard activant le monomère

Les modes opératoires développés par McCullough³⁷ utilisent comme monomère le 2,5dibromo-3-hexylthiophène (**M1**) activé en position 5- grâce au chlorure de tertbutylmagnésium.

Les synthèses développées par Yokozawa utilisent le 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène. Le monomère est dans ce cas activé à l'aide du chlorure d'isopropyl-magnésium. Bien que ce réactif de Grignard soit moins encombré que le chlorure de tert-butylmagnésium, il va réagir sélectivement en position 5- grâce à la grande réactivité de l'iode comparée à celle du brome.

Dans les deux cas, on obtient un monomère activé capable d'être polymérisé de façon régiocontrôlée. La question qui se pose est la suivante : « Ces deux méthodes permettentelles de former le monomère activé avec autant d'efficacité ? »

Nous avons comparé ces deux approches en réalisant deux polymérisations à partir de monomères activés préparés par chacune des méthodes. Notons que nous n'avons pas terminé les chaînes polymères par une alcoxyamine mais par des fonctions vinyle ou allyle. En effet, ce test vise à observer précisément l'étape de polymérisation du P3HT et non sa terminaison, nous avons par conséquent choisi des fonctions terminales couramment utilisées par l'équipe de McCullough pour ne pas ajouter un nouveau paramètre dans l'étude. Les schémas réactionnels de ces essais sont les suivants : (Figures 34 et 35)



Figure 34 : Synthèse du P3HT à partir du 2,5-dibromohexylthiophène.



Figure 35: Synthèse du P3HT à partir du 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène.

Ces deux approches permettent d'obtenir le même monomère activé, les polymérisations sont ensuite menées selon les mêmes paramètres (quantité de catalyseur, temps de polymérisation, température).

Les caractéristiques des deux polymères sont présentées dans le Tableau 3.

Polymère	Solvant de	Mn (RMN)	Mn (CES)	Ip	Régiorégularité
	fractionnalisation	[Kg/mol]	[Kg/mol]		[%]
(P6)	Hexane	3,5	10,1	1,3	96
	CHCl ₃	4,5	14,9	1,2	96
(P7)	Non fractionné	8,6	23,6	1,1	95

Tableau 3: Caractéristiques des polymères (P6) et (P7).

Le polymère (**P7**) a été lavé par extraction au méthanol mais n'a pas été fractionné à l'hexane et au chloroforme car il présentait déjà un excellent indice de polymolécularité.

Notons que la régiorégularité de ces P3HT (de masses molaires plus élevées que ceux du paragraphe précédent) est considérablement améliorée. Ceci corrobore le fait qu'une masse molaire minimale est nécessaire pour avoir une bonne régiorégularité.

D'importantes différences de masses molaires sont constatées entre les deux polymères. Il semblerait que, la réaction du 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène avec le chlorure d'isopropylmagnésium fournisse un monomère activé plus efficace que celui issu de la réaction du 2,5-dibromo-3-hexylthiophène avec le chlorure tert-butylmagnésium puisqu'à conditions de polymérisation similaires il permet l'obtention de masses molaires plus élevées.

Une possible explication vient de la pureté du réactif de Grignard. Le chlorure d'isopropylmagnésium utilisé est commercial. Le chlorure de tert-butylmagnésium est
synthétisé par réaction du 2-chloro-2-méthylpropane avec des copeaux de magnésium. Puis, il est directement mis en réaction avec le monomère par transfert à la canule sans purification et caractérisation préalables. Comme il a été mis en évidence par Yokosawa³⁴, la quantité de réactif de Grignard est déterminante dans le contrôle de la polymérisation, ainsi lors de la synthèse de (**P6**), le réactif de Grignard a pu être introduit en défaut et perturber le déroulement de la polymérisation.

Une autre explication peut venir des monomères eux même car l'iode est plus réactif que le brome.

Afin de mieux comprendre le rôle des différents paramètres du système, une comparaison supplémentaire a été imaginée. Nous avons réalisé deux polymérisations avec le 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène (**M2**) en utilisant chacun des réactifs de Grignard : le chlorure tertbutylmagnésium (synthétisé par nos soin) et le chlorure d'isopropylmagnésium (commercial) (Tableau 4). De cette manière, le facteur monomère sera éliminé de nos interrogations et nous serons en mesure de savoir si le facteur limitant la polymérisation est le monomère ou bien le réactif de Grignard.

D - 1)	Monomère activé			Polymérisation		Terminaison	
Polymere	Monomère	Réactif de	Temps	Quantité de	Temps	Réactif de	Temps
		Grignard		catalyseur ^a		Grignard	
(P8)	(M2)	t-butylMgCl	2h	0,01	3h	vinylMgBr	12 h
(P9)	(M2)	i-propylMgCl	2h	0,01	3h	allylMgBr	12 h

^a (eq /monomères)

Tableau 4: Paramètres de polymérisation des P3HT (P8) et (P9).

Les caractéristiques des P3HT obtenus (P8) et (P9) sont présentées dans le Tableau 5.

Polymère	Solvant de	Mn (RMN)	Mn (CES)	Ip	Régiorégularité
	fractionnalisation	[Kg/mol]	[Kg/mol]		[%]
(P8) 105	Hexane	3,3	5,8	1,5	92.7
(P9) gl	Non fractionné	10,0	25,0	1,1	95

Tableau 5: Caractéristiques des P3HT (P8) et (P9).

Le P3HT (**P8**) est entièrement soluble dans l'hexane, il présente une masse faible en comparaison au P3HT (**P9**).

Ce test permet de mettre en évidence l'importance du rôle du réactif de Grignard activant le monomère. Un manque de contrôle durant la synthèse du chlorure tert-butylmagnésium semble entraîner systématiquement un mauvais contrôle de la polymérisation, indépendamment du monomère initialement choisi ((M1) ou (M2)). Le monomère activé le plus efficace provient de la réaction du 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène avec le chlorure d'isopropylmagnésium. Il est toutefois important de noter que nous n'avons pas utilisé de chlorure tert-butylmagnésium commercial qui aurait pu également fournir un bon contrôle de la formation du monomère activé.

Dans la suite de l'étude, nous avons adopté la méthode de polymérisation à partir 2-bromo-3hexyl-5-iodothiophène. La synthèse des monomères (M2) est plus longue mais les résultats attendus devraient être meilleurs.

3.3.2. Pureté du monomère

Nous avons accordé une attention particulière à la pureté de nos réactifs. De manière générale, les monomères ont été distillés deux fois sous vide avant utilisation. Bien que les spectres RMN des monomères semblent indiquer une excellente pureté, il nous a semblé utiles de les tester par chromatographie gazeuse (CG).

Nous avons mesuré la pureté des 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophènes après une, deux, trois et quatre distillations, les puretés mesurées étaient respectivement de 93,5%, 95,1%, 99,4% et 99,5%. Dès lors nous avons choisi de toujours effectuer quatre distillations et de conserver nos monomères dans le réfrigérateur sous obscurité avant leur utilisation.

3.3.3. Synthèse de P3HT à partir du 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène

Nous avons commencé cette nouvelle étude par la synthèse de P3HT terminé par des fonctions allyle (Figure 36). Nous avons étudié l'évolution des masses molaires des P3HT et du pourcentage de fonctionnalisation en fonction du temps de polymérisation. Pour cela, nous avons effectué une réaction de polymérisation et nous avons fait des prélèvements à différents

temps de polymérisation. Chaque prélèvement a directement été mis en réaction avec du bromure d'allylmagnésium pour stopper la polymérisation et fonctionnaliser la chaîne en croissance.



Figure 36 : Synthèse du P3HT terminé par une fonction allyle à partir du 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène.

Les caractéristiques des P3HT obtenus sont présentées dans le Tableau 6.

Dolumon		Temps de	Mn (RMN)	Mn (CES)	Ip	Fonctionnalisation
Polymere	polymérisation	[Kg/mol]	[Kg/mol]		(RMN) [%]	
	(P10a)	10 min	6,2	18,1	1,06	62
	(P10b)	30 min	7,3	23,2	1,07	64
	(P10c)	1 h	8,6	23,6	1,05	60
	(P10d)	2 h	9,2	23,9	1,08	65
	(P10e)	3 h	10,0	25,0	1,1	52

Tableau 6: Caractéristiques des P3HT obtenus après différents temps de polymérisation

Les polymères synthétisés présentent tous des indices de polymolécularité très faibles, de l'ordre de 1,1. Ceci semble indiquer que la polymérisation est vivante. De plus, les masses molaires des P3HT augmentent avec le temps de polymérisation. Sur les courbes CES des P3HT et sur le graphique ci-après représentant l'évolution des masses molaires en fonction du temps de polymérisation (Figure 37 et 38), on observe, aux temps supérieurs à 1h, une stagnation de la croissance des masses des P3HT. Nous émettons l'hypothèse que presque tous les monomères ont déjà réagi.



Figure 37: Courbe CES des P3HT après différents temps de polymérisation.



Figure 38 : Evolution des masses molaires des P3HT en fonction du temps de polymérisation.

La fonctionnalisation par le groupement allyle est estimée par RMN du proton à environ 62% pour les P3HT à l'exception du dernier polymère qui présente une terminaison de seulement 52%.

Ceci s'explique par le fait qu'au bout de 3 heures la polymérisation est déjà bien avancée et les centres actifs commencent à mourir car il n'y a plus de monomères à additionner sur la chaîne. Par conséquent, la réaction de terminaison par la fonction allyle est limitée par la disparition des centres actifs. Cette hypothèse étant alors une preuve supplémentaire du caractère « seulement quasi-vivant » de cette polymérisation.

Notons que les taux de fonctionnalisation sont inférieurs à ceux décrit par McCullough³⁷. Ceci peut s'expliquer par notre mode opératoire. Notre objectif étant l'observation de l'évolution de la masse des P3HT en fonction du temps de polymérisation, nous avons effectué des prélèvements à la seringue dans le milieu réactionnel. Puis ces prélèvements ont été transvasés dans un nouveau milieu réactionnel pour terminer les chaînes polymères. Il est possible que le passage des polymères dans la seringue ait eu pour effet de tuer le centre actif de certaines chaînes en croissance par contact avec des impuretés ou de l'air et de terminer les P3HT avant leur fonctionnalisation.

3.3.4. Conclusion partielle

La pureté des monomères est un paramètre essentiel pour obtenir un bon contrôle de la réaction de polymérisation par GRIM. L'étape de formation du monomère activé est critique, c'est pourquoi l'utilisation des monomères 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène avec le chlorure d'isopropylmagnésium donne des P3HT beaucoup mieux contrôlés, de masses molaires plus grandes et présentant des régiorégularités élevées. Cette méthode sera utilisée dans la suite de nos travaux.

La fonctionnalisation *in situ* des P3HT ne nous a pas permis d'obtenir des taux de fonctionnalisation, estimés par RMN, supérieurs à 65% et ce, même dans le cas des terminaisons par les groupements allyles.

Dans le but de créer de nouveaux macroamorceurs présentant des fonctions terminales mieux contrôlées, nous avons envisagé une nouvelle voie de synthèse: la post-fonctionnalisation.

3.4. Synthèse de macroamorceurs à base de P3HT par post-fonctionnalisation

Selon le mécanisme réactionnel de la synthèse du P3HT par la méthode GRIM³², les P3HT possèdent à leurs extrémités un atome de brome et un atome d'hydrogène. Il est possible dans une étape de post fonctionnalisation, de réaliser un couplage avec le brome pour incorporer une fonction à une des extrémités de la chaîne de P3HT³⁵.

3.4.1. Synthèse de P3HT terminés H/Br

Afin de maîtriser la post-fonctionnalisation, nous avons commencé par synthétiser des P3HT terminés H/Br (Figure 39). Pour cela, la réaction a été stoppée en fin de polymérisation par ajout de méthanol ou d'acide chlorhydrique (HCl).



Figure 39: Schéma de synthèse des P3HTs sans terminaison

Les conditions de polymérisations de différents polymères sont présentées dans le Tableau 7.

	Polyméris	ation	Terminaison
Polymere	Quantité de catalyseur ^a	Temps	
(P11) 146	0,0125	3h15	méthanol
(P12) 139	0,01	7h	HCl
(P13)114	0,01	24h	méthanol
a (/	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		

^a (eq /monomères)

Tableau 7: Conditions de polymérisation des P3HT sans terminaison

Nous avons obtenus trois P3HT dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 8.

Polymère	Solvant de fractionnalisation	Mn (RMN) [Kg/mol]	Mn (CES) [Kg/mol]	Ip	Régiorégularité [%]
(P11a) 146	Hexane	3,4	5,6	1,8	92
(P11b)	CHCl ₃	6,2	14,6	1,4	94
(P12a) 139	Hexane	4,4	8,9	1,6	96
(P12b)	CHCl ₃	8,0	19,2	1,1	94
(P13a)114	Hexane	3,1	5,9	1,9	93
(P13b)	CHCl ₃	7,7	16,1	1,2	90

Tableau 8: Caractéristiques des P3HT sans terminaison.

Notre attention s'est portée sur les indices de polymolécularité (Ip) de ces polymères. En effet, on constate que l'Ip du P3HT dont la synthèse a été stoppée par addition d'HCl est plus faible. De plus l'observation de la répartition des masses molaires par CES montre pour le polymère (**P12**) une allure mono-modale alors que celle du polymère (**P11**) est bi-modale (Figure 40). Notons que l'épaulement observé à des temps d'élution plus élevés, dans le cas du P3HT (**P12a**), correspond aux fractions de polymères ayant des masses molaires faibles, solubles dans l'hexane.



Figure 40: Courbe CES des polymères (P12) et (P11).

Ceci concorde avec l'observation du couplage de deux chaînes polymères l'une avec l'autre provenant de la dismutation du complexe de catalyseur dans l'étude décrite par Yokozawa visant à comparer les terminaisons effectuées dans l'eau ou dans une solution d'HCl³³ (Figure 15).

Par la suite, nos terminaisons seront préférentiellement effectuées par ajout d'HCl.

3.4.2. Post-fonctionnalisation des P3HT

Afin de fonctionnaliser convenablement les P3HT terminés H/Br, nous avons greffé un groupement aldéhyde en bout de chaîne par une réaction de couplage avec l'atome de brome terminal.

Les P3HT fonctionnalisés par un aldéhyde pourront être utilisés en vue de la synthèse par voie convergente de copolymères. En effet, des blocs souples synthétisés par polymérisation anionique peuvent terminer leur polymérisation par réaction de leur centre actif sur l'adéhyde des P3HT pour former un copolymère.

La fonction aldéhyde des P3HT peut également réagir avec un réactif de Grignard dérivé d'une alcoxyamine pour former un macroamorceur en vue de la polymérisation par voie divergente d'une séquence souple par NMRP.

3.4.2.1. Greffage d'une fonction aldéhyde par post-fonctionnalisation

Des fonctions aldéhydes ont déjà été greffées sur des P3HT par fonctionnalisation *in situ*²⁵. Toutefois, des problèmes de di-fonctionnalisation ont été rencontrés. Notre objectif étant de fonctionnaliser une seule extrémité de chaîne avec un bon rendement, nous avons utilisé la méthode de post-fonctionnalisation. Ainsi un seul aldéhyde est greffé par chaîne.

Nous avons commencé par la préparation d'un aldéhyde protégé sous forme d'acétale cyclique permettant le couplage sur le brome. Nous sommes parti du 4-bromobenzaldéhyde et nous avons protégé l'aldéhyde grâce à l'éthylène glycol⁴¹. Le brome a ensuite été substitué par un ester boronique⁴² pour permettre la fonctionnalisation du brome du P3HT par un couplage de Suzuki. Les schémas de synthèse sont présentés ci-dessous (Figure 41 et 42)



Figure 41: Schéma de synthèse du groupe fonctionnel permettant le greffage d'un aldéhyde.



Figure 42 : Schéma de synthèse du couplage de Suzuki entre le groupe fonctionnel et le P3HT.

Le couplage de Suzuki est un couplage de type organométallique catalysé au paladium (0) (Pd(0)).

Enfin, après le greffage du groupement terminal, l'aldéhyde est déprotégé par hydrolyse acide⁴¹ (Figure 43).



Figure 43 : Schéma de synthèse du P3HT fonctionnalisé par un aldéhyde.

Il est à noter que les réactions de protection et déprotection de la fonction aldéhyde sont quasi quantitatives.

Nous avons fonctionnalisé les polymères (P11), (P12) et (P13) en utilisant à chaque fois cinq équivalents de groupements fonctionnels par rapport au P3HT. Les résultats des fonctionnalisations sont présentés dans le Tableau 9 suivant.

Polymère	Polymère	Fonctionnalité [%]
fonctionnel	de base	(RMN)
(P14a)149cy	(P11a) 146	51
(P14b)149ch	(P11b)	53
(P15a)145	(P12a) 139	59
(P15b)141	(P12b)	48
(P16a)128	(P13a)114	80
(P16aa)123	(P13a)114	92
(P16b)147	(P13b)	65

Tableau 9: Tableau représentant les résultats des fonctionnalisations des P3HTs.

On remarque que les P3HT ne sont pas totalement fonctionnalisés. Seulement 50% des chaînes sont terminées pour les P3HT provenant des polymères (**P11**) et (**P12**). Notons tout de même de meilleurs résultats pour les polymères issus du (**P13**).

Pour vérifier le bon fonctionnement de la réaction de couplage, nous avons répété la fonctionnalisation une deuxième fois sur le polymère (**P15b**). Le pourcentage de terminaison n'a pas évolué puisqu'il a été mesuré à 50%. Les fonctionnalisations observées ne dépendent donc pas de l'efficacité de la réaction de Suzuki mais bien des extrémités de chaînes du polymère avant fonctionnalisation.

Deux essais ont été réalisés sur le (**P13a**) pour observer la reproductibilité de la réaction de couplage. Ces essais ont abouti à des fonctionnalités un peu différentes entre elles, mais très supérieures à celles des autres P3HT ((**P11**) et (**P12**)). Cette observation est surprenante. En effet, si l'on devait s'attendre à de meilleurs résultats pour certain des P3HT, la logique aurait voulu qu'il s'agisse des P3HT issus du (**P12**). La polymérisation de (**P12**) a été terminée par addition d'HCl dans le milieu réactionnel, ce qui a pour effet de stopper la polymérisation et de remplacer le centre actif par un hydrogène. Ainsi toutes les chaînes devraient posséder à leurs extrémités un hydrogène et un brome. Les autres polymères terminés par addition de méthanol, ont pu quand à eux subir une dismutation avant la désactivation du catalyseur³³ (Paragraphe 1.3.3.1.). Le couplage des chaînes polymères ainsi obtenu induit la formation de chaîne ayant deux hydrogènes à leurs extrémités (Figure 16). Le couplage de Suzuki est réalisé sur un brome, par conséquent, les polymères ayant subi une dismutation devraient avoir des pourcentages de groupements terminaux inférieurs.

