



Polymères donneur et accepteur d'électrons : synthèse et utilisation comme couche active de cellules solaires organiques.

Marie Sorin

► To cite this version:

Marie Sorin. Polymères donneur et accepteur d'électrons : synthèse et utilisation comme couche active de cellules solaires organiques.. Matériaux. Université d'Angers, 2014. Français. NNT : . tel-01084912

HAL Id: tel-01084912

<https://theses.hal.science/tel-01084912>

Submitted on 20 Nov 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Marie SORIN

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université d'Angers
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : *Matières, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire, 3MPL (ED 500)*

Discipline : *Chimie*

Spécialité : *Chimie des matériaux (Section 33)*

Unité de recherche : *Laboratoire Moltech-Anjou UMR-CNRS 6200, Université d'Angers (49)
Laboratoire IMMM UMR-CNRS 6283, Université du Maine (72)*

Soutenue le 20 février 2014

Thèse N° : 1357

Polymères donneur et accepteur d'électrons : synthèse et utilisation comme couche active de cellules solaires organiques.

JURY

Rapporteurs :	Henri CRAMAIL , Professeur des universités (PU) , Université de Bordeaux Denis FICHOU , Directeur de Recherche (DR), Université Pierre et Marie Curie, Paris 6
Examinateur :	Joëlle RAULT BERTHELOT , Directeur de Recherche (DR), Université de Rennes 1
Directeur de Thèse :	Jean RONCALI , Directeur de Recherche (DR), Université d'Angers
Co-directeur de Thèse :	Laurent FONTAINE , Professeur des universités (PU) , Université du Maine
Co-encadrant de Thèse	Sagrario PASCUAL , Maître de conférences (MC-HDR) , Université du Maine

Sommaire

LISTE D'ABREVIATIONS	1
INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE I : LES COPOLYMERES A BLOCS POUR LES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES SYNTHETISES PAR	
POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE	7
I. LES CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES	7
I.1. Les cellules solaires inorganiques	7
I.2. Les cellules solaires hybrides	8
I.3. Les cellules solaires organiques	10
II. INTERET DES COPOLYMERES A BLOCS DANS LE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE	12
II.1. Principe et caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques	12
II.2. Morphologies des cellules photovoltaïques organiques	15
II.3. Structures générales des entités donneurs et accepteurs d'électrons en BHJ-SC	19
III. STRATEGIES DE SYNTHESE DE COPOLYMERES A BLOCS DONNEUR ET ACCEPTEUR D'ELECTRONS	33
III.1. Polymérisations successives de monomères donneur et accepteur d'électrons	34
III.2. Polymérisations successives de monomères donneur et accepteur d'électrons par combinaison de différentes méthodes de polymérisation	35
III.3. Réaction entre un polymère donneur d'électrons et un polymère accepteur d'électrons préformés	36
III.4. Modification chimique d'un polymère donneur ou accepteur d'électrons	37
IV. SYNTHESE DE COPOLYMERES A BLOCS DONNEUR ET ACCEPTEURS D'ELECTRONS PAR PRC ET PAR COMBINAISON DE PRC ET AUTRES METHODES DE POLYMERISATION	38
IV.1. Les copolymères à bloc donneur d'électrons poly(2,5-dialkyl-1,4-phénylènevinylène) (PPV) et à bloc accepteur d'électrons dérivé du fullerène (C60)	38
IV.2. Les copolymères à bloc donneur d'électrons poly(alkylthiophène) et à bloc accepteur d'électrons dérivé du fullerène (C60)	42
IV.3. Les copolymères à bloc donneur d'électrons poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et à bloc accepteur d'électrons poly(acrylate de pérylène diimide) (PAPDI)	48
IV.4. Les copolymères à bloc donneur d'électrons poly(vinyl-triphénylamine) (PvTPA) et à bloc accepteur d'électrons poly(acrylate de pérylène diimide) (PAPDI)	56
V. PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS DE LA THESE	64

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE MONOMÈRES DONNEUR, ACCEPTEUR D'ÉLECTRONS ET DES POLYMERES ASSOCIES.....71

INTRODUCTION	71
I. SYNTHÈSE DU BLOC DONNEUR D'ÉLECTRONS	72
I.1. Synthèse du monomère donneur d'électrons: la vTPA	72
I.2. Polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de la vTPA.....	74
II. SYNTHÈSE DU BLOC ACCEPTEUR D'ÉLECTRONS	83
II.1. Synthèse de l'acrylate de pérylène diimide (APDI)	83
II.2. Polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de l'APDI	87
CONCLUSION	90