Une explication de ces résultats serait l'absence de brome sur certaines chaînes. Yokozawa a montré qu'un mauvais contrôle des quantités de chlorure d'isopropylmagnésium pouvait entraîner un non contrôle des terminaisons³⁴. Dans nos différentes polymérisations, nous avons toujours utilisés un équivalent de chlorure d'isopropylmagnésium, nous aurions donc du avoir la bonne terminaison. Nous nous sommes par conséquent intéressé à la quantité de réactif de Grignard utilisé dans la première étape de synthèse du P3HT. Nous avons choisi de recommencer cette synthèse avec 0,96 équivalents de chlorure d'isopropylmagnésium pour comparer les effets de ce paramètre sur la terminaison de chaîne. La polymérisation a été stoppée grâce à l'acide chlorhydrique. Dans le but d'obtenir des polymères bien fonctionnalisés, nous avons, en plus amélioré les conditions de réaction du couplage de Suzuki en employant quarante équivalents d'aldéhyde protégé (Figure 44).



4) PTS, THF, acétone/H₂O, reflux, 12 h

Figure 44: Schéma de synthèse de (P17).

Les caractéristiques du polymère (P17) sont présentées dans le Tableau 10.

Polymère	Mn (RMN)	Mn (CES)	Ip	Fonctionnalité [%]
	[Kg/mol]	[Kg/mol]		(RMN)
(P17)	8,7	27,2	1,1	52

Tableau 10: Caractéristiques du polymère (P17)

Cette fois encore, seulement 52% des (**P17**) sont terminés par un aldéhyde. Ni la quantité de chlorure d'isopropylmagnésium, ni les 40 équivalents d'aldéhyde protégé n'ont permis l'amélioration du taux de fonctionnalisation. Notre supposition de ne pas avoir obtenu de polymères présentant un H et un Br dès la synthèse des P3HTs grandissante, nous avons émis une autre hypothèse.

Rappelons tout d'abord que la réaction habituelle entre un halogène (dans notre cas Br) et un réactif de Grignard catalysée par du Nickel est un couplage de Kumada (Figure 45).



Figure 45 : Couplage de Kumada

D'autre part, selon Yokozawa et McCullough, la première étape de la polymérisation par la GRIM est différente^{27,32}. En effet, le catalyseur commence par réagir avec les deux réactifs de Grignard en position 5- sur les monomères. C'est cette étape précisément qui détermine la présence ou non du brome en début de chaîne. Une compétition peut prendre place entre ces deux types de couplages. Il est alors logique de supposer que toutes les chaînes ne débutent

pas de la même façon même si cela contredit les résultats publiés par Yokozawa³⁴. Ainsi, une chaîne amorcée par la réaction habituelle de Kumada aurait en début de chaîne un groupement MgCl qui serait hydrolysé en H après terminaison de la polymérisation (Figure 46). Ainsi une partie de la population de chaîne « inerte » ne possèderait aucune fonction Br.



Figure 46 : Illustration de la synthèse d'un P3HT amorcé par la réaction habituelle de Kumada

Cependant, la gène stérique engendrée entre les chaînes hexyles des monomères et les ligands du catalyseur 1,3-Bis(diphenylphosphino)propane nickel(II) chloride joue en la faveur de la proposition de Yokozawa. En effet cet encombrement pousse le catalyseur à réagir préférentiellement avec les positions 5- des monomères activés : la fonction MgCl.

Nous avons tenté de favoriser le couplage « défaut » décrit par Yokozawa (thermodynamiquement favorisé) en diminuant la température. Nous avons effectué une dernière polymérisation dans des conditions similaires à la synthèse du (**P17**). La différence réside dans le fait que le milieu est placé à 0°C durant l'addition du catalyseur et pendant les premiers instants de la polymérisation. Nous avons obtenu le polymère (**P18**) qui présente une fonctionnalité de seulement 63%. La réaction à 0°C ne donne donc pas de meilleurs résultats que les réactions réalisées à température ambiante.

En résumé, nous avons fonctionnalisé les P3HT par couplage de Suzuki entre l'extrémité bromée et un ester boronique précurseur d'une fonction aldéhyde.

A première vue, ces post-fonctionalisations se font avec des rendements modérés de l'ordre de 60%. Néanmoins à la lumière de récents résultats, ces estimations obtenues par RMN du

proton sont à prendre avec prudence. En effet, nous avons fait réagir la fonction aldéhyde du polymère (**P17**), fonctionnalisé à 52% selon l'analyse RMN, avec une chaîne de polystyrène lithium obtenue par polymérisation anionique vivante du styrène. Le copolymère résultant a pu être analysé par CES et nous avons constaté qu'il restait seulement 20% d'homopolymères de P3HT. Ceci laisse supposer que 80% du P3HT initial était fonctionnalisé avec l'aldéhyde réactif. Il semble donc que l'erreur faite par le simple calcul RMN soit assez importante et supérieure aux 5% initialement envisagés. Quoi qu'il en soit, les taux de terminaison ne peuvent pas être déterminés avec certitude et nous ne sommes pas en mesure d'avancer une explication expérimentale à ce fait.

3.4.2.2.Greffage d'une alcoxyamine sur l'aldéhyde terminale

Pour former un nouveau macroamorceur (**P19**) capable de polymériser un bloc souple par NMRP, nous avons greffé l'alcoxyamine par addition nucléophile du réactif de Grignard correspondant sur l'aldéhyde terminal du (**P14b**) (Figure 47).



Figure 47: Schéma de synthèse du macroamorceur fonctionnalisé par greffage de l'alcoxyamine sur l'aldéhyde.

Cette réaction s'est avérée très efficace. On observe par RMN la disparition complète des protons correspondant aux fonctions aldéhydes. Le taux de fonctions alcoxyamine est donc estimé à 51% par RMN, il s'agit du même taux que celui des fonctions aldéhydes avant greffage de l'alcoxyamine.

3.5. Conclusion

La polymérisation quasi vivante par GRIM développée simultanément par Yokozawa et McCullough nous a permis de synthétiser des P3HT contrôlés en régiorégularité et en fonctionnalisation. Ainsi des régiorégularités élevées de l'ordre de 95 (+/-2) % ont été obtenues. Par ailleurs en appliquant deux stratégies de terminaison et/ou fonctionnalisation des chaînes en croissance, nous avons démontré la grande flexibilité de cette chimie. Les P3HT obtenus peuvent être terminés avec un grand nombre de fonctions réactives différentes, spécialement au travers de la technique de post-fonctionnalisation.

Les différents homopolymères obtenus vont pouvoir être utilisés, dépendamment de leur fonctionnalité, en tant que macroamorceurs dans des synthèses de copolymères par voie divergente ou en tant que blocs fonctionnels dans des synthèses convergentes.

L'optimisation des différents paramètres de synthèse nous a également permis de synthétiser un P3HT de haute masse molaire et de très hautes régiorégularités afin de remplacer le P3HT commercial.

4. Synthèse des copolymères à base de P3HT

Les macroamorceurs et les blocs fonctionnels de P3HT ont permis la synthèse de copolymères à blocs de type « bâtonnet-pelote » (« rod-coil ») en vue d'applications photovoltaïques. En effet, notre objectif est la conception de copolymères présentant un bloc rigide donneur d'électrons : le P3HT, et un bloc flexible accepteur d'électrons. Deux types de copolymères à base de P3HT ont été envisagés possédant des séquences flexibles aux propriétés différentes : Les poly(3-hexylthiophène)-*b*-poly(butylacrylate-*stat*- C_{60} méthylstyrène)s (P3HT-*b*-P(BA-*stat*- C_{60} MS)) et les poly(3-hexylthiophène)-*b*-poly(4-vinylpyridine)s (P3HT-*b*-P4VP).

4.1. Les P3HT-b-P(BA-stat-C₆₀MS)

Comme dans le cas des copolymères (DEH-PPV)-b-P(BA-stat-C₆₀MS), nous avons synthétisés des copolymères à blocs présentant un bloc de P3HT et un bloc souple de poly(butylacrylate-stat-chlorométhylstyrène). Puis, après l'azidation des unités de chlorométhylstyrène, nous avons greffés par des liaisons covalentes des Buckminsterfullerènes sur les blocs souples. Ainsi, ces copolymères possèdent à la fois un caractère donneur et un caractère accepteur d'électron (Figure 48).



Figure 48: Synthèse du P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS)

4.1.1. Synthèse des P3HT-b-P(BA-stat-CMS)

La séquence flexible est synthétisée par polymérisation radicalaire contrôlée (NMRP) à partir de l'alcoxyamine du macroamorceur de P3HT. Les conditions de synthèse de la séquence P(BA-*stat*-CMS) ont été préalablement présentées dans le Chapitre II. Les copolymères ont été préparés par dissolution des macroamorceurs dans les monomères butylacrylate (BA) et chlorométhylstyrène (CMS). Différents ratios de monomères/macroamorceur et de BA/CMS ont été testés. La polymérisation en masse s'effectue à 125°C en présence de 5% de TIPNO libre pour améliorer le contrôle de la réaction. La polymérisation est stoppée avant une totale conversion des monomères pour éviter une perte de contrôle due à l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel.

Les différents paramètres de synthèse des copolymères ainsi que leurs principales caractéristiques sont présentés dans le Tableau 11 ci-dessous :

	P3HT	Monomères/	BA/	BA/ CMS ^a	Temps de	Mn	Mn	Ip
C)	de	P3HT ^a	CMS ^a	dans le	polymé-	(RMN)	(CES)	
Copolymere	base	en réaction	en	copolymère	risation	[Kg/mol]	[Kg/mol]	
			réaction					
(C1)	(P1)	250	22	-	30 min	Pas de	e bloc souple	e
(C2)	(P4b)	347	20	-	1h	Pas de bloc soupl		e
(C3)	(P5)	304	20	3,1	1h	2,2	2,3	2,1
(C4)	(P3a)	370	20	3,6	2h	2,6	5,3	1,4
(C5)	(P2)	305	10	1,4	3h	8,6	18,0	2,7
(C6)	(P2)	290	20	10,6	15h	10,5	29,4	4,2
(C6b)	(P2)	290	20	10,5	15h	11,4	16,3	2,5

^aRapport molaire

Tableau 11: Paramètres de synthèse et caractéristiques des copolymères

Selon la tendance générale, on observe que la masse molaire du bloc flexible augmente avec le temps de polymérisation. Nous avons rencontré quelques problèmes de solubilité des P3HT dans nos monomères. Ceci peut expliquer l'absence de bloc souple dans les cas de (C1) et (C2). En effet, les macroamorceurs utilisés pour ces deux synthèses présentaient respectivement des masses molaires de 2,3 et 3 kg/mol (légèrement supérieures à celles des autres macroamorceurs), il a ainsi été plus long de les solubiliser à 125° C. Il semble que, dans

ces deux cas, 30 minutes ou une heure de polymérisation n'aient pas été suffisantes pour permettre la formation d'un copolymère. Notons toutefois, que le copolymère (C3) présente une séquence souple après une heure de réaction ; le macroamorceur dans ce cas avait une masse molaire de 1,3 Kg/mol et était par conséquent plus facilement solublilisable dans les monomères. Le copolymère (C6) présente un indice de polymolécularité élevé. Nous avons purifié ce copolymère sur colonne chromatographique et nous avons obtenu le copolymère (C6b), plus équilibré et moins polydisperse.

Les courbes CES du macroamorceur (**P2**) et de ses copolymères (**C5**) et (**C6**) obtenus respectivement après 3h et 15h de polymérisation sont présentées sur la Figure 49.



Figure 49 : CES du macroamorceur (P2) et ses copolymères (C5) et (C6).

Ce chromatogramme confirme l'augmentation de la masse molaire avec le temps de polymérisation, ce qui est caractéristique des polymérisations radicalaires contrôlées également appelées polymérisations « vivantes ». Il est important de remarquer que le pic résiduel correspondant à (**P2**) est faible. Ceci indique un réamorçage efficace, ce qui tend à dire que le pourcentage de chaînes terminées par l'alcoxyamine est élevé. Ce résultat semble confirmer la tendance observée lors de l'étude précédente de « dosage » des fonctions réactives à l'aide d'un bloc de polystyrène. Le taux de fonctionnalisation estimé par RMN (39% pour (**P2**)) est sous évalué.

Nous pouvons également noter que les copolymères ne présentent pas de distribution de masses bimodales ; celles-ci auraient pu suggérer la présence de copolymères triblocs. Nous

avons ici la confirmation que nous avons bien terminé une seule extrémité de chaîne par l'alcoxyamine.

4.1.2. Azidation des unités CMS et greffage des C_{60}

Dans le but d'obtenir des copolymères à caractère donneur/accepteur d'électrons, des fullerènes sont greffés sur le bloc souple.

Les unités de CMS incorporées statistiquement dans la séquence de BA vont être utilisées en tant que points d'ancrage des C_{60} . Comme décrit dans le Chapitre II, les atomes de chlore des chlorométhylstyrènes sont azidés pour permettre, dans une dernière étape, le greffage des C_{60} (Figure 48).Les différentes étapes de la synthèse des P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) sont contrôlées par analyse des spectres RMN et par spectroscopie infra rouge (IR). Ainsi sur la Figure 50, il est possible d'observer l'apparition de la bande de vibration caractéristique de la liaison carbone-oxygène (C=O) des unités de BA lors de la synthèse des séquences de P(BA-*stat*-CMS). Après l'azidation des CMS, un nouveau signal correspondant à la liaison carbone-azote (C-N) est observable. Cette bande disparaît complètement après l'étape de greffage des fullerènes. Etant donné que la quantité de C₆₀ introduite dans le milieu réactionnel est stoechiométrique en fonction des unités ont bien réagi avec l'ensemble des fonctions azide du copolymère. On peut dès lors considérer qu'il n'y a plus de C₆₀ libres en solution.



Figure 50: Spectre de transmitance IR : a) P3HT, b) P3HT-*b*-P(BA-*stat*-CMS), c) P3HT-*b*-P(BA-*stat*-N₃MS), d) P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS).

Copolymère	Copolymère	Mn	C ₆₀ /chaîne ^a	Fraction massique de
	de base	(RMN)		C ₆₀ dans le copolymère
greffe		[Kg/mol]		
$(C_{gC60}1)$	(C4)	4,1	2,1	37%
$(C_{gC60}2)$	(C6b)	14,0	6,3	28%

Nous avons ainsi fonctionnalisé deux copolymères avec des C_{60} . Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 12.

^a Estimé par RMN

Tableau 12 : Caractéristiques des copolymères greffés par des C₆₀ : P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS)

Nous avons obtenus deux copolymères greffés par des C_{60} possédants des caractéristiques bien différentes. Le premier copolymère (C_{gC60} 1) est équilibré ; il possède un bloc rigide et un bloc souple (avant greffage) de masses molaires équivalentes (1,3 Kg/mol) et deux C_{60} sont greffés en moyenne par chaîne. Le second copolymère (C_{gC60} 2) possède une séquence souple cinq fois plus longue que le bloc rigide et six C_{60} sont greffés en moyenne par chaîne. Ce travail de synthèse a donné lieu à une publication parue dans le journal *Macromolecular Rapid Communications*⁴³.

4.2. Les P3HT-b-P4VP

La poly(4-vinylpyridine) (P4VP) est capable de complexer des C_{60} par un transfert de charge entre le doublet de l'azote de la vinylpyridine et le fullerène très électrophile⁴⁴. Il est possible d'utiliser cette propriété de la P4VP dans l'optique de créer la séquence souple acceptrice d'électrons de nouveaux copolymères : les copolymères P3HT-*b*-P4VP. Il est attendu de ces copolymères à blocs qu'ils présentent des ségrégations de phases plus importantes que celle observables dans le P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) en raison de la plus grande incompatibilité chimique entre les deux blocs.

Nous avons synthétisés ces copolymères par voie convergente sur la base des P3HT postfonctionnalisés avec une fonction aldéhyde (Paragraphe 2.4.2.) (Figure 51). La P4VP a été synthétisée par polymérisation anionique en utilisant un amorceur obtenu par réaction du secbutyl lithium sur l' α -méthylstyrène. Cet amorceur a été choisi pour deux raisons : - son encombrement stérique associé au caractère ternaire du carbanion formé garantissant que la polymérisation anionique aura lieu sur les groupements vinyle de la vinylpyridine sans réaction secondaire sur les cycles aromatiques, - sa couleur qui permet de contrôler la présence de l'anion. La polymérisation de la vinylpyridine a été stoppée par addition du P3HT terminé par une fonction aldéhyde dans le milieu réactionnel. Ainsi l'anion de la chaîne en croissance de P4VP va réagir par substitution nucléophile sur l'aldéhyde terminal pour former le copolymère correspondant avec sa fonction alcool.



Figure 51 : Schéma de synthèse des copolymères P3HT-b-P4VP.

Afin d'assurer la réaction sur toutes les fonctions aldéhyde un excès de chaînes de P4VP est préparé. Les homopolymères de P4VP n'ayant pas formé de copolymères sont extraits par lavage à l'eau acide (pH 4). En effet, en milieu acide, l'azote de la pyridine est protoné et la P4VP devient soluble en phase aqueuse alors que le copolymère reste en phase organique.

Les principales caractéristiques des copolymères sont présentées dans le Tableau 13.

	P3HT	Mn	Mn « rod »	Mn « coil »	Ratio
Conclumène	de base	copolymère	(RMN)	(RMN)	molaire
Copolymere		(RMN)	[Kg/mol]	[Kg/mol]	P4VP/P3HT
		[Kg/mol]			
(C8)	(P16aa)	9,3	3,1	5,9	1,6
(C9)	(P16a)	11,3	3,1	8,2	1,8
(C10)	(P17)	12,5 ^a	8,7	3,8	0,39
(C11)	(P17)	15,0 ^a	8,7	6,3	0.67

^a copolymères mélangés avec 30% d'homopolymère de P3HT non fonctionnalisé

Tableau 13: Caractéristiques des copolymères P3HT-b-P4VP.

Il ne nous a pas été possible d'analyser ces copolymères par CES en raison de la forte agrégation des séquences P4VP dans les solvants utilisés en CES.

Nous disposons ainsi d'une gamme de copolymères P3HT-*b*-P4VP avec des ratios molaires de P4VP/P3HT allant de 0,4 à 1,8.

5. Conclusion

Des blocs rigides de P3HT régiorégulier ont été synthétisés par la méthode de polymérisation quasi vivante par Grignard Métathèse. Leur terminaison *in situ* ou par post-fonctionnalisation a abouti à la formation de macroamorceurs en vue de la synthèses de copolymères par voie divergente ou de P3HT fonctionnels en vue de synthèses convergentes. Ces synthèses multi étapes ont nécessité une optimisation et un contrôle de chacune des étapes pour aboutir à des copolymères à blocs bien définis tant en terme de masse molaire, d'indice de polymolécularité, que de fonctionnalité. Ainsi, deux familles de copolymères à blocs de type « bâtonnet-pelote » ont été synthétisées à partir des blocs conjugués de P3HT. Une première famille de copolymères P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) possède des groupements fullerènes accepteurs d'électrons accrochés par des liaisons covalentes sur son bloc flexible. La seconde famille de copolymères P3HT-*b*-P4VP présente deux blocs de natures chimiques très différentes qui imposent une plus forte tendance à la microségrégation de phase. De plus, l'azote de la P4VP est capable de complexer des entités C₆₀ en partageant son doublet d'électrons libres. Ces nouveaux copolymères ont été conçus pour leur caractère donneur-accepteur d'électrons et pour leur capacité à s'auto-organiser en vue d'applications photovoltaïques. Il est par conséquent nécessaire de mener une étude approfondie de leurs propriétés optiques, structurales ainsi que photovoltaïques. Cette étude fera l'objet du Chapitre IV de cette thèse.

- ¹ Reyes, M. R.; Kim, K.; Carroll, D. L.; Appl. Phys. Lett., 2005, 87, 083506.
- ² Ma, W. L.; Yang, C. Y.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J.; Adv. Funct. Mater., **2005**, 15, 1617-1622.
- ³ Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A.; J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1980, 18, 9.
- ⁴ Lin, J. W. P.; Dudek, L. P.; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980,, 18, 2869.
- ⁵ Barbarella, G.; Bonglini, A.; Zambianchi, M.; *Macromol.*, **1994**, *27*, 3039-3045.
- ⁶ Zhang, R.; Li, B.; Iovu, M. C.; Jeffries-EL, M.; Sauvé, G.; Cooper, J.; Jia, S.; Tristram-Nagle, S.; Smilgies, D. M.; Lambeth, D. N.; McCullough, R. D.; Kowalewski, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3480-3481.
- ⁷ Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J.; Appl. Phys. Lett., **1996**, 69, 4108-4110.
- ⁸ McCullough, R. D.; Tristram-Nagle, S.; Williams, S. P.; J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 11, 4910-4911.
- ⁹ Roncali, J.; Chem. Review, **1992**, 92, 711-738.
- ¹⁰ Sugimoto, R.; Takeda, S.; Gu, H. B.; Yoshino, K.; Chem. Express, **1986**, *1*, 635.
- ¹¹ Yoshino, K.; Hayashi, S.; Sugimoto, R.; Jpn. J. Appl. Phys., 1984, 23, L899.
- ¹² Niemi, V. M.; Knuuttila, P.; Österholm, J. -E.; Korvola , J.; *Polymer*, **1992**, *33*, 1559-1562.
- ¹³ Andersson, M. R.; Selse, D.; Berggren, M.; Jaervinen, H.; Hjertberg, T.; Inganaes, O.; Wennerstroem, O.; Oesterholm, J.-E.; *Macromol.*, **1994**, *27*, 6503-6506.
- ¹⁴ Barbarella, G.; Zambianchi, M.; Di Toro, R.; Colonna, Jr., M., Iarossi, D.; Goldoni, F.; Bongini, A.; *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 8285-8292.
- ¹⁵ McCullough, R. D.; Adv. Mater., **1998**, 10, 2, 93-116.
- ¹⁶ Andersson, M.R.; Mammo, W.; Olinga, T.; Svensson, M.; Theander, M.; Inganäs O.; Synth. Met., **1999** 101, 11-12.
- ¹⁷ Kirchmeyer, S.; Reuter, K.; J. Mater. Chem., 2005, 15, 2077–2088.
- ¹⁸ Jen, K. Y.; Miller, G. G.; Elsenbaumer, R. L.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1986**, 1346-1347.
- ¹⁹ McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 70.
- ²⁰ Chen, T. A.; Rieke, R. D.; J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 10087-10087.
- ²¹ McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L.; J. Org. Chem., **1993**, 58, 904-912.
- ²² Chen, T. A.; O'Brien, R. A.; Rieke, R. D.; *Macromol.*, **1993**, *26*, 3462-3463.
- ²³ Chen, T. A.; Wu, X.; Rieke, R. D.; J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 233-244.
- ²⁴ Loewe, R. S.; Ewbank, P.C.; Liu, J.; Zhai, L.; McCullough, R. D.; *Macromol.*, **2001**, *34*, 4324-4333
- ²⁵ Jeffries-EL, M.; Sauvé, G.; McCullough, R. D.; *Macromol.*, **2005**, *38*, 10346-10352.
- ²⁶ Yokoyama, A.; Miyakoshi, R.; Yokozawa, T.; *Macromol.*, **2004**, *37*, 1169-1171.
- ²⁷ Sheina, E. E.; Liu, J.; Iovu, M. C.; Laird, D.W.; McCullough, R. D.; *Macromol.*, **2004**, *37*, 3526-3528.

- ²⁸ Liu, J.; Loewe, R. S.; McCullough, R. D.; *Macromol.*, **1999**, *32*, 5777.
- ²⁹ Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M.; J. Am. Chem. Soc,.1972, 94, 4374.
- ³⁰ Morrell, D. G.; Kochi, J. K.; J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 7262.
- ³¹ Iovu, M. C.; Sheina, E. E.; Gil, R. R.; McCullough, R. D.; *Macromol.*, **2005**, *38*, 8649-8656.
- ³² Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T.; J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 17542-17547.
- ³³ Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T.; *Macromol. Rapid Com.*, **2004**, 25, 1663-1666.
- ³⁴ Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T.; J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem, 2008, 46, 753-765.
- ³⁵ Liu, J.; McCullough, R. D.; *Macromol.*, **2002**, *35*, 9882-9889.
- ³⁶ Liu, J.;Loewe, R. S.; McCullough, R. D.; *Macromol.*, **1999**, *32*, 5777-5785.
- ³⁷ Jeffries-EL, M.; Sauvé, G.; McCullough, R. D.; Adv. Mater., 2004, 16 (12), 1017.
- ³⁸ Iovu, M. C.; Jeffries-EL, M.; Sheina, E. E.; Cooper, J. R.; McCullough, R. D.; *Polymer*, **2005**, *46*, 8582-8586.
- ³⁹ Tolman, C. A.; Seidel, W. C.; Gosser L. W.; Organomet., **1983**, 2, 1391-1396.
- ⁴⁰ Kellogg, R. M.; Schaap, A. P.; Harper, E. T.; Wynberg, H.; J. Org. Chem., **1968**, 33 (7), 2902-2909.
- ⁴¹ Hon, Y. S.; Lee, C. F.; Chen, R. J.; Szu, P.H.; *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 5991-6001.
- ⁴² Cremer, J.; Mena-Osteritz, E.; Pschierer, N. G.; Müllen, K.; Baüerle, P.; *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, *3*, 985-995.

⁴³ Richard, F.; Brochon, C.; Leclerc, N.; Eckhardt, D.; Heiser, T.; Hadziioannou, G.; *Macromol. Rapid Com.*, **2008**, *29*, 885-891.

⁴⁴ Laiho, A.; Ras, R. H. A.; Valkama, S.; Ruokolainen, J.; Osterbacka, R.; Ikkala, O.; *Macromol.*, **2006**, *39*, 7648-7653.

Partie expérimentale

A) Solvants et réactifs

Le tétrahydrofurane (THF), l'ether diéthylique (ether), ainsi que le toluène sont distillés sur sodium/benzophénone sous flux d'argon, le dichlorométhane (CH_2Cl_2) sur hydrure de calcium (CaH_2), et le diméthyl formamide (DMF) est séché sur tamis moléculaire (4 Å). Les réactifs commerciaux et les autres solvants sont utilisés sans purification préalable (sauf contre-indication).

B) Matériel et instruments

Techniques chromatographiques

Chromatographie sur colonne

Les colonnes de chromatographie sont élaborées à partir de gel de silice [Merck Geduran1 Si 60 $(40-63 \ \mu m)$].

Chromatographie d'exclusion stérique

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique sont réalisées dans le THF ou le chloroforme (grade HPLC) avec un appareil Shimadzu composé d'une pompe isocratique LC-10AD, d'un four thermostaté CTO-10AD équipé de deux colonnes PL-Gel 5 μ Mixed-C et d'une colonne PL-Gel 100 Å et muni d'un détecteur d'indice de réfraction Shimadzu RID-10A et d'un détecteur UV Shimadzu SPD-M10A à barrette de diode. Les masses moléculaires et les indices de polymolécularité sont calculés à partir d'une calibration avec des étalons de polystyrène.

Techniques spectroscopiques

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 UltrashieldTM 300 MHz. Les spectres RMN ¹H sont calibrés à 7,27 ppm pour le chloroforme et les spectres RMN ¹³C sont calibrés à 77,7 ppm pour le chloroforme.

Spectroscopie infrarouge

Les spectres de FTIR ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Equinox 55 Fourier.

C) Modes opératoires

3-hexylthiophène

 C_6H_{13} Dans un tricol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant et muni d'une ampoule de coulée isobare de 200 mL, on introduit 21,6 g (0,9 mol) de copeaux de magnésium. Le montage est ensuite séché au décapeur thermique sous vide et placé sous argon et sous agitation. Le magnésium est recouvert d'éther et quelques gouttes de 1-bromohexane sont introduites dans le milieu réactionnel pour activer la formation du réactif de Grignard. Le reste du 1-bromohexane (141,7 g; 0,859 mol) et l'éther (250 mL) sont placés dans l'ampoule de coulée et additionnés goutte à goutte au milieu réactionnel. La réaction se déroule à température ambiante. (Il est parfois nécessaire de refroidir le milieu en cas de réaction trop vive, il suffit alors de placer le montage dans un bain d'eau à 0°C.) Ce milieu réactionnel est par la suite transféré à l'aide d'une canule dans un tricol de 1L contenant au préalable le 3-bromothiophène (68 g ; 0,42 mol), le catalyseur [1,3-bis-(diphenylphosphino)propane]dichloronickel(II) (Ni(dppp)Cl₂) (2,3 g; 4,3 mmol) et 200 mL d'éther. La réaction se déroule à température ambiante pendant 16h. Le mélange est ensuite neutralisé dans de l'eau distillée contenant quelques gouttes d'HCl à 0°C. La phase organique est extraite avec 3×150 mL de CH₂Cl₂ et lavée avec 3×150 mL d'eau distillée. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium (MgSO₄), filtrée et le solvant est évaporé sous vide à l'évaporateur rotatif. Une première purification est effectuée par colonne

chromatographique, puis après distillation à température ambiante sous vide de la trompe à eau (~ 20 mbar), on obtient le 3-hexylthiophène. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 90%. ¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm) 0,89 (t, 3H, aliph. CH₃); 1,33 (m, 6H, aliph. CH₂); 1,63 (m, 2H, aliph. CH₂); 2,6 (m, 2H, aliph. CH₂); 6,93 (m, 2H arom. CH); 7,23 (m, 1H arom. CH). ¹³C RMN (CDCl₃): δ (ppm) 143,3; 128,3; 125,0; 119,7; 31,7; 30,5; 30,3; 29,0; 22,6; 14,1.

2,5-dibromo-3-hexylthiophène

 G_6H_{13} Dans un ballon de 250 mL, on dissout le 3-hexylthiophène (3,4 g ; 0,02 mol) dans 30 mL de chloroforme et 30 mL d'acide acétique. Le milieu réactionnel Br est placé dans l'obscurité. Le N-bromosuccinimide (NBS) (7,2 g ; 0,04 mol) est ensuite additionné par portion et le mélange est laissé sous agitation pendant 2h. Après l'ajout de 60 mL d'eau distillée, la phase organique est extraite avec 3 × 50 mL de chloroforme et lavée avec 3 × 50 mL d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 2,5%. Enfin la phase organique est rincée avec 3 × 50 mL d'eau distillée, séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé sous vide. Une première purification est effectuée par colonne chromatographique, puis après une distillation sous vide, on obtient le 2,5-dibromo-3-hexylthiophène. La fraction contenant le produit pur est récupérée à 106°C sous 1,3 mbar. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 70%.

¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm) 0,89 (t, 3H, aliph. CH₃); 1,33 (m, 6H, aliph. CH₂); 1,63 (m, 2H, aliph. CH₂); 2,6 (m, 2H, aliph. CH₂); 6,78 (s, 1H arom. CH).

¹³C RMN (CDCl₃): δ (ppm) 143,0; 130,9; 110,3; 107,9; 31,6; 29,54; 29,48; 28,8; 22,6; 14,1.

2-bromo-3-hexylthiophène

C₆H₁₃ Dans un ballon de 500 mL, on dissout le 3-hexylthiophène (32 g ; 0,19 mol) dans 135 mL de chloroforme. Le N-bromosuccinimide (NBS) (33,85 g ; 0,19 mol) est ensuite additionné par portion et le mélange est laissé sous agitation pendant 1h. Après l'ajout de 100 mL d'eau distillée, la phase organique est extraite avec 3×100 mL de chloroforme et lavée avec 3×100 mL d'une solution de KOH à 2,5%. Enfin la phase organique est rincée avec 3×100 mL d'eau distillée, séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé

sous vide. Après une distillation sous vide, on obtient le 2-bromo-3-hexylthiophène. La fraction contenant le produit pur est récupérée à 71°C sous 1,3 mbar. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 80%.

¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm) 0,89 (t, 3H, aliph. CH₃); 1,33 (m, 6H, aliph. CH₂); 1,63 (m, 2H, aliph. CH₂); 2,6 (m, 2H, aliph. CH₂); 6,81 (d, 1H arom. CH); 7,18 (d, 1H arom. CH). ¹³C RMN (CDCl₃): δ (ppm) 142,0; 128,2; 125,1; 108,8; 31,7; 29,6; 29,4; 28,8; 22,6; 14;1.

2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène

 C_6H_{13} Dans un ballon de 250 mL, on dissout le 2-bromo-3-hexylthiophène (10 g; 0,04 mol) dans 100 mL de CH₂Cl₂. Le milieu réactionnel est placé à 0°C dans l'obscurité. Le diiode (5,68 g ; 0,022 mol) et l'iodobenzène diacétate (7,87 g ; 0,024 mol) sont ensuite additionnés successivement. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 4h. Après l'ajout de 50 mL d'une solution à 10% de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃), la phase organique est extraite avec 3 × 50 mL d'éther et lavée avec 3 × 50 mL d'une solution de 10% de Na₂S₂O₃. Enfin la phase organique est rincée avec 100 mL d'eau distillée, séchée sur sulfate de sodium (Na₂SO₄), filtrée et le solvant est évaporé sous vide. Après deux ou quatre distillations sous vide, on obtient le 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène. La fraction contenant le produit pur est récupérée à 110°C sous 1,3 mbar. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 67% (après les distillations successives).

¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm) 0,89 (t, 3H, aliph. CH₃); 1,33 (m, 6H, aliph. CH₂); 1,63 (m, 2H, aliph. CH₂); 2,6 (m, 2H, aliph. CH₂); 6,97 (s, 1H arom. CH).

¹³C RMN (CDCl₃): δ (ppm) 144,3; 138,0; 111,7; 71,0; 31,6; 29,6; 29,2; 28,8; 22.5; 14,0.

P3HT terminé in situ par l'alcoxyamine



Dans un tricol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant, séché au décapeur thermique sous vide et placé sous argon, on introduit le 2,5-dibromo-3hexylthiophene (typiquement 1,64 g ; 5,0 mmol) et

le THF (12 mL). Le chlorure de tert-butylmagnésium en solution dans de l'éther (5,0 mmol dans

2,5 mL d'éther)^a est additionné à l'aide d'une seringue. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 2h. Puis 40 mL de THF sont additionnés pour diluer le milieu réactionnel avant d'ajouter la quantité souhaitée de catalyseur Ni(dppp)Cl₂ (1 à 2%). La polymérisation s'effectue à température ambiante (différents temps de polymérisation ont été testés), elle est stoppée par addition du réactif de Grignard à base de TIPNO (30% molaire par rapport au monomère). La synthèse du réactif de Grignard à base de 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-oxyl nitroxyde (TIPNO) est présentée dans la partie expérimentale du Chapitre II. Après 16 h à température ambiante, le mélange réactionnel est précipité dans du méthanol. Le précipité est filtré et placé dans un manchon d'extraction. Le polymère obtenu est lavé par extractions successives au Soxhlet. Un premier lavage au méthanol permet d'éliminer les résidus de réactifs et les impuretés. Un lavage à l'hexane permet de recueillir les polymères de plus faible masse molaire et enfin le polymère est récupéré par lavage au chloroforme.

¹H RMN 400 MHz, acquisition pendant 16 h (CDCl₃) : δ (ppm) 0,23 et 0,55 (2d, 6H, CH(CH₃)₂, TIPNO); 0,91 (t, n*3H, aliph. CH₃); 1,33 (m, n*6H, aliph. CH₂); 1,69 (m, n*2H, aliph. CH₂); 2,6 et 2,8 (m, n*2H, aliph. CH₂); 3,37 (2d, 1H, NCHCH, TIPNO); 4,95 (m, 1H, OCHCH₃, TIPNO); 6,98 (s, n*1H arom. CH); 7,16–7,5 (m, 9H, arom. CH, TIPNO); (avec n : degré de polymérisation).

¹³C RMN (CDCl₃): δ (ppm) 139,9; 133,7; 130,5; 128,6; 31,7; 30,5; 29,5; 29,25; 22,6; 14,1. (Les signaux des carbones de la fonction alcoxyamine ne sont pas visibles)

^a : Préparation du chlorure de tert-butylmagnésium

Dans un tricol de 50 mL surmonté d'un réfrigérant et muni d'une ampoule de coulée isobare de 20 mL, 246 mg (10 mmol) de copeaux de magnésium sont introduits. Le montage est ensuite séché au décapeur thermique sous vide et placé sous argon et sous agitation. Le magnésium est recouvert d'éther et quelques gouttes de 2-chlorométhylpropane sont introduites dans le milieu réactionnel pour activer la formation du réactif de Grignard. Le reste du 2-chlorométhylpropane (851 mg ; 9,2 mmol) et l'éther (4,6 mL) sont placés dans l'ampoule de coulée et additionnés goutte à goutte au milieu réactionnel. La réaction se déroule à température ambiante.

P3HT terminé in situ par une fonction vinyle

* (S n

Le mode opératoire est le même que celui du P3HT terminé *in situ* par l'alkoxyamine à la différence du choix du monomère (2-5-dibromo-3-hexylthiophène ou 2-bromo-3-hexyl-5-iodothiophène), du réactif de

Grignard utilisé pour activé le monomère (chlorure de tert-butylmagnésium synthétisé au laboratoire ou chlorure d'i-propylmagnésium commercial) et du réactif de Grignard utilisé pour la terminaison de la chaîne polymère : le bromure de vinyle magnésium.

¹H RMN 400 MHz, acquisition pendant 16 h (CDCl₃) : δ (ppm) 0,91 (t, n*3H, aliph. CH₃); 1,33 (m, n*6H, aliph. CH₂); 1,69 (m, n*2H, aliph. CH₂); 2,6 et 2,8 (m, n*2H, aliph. CH₂); 5,12 (d, 1H, vinyle CH₂); 5,51 (d, 1H, vinyle CH₂); 6,83(m, 1H, vinyle CH); 6,98 (s, n*1H arom. CH); (avec n : degré de polymérisation).

¹³C RMN (CDCl₃): δ (ppm) 139,9; 133,7; 130,5; 128,6; 31,7; 30,5; 29,5; 29,25; 22,6; 14,1. (Les signaux des carbones de la fonction vinyle ne sont pas visibles)

P3HT terminé in situ par une fonction allyle



Le mode opératoire est le même que celui du P3HT terminé *in situ* par une fonction vinyle à la différence du choix du réactif de Grignard utilisé pour la terminaison de la chaîne polymère. Il s'agit

ici du bromure d'allyle magnésium.

¹H RMN 400 MHz, acquisition pendant 16 h (CDCl₃) : δ (ppm) 0,91 (t, n*3H, aliph. CH₃); 1,33 (m, n*6H, aliph. CH₂); 1,69 (m, n*2H, aliph. CH₂); 2,6 et 2,8 (m, n*2H, aliph. CH₂); 3,49 (d, 2H, allyle CH₂); 5,12 (d, 2H, allyle CH₂); 5,95 (d, 1H, allyle CH₂); 6,98 (s, n*1H arom. CH); (avec n : degré de polymérisation).

¹³C RMN (CDCl₃): δ (ppm) 139,9; 133,7; 130,5; 128,6; 31,7; 30,5; 29,5; 29,25; 22,6; 14,1. (Les signaux des carbones de la fonction allyle ne sont pas visibles)

P3HT terminé H/Br



Le mode opératoire est le même que celui du P3HT terminé *in situ* par une fonction vinyle à la différence de la méthode utilisée pour la terminaison de la chaîne polymère. Dans ce cas, la polymérisation est simplement stoppée par addition dans le milieu réactionnel de méthanol ou d'une solution d'HCl

à 5%.

¹H RMN 400 MHz, acquisition pendant 16 h (CDCl₃) : δ (ppm) 0,91 (t, n*3H, aliph. CH₃); 1,33 (m, n*6H, aliph. CH₂); 1,69 (m, n*2H, aliph. CH₂); 2,6 et 2,8 (m, n*2H, aliph. CH₂); 6,98 (s, n*1H arom. CH); (avec n : degré de polymérisation).

¹³C RMN (CDCl₃): δ (ppm) 139,9; 133,7; 130,5; 128,6; 31,7; 30,5; 29,5; 29,25; 22,6; 14,1.

2-(4-bromophényl)-1,3-dioxalane : protection de la fonction aldéhyde du 4-bromobenzaldéhyde

Dans un tricol de 100 mL équipé d'un montage de Dean Stark et d'un réfrigérant préalablement séché au décapeur thermique et placé sous argon, on dissout le 4bromobenzaldéhyde (5 g; 0,027 mol) dans du toluène (30 mL). L'acide ptoluènesulfonique (p-TSA) (19 mg; 0,1 mmol) et l'éthylène glycol (2,51 g; 0,0405 mol) sont ensuite additionnés. La réaction se déroule à 130°C pendant 16h. Après évaporation du solvant sous vide, le produit est purifié par colonne chromatographique dans un mélange 80% cyclohexane- 20% d'acétate d'éthyle. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 92 %.

¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm) 4,1 (m, 4H, OCH₂); 5,78 (s, 1H, CH); 7,35 (d, 2H arom. CH); 7,51(d, 2H arom. CH).

2-(4-[1,3]-dioxalane)-phényl)-4,4,5,5-tétraméthyl[1,3,2]-dioxaborolane



Dans un tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant préalablement séché au décapeur thermique et placé sous argon, on dissout le 2-(4-bromophényl)-1,3-dioxalane (5,68 g; 0,0248 mol) dans du THF (23 mL). Le milieu réactionnel est placé à -80° C et le n-butyllithium (0,0273 mol; 2,5 M dans l'hexane) est additionné à l'aide d'une seringue. Au bout d'une heure, le triisopropylborate est

ajouté et on laisse le mélange revenir à température ambiante pendant 2h. Les solvants sont évaporés sous vide puis le produit est dissout dans l'éther de pétrole. Le mélange est filtré pour éliminer le précipité blanc et enfin le solvant est évaporé. Le produit est purifié par colonne chromatographique dans un mélange 80% cyclohexane- 20% d'acétate d'éthyle. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 65 %.

¹H RMN 300 MHz (CDCl₃) : δ (ppm)1,35 (s, 12H, CH₃) 4,1 (m, 4H, OCH₂); 5,85 (s, 1H, CH); 7,49 (d, 2H arom. CH); 7,84(d, 2H arom. CH).

P3HT terminé par l'aldéhyde protégé



Dans un tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant placé sous argon, on dissout le P3HT terminé H/Br (0,156 mmol) dans le THF (70 mL) et la solution de carbonate de potassium

 (K_2CO_3) à 2M (20 mL). On fait buller de l'argon dans le mélange réactionnel pendant 15 minutes. Puis le catalyseur tetrakis triphényphosphine palladium $Pd(PPh_3)_4^b$ est ajouté et le mélange est chauffé à reflux pendant 24h. Suite à un nouvel ajout de catalyseur, la réaction se poursuit pendant 24h supplémentaires. Le polymère fonctionnel est récupéré par précipitation dans le méthanol et lavé par extraction au Soxhlet avec du méthanol.

¹H RMN 400 MHz, acquisition pendant 16 h (CDCl₃) : δ (ppm) 0,91 (t, n*3H, aliph. CH₃); 1,33 (m, n*6H, aliph. CH₂); 1,69 (m, n*2H, aliph. CH₂); 2,6 et 2,8 (m, n*2H, aliph. CH₂); 4,1 (m, 4H, aldéhyde protégé OCH₂); 5,87 (s, 1H aldéhyde protégé CH); 6,98 (s, n*1H arom. CH); 7,50 (d, 2H arom. aldéhyde protégé CH); 7,53 (d, 2H arom. aldéhyde protégé CH); (avec n : degré de polymérisation).

¹³C RMN (CDCl₃): δ (ppm) 139,9; 133,7; 130,5; 128,6; 31,7; 30,5; 29,5; 29,25; 22,6; 14,1. (Les signaux des carbones de la fonction terminale ne sont pas visibles)

^b : Préparation du catalyseur Pd(PPh₃)₄

Dans un tricol de 100 mL équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre, préalablement séché au décapeur thermique et placé sous argon, on place la triphénylphosphine (1,17 g) et le dichlorure de palladium (158,7 mg) avec le diméthylsulfoxyde (DMSO) (20 mL) préalablement dégazé à

l'argon. La suspension est chauffée jusqu'à ce qu'elle atteigne la température de 130°C et que la solution devienne limpide. Le chauffage est alors arrêté. Quand la température atteint 110°C, l'hydrazine hydratée (1 mL) est additionnée. Quand le mélange réactionnel est à température ambiante, le précipité est filtré sur un entonnoir filtrant. Après un lavage avec de l'éthanol dégazé à l'argon (15 mL) et un autre lavage avec de l'éther dégazé à l'argon (15 mL), le catalyseur est stocké sous vide à l'abri de la lumière.

P3HT terminé par l'aldéhyde



P3HT terminé par l'alcoxyamine par post-fonctionnalisation



Le P3HT terminé par l'aldéhyde est préalablement séché par 3 distillations azéotropiques dans le toluène. Dans un tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant, préalablement séché au décapeur thermique et placé sous argon, on dissout le P3HT terminé par l'aldéhyde (1,97 g; 0,31 mmol) dans

le THF (40 mL). Le réactif de Grignard à base de TIPNO (12 équivalents molaires par rapport au

monomère) en solution dans l'éther (36 mL) dont la synthèse est présentée dans la partie expérimentale du Chapitre II est transféré à l'aide d'une canule dans le milieu réactionnel. La réaction se déroule ensuite à 40°C pendant 3 h. Le polymère fonctionnel est récupéré par précipitation dans le méthanol et lavé par extraction au Soxhlet avec du méthanol.

¹H RMN 400 MHz, acquisition pendant 16 h (CDCl₃) : δ (ppm) 0,23 and 0,55 (2d, 6H, CH(CH₃)₂, TIPNO); 0,91 (t, n*3H, aliph. CH₃, P3HT); 1,33 (m, n*6H, aliph. CH₂, P3HT); 1,69 (m, n*2H, aliph. CH₂, P3HT); 2,6 et 2,8 (m, n*2H, aliph. CH₂, P3HT); 4,95 (m, 1H, OCHCH₃, TIPNO); 5,90(s, 1H CH, TIPNO); 6,98 (s, n*1H arom. CH, P3HT); 7,35–7,55 (m, 13H, arom. CH, TIPNO); (avec n : degré de polymérisation) (Tous les signaux des protons de la fonction terminale ne sont pas visibles).

¹³C RMN (CDCl₃): δ (ppm) 139,9; 133,7; 130,5; 128,6; 31,7; 30,5; 29,5; 29,25; 22,6; 14,1. (Les signaux des carbones de la fonction terminale ne sont pas visibles)

P3HT-b-P(BA-stat-CMS)



Le P3HT terminé par l'alcoxyamine est préalablement séché par 3 distillations azéotropiques dans le toluène. Dans un tube à pression, on dissout le P3HT

terminé par l'alcoxyamine (124 mg; 0,065 mmol) dans la quantité choisie de monomères d'acrylate de butyle (350 eq par exemple) et de chlorométhylstyrène (17,5 eq par exemple). On ajoute 5% molaire par rapport au P3HT de TIPNO. On effectue 3 cycles de dégazage (congélation, vide, dégel) puis on place le tube sous argon. Le tube est ensuite placé dans un bain préalablement chauffé à 125°C pendant le temps de polymérisation souhaité. Le copolymère est récupéré par précipitation dans le méthanol et lavé par une extraction au Soxhlet avec du méthanol.

¹H RMN 400 MHz, acquisition pendant 16 h (CDCl₃) : δ (ppm) 0,7-2,5 (m, x*7H, aliph. CH₂ and CH₃, BA) ; 0,91 (t, n*3H, aliph. CH₃, P3HT); 1,33 (m, n*6H, aliph. CH₂, P3HT); 1,69 (m, n*2H, aliph. CH₂, P3HT); 2,6 et 2,8 (m, n*2H, aliph. CH₂, P3HT); 3,7-4,2 (m, x*2H, OCH₂, n-
BA); 4,55 (s, y*2H, CH₂Cl, CMS); 6,98 (s, n*1H arom. CH, P3HT); 7,0-7,6 (m, y*4H, arom. CH, CMS); (avec n : degré de polymérisation du P3HT, x : nombre d'unités BA du bloc souple et y : nombre d'unités CMS du bloc souple) (Tous les signaux des protons de la fonction terminale ne sont pas visibles).

P3HT-b-P(BA-stat-N₃MS)



Dans un tricol de 50 mL équipé d'un réfrigérant, préalablement séché au décapeur thermique et placé sous argon, le P3HT-*b*-P(BA-

stat-CMS) (typiquement 205 mg; 0,02 mmol) est dissout dans du DMF (20 mg/mL). On additionne 20 équivalents d'azide de sodium (NaN₃) par unité CMS et on place le ballon 24h à 50°C. Après refroidissement du mélange à température ambiante, 10 mL d'une solution saturée de NaCl sont additionnés. La phase organique est ensuite extraite avec 3×20 mL de chloroforme, rincée avec 3×20 mL d'eau distillée, séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé sous vide.

¹H RMN 400 MHz, acquisition pendant 16 h (CDCl₃) : δ (ppm) 0,7-2,5 (m, x*7H, aliph. CH₂ and CH₃, BA) ; 0,91 (t, n*3H, aliph. CH₃, P3HT); 1,33 (m, n*6H, aliph. CH₂, P3HT); 1,69 (m, n*2H, aliph. CH₂, P3HT); 2,6 et 2,8 (m, n*2H, aliph. CH₂, P3HT); 3,7-4,2 (m, x*2H, OCH₂, n-BA); 4,3 (s, y*2H, CH₂Cl, N₃MS); 6,98 (s, n*1H arom. CH, P3HT); 7,0-7,6 (m, y*4H, arom. CH, N₃MS); (avec n : degré de polymérisation du P3HT, x : nombre d'unités BA du bloc souple et y : nombre d'unités N₃MS du bloc souple) (Tous les signaux des protons de la fonction terminale ne sont pas visibles).

P3HT-b-P(BA-stat-C₆₀MS)



Dans un monocol de 50 mL équipé d'un réfrigérant, préalablement séché au

décapeur thermique et placé sous argon, le P3HT-*b*-P(BA-*stat*-N₃MS) (typiquement 100 mg; 0,01 mmol) est dissout dans du DCB (volume choisi de manière à obtenir une solution de copolymère greffé dans le 1,2-dichlorobenzène (DCB) à 2% massique). On additionne un équivalent de C₆₀ par unité N₃MS et on place le ballon sous obscurité 24h à 60°C et 1h à 120°C. La solution est récupérée et utilisée sans purification.

¹H RMN 400 MHz, acquisition pendant 16 h (CDCl₃) : δ (ppm) 0,7-2,5 (m, x*7H, aliph. CH₂ and CH₃, BA) ; 0,91 (t, n*3H, aliph. CH₃, P3HT); 1,33 (m, n*6H, aliph. CH₂, P3HT); 1,69 (m, n*2H, aliph. CH₂, P3HT); 2,6 et 2,8 (m, n*2H, aliph. CH₂, P3HT); 3,7-4,2 (m, x*2H, OCH₂, n-BA); 6,98 (s, n*1H arom. CH, P3HT); 7,0-7,6 (m, y*4H, arom. CH, C₆₀MS); (avec n : degré de polymérisation du P3HT, x : nombre d'unités BA du bloc souple et y : nombre d'unités C₆₀MS du bloc souple) (Tous les signaux des protons de la fonction terminale ne sont pas visibles).

P3HT-b-P4VP



Préparation de l'amorceur (on prépare trois fois plus d'amorceur que la quantité souhaitée) : Dans un tricol de 100 mL préalablement séché au décapeur thermique et placé sous argon à -30°C, on introduit le THF (23,5 mL) et l' α -méthylstyrène (0,3065 mL ; 0,0236 mmol).

Quelques gouttes de sec-butyllithium (1,4 M dans le cyclohexane) sont additionnées jusqu'à la persistance d'une coloration rouge et la quantité souhaitée de sec-butyllithium est rapidement injectée pour former l'amorceur (0,84 mL ; 1,176 mmol). Le milieu réactionnel est ensuite placé à -60°C. Préparation du monomère et polymérisation de la 4-vinylpyridine : Dans un tricol de 250 mL préalablement flambé et placé sous argon à -78°C, on introduit le THF (63 mL) et la 4-vinylpyridine préalablement purifiée par deux distillations (1,27 mL ; 11,8 mmol). On ajoute de la solution contenant l'amorceur jusqu'à la persistance d'une coloration jaune fluo, puis on additionne rapidement la quantité souhaitée d'amorceur (8,2 mL de la solution d'amorceur). La polymérisation se déroule à -78°C pendant la durée souhaitée (26 minutes). Enfin, la polymérisation de la 4-vinylpyridine est stoppée par addition rapide, dans le milieu réactionnel, du P3HT terminé par une fonction aldéhyde (préalablement séché par trois distillations azéotropiques dans le toluène) en solution dans 10 mL de toluène. Le mélange est laissé revenir progressivement à température ambiante pendant 12 heures. Les solvants sont ensuite évaporés

sous vide et le polymère est redissout dans du chloroforme. Les homopolymères de P4VP n'ayant pas formé de copolymères sont extraits par plusieurs lavages à l'eau acide (pH 4). La phase organique est rincée à l'eau distillée trois fois, séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant est évaporé sous vide.

¹H RMN 400 MHz, acquisition pendant 16 h (CDCl₃) : δ (ppm) 0,91 (t, n*3H, aliph. CH₃, P3HT); 1,33 (m, n*6H, aliph. CH₂, P3HT); 1,69 (m, n*2H, aliph. CH₂, P3HT); 2,6 et 2,8 (m, n*2H, aliph. CH₂, P3HT); 6,28-6,4 (m, x*2H arom. CH, 4-VP); 6,98 (s, n*1H arom. CH, P3HT); 8,25-8,4 (m, x*2H arom. CH, 4-VP); (avec n : degré de polymérisation du P3HT et x : degré de polymérisation de la P4VP).

Chapitre IV

Caractérisations des copolymères à base de P3HT

Caractérisations des copolymères à base de P3HT

1. Introduction	211
2. Les copolymères P3HT- <i>b</i> -P(BA- <i>stat</i> -C ₆₀ MS)	213
2.1. Propriétés optiques	213
2.1.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible	213
2.1.2. Photoluminescence	216
2.2. Etude des copolymères en tant que tensioactifs	218
2.2.1. Morphologie en couche mince	220
2.2.2. Etude des dispositifs photovoltaïques	225
2.3. Conclusion concernant les copolymères P3HT-b-P(BA-stat-C ₆₀ MS)	229
3. Les copolymères P3HT- <i>b</i> -P4VP	231
3.1. Propriétés optiques	231
3.1.1. Absorption UV	231
3.1.2. Photoluminescence	234
3.2. Exemples de morphologies obtenues avec les copolymères P3HT- <i>b</i> -P4VP	237
3.3. Etude des copolymères en tant que tensioactifs : morphologie en couche mi	nce
	240
3.4. Conclusion concernant les copolymères P3HT- <i>b</i> -P4VP	244
Partie expérimentale	246

1. Introduction

Dans le chapitre III, nous avons discuté de la synthèse de deux familles de copolymères à blocs de type « rod-coil » dont le bloc conjugué commun est de type P3HT. Le premier, nommé P3HT-*b*-P(BA-s*tat*-C₆₀MS), possède des fullerènes accepteurs d'électrons greffés par des liaisons covalentes le long du bloc flexible. Le second copolymère, P3HT-*b*-P4VP, possède un bloc souple de type P4VP dont on attend, par référence à la bibliographie et à des travaux menés conjointement sur le DEH-PPV-*b*-P4VP¹, une aptitude à la ségrégation de phase avec le P3HT plus importante que le bloc P(BA-s*tat*-C₆₀MS). La paire d'électrons libres de l'atome d'azote est capable d'interagir avec des unités C₆₀, apportant ainsi, après complexation, le caractère accepteur à la phase constituée par le bloc souple.

Les copolymères P3HT-b-P(BA-stat-C₆₀MS) ont été conçus pour répondre aux problèmes rencontrés dans les systèmes DEH-PPV-b-P(BA-stat-C₆₀MS) précédemment étudiés dans le chapitre II. En effet, les copolymères DEH-PPV-b-P(BA-stat-CMS) avant le greffage des C₆₀ ont montré une aptitude à s'organiser sous forme de lamelles dans un film mince grâce à la cristallisation des blocs rigides de DEH-PPV. Cette organisation pourrait s'apparenter à une structure « idéale » pour la couche active d'un dispositif photovoltaïque (voir paragraphe 2.1.1.2. du Chapitre I). Toutefois, suite au greffage des entités C₆₀, la morphologie des films a évolué. La cristallisation des C₆₀ est devenue la force motrice dominante lors de la formation des films de copolymères. Les interactions de type π -stacking entre les séquences conjuguées étant trop faibles pour compenser la cristallisation des unités C₆₀, l'organisation lamellaire n'a plus été observée. Pour répondre à ce problème, nous avons décidé de synthétiser des copolymères à base de P3HT régiorégulier, polymère semi-cristallin bien connu pour former des structures lamellaires induites par de fortes interactions intermoléculaires de type π - π . L'objectif était ainsi de renforcer la cristallisation des séquences rigides de copolymères pour contrecarrer la perturbation de la morphologie induite par la cristallisation des entités fullerènes. En améliorant l'ordre intralamellaire de nos matériaux dans la couche active de cellules photovoltaïques, nous avions pour objectif d'obtenir un meilleur transport de charges, et par la suite d'élaborer des composants photovoltaïques performants.

Comme discuté dans le Chapitre III, la mise au point de la synthèse de ces matériaux s'est avérée difficile. Ainsi, les copolymères P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) obtenus présentent des séquences de P3HT de masses molaires relativement faibles. Ces faibles masses molaires ne permettant pas, à priori, d'opposer une force de π -stacking suffisamment puissante pour

s'opposer à la cristallisation des unités C_{60} , nous avons envisagé une alternative à l'utilisation de ces matériaux en tant que couche donneur-accepteur unique dans des dispositifs. La nouvelle approche développée en détail dans ce chapitre repose sur l'utilisation de ce copolymère en tant que compatibilisant/tensioactif dans des mélanges classiques et performants de P3HT/PCBM. Jusqu'alors, cette approche n'avait été développée qu'une seule fois par l'équipe de Fréchet² avec des copolymères greffés qui avaient amélioré la durée de vie des dispositifs, le tensioactif stabilisant le mélange. Nous allons montrer ici qu'avec une architecture macromoléculaire linéaire, nous avons fortement modifié la morphologie du film mince et augmenté les performances de nos dispositifs.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de présenter les caractérisations réalisées à ce jour de chacun des modèles de copolymères synthétisés : les P3HT-b-P(BA-stat-C₆₀MS) ainsi que les P3HT-b-P4VP.

2. Les copolymères P3HT-*b*-P(BA-stat-C₆₀MS)

Cette première partie est consacrée aux caractérisations des copolymères P3HT-*b*-P(BA-*stat*- $C_{60}MS$). Dans un premier temps nous nous attacherons à l'étude des propriétés optiques propres de ces matériaux. Puis, nous nous focaliserons sur l'utilisation de ces copolymères en tant que tensioactifs dans des mélanges P3HT/PCBM/copolymère. La morphologie des mélanges en films minces ainsi que les caractérisations des dispositifs photovoltaïques élaborés à partir de ces mélanges seront présentées.

Les caractéristiques des deux copolymères utilisés pour cette étude sont rappelées dans le Tableau 1.

Conolumèra	Mn	Mn Rod	Mn Coil	C ₆₀ /chaîne	Fraction massique de
coporymere	(RMN)	(RMN)	(RMN)		C ₆₀ dans le copolymère
greffe	[Kg/mol]	[Kg/mol]	[Kg/mol]		
$(C_{gC60}1)$	4,1	1,3	1,3	2,1	37%
$(C_{gC60}2)$	14,0	2,0	9,4	6,3	28%

Tableau 1 : Rappel des caractéristiques des copolymères P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS)

2.1. Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques des matériaux nous permet d'évaluer à la fois leur capacité à absorber l'énergie lumineuse incidente et leur aptitude à la dissociation des excitons ainsi formés. En effet, la spectroscopie d'absorption UV-visible permet d'obtenir le spectre d'absorption des matériaux et l'étude de la photoluminescence de mélanges donneur-accepteur nous renseigne sur la présence de transferts (de charge ou d'énergie) entre le donneur et l'accepteur.

2.1.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les matériaux : macroamorceurs, copolymères à bloc avant, et après greffage des C_{60} ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-visible, en solution et en film mince. Les Figures 1, 2, 3 et 4 représentent les spectres d'absorption de chacun de ces matériaux.

Dans les cas du macroamorceur (P3HT) (Figure 1) et du copolymère avant le greffage des C_{60} (Figure 2), on observe un décalage significatif du spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (rouge) quand on passe de la solution au film. Ce décalage bathochrome est caractéristique d'une augmentation de la délocalisation des électrons en raison du meilleur recouvrement des orbitales π du P3HT dû aux interactions entre les chaînes à l'état solide. La persistance de ce décalage sur le spectre du copolymère indique que la planéité des différents blocs de P3HT n'est que faiblement affectée par la présence des séquences souples des copolymères. Notons qu'il en était autrement dans le cas des copolymères à base de DEH-PPV précédemment étudiés dans le chapitre 2 ; les systèmes de copolymères à base de P3HT présentent donc, comme attendu, une amélioration des propriétés d'absorption et d'organisation à l'état solide. Il est toutefois important de remarquer que l'amplitude du décalage observé ici est plus faible que celle habituellement rapportée dans la littérature dans le cas du P3HT et que les structures vibroniques, habituellement caractérisées par des épaulements sur le spectre d'absorption à environ 540, 590 et 610 nm, caractéristiques des interactions de type π - π (π -stacking) entre les séquences rigides de P3HT ne sont pas visibles sur les spectres de nos matériaux. Ceci suggère que l'organisation structurelle de nos matériaux est moindre. Cet effet provient certainement de la faible masse molaire de nos blocs de P3HT.



Figure 1 : Spectre d'absorption UV-visible en solution dans du chloroforme et en film du macroamorceur P3HT (P2).



Figure 2 : Spectre d'absorption UV-visible en solution dans du chloroforme et en film du copolymère P3HT-*b*-P(BA-*stat*-CMS) (C5).

Sur le spectre d'absorption du copolymère P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) ($C_{gC60}2$), seul le signal correspondant aux fullerènes est visible (Figure 3). En effet le signal du P3HT de petite masse molaire est masqué par la contribution des six C₆₀ par chaîne de copolymère (\approx 70 % massique de C₆₀ par rapport au bloc de P3HT).



Figure 3 : Spectre d'absorption UV-visible en solution dans du dichlorobenzène du copolymère P3HT-*b*-P(BAstat-C₆₀MS (C_{gC60} 2).

Toutefois, le spectre d'absorption du copolymère P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) (C_{gC60} 1), qui possède deux C₆₀ par chaîne, laisse entrevoir à la fois la contribution des C₆₀ mais aussi celle

des P3HT (Figure 4). Les spectres ont été normalisés par rapport à l'absorbance maximale du P3HT. Il est intéressant de remarquer que la contribution du P3HT par rapport à celle des C_{60} est nettement supérieure en film qu'en solution. De plus on observe un léger élargissement du spectre au niveau de l'absorption du P3HT quand on passe de la solution au film. Ceci suggère que le P3HT du copolymère conserve en partie sa capacité d'auto-organisation à l'état solide en dépit de la présence des C_{60} greffés sur son bloc souple.



Figure 4 : Spectre d'absorption UV-visible en solution dans du dichlorobenzène et en film du copolymèreP3HT-b-P(BA-stat-C₆₀MS (C_{gC60}1).

2.1.2. Photoluminescence

La photoluminescence est un processus d'émission de lumière (photons) causé par la désexcitation d'un matériau préalablement stimulé. Soumis à une excitation par un laser, le P3HT va absorber des photons, atteignant ainsi un état excité (formation d'un exciton). Le retour à un état de plus faible énergie par recombinaison radiative s'accompagne de l'émission de photons. On peut alors observer un spectre de photoluminescence.

Dans le cas d'un polymère photoluminescent, l'étude du spectre de photoluminescence d'un mélange constitué de ce polymère et d'une entité capable d'accepter de l'énergie ou une charge est une méthode de caractérisation permettant d'évaluer la présence de transfert (d'énergie : sans dissociation de l'exciton ou de charge : dissociation de l'exciton) entre ces deux entités. Ainsi, en comparant l'intensité de photoluminescence avant et après le greffage des C_{60} (accepteurs d'électrons), il est possible d'observer une diminution ou une extinction de la photoluminescence, caractéristique d'un transfert du donneur vers l'accepteur.

Les spectres de photoluminescence (sous une excitation à 355 nm) des copolymères avant et après greffage des C_{60} : respectivement (C6b) et ($C_{gc60}2$), en solution dans du dichlorobenzène et en films minces, sont présentés Figures 5 et 6.



Figure 5 : Spectre de photoluminescence (excitation à 355 nm) en solution dans du DCB des copolymères avant et après greffage des C₆₀, respectivement P3HT-*b*-P(BA-*stat*-CMS) (C6b) et P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) (C_{ge60}2).



Figure 6 : Spectre de photoluminescence (excitation à 355 nm) sur film mince des copolymères avant et après greffage des C_{60} , respectivement P3HT-*b*-P(BA-*stat*-CMS) (C6b) et P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) (C_{ge60} 2).

En solution, on observe une diminution significative de la fluorescence après le greffage des C_{60} . Cette diminution de la photoluminescence en solution très diluée souligne le fait que les P3HT donneurs sont bien liés de façon intime avec les entités C_{60} . En effet, à concentration équivalente, un simple mélange de P3HT et de PCBM en solution émet une intensité lumineuse plus importante. Un décalage du spectre après le greffage des C_{60} est observé mais nous ne sommes, pour le moment, pas en mesure d'apporter une explication à ce fait. Dans le cas du film, on assiste à une complète extinction de la photoluminescence. Ceci suggère que la dissociation des excitons est efficace et met en évidence la présence de nombreuses interfaces donneur/accepteur. Cependant, l'existence d'un mécanisme de recombinaison non-radiative ne doit pas être exclu.

L'extinction de photoluminescence observée pour les copolymères P3HT-*b*-P(BA-*stat*- $C_{60}MS$) est prometteuse en vue de leur utilisation en tant que matériaux actifs pour le photovoltaïque organique. Cependant, le spectre d'absorption UV-visible semble mettre en évidence une structuration limitée des blocs rigides entre eux, due très certainement à la masse molaire relativement faible des macroamorceurs de P3HT. Ceci compromet l'utilisation de ces copolymères en tant que couche active car une bonne organisation structurale en nanodomaines respectivement donneurs et accepteurs est nécessaire à la création et au transport efficace des charges. Une alternative prometteuse consiste en l'utilisation de ces copolymères comme compatibilisants de mélanges P3HT/PCBM. Cette étude fait l'objet du prochain paragraphe.

2.2. Etude des copolymères en tant que tensioactifs

Les meilleurs rendements de conversion obtenus dans des dispositifs photovoltaïques organiques reposent sur l'utilisation de mélanges binaires constitués d'un polymère semiconducteur organique à caractère donneur d'électrons et d'unités acceptrices d'électrons de type C_{60} . Il a notamment été possible d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre de 5% grâce à l'utilisation de mélanges binaires de P3HT/PCBM. De telles performances peuvent être obtenues si les deux constituants du mélange forment des réseaux bicontinus de domaines nanométriques donneur/accepteur interpénétrés, établissant ainsi une hétérojonction qui assiste la dissociation des excitons photogénérés et le transport des charges jusqu'aux électrodes. Le contrôle de la morphologie des mélanges tant en terme de nano-structuration que d'ordre cristallin et leur stabilité thermodynamique influencent donc fortement l'efficacité des cellules ainsi que leurs performances sur le long terme. Le P3HT et le PCBM étant immiscibles, des séparations de phases apparaissent (et sont cinétiquement figées dans un état métastable) lors de la formation rapide des films minces. Les morphologies ainsi obtenues peuvent évoluer suite à des traitements thermiques ou à l'exposition du film à des vapeurs de solvant. En se référant à la cinétique classique de séparation de phase dans les mélanges polymère/polymère, on peut supposer que la séparation de phase résultera soit d'une décomposition spinodale, soit d'un mécanisme de nucléation-croissance, en fonction de la composition du mélange (Figure 7).

- La décomposition spinodale est un processus de séparation de phases dans lequel deux substances qui composent un mélange devenu subitement thermodynamiquement instable se séparent localement, formant un réseau biphasique interconnecté. Le système peut alors évoluer vers une séparation de phase macroscopique par réorganisation et regroupement des domaines.

- En revanche, le mécanisme de nucléation et croissance débute par la formation de domaines enrichis en un composant, favorisée par la présence de centres de nucléation. Lorsque les sites de nucléation sont présents en certain nombre et atteignent une taille supérieure à une valeur critique, une rapide séparation de phases se produit. La solution déstabilisée est alors composée de particules enrichies d'un premier composant, dispersées dans une autre phase continue enrichie d'un second composant. Par la suite, les grandes particules auront tendance à croître au profit des plus petites, par les mécanismes de coalescence ou de maturation d'Ostwald.

Décomposition spinodale

Mécanisme de nucléation croissance





Figure 7 : Schématisation des mécanismes de séparation de phase par décomposition spinodale et par le mécanisme de nucléation-croissance

Dans le cas des films élaborés à partir de solutions de P3HT/PCBM, certains groupes ont observé des morphologies provenant d'une décomposition spinodale^{3,4} alors que d'autres équipes ont observé des morphologies issues d'un mécanisme de nucléation-croissance^{5,6}.

Dans tous les cas, deux types de structures cristallines correspondant respectivement au P3HT et au PCBM ont été observés^{4,5,6,7,8}. En dépit de ces séparations de phases, les films formés à partir des mélanges P3HT/PCBM ne sont généralement pas à l'état d'équilibre (la structure est figée avant l'état d'équilibre par le processus de mise en œuvre : évaporation du solvant). La mobilité non négligeable des PCBM dans les mélanges leur permet de continuer à diffuser sous l'échauffement dû au fonctionnement du dispositif ou causé par un recuit du film, accentuant ainsi la micro-séparation de phase et induisant la croissance continue de la taille des domaines. Cette micro-séparation de phase va à moyen terme induire la dégradation des performances des dispositifs. C'est pourquoi, l'amélioration du contrôle de la morphologie du mélange à l'échelle nanométrique dans le but d'assurer une nano-structure appropriée et une stabilité sur le long terme constitue un véritable défi.

Dans ce but, Fréchet *et al.* ont proposé d'utiliser les copolymères à blocs en tant que compatibilisants (tensioactifs) dans des mélanges de polymères semi-conducteur/PCBM. Du fait de leur nature chimique, nos copolymères linéaires P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) sont parfaitement compatibles avec chacune des phases des mélanges de P3HT et de PCBM. Ils peuvent ainsi diminuer les tensions interfaciales entre les domaines, créant de ce fait de plus grandes interfaces, diminuant la taille des domaines et les stabilisant. Dans le but de produire des dispositifs performants et thermodynamiquement stables, nous avons ainsi utilisé nos copolymères P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) en tant que tensioactifs dans les mélanges P3HT-PCBM.

Les deux copolymères utilisés dans cette étude possèdent des masses molaires très différentes et des ratios bloc rigide/bloc souple différents : ($C_{gC60}1$) est plus équilibré et possède deux C_{60} par chaîne alors que ($C_{gC60}2$) présente un bloc souple presque cinq fois plus long que le bloc rigide et six C_{60} par chaîne. L'utilisation de ces deux copolymères en tant que tensioactif dans les films minces nous a permis d'observer et de comparer leur impact sur la morphologie des films et sur les performances des dispositifs photovoltaïques.

2.2.1. Morphologie en couche mince

Pour étudier l'influence des copolymères sur la séparation de phase, des mélanges ternaires $P3HT_{0.5-x} / PCBM_{0.5} / (C_{gC60}1)_x$ et $P3HT_{0.5-x} / PCBM_{0.5} / (C_{gC60}2)_x$ ont été préparés (x variant de 0 à 0,05). Les indices correspondent à des fractions massiques. La composition des mélanges est détaillée dans le Tableau 2. Les films ont été élaborés à partir de solution de

P3HT, de PCBM et de copolymère dans de l'orthodichlorobenzène (o-DCB), ils ont été déposés à la tournette sur des substrats de mica. La morphologie des films a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM) avant et après différents traitements thermiques. Il est à noter que le P3HT utilisé pour les mélanges est commercial. Nous avons calculé sa régiorégularité par ¹H NMR, elle est de 90 (\pm 3) %, ce qui est relativement faible.

Málongo	Ratio	Ratio Copolymère		Ratio
Melange	PCBM	P3HT		Copolymère
[Mref]	0,5	0,5	-	-
$[M(C_{gC60}1) \ 2,5\%]$	0,5	0,475	$(C_{gC60}1)$	0,025
$[M(C_{gC60}2) 1\%]$	0,5	0,49	$(C_{gC60}2)$	0,01
$[M(C_{gC60}2) \ 2,5\%]$	0,5	0,475	$(C_{gC60}2)$	0,025
$[M(C_{gC60}2) 5\%]$	0,5	0,45	$(C_{gC60}2)$	0,05

Tableau 2 : Compositions des mélanges P3HT/PCBM/Copolymère

Les images AFM (mode « tapping ») des films élaborés à partir du mélange référence [Mref] (contenant uniquement du P3HT et du PCBM sans copolymère), et des mélanges contenant 2,5% (x = 0,025) de chacun des copolymères [$M(C_{gC60}1)$ 2,5%] et [$M(C_{gC60}2)$ 2,5%] sont respectivement présentées en Figure 8a,b,c. Les images AFM de ces films après un traitement thermique (recuit à 110°C de cinq heures) visant à accélérer le vieillissement des films sont présentées dans la Figure 9a,b,c. Il est important de remarquer qu'une durée de cinq heures de recuit à 110°C ou à 140°C est extrêmement longue et inhabituelle. Une étude du vieillissement plus juste consisterait en des recuits réalisés à 70°C (température estimée de fonctionnement d'une cellule solaire en plein soleil) pendant des durées beaucoup plus longues. De telles conditions n'ont pour le moment pas été mises en place dans notre laboratoire.

Le film de référence (Figure 8a) présente la morphologie homogène caractéristique d'un mélange P3HT/PCBM. Un traitement thermique de cinq heures à 110°C affecte légèrement la morphologie de ce film (Figure 9a). En effet, la taille et la longueur caractéristique des domaines sont légèrement augmentées et les structures fibrillaires interconnectées, correspondant à des lamelles de P3HT cristallisé, gagnent en définition.

L'addition de 2,5% du copolymère « court » ($C_{gC60}1$) dans le mélange P3HT/PCBM donne lieu à une morphologie similaire à la référence (Figure 8b). Toutefois, les structures fibrillaires sont bien définies dès le dépôt du film et le post traitement thermique ne modifie

pas cette structuration (Figure 9b). Ceci suggère que le copolymère ($C_{gC60}1$) assiste la cristallisation du P3HT sans modifier notablement l'organisation des lamelles.



Figure 8 : AFM images de phase des films après dépôt sans traitement thermique a) [Mref], b) [M($C_{gC60}1$)2,5%], c) [M($C_{gC60}2$) 2,5%], d) [M($C_{gC60}2$) 1%], e) [M($C_{gC60}2$) 5%] et f) représentation schématique des structures micellaires de type « câble ».

La morphologie des films élaborés à partir du mélange $[M(C_{gC60}2) 2,5\%]$ comportant le copolymère « asymétrique » (Figure 8c) diffère des échantillons précédents. En effet, on observe un réseau dense de micelles en forme de câble de taille micrométrique. Ces câbles ayant une épaisseur d'environ 20 nanomètres semblent se croiser en différents points (flèches blanches Figure 8c). Ceci suggère que les dimensions latérales (notamment la profondeur) des câbles sont limitées en comparaison à la taille de structures lamellaires que l'on peut généralement observer (qui ne s'entrecroisent pas)⁹. L'important contraste de phase suggère que le cœur des micelles est formé de P3HT compacté. Etant donné leur nature chimique et

leur architecture, les copolymères greffés doivent jouer le rôle de tensioactif dans le mélange, il est donc prévisible qu'ils se placent aux interfaces entre les domaines riches en PCBM et les domaines riches en P3HT. Ceci semble indiquer que les micelles seraient composées d'un cœur de P3HT conducteur de trous et d'une écorce sur laquelle seraient greffés des C₆₀, conducteurs d'électrons. Cette structure, particulièrement intéressante en vue d'applications en dispositifs, est schématisée sur la Figure 8f. Pour des temps de recuit plus longs (5h à 110°C), le réseau de câbles est toujours observé (Figure 9c), toutefois, des structures cristallines tridimensionnelles de tailles micrométriques apparaissent sur toute la surface du film (Figure 9d). Ces structures sont attribuées à la cristallisation du PCBM. L'observation de la rugosité du film sur les régions planes (hors cristaux) a montré une augmentation de la rugosité dans les zones proches des cristaux. Cette distribution spatiale suggère que la formation de ces cristaux durant le recuit est due à un mécanisme de nucléation croissance rendu possible par la diffusion des PCBM qui possèdent une certaine mobilité à la température de recuit⁴. De tels cristaux n'ont pas été observés sur notre référence ni dans les mélanges préparés avec le tensioactif (CgC601). Nous avons ainsi observé que plus la concentration en copolymère est importante, plus courtes sont les périodes de recuit à l'issue desquelles on observe la création de ces objets. On peut dès lors supposer que la haute densité de C₆₀ greffés le long du bloc souple n'est pas étrangère à la cristallisation des PCBM et on peut imaginer que les C₆₀ greffés cristallisent dans la pelote statistique formée par le bloc souple et servent alors de centre de nucléation aux cristaux de PCBM.



Figure 9 : a) AFM image de phase [Mref] après 5h à 110°C, b) AFM image de phase [$M(C_{gC60}1) 2,5\%$] après 5h à 110°C, c) et d) AFM image de phase [$M(C_{gC60}2) 2,5\%$] après 5h à 110°C, e) AFM image de topographie [$M(C_{gC60}2) 5\%$] après 30 minutes à 140°C. Echelle de hauteur : 400 nm, les flèches blanches indiquent des agrégats en croissance. Encadré : AFM image de phase sur une surface zoomée, f) AFM image de topographie [$M(C_{gC60}2) 5\%$] après 90 minutes à 140°C. Echelle de hauteur : 450 nm.

Pour étudier l'influence de la concentration du copolymère ($C_{gC60}2$) sur la morphologie des films, deux nouveaux mélanges contenant 1% et 5% de ($C_{gC60}2$) en masse ont été réalisés, respectivement [$M(C_{gC60}2)$ 1%] et [$M(C_{gC60}2)$ 5%]. Les images AFM obtenues à partir de ces mélanges sont présentées sur les Figures 8 d et e. Dans ces deux cas, on observe la présence des structures micellaires de type câble. Toutefois, la densité de ces structures à la surface semble plus faible et la continuité du réseau de micelles n'apparaît pas aussi clairement (particulièrement dans le cas du mélange à 1%). Certaines zones en dehors des micelles apparaissent sombres. On suppose qu'elles sont principalement composées de PCBM mais aucune caractérisation ne nous a encore permis de nous en assurer.

Etant donné que le protocole d'élaboration des dispositifs photovoltaïques intègre une étape de recuit, nous nous sommes interrogés sur la possible formation de cristaux de PCBM dans la couche active dès ce traitement post-dépôt d'une durée de 30 minutes à 140°C. Nous avons donc effectué un recuit de 30 minutes à 140°C sur le film préparé à partir du mélange $[M(C_{gC60}2) 5\%]$. Sur la Figure 9e, on peut voir que le recuit à 140°C pendant 30 minutes ne modifie pas la morphologie en réseau de « câbles » (voir agrandi dans l'encadré de la Figure 9e). Certaines zones du film (signalées par des flèches) semblent cependant montrer les prémices de la formation de cristaux. Par la suite, un recuit de 90 minutes à 140°C induit l'apparition de larges structures cristallines similaires à celles observées après 5 heures à 110°C avec 2,5% de copolymère.

Ainsi, il apparaît clairement que la présence et la concentration du copolymère ($C_{gC60}2$) au sein du mélange modifie considérablement la morphologie du film mince. Qu'en est-il de l'influence de ces morphologies micellaires sur les propriétés optoélectroniques des films minces et sur les performances des cellules photovoltaïques ?

2.2.2. Etude des dispositifs photovoltaïques

Afin d'y répondre, nous avons réalisé des dispositifs photovoltaïques dont la couche active est constituée de films issus des mélanges ternaires précédents à base de ($C_{gC60}2$) élaborés selon les mêmes paramètres que ceux utilisés précédemment pour l'étude AFM. Par ailleurs, il est important de noter ici que l'élaboration et la caractérisation de ces dispositifs ont été réalisées selon la procédure standard (incluant un traitement thermique de 30 minutes à 140°C) utilisée pour le mélange binaire de référence P3HT/PCBM et décrite dans la partie expérimentale de ce chapitre.

Málanga	Voc (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Résistance
Melange					série (Ω)
[Mref]	0,57	10,7	25	1,5	34
$[M(C_{gC60}2)1\%]$	0,56	9,8	21	1,1	31
$[M(C_{gC60}2) 2,5\%]$	0,58	12,4	49	3,6	36
$[M(C_{gC60}2)5\%]$	0,59	12,8	46	3,4	40

Les performances de nos dispositifs sont présentées dans le Tableau 3 suivant :

Tableau 3 : Performances des dispositifs photovoltaïques après un recuit de 30 minutes à 140°C.

Les rendements de conversion mesurés sous des conditions standards d'illumination (AM 1,5) en fonction de la concentration de copolymère ($C_{gC60}2$) sont présentés sur la Figure 10. Dans l'encadré, figurent les courbes courant-tension sous obscurité et sous illumination que nous avons typiquement obtenus sur ces dispositifs.



Figure 10 : Evolution des rendements de conversion en fonction de la concentration de copolymère ($Cg_{C60}2$). Encadré : courbes courant-tension sous obscurité ou sous illumination classiquement obtenus sur ces dispositifs.

Le dispositif de référence a une densité de courant en court circuit (Isc) de 10,7 mA/cm², le rendement de conversion externe de la cellule η est de 1,5% et le facteur de forme est seulement de 25%. Ces valeurs sont relativement faibles en comparaison à celles précédemment obtenues par différentes équipes sur des dispositifs optimisés de P3HT/PCBM

ainsi que sur des dispositifs élaborés par notre équipe à partir d'un autre lot de P3HT. Nous attribuons ces performances photovoltaïques modérées à la régiorégularité relativement faible (90 (± 3) %) du P3HT commercial utilisé pour l'élaboration de ces dispositifs. Il a en effet été montré que la régiorégularité influence fortement les performances photovoltaïques des cellules¹⁰. Ainsi Kim *et al.* ont observé une évolution des rendements de conversion allant de 0,7 % à 2,4 % pour des dispositifs élaborés à partir de P3HT régioréguliers à 90,7% et 95,2% respectivement (après 2 heures de recuit à 140°C). Les dispositifs élaborés à partir des mélanges contenant 1% du copolymère ($C_{gC60}2$) possèdent des caractéristiques électriques similaires à la référence (en tenant compte de la marge d'erreur expérimentale). Cependant, pour des concentrations en tensioactifs plus élevées, notamment 2,5%, une augmentation significative du rendement de conversion externe, de la densité de courant en court-circuit et du facteur de forme est observée. Un rendement de conversion de 3,6% est ainsi atteint pour une concentration de 2,5% de ($C_{gC60}2$). Etant donné que tous les dispositifs ont été élaborés selon le même protocole, l'amélioration des performances photovoltaïques peut être directement mise en relation avec l'augmentation de la concentration en copolymère dans les mélanges. L'efficacité des cellules peut donc être attribuée à la structure de la couche active. En effet, l'organisation des P3HT dans les structures denses de type câble peut améliorer le transport de charges dans la couche active des dispositifs en réduisant les taux de « piégeage » et de recombinaisons des porteurs de charges. Les faibles performances mesurées dans les dispositifs élaborés avec 1 % de copolymère peuvent être attribuées à une formation incomplète des micelles et à la discontinuité du réseau de câbles.

Le travail de Fréchet² ayant démontré l'effet bénéfique du tensioactif sur la stabilité du mélange, nous avons souhaité étudier la stabilité de dispositifs réalisés à partir de nos mélanges ternaires. Pour cela, nous avons adopté une technique de vieillissement accéléré. Un recuit thermique prolongé à 140°C devant simuler un fonctionnement du dispositif sur le long terme (la température de fonctionnement d'un dispositif étant classiquement évaluée à 70°C). Nous avons donc effectué plusieurs mesures après différents temps de recuit à 140°C. L'évolution des rendements de conversion en fonction de la concentration en copolymère et de la durée du traitement thermique est présentée Figure 11.

227



Figure 11 : Evolution des rendements de conversion en fonction de la durée du traitement thermique à 140°C pour chacun des dispositifs élaborés à partir des mélanges [Mref], [M($C_{gC60}2$) 1%], [M($C_{gC60}2$) 2,5%] et [M($C_{gC60}2$) 5%].

Les rendements de conversion du dispositif de référence ainsi que du dispositif élaboré à partir du mélange $[M(C_{gC60}2) \ 1\%]$ présentent la même évolution : suite à de légères améliorations pour des temps de recuit allant jusqu'à 7 heures, on observe une chute des performances. Une explication plausible consisterait en un mécanisme de croissance de domaines de P3HT et de PCBM jusqu'à une taille optimale pour la fonction photovoltaïque, puis une séparation de phase accrue des domaines engendrerait une chute de l'efficacité des cellules. Les dispositifs élaborés à partir du mélange $[M(C_{gC60}2) 2,5\%]$ sont stables pendant 5 heures alors que les dispositifs élaborés à partir de mélanges contenant 5% de copolymère voient leur rendement décroître rapidement dès une heure de recuit à 140°C. Il est intéressant de noter que les allures des courbes de dégradation sont similaires pour les différents dispositifs, ce qui suggère une origine commune du mécanisme de dégradation. Bien que l'identification et la compréhension de ce mécanisme nécessitent de plus amples investigations, nous sommes en mesure d'avancer une hypothèse. En effet, l'observation par AFM de la formation des larges cristaux de PCBM après des recuits prolongés nous mène à penser que ces cristaux jouent un rôle important dans la dégradation des performances des cellules. La dégradation prématurée du dispositif élaboré à partir du mélange de plus haute concentration en copolymère $[M(C_{gC60}2) 5\%]$ confirme le fait que la cristallisation du PCBM est favorisée dans les mélanges ternaires contenant une concentration de copolymère supérieure à celle nécessaire à la formation des micelles précédemment observées à l'AFM. Les rendements quantiques externes (IPCE) en fonction de la longueur d'onde du dispositif de référence et de celui élaboré à partir de [$M(C_{gC60}2)$ 2,5%] sont présentés Figure 12.



Figure 12 : Rendements de conversion externe (IPCE) en fonction de la longueur d'onde du dispositif de référence et de celui élaboré à partir de $[M(C_{gC60}2) 2,5\%]$.

Les deux courbes observées sont caractéristiques des rendements quantiques externes habituellement rencontrés dans le cas de dispositifs binaires P3HT/PCBM après un traitement thermique ou un traitement sous vapeur de solvant¹¹. L'épaulement aux environs de 600 nm est lié aux états vibroniques du P3HT et est communément considéré comme une signature d'une organisation à l'échelle moléculaire. La présence de cet épaulement dans les dispositifs élaborés à partir des mélanges ternaires révèle que le P3HT est au moins en partie cristallin.

2.3. Conclusion concernant les copolymères P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS)

Les copolymères P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) ont montré leur capacité à la dissociation des excitons par l'étude de l'extinction de la photoluminescence induite par le P3HT après le greffage des entités acceptrices d'électrons : les C₆₀. L'étude du spectre d'absorption de ces copolymères a toutefois mis en évidence une faible structuration des blocs P3HT entre eux due certainement à la masse molaire limitée des séquences P3HT étudiées.

Ces copolymères ont été testés en tant que compatibilisants dans des mélanges P3HT/PCBM. En effet, les mélanges binaires P3HT/PCBM présentent des instabilités qui peuvent conduire à différentes séparations de phases de manière non maîtrisée. L'addition des copolymères permet de stabiliser les fluctuations de densités et de stabiliser une nouvelle structure bicontinue. Il a été observé que le copolymère « dissymétrique » (CgC602) qui présente une séquence souple particulièrement longue était en mesure d'induire la formation de structures « câbles » particulièrement intéressantes d'un point de vue photovoltaïque. D'après les études morphologiques et de stabilité thermique des films issus des mélanges binaires et ternaires, il est possible d'avancer l'hypothèse suivante : il est nécessaire d'atteindre une certaine composition « seuil » de mélange pour observer la structure cristalline continue de type micellaire la plus dense composée par une phase de P3HT contenant les homopolymères de P3HT ainsi que les blocs rigides des copolymères. Une fois cette structuration obtenue dans le mélange ternaire, elle est stable même pour des temps de recuits longs. Toutefois, la matrice, composée essentiellement de PCBM et des C₆₀ greffés sur le bloc souple des copolymères, est moins stable. Ceci peut être expliqué par la diffusion et la cristallisation des PCBM. Nous avons pu observer une accélération de la cristallisation des PCBM lorsque la concentration en copolymère augmente au dessus de la concentration « seuil ». Suite à cette étude morphologique, les propriétés électroniques des mélanges à base du copolymère (CgC602) en tant que couches actives de dispositifs ont été étudiées. Les résultats optoélectroniques obtenus sur les dispositifs photovoltaïques sont corrélés aux observations des couches minces réalisées par AFM. En effet, l'addition de quelques pourcents (notamment 2,5%) du copolymère a permis d'augmenter très nettement les performances des dispositifs qui ont atteint des rendements de conversion de 3,6 % (contre 1,5 % pour une référence sans copolymère). Cette amélioration peut être directement reliée à l'organisation des films en un réseau dense et bicontinu de structures de type câble. De plus, la chute des performances suite à des longs recuits à 140°C est très certainement liée à la cristallisation du PCBM induisant la formation de larges domaines et d'agrégats observés par AFM. Une optimisation de la structure moléculaire des tensioactifs ainsi que de la composition du mélange pourrait nous permettre d'enrayer cette instabilité morphologique et ainsi de conserver les bonnes propriétés optoélectroniques de nos dispositifs sur le long terme.

3. Les copolymères P3HT-b-P4VP

La P4VP est un polymère qui présente la particularité de posséder un atome d'azote dont le doublet d'électrons libres assure la complexation de nombreuses molécules électro-attractrices, telles que le pérylène ou le fullerène^{12,13}. C'est pourquoi nous avons décidé d'associer ce polymère au P3HT afin de synthétiser des copolymères P3HT-*b*-P4VP capable de s'auto-organiser mais aussi d'acquérir la fonctionnalité D-A par complexation des unités acceptrices d'électrons.

		Mn	Mn « rod »	Mn « coil »	Ratio
Copolymère	P3HT	copolymère	(RMN)	(RMN)	molaire
	initial	(RMN)	[Kg/mol]	[Kg/mol]	P4VP/P3HT
		[Kg/mol]			
(C8)	(P16a)	9,3	3,1	5,9	1,6
(C9)	(P16aa)	11,3	3,1	8,2	1,8
(C10)	(P17)	12,5	8,7	3,8	0,39
(C11)	(P17)	15,0	8,7	6,3	0.67

Les caractéristiques des copolymères utilisés pour cette étude sont rappelées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Rappel des caractéristiques des copolymères P3HT-b-P4VP.

3.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de ces matériaux ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UVvisible et par spectroscopie de fluorescence.

3.1.1. Absorption UV

Les matériaux : P3HT fonctionnels (bloc rigide) et copolymères à bloc ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-visible, en solution et en film mince. Les spectres d'absorption de deux copolymères P3HT-*b*-P4VP : (**C9**) et (**C10**) présentant des blocs de P4VP de longueurs différentes sont présentés sur les Figures 13 et 14 (courbes roses). Les courbes bleues des Figures 12 et 13 représentent les spectres d'absorption des P3HT (**P16aa**) et (**P17**) correspondant aux blocs rigides de chacun de ces copolymères.

Les spectres d'absorption des P3HT fonctionnels (Figures 13 et 14 courbes bleues) montrent, tous deux, des décalages bathochromes significatifs quand on passe de la solution au film. De plus, les épaulements sur le spectre d'absorption, signes des structures vibroniques caractéristiques des interactions de type π - π (π -stacking) entre les séquences rigides de P3HT, sont visibles. Il est intéressant de remarquer que les P3HT utilisés dans ces études, de masses molaires supérieures à 3 Kg/mol, montrent une organisation au sein du film alors que les macroamorceurs à base de P3HT utilisés dans l'étude précédente (paragraphe 1.1.1. de ce chapitre), de masses molaires inférieures ou égales à 2 Kg/mol, ne montraient que de faibles signes de π -stacking.

Le couplage d'un P3HT fonctionnel avec une séquence longue de P4VP (8,2 Kg/mol) induit une réduction du décalage bathochrome (environ 90 nm de décalage pour le P3HT contre 35 nm pour le copolymère quand on passe de la solution au film) observable sur le spectre d'absorption du copolymère (C9) (Figure 13 courbes roses). La réduction de ce décalage sur le spectre du copolymère indique que la planéité des blocs de P3HT est en partie affectée par la présence des séquences souples des copolymères. Les épaulements caractéristiques des interactions de π -stacking entre les séquences rigides de P3HT sont moins accentuées que pour le P3HT mais tout de même toujours visibles. Sur le spectre du copolymère (C10) (Figure 14 courbes roses) qui présente une séquence de P4VP courte (3,8 Kg/mol) pour une séquence de P3HT longue (8,7 Kg/mol), on observe la persistance d'un important décalage bathochrome (55 nm de décalage quand on passe de la solution au film avec une absorption maximale en film à 560 nm) et une forte accentuation des structures vibroniques. Ceci suggère que l'organisation structurelle du P3HT dans les copolymères P3HT-b-P4VP présentant un bloc souple court est accrue en comparaison au P3HT seul. Cette observation est très intéressante car elle suggère que les propriétés électroniques du P3HT en film seront conservées.



Figure 13 : Spectre d'absorption UV-visible en solution dans du DCB et en film du P3HT fonctionnalisé (P16aa) et du copolymère P3HT-*b*-P4VP (C9).



Figure 14 : Spectre d'absorption UV-visible en solution dans du DCB et en film du P3HT fonctionnalisé (P17) et copolymère P3HT-*b*-P4VP (C10).

Globalement, quelle que soit la longueur de chacun des blocs et l'équilibre relatif de ces blocs au sein du copolymère, nous retrouvons un comportement proche du P3HT classique.

3.1.2. Photoluminescence

Comme précédemment, nous utilisons la spectroscopie de photoluminescence afin d'observer les éventuels transfert d'énergie entre le P3HT et les motifs de C_{60} complexés par la vinylpyridine. On va ainsi pouvoir vérifier l'efficacité de cette complexation. En effet, en comparant les intensités de photoluminescence de solutions contenant du copolymère et différentes concentrations de C_{60} , il est possible d'observer une évolution de la photoluminescence, caractéristiques d'un transfert du donneur vers l'accepteur.

Dans cette étude, nous avons comparé le spectre de photoluminescence du copolymère (**C9**) aux spectres obtenus avec des mélanges copolymère (**C9**)/ C_{60} . Trois solutions contenant différentes concentrations en C_{60} ont été testées (addition de 20, 50 et 100 % massique de C_{60} par rapport à la masse de P3HT dans le copolymère) pour évaluer le pouvoir complexant de la séquence P4VP. Un mélange copolymère (**C9**)/PCBM a aussi été testé pour comparer la capacité de la P4VP à complexer aussi bien le PCBM que le C_{60} car lors de la fabrication de dispositifs photovoltaïques, le PCBM est préférentiellement utilisé à la place du C_{60} pour des raisons de solubilité. Enfin, nous avons souhaité nous assurer du bien fondé de l'utilisation de ces copolymères en réalisant des références : une solution de P3HT (**P16aa**) et trois solutions de mélanges P3HT(**P16aa**)/ C_{60} comprenant 20, 50 et 100% massique de C_{60} par rapport au P3HT. Un récapitulatif des solutions préparées est présenté dans le Tableau 5.

-	Copolymère	P3HT	Ratio*	Ratio*	Ratio*	Ratio*	Extinction
Solution			P3HT	Copolymère	C ₆₀	PCBM	par rapport à
							[S(C9)] [%]
[S(P16aa)]	-	(P16aa)	1	-	-	-	-
[S(P16aa/C ₆₀ -20%)]	-	(P16aa)	1	-	0,2	-	20
[S(P16aa/C ₆₀ -50%)]	-	(P16aa)	1	-	0,5	-	30
[S(P16aa/C ₆₀ -100%)]	-	(P16aa)	1	-	1	-	74
[S(C9)]	(C9)	-	-	1	-	-	-
[S(C9/C ₆₀ -20%)]	(C9)	-	-	1	0,2	-	36
[S(C9/C ₆₀ -50%)]	(C9)	-	-	1	0,5	-	47
[S(C9/C ₆₀ -100%)]	(C9)	-	-	1	1	-	82
[S(C9/PCBM-100%)]	(C9)	-	-	1	-	1	81

* Ratio massique

Tableau 5 : Récapitulatif des solutions préparées pour l'étude par photoluminescence du copolymère P3HT-b-P4VP (C9) et pourcentages d'extinction de la photoluminescence observés en comparaison au spectre de la
solution [S(C9)].

Les spectres de photoluminescence (sous une excitation à 355 nm) en solution dans du dichlorobenzène (0,1% massique de bloc rigide P3HT) des différentes solutions sont présentés Figure 15.

- Chapitre IV -



Figure 15 : Spectres de photoluminescence en solution dans du DCB des différentes solutions élaborées à partir du copolymère (C9) et des références.

A concentration massique en P3HT égale, les solutions d'homopolymère [S(P16aa)] et de copolymère P3HT-b-P4VP [S(C9)] présentent des spectres identiques. La présence de la séquence de P4VP ne perturbe donc pas la photoluminescence du bloc de P3HT. Dans le cas du copolymère, l'addition d'une concentration croissante de C₆₀ induit une diminution progressive de la photoluminescence jusqu'à une extinction de 82% de la fluorescence pour l'addition de 100% massique de C₆₀ par rapport au bloc de P3HT du copolymère. Les différents pourcentages d'extinction sont présentés dans le Tableau 5. Ces observations montrent l'existence de transferts entre les séquences de P3HT et les C₆₀. Dans le cas des solutions d'homopolymère de P3HT en mélange avec différentes concentrations de C₆₀ sans P4VP: $[S(P16aa/C_{60})]$, une diminution progressive de la photoluminescence avec une concentration croissante de C₆₀ a ainsi également été mise en évidence. Toutefois, pour chacune des concentrations en C₆₀ étudiées, l'extinction observée dans les solutions sans P4VP ([S(P16aa/C₆₀)]) est moindre que celle observée dans le cas des solutions contenant le copolymère ([$S(C9/C_{60}-100\%)$]). La complexation du C₆₀ par la P4VP permet donc d'augmenter la qualité du transfert du donneur vers l'accepteur. Enfin, le pouvoir complexant de la P4VP envers le PCBM (préférentiellement utilisé dans les dispositifs photovoltaïques) a été comparé à celui envers le C₆₀. L'extinction observée pour la solution [S(C9/PCBM-100%)] est de 81 %, ce qui est très similaire au résultat obtenu avec du C₆₀ (82 %).

La capacité des séquences de P4VP des copolymères P3HT-P4VP à complexer les C_{60} ainsi que les PCBM a été mise en évidence par l'étude de l'extinction de la photoluminescence induite par le P3HT. La fonction complexante de la P4VP permet d'améliorer les transferts entre les donneurs et les accepteurs d'électrons sans pour autant compromettre l'organisation des blocs de P3HT entre eux. En effet, l'étude des spectres d'absorption UV-visible a mis en évidence une forte organisation du P3HT des copolymères.

Les copolymères P3HT-*b*-P4VP se révèlent donc intéressants du point de vue de leurs propriétés d'auto-assemblage. Par le biais d'une collaboration avec l'équipe du Professeur Mezzenga à Fribourg (Suisse), nous avons pu observer différentes structures de ces matériaux seuls. Ainsi, quelques exemples de morphologies obtenues à partir de ces copolymères vont brièvement être présentés dans le paragraphe suivant.

3.2. Exemples de morphologies obtenues avec les copolymères P3HT-*b*-P4VP

Dans ce paragraphe, nous présenterons différents types de structures qu'il a été possible d'observer sur des échantillons de copolymères P3HT-*b*-P4VP. Ce travail ne se revendique pas être une étude morphologique complète mais plutôt un bref aperçu ou les prémices d'une étude à approfondir. Les images de microscopie électronique à transmission (MET) suivantes ont été obtenues grâce à une collaboration avec Nicolas Sary, étudiant au sein de l'équipe du Professeur Mezzenga.

Un premier cliché a été obtenu sur une coupe d'un échantillon du copolymère (**C9**) après un recuit du volume à 220°C pendant quatre jours. On peut observer, sur la Figure 16, une morphologie de type colonnaire (montrée par les flèches roses) dans laquelle on devine le début d'une organisation des colonnes en phase hexagonale (encadrés roses). Les colonnes sont constituées d'un coeur de P3HT (apparaissant en blanc) enrobé d'une couche de P4VP (apparaissant en noir) (coloration de la phase de P4VP par exposition à la vapeur d'iode pendant 1 à 3 h).



Figure 16 : Image MET du copolymère (C9) après un recuit du volume à 220°C pendant 4 jours.

Une seconde série de clichés a été obtenue sur des films du copolymère (C10) (déposés à la tournette sur des substrats verre + PSS : PEDOT puis décollés du substrat par dissolution du PSS : PEDOT dans l'eau) après un traitement post-dépôt consistant à exposer les films à des vapeurs de chloroforme pendant 24 heures (Figure 17). Il est important de noter que l'exposition aux vapeurs de solvant plastifie le polymère et ne donne donc pas la structure du polymère observable après dépôt. Ceci implique que si un bloc est plus soluble que l'autre dans le solvant utilisé, sa fraction volumique sera augmentée. Dans le cas du copolymère (C10), il est possible d'observer une structure de type lamellaire. De plus, un film a été élaboré à partir d'une solution du copolymère (C10) et de PCBM (17% volumique de PCBM par rapport à la séquence de P4VP). La structure sous forme de lamelles du copolymère est conservée et n'est pas dénaturée par la présence des PCBM (Figure 18).


Figure 17 : Image MET d'un film du copolymère (C10) après exposition à des vapeurs de CHCl₃ pendant 24 h.



Figure 18 : Image MET d'un film élaboré à partir d'une solution du copolymère (C10) et de C₆₀ (17% volumique de C₆₀ par rapport à la séquence de P4VP) après exposition à des vapeurs de CHCl₃ pendant 24 h.

Cette première caractérisation par MET des morphologies adoptées par les copolymères P3HT-*b*-P4VP a permis de mettre en évidence les propriétés d'auto-assemblage de ces matériaux. En fonction de la longueur de chacun des blocs, respectivement le bloc de P3HT et le bloc de P4VP, des morphologies très différentes ont été observées. Ainsi les copolymères présentant des blocs souples longs ont tendance à s'organiser sous forme colonnaire avec un cœur de P3HT enrobé dans la P4VP alors que les copolymères dont la séquence souple est courte et le bloc rigide plus long peuvent adopter des organisations lamellaires. Il faut bien sûr

rester vigilant sur les comparaisons de ces deux systèmes car les observations ont été réalisées sur des échantillons n'ayant pas subi les mêmes conditions de mise en œuvre et les mêmes traitements thermiques. Toutefois ces premiers résultats sont encourageants quant à la possibilité d'organiser des couches actives de dispositifs, à condition de maîtriser aussi bien l'ingénierie moléculaire des copolymères que les conditions de mise en œuvre de ces matériaux.

De manière analogue à l'utilisation des copolymères P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) en tant que tensioactifs, l'influence des copolymères P3HT-*b*-P4VP comme compatibilisants dans les mélanges P3HT/PCBM fera l'objet du prochain paragraphe.

3.3. Etude des copolymères en tant que tensioactifs : morphologie en couche mince

Les copolymères P3HT-*b*-P4VP ont également été utilisés en tant que tensioactifs dans les mélanges P3HT/PCBM. La séquence conjuguée de P3HT du copolymère est compatible avec le P3HT du mélange et la séquence de poly(4-vinylpyridine) a une affinité particulière avec les PCBM qu'elle est capable de complexer. Différents mélanges ternaires ont été préparés contenant 1 à 5 % (en masse) de copolymère (Tableau 6).

Mélange	Ratio	Ratio	Ratio
	PCBM	P3HT	Copolymère
[Mref2]	0,5	0,5	-
[M(C9) 1%]	0,5	0,49	0,01
[M(C9) 2,5%]	0,5	0,475	0,025
[M(C9) 5%]	0,5	0,45	0,05

Tableau 6 : Compositions des mélanges P3HT/PCBM/Copolymère

Les images AFM (en mode « tapping ») des films élaborés à partir du mélange référence [**Mref2**] (contenant uniquement du P3HT et du PCBM sans copolymère) et du mélange contenant 1% de copolymère [**M(C9) 1%**], avant et après un recuit de quinze minutes à 140°C sont présentées en Figures 19 et 20. La référence [**Mref2**] ne présente pas de structuration avant recuit (Figure 19 a), mais après quinze minutes à 140°C on observe la structure classique de domaines interconnectés, formés par des lamelles cristallines de P3HT (Figure 19 b). Le film obtenu à partir du mélange [**M(C9) 1%**] montre la formation de

nanodomaines dès le dépôt (Figure 20 a). Un recuit semble induire l'élargissement de ces domaines (Figure 20 b). Cependant, contrairement aux autres films qui présentent des morphologies homogènes, une observation à plus grande échelle de [M(C9) 1%] après recuit révèle la présence de multiples agrégats d'environ 200 nm de hauteur et un aspect de film inhomogène (Figures 20 c et d).



Figure 19 : a) AFM image de phase [Mref2] sans recuit, b) AFM image de phase [Mref2] après recuit 15 min de recuit à 140°C.



Figure 20 : a) AFM image de phase [M(C9) 1%] sans recuit, b) et c) AFM image de phase [M(C9) 1%] après recuit 15 min de recuit à 140°C, d) Profil d'un agrégat observé en c).

- Chapitre IV -

Les images AFM des films élaborés à partir du mélange [M(C9) 5%] révèle la présence de nombreux petits agrégats (environ 20 nm de hauteur) sur toute la surface du film dès le dépôt (Figures 21 a, b et c) mais aussi d'autres agrégats plus épars mais aussi beaucoup plus gros (hauteur supérieure à 1 µm) (Figure 21 d). Un recuit à 140°C pendant 15 minutes amplifie la formation de ces gros agrégats (Figure 22).



Figure 21 : a,b,d) AFM image de phase [M(C9) 5%] sans recuit à différentes échelles, c) Profil des agrégats observés en b).



Figure 22 : AFM image de phase [M(C9) 5%] après 15 min de recuit à 140°C : a) sur une zone présentant des petits agrégats, b) sur une zone présentant un gros agrégat c) Profil de l'agrégat observé en b).

La présence de ces agrégats pourrait être due à une mauvaise solubilité des copolymères P3HT-*b*-P4VP (notamment à la séquence de P4VP) dans l'orthodichlorobenzène. Un manque de solubilité pourrait avoir pour effet la création d'agrégats en solution avant le dépôt ou durant la formation du film à la tournette. Dans le but d'améliorer la solubilisation des matériaux, un film a été élaboré à partir d'une solution de [M(C9) 5%] diluée (30 mg/mL au lieu de 40 mg/mL) (Figure 23). De nombreux agrégats sont toujours présents, néanmoins leur taille est réduite. Ceci sous entend que la formation des agrégats est bien due à un problème de solubilité de la P4VP.



Figure 23 : a,b) AFM image de phase [M(C9) 5%] en solution diluée sans recuit pour deux échelles différentes.

La présence de ce type d'agrégats a également été observée sur les films élaborés à partir des mélanges contenant 2,5 % de copolymère [M(C9) 2,5%].

L'utilisation du copolymère (**C9**) en tant que tensioactif dans les mélanges P3HT/PCBM ne semble pas donner de films homogènes exploitables comme couche active de dispositif. Ceci est certainement dû à l'agrégation de la longue séquence de P4VP dans le solvant utilisé. Une étude comparative en utilisant par exemple le copolymère (**C10**) qui présente une séquence plus courte de P4VP doit faire l'objet de plus amples investigations. D'autres essais, dans des solvants différents comme par exemple le chloroforme, sont également envisageables.

3.4. Conclusion concernant les copolymères P3HT-b-P4VP

La fonction complexante de la P4VP envers des entités acceptrices d'électrons (C₆₀ et PCBM) des copolymères P3HT-*b*-P4VP a été mise en évidence par l'étude de l'extinction de la photoluminescence induite par le P3HT. La P4VP permet d'améliorer les transferts du donneur vers l'accepteur d'électrons. De plus, l'étude des spectres d'absorption UV-visible des copolymères a révélé une forte structuration à l'état solide du P3HT des copolymères. Les copolymères P3HT-*b*-P4VP ont été testés en tant que tensioactifs dans des mélanges P3HT/PCBM. Les premières études de la morphologie par AFM des films minces n'ont pas abouti à l'observation de structures intéressantes pour des applications en dispositifs, certainement en raison de l'agrégation des séquences longues de P4VP. Une étude comparative en utilisant cette fois un copolymère présentant une séquence de P4VP plus courte est en prévision. Toutefois, les premières observations par MET laissent entrevoir un avenir prometteur à ces matériaux car ils présentent des capacités d'auto-organisation en différentes phases (lamellaire ou colonnaire) selon leur architecture moléculaire.

¹ Sary, N.; Rubatat, L.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.; Ruokolainen, J.; Mezzenga, R.; *Macromol.*, **2007**, *40*, 6990-6997.

² Sivula, K.; Ball, Z. T.; Watanabe, N.; Fréchet, J. M.; J. Adv. Mater. 2006, 18, 206–210.

³ Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A.J.; Adv. Funct. Mater., 2005, 15, 1617-1622.

⁴ Swinnen, A.; Haeldermans, I.; Ven, M.V.; D'Haen, J.; Vanhoyland, G.; Aresu, S.; D'Olieslaeger, M.; Manca, J.; *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 760-765.

⁵ Yang, X.; Loos, J.; Veenstra, S.C.; Verhees, W.J.H.; Wienk, M.M.; Kroon, J.M.; Michels, M.A.J.; Janssen, R.A. J.; *Nano Lett.*, **2005**, *5*, 579-583.

⁶ Savenije, T.J.; Kroeze, J.E.; Yang, X.; Loos, J.; Adv. Funct. Mater., 2005, 15, 1260-1266.

⁷ Klimov, E.; Li, W.; Yang, X.; Hoffmann, G.G.; Loos, J.; *Macromolecules*, **2006**, *39*, 4493-4496.

⁸ Campoy-Quiles, M.; Ferenczi, T.; Agostinelli, T.; Etchegoin, P.G.; Kim, Y.; Anthopoulos, T.D.; Stavrinou, P.N.; Bradley, D.D.C.; Nelson, J.; *Nature Mater.*, **2008**, *7*, 158-164.

⁹ Sommer, M.; Lindner, S. M.; Thelakkat, M. Adv. Funct. Mater., 2007, 17, 1493–1500.

¹⁰ Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. C. D.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C. S.; Ree, M.; *Nature Mater.*, **2006**, 5, 197-203.

¹¹ Thompson, B.C.; Fréchet, J.M.J.; Angew. Chem., Int. Ed., 2008, 47, 58-77.

¹² Laiho, A.; Ras, R. H. A.; Valkama, S.; Ruokolainen, J.; Osterbacka, R.; Ikkala, O.; *Macromol*, **2006**, *39*, 7648-7653.

¹³ Fujita, N.; Yamashita, T.; Asai, M.; Shinkai, S.; Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 1257-1261.

Partie expérimentale

A) Matériel et instruments

Techniques spectroscopiques

Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu UV-2101 PC.

Spectroscopie de fluorescence

Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés sur un spectromètre ND:YW04 équipé d'un laser de 100 mW. Les échantillons ont été excités avec une source de lumière monochromatique $\lambda = 355$ nm.

Techniques microscopiques

Microscopie à force atomique (AFM)

Les images AFM sont enregistrées en mode "tapping" sur un appareil Nanoscope IIIa, Digital Instruments.

Microscopie électronique à transmission (MET)

Les images MET sont réalisées sur un microscope CM100 Philips et les images ont été enregistrées par une caméra SIS Morada CCD.

B) Elaboration et caractérisation des dispositifs photovoltaïques

Les dispositifs de structure ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:copolymère/Al ont été élaborés comme suit : les substrats de verre recouverts d'ITO (resistance de surface < $20 \Omega/sq$) ont été lavés par traitements successifs sous ultrason dans l'acétone, l'isopronanol et l'eau distillée. Puis les substrats on été exposés à l'UV-ozone pendant 15 minutes. Une fine couche de 40 nm d'épaisseur de polyéthylènedioxythiophène / polystyrènesulphonate (PEDOT/PSS) est déposée à la tournette à partir d'une solution aqueuse (2500 rpm, 0,45 µm filtre en nylon). Les substrats sont séchés sous vide à 120°C pendant 30 minutes et ensuite transférés dans une boîte à gant sous atmosphère inerte (argon). La couche active est déposée à la tournette à

- Chapitre IV -

partir d'une solution P3HT:PCBM:copolymère (20-x mg.ml-1 : 20 mg.ml-1: x mg.ml-1) dans le dichlorobenzène (précédemment placée sous agitation une nuit à température ambiante et 30 minutes à 70°C). Les conditions de dépôt à la tournette de 1 minute à 1250 rpm, 2 minutes à 2000 rpm et une accélération de 200 rpm.sec⁻², sans filtration ont abouties à la formation de films de 100 \pm 5 nm d'épaisseur. Une couche d'aluminium de 60 nm d'épaisseur est déposée par évaporation thermique sous vide à travers un masque. Les surfaces actives des dispositifs sont de 7 mm². Suite au dépôt de la cathode, les dispositifs sont recuits sous argon à 140 °C durant des temps allant de 30 minutes à 40 heures.

Les caractérisations des dispositifs sont effectuées à température ambiante dans la boite à gants sous l'illumination standard AM 1.5 (100 mW.cm-2)^a, en utilisant un simulateur solaire commercial 150 W Oriel. Les courbes courant-tension ont été enregistrées en utilisant une unité Agilent 4155B. Le rendement quantique externe est mesuré sous illumination d'une lampe Oriel 75 W munie d'un monochromateur Spectral Products Dk 120. Le spectre d'émission du système est calibré à partir d'une photodiode de référence OLM 130 CHORUS.

^a: Pour tenir compte de l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement solaire incident, on introduit un coefficient appelé nombre de masse (AM). Le nombre de masse caractérise la puissance transportée par le rayonnement. Quand le soleil fait un angle de 48° par rapport au zénith, la lumière incidente est dite AM 1.5. Les conditions standard de caractérisation des cellules sont définies selon une distribution spectrale AM 1.5, d'intensité 100mW/cm² et pour une température de cellule de 25°C.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les cellules photovoltaïques organiques les plus performantes reposent aujourd'hui sur des couches actives à base de mélanges de polymères semi-conducteurs et de dérivés solubles du fullerène qui forment deux réseaux interpénétrés à caractère respectivement donneur et accepteur d'électrons. La réalisation de telles cellules dépend fortement du développement des propriétés optoélectroniques intrinsèques de chacun des matériaux mais aussi de l'obtention d'une morphologie du film organique, aux échelles nanométrique et microscopique, optimisée. Or il est reconnu que l'état métastable obtenu par simple mélange est amené à évoluer lors du fonctionnement des dispositifs, provoquant une augmentation de la ségrégation de phase et donc de la taille des domaines. Le travail développé durant cette thèse a eu pour objectif d'élaborer de nouveaux matériaux optoélectroniques capables de s'auto-organiser dans le but de constituer une couche organique performante à la morphologie contrôlée. Pour cela, nous avons fait appel aux propriétés d'auto-assemblage des copolymères diblocs de type « rigide-flexible » (« rod-coil ») à caractère donneur-accepteur d'électrons, capables de se ségréger en un réseau nanostructuré dont les domaines sont respectivement à caractère donneur (D) et accepteur (A) d'électrons.

Dans une première étude, des copolymères à blocs à base de DEH-PPV ont été synthétisés. Le bloc rigide DEH-PPV, obtenu par une polycondensation de Siegrist, a été fonctionnalisé à une extrémité de chaîne avec une alkoxyamine formant ainsi un macro-amorceur en vue de la polymérisation de la séquence souple. Le bloc flexible se présente sous la forme d'un copolymère statistique de comonomères acrylate de butyle (BA) et de comonomères chlorométhylstyrène (CMS), polymérisés par voie radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMRP). La fonctionnalisation du bloc souple est obtenue par greffage des unités C_{60} sur les groupements CMS préalablement azidés. L'étude par diffraction des rayons X du bloc DEH-PPV a démontré son caractère cristallin avec la formation de lamelles à température ambiante. Dans le cas du copolymère avant le greffage des unités C_{60} , la formation de lamelles a également été observée. Cependant, bien que l'ordre interlamellaire soit plus important, une diminution de l'ordre intralamellaire a été observée. Ce comportement est certainement dû à l'incompatibilité entre les deux blocs qui induit une séparation de phase dont l'effet devient prédominant sur celui des interactions de type π -stacking entre les blocs conjugués. Suite au greffage des C_{60} , aucune signature cristalline du bloc conjugué n'a été observée. On suppose

- Conclusion générale -

que la croissance de nano-cristaux de fullerènes observée devient la force dominante du mécanisme d'auto-assemblage du matériau. Cette étude des copolymères à blocs DEH-PPV*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) à différents stades de leur synthèse nous a ainsi permis de mettre en évidence les forces motrices qui prédominent lors des processus d'auto-assemblage des copolymères à base de DEH-PPV.

Dans le but d'améliorer les propriétés optoélectroniques de ces systèmes copolymères et leur capacité à se nanostructurer, nous avons synthétisé un nouveau bloc rigide à base de P3HT régiorégulier ayant un potentiel de cristallisation plus élevé que celui du DEH-PPV. Les blocs rigides de P3HT ont été synthétisés par la méthode de polymérisation quasi-vivante par Grignard Métathèse (GRIM). En vue de la synthèse de copolymères ayant des blocs flexibles de natures différentes, obtenus par voie divergente ou convergente, les blocs rigides ont été fonctionnalisés par des méthodes de terminaison *in situ* ou par post-fonctionnalisation. Ces synthèses multi-étapes ont nécessité une optimisation et un contrôle de chacune des étapes pour aboutir à des copolymères à blocs bien définis tant en terme de masse molaire et d'indice de polymolécularité que de fonctionnalité. Nous avons ainsi obtenu deux familles de copolymères à blocs de type « bâtonnet-pelote » :

- Les copolymères P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) qui possèdent des groupements fullerènes accepteurs d'électrons liés de manière covalente sur leurs blocs flexibles.

- Les copolymères P3HT-*b*-P4VP qui présentent une séquence souple de P4VP capable de complexer des entités acceptrices d'électrons.

Nous avons étudié les propriétés optiques, structurales ainsi que photovoltaïques de ces nouveaux copolymères. Les copolymères P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C₆₀MS) n'ont montré qu'une faible structuration des blocs P3HT entre eux. Ceci peut être expliqué par la masse molaire limitée des séquences P3HT étudiées. Une nouvelle application de ces copolymères a donc été envisagée. Elle consiste en leur utilisation en tant que comptabilisant dans des mélanges P3HT/PCBM en vue de stabiliser le mélange de ces deux composants immiscibles et de maîtriser leur séparation de phases. Nous avons observé que l'addition du copolymère « dissymétrique » présentant une séquence souple particulièrement longue était en mesure d'induire la formation de nouvelles structures micellaires continues et denses de type « câbles ». Cette structure, particulièrement intéressante d'un point de vue photovoltaïque, s'est avérée stable même pour des temps de recuits longs. Toutefois, la matrice, que l'on suppose composée essentiellement de PCBM et des C₆₀ greffés sur le bloc souple des

copolymères, semble moins stable. Ceci peut être expliqué par la diffusion et la cristallisation des PCBM. Suite à cette étude morphologique, les propriétés électroniques de dispositifs, ayant pour couches actives des mélanges ternaires incluant ce copolymère, ont été étudiées. Les résultats optoélectroniques obtenus sur les dispositifs ont pu être corrélés aux observations des couches minces réalisées par AFM. En effet, l'addition de quelques pourcents (en particulier 2,5 %) du copolymère a permis d'augmenter très nettement les performances des dispositifs qui ont atteint des rendements de conversion de 3,6 % (contre 1,5 % pour une référence sans copolymère). Cette amélioration peut être directement reliée à l'organisation des films en un réseau dense et bicontinu de structures de type « câble ». Néanmoins, une chute des performances suite à des longs recuits à 140°C a été observée, certainement en raison de la cristallisation du PCBM, qui induit la formation de larges domaines et d'agrégats observés par AFM. Pour enrayer cette instabilité morphologique et ainsi conserver les bonnes propriétés optoélectroniques de nos dispositifs sur le long terme, une optimisation de la composition du mélange est envisageable. De plus, une étude plus systématique de la structure moléculaire des tensioactifs, incluant la synthèse d'une gamme de copolymères ayant des séquences rigides et flexibles de différentes longueurs et possédant différents ratios de C₆₀ greffés, devrait être menée.

Les copolymères P3HT-*b*-P4VP ont montré leur capacité à complexer les entités acceptrices d'électrons (C_{60} et PCBM) et ainsi à améliorer les transferts du donneur vers l'accepteur d'électrons. L'étude des spectres d'absorption UV-visible des copolymères a révélé une forte organisation à l'état solide de leur bloc de P3HT. Les copolymères P3HT-*b*-P4VP ont également été testés en tant que tensioactifs dans des mélanges P3HT/PCBM. Les premières études de la morphologie par AFM des films minces n'ont pas abouti à l'observation de structures particulières, certainement en raison de l'agrégation des séquences longues de P4VP. Une étude comparative en utilisant cette fois un copolymère présentant une séquence de P4VP plus courte est en prévision. Il est aussi envisageable de mener une étude comparative en tentant d'améliorer la solubilité de la P4VP en testant des mélanges de solvant pour élaborer les solutions. Toutefois, les premières observations par MET de ces copolymères purs laissent entrevoir un avenir prometteur à ces matériaux car ils présentent des capacités d'auto-organisation en différentes phases (lamellaire ou colonnaire) selon leur architecture moléculaire.

- Conclusion générale -

Les perspectives à ce travail sont nombreuses. Dans la continuité de cette étude, de nombreux paramètres doivent être étudiés. Il est ainsi envisageable de faire varier la longueur du bloc rigide afin de déterminer son influence sur la morphologie des films et sur les performances des dispositifs, aussi bien en tant que matériau actif pur qu'en tant que tensioactif. Concernant cette dernière application, de nombreuses architectures macromoléculaires, telles que des copolymères ramifiés ou à chaînes latérales pendantes peuvent être imaginés.

En conclusion, cette thèse a montré que la structuration de la matière par le biais de l'autoassemblage de copolymères à blocs, d'architectures moléculaires optimisées, est une voie non seulement élégante mais extrêmement prometteuse. A la lecture de nos résultats, il apparaît nécessaire de concentrer, dans l'avenir, une partie des efforts de recherche à la compréhension des mécanismes d'auto-assemblage qui gouvernent les mélanges de matériaux organiques. Au travers de l'utilisation des copolymères à blocs et des tensioactifs fonctionnels, nous espérons montrer l'important potentiel d'un recours plus systématique à la physico-chimie des polymères. Le champ d'investigation reste encore très vaste, aussi bien du point de vue de l'ingénierie moléculaire que de la mise en œuvre de ces matériaux.

Publications

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG Service Commun de Documentation

Self-Assembling of Novel Fullerene-Grafted Donor–Acceptor Rod-Coil Block Copolymers

Sophie BARRAU and Thomas HEISER, Fanny RICHARD, Cyril BROCHON, Chheng NGOV, Karin VAN DE WETERING, Georges HADZIIOANNOU, Denis V. ANOKHIN and Dimitri A. IVANOV

Macromolecules, 2008, vol. 41, n° 7, pages 2701-2710

Publication 1 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Les utilisateurs de l'UdS peuvent consulter cette publication sur le site de l'éditeur : http://dx.doi.org/10.1021/ma7022099



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG Service Commun de Documentation

Design of a Linear Poly(3-hexylthiophene)/ Fullerene-Based Donor-Acceptor Rod-Coil Block Copolymer

Fanny RICHARD, Cyril BROCHON, Nicolas LECLERC, Doreen ECKHARDT, Thomas HEISER, Georges HADZIIOANNOU

Macromolecular Rapid Communications, 2008, vol. 29, pages 885-891

Publication 2 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Les utilisateurs de l'UdS peuvent consulter cette publication sur le site de l'éditeur : http://dx.doi.org/10.1002/marc.200800104



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG Service Commun de Documentation

Synthesis of poly(paraphenylene vinylene) - polystyrene-based rod-coil block copolymer by atom transfer radical polymerization: Toward a self-organized lamellar semiconducting material

Cyril BROCHON, Nicolas SARY, Raffaele MEZZENGA, Chheng NGOV, Fanny RICHARD,

Michaël MAY, Georges HADZIIOANNOU

Journal of Applied Polymer Science, 2008, vol. 110, n° 6, pages 3664-3670

Publication 3 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Les utilisateurs de l'UdS peuvent consulter cette publication sur le site de l'éditeur : http://dx.doi.org/10.1002/app.28960



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG Service Commun de Documentation

Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices using thieno-thiophene based copolymers as nucleating agents for polythiophene crystallization

R. BECHARA, N. LECLERC, P. LEVEQUE, F. RICHARD, T. HEISER, and G. HADZIIOANNOU

Applied Physics Letters, 2008, vol. 93, n° 1, 013306 Copyright © 2009 American Institute of Physics

Pages 91-100 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Les utilisateurs de l'UdS peuvent consulter cette publication sur le site de l'éditeur : http://dx.doi.org/10.1063/1.2927480



Conception, synthèse et caractérisation de copolymères à blocs « bâtonnet-pelote » en vue d'applications photovoltaïques : De la macromolécule au dispositif.

Résumé

Les performances des cellules photovoltaïques organiques dépendent fortement de la nanomorphologie de leur couche active. Les copolymères diblocs sont capables de s'auto-assembler en domaines de taille nanométrique. Dans l'objectif d'optimiser la génération des charges et leur transport dans la couche active, nous avons choisi de concevoir de nouveaux copolymères composés d'un premier bloc rigide conjugué capable de transporter les trous et d'un second bloc souple sur lequel sont greffées des entités acceptrices d'électrons (C_{60}).

Une première étude a porté sur les copolymères diblocs possédant un bloc rigide dérivé du poly(phénylène vinylène) et un bloc souple de poly[butylacrylate-stat-chlorométhylstyrène]. Des structures lamellaires prometteuses ont été observées. Toutefois, le désordre intralamellaire ne permettait pas d'espérer une mobilité des porteurs de charges suffisante.

Le poly(3-hexyl-thiophene) régiorégulier est connu pour former des structures ordonnées induites par de fortes interactions $\pi\pi$ intermoléculaires et devrait ainsi permettre d'obtenir un meilleur ordre intralamellaire. Nous avons donc synthétisé de nouveaux copolymères ayant un bloc rigide de P3HT régiorégulier. Ces copolymères ont tout d'abord été utilisés en tant que tensioactifs. En effet, cette utilisation est un nouveau moyen original de contrôler et de stabiliser la morphologie du mélange référence P3HT-PCBM. Les synthèses ainsi que les caractérisations macromoléculaires et optiques de ces matériaux ont été effectuées. La morphologie des films minces a été observée par microscopie à force atomique. Enfin, les propriétés photovoltaïques des dispositifs ont été mesurées.

Mots-clés : cellule photovoltaïque organique, copolymères diblocs, rr-P3HT, polymérisation radicalaire contrôlée, polymérisation par GRIM, polymérisation anionique, greffage de C_{60} , nanostructuration.

Design, synthesis and caractérisation of « rod-coil » block copolymers for photovoltaic applications.

Abstract

The performance of organic photovoltaic cells crucially depends on the active layer nano-morphology. Due to their self-assembling process, diblock copolymers are good candidates for an enhanced control of nanometer-sized domains. Therefore, we designed new copolymers with a semiconducting hole-transporting conjugated rigid block and a coil block with grafted acceptor moieties (C_{60}) in order to optimize charge generation and transport in the organic layer.

A first study focused on a rod-coil diblock copolymer based on a poly(phenylene vinylene) derivative as rod block and a poly[butylacrylate-stat-chloromethylstyrene] as coil block. We found promising lamellar type morphologies. However, the intralamellar structure was shown to be disordered, with only weak coupling between π electrons, a critical condition for reaching high charge carrier mobilities.

Regioregular poly(3-hexyl-thiophene) is well known to form ordered structures induced by strong intermolecular π - π interactions and should therefore allow a better interlamellar ordering. That's why new block-copolymers with regioregular P3HT rod have been synthesized. These materials have been used first as surfactant. Indeed, the use of diblock copolymers as tensioactifs is a new and original way to control and stabilize the reference P3HT-PCBM blend morphology. Syntheses, macromolecular and optical characterizations of these materials have been done. The thin film morphology has been investigated by atomic force microscopy, and electrical and photovoltaic properties of devices have been measured.

Keywords : organic photovoltaic solar cell, diblock copolymers, rr-P3HT, controled radical polymerization, GRIM polymerization, anionic polymerization, C_{60} grafting, nanostructuration.