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BLOCS DONNEUR ET ACCEPTEUR D'ÉLECTRONS PAR MODIFICATION

CHIMIQUE.....93

INTRODUCTION	93
I. SYNTHÈSE DU COPOLYMÈRE P(MMA- <i>stat</i> -HEMA)	94
II. EXTENSION DU COPOLYMÈRE STATISTIQUE P(MMA- <i>stat</i> -HEMA)	98
II.1. Extension du copolymère statistique P(MMA- <i>stat</i> -HEMA) par du PS.....	100
II.2. Extension du copolymère statistique P(MMA- <i>stat</i> -HEMA) par du PvTPA.....	102
II.3. Extension du copolymère statistique P(MMA- <i>stat</i> -HEMA) par un copolymère statistique du (PvTPA- <i>stat</i> -PS)	105
II.4 Conclusion	105
III. MODIFICATION CHIMIQUE DES COPOLYMERES	106
III.1. Modification chimique des copolymères à l'aide d'une molécule modèle	106
III.2. Modification chimique des copolymères en utilisant le PCBA	109
III.3. Modification chimique des copolymères en utilisant l'acide carboxylique dérivé du PDI	119
III.4. Conclusion	130
CONCLUSION	132

CHAPITRE IV : CARACTERISATIONS DES PROPRIETES PHOTOVOLTAÏQUES DES POLYMERES	135
INTRODUCTION.....	135
I. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	135
II. CELLULE DE REFERENCE A HETEROJONCTIONS VOLUMIQUES P3HT : PCBM	137
II.1. Absorption UV-Vis des films de polymères	137
II.2. Evaluation des performances photovoltaïques	138
III. EVALUATION DU POLYMER DONNEUR D'ELECTRONS PvTPA.....	139
III.1. Cellules solaires PvTPA : PCBM.....	139
III.2. Cellules solaires PvTPA : acide de PDI.....	141
IV. EVALUATION DES POLYMERES ACCEPTEURS D'ELECTRONS	143
IV.1. Cellules solaires P3HT : P(MMA-stat-HEMAPCBA).....	144
IV.2. Cellules solaires P3HT : P(MMA-stat-HEMAPDI).....	146
CONCLUSION.....	149
 CONCLUSION GENERALE	151
 PARTIE EXPERIMENTALE	154

Liste d'abréviations

18C6	18-couronne-6,1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadécane
4PTPD	4,4'-bis-(<i>N,N</i> -diphénylamino)quarterphényle
A	accepteur d'électrons
ACPA	acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque)
ADT	andrathiophène
AEt	acrylate d'éthyle
AFM	microscopie à force atomique
AnBu	acrylate de <i>n</i> -butyle
ANDI	acrylate de naphthalène diimide
APDI	acrylate de pérylène diimide
ATG	analyse thermogravimétrique
ATRA	addition radicalaire par transfert d'atome
ATRP	(atom tranfer radical polymerization); polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome
BBL	poly(benzimidazo benzophénanthroline)
BCP	2,9-diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phénanthroline
BHJ	(bulk heterojunction); à hétérojonctions volumiques
BHJ-SC	(bulk heterojunction solar cell); cellule solaire à hétérojonctions volumiques
BMB	1,4-dibromométhyl-2,5-bis(cyclohexylméthyléther)benzène
C ₆₀	fullerène
CCM	chromatographie sur couche mince
CDMT	2-chloro-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine
CMS	<i>p</i> -chlorométhylstyrène
CN-PPV	cyano- <i>p</i> -phénylène vinylène
CSO	cellule solaire organique
CTA1	2-méthyl-2-[(dodécylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]propanoïque
CTA2	acide 4-benzodithioyl-4-cyanopentanoïque
CTA3	benzodithioate de 2-phénylpropan-2-yl
CuPc	complexe cuivre-phthalocyanine
D	donneur d'électrons
DA	donneur-accepteur d'électrons
dba	dibenzylacétone
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DEH-PPV	poly[2,5-di(2'-éthyl)hexyloxy]-1,4-phenylène vinylène]
Đ _M	dispersité moléculaire
DMAP	4-(diméthylamino)pyridine
DMTMM	chlorure de 4-(4,6-diméthoxy-1,3,5-triazi-2-yl)-4-méthylmorpholinium
$\overline{DP}_n$	degré de polymérisation moyen en nombre

$\overline{DP}_{n,calc}$	degré de polymérisation moyen en nombre calculé
dppp	1,3-bis(diphénylphosphino)propane
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
EQE	(external quantum efficiency); efficacité de conversion des photons incidents
éthyl-TES-ADT	2,8-diéthyl-5,11-di(triéthylsilyléthynyl)anthradithiophène (éthyl-TES-ADT)
FF	facteur de forme
GRIM	polymérisation par métathèse de Grignard
HEMA	méthacrylate de 2-hydroxyéthyle
HOMO	(highest occupied molecular orbital) orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par un électron
HPDI	<i>N,N'</i> -dihexylpérylène-3,4,9,10-dicarboxyimide
ITO	électrodes à base d'oxyde d'étain dopé indium
J_{sc}	courant de court-circuit
LUMO	(lowest unoccupied molecular orbital) orbitale moléculaire la plus basse en énergie non occupée par un électron
macro-CTA	agent de transfert macromoléculaire
MDMO-PPV	poly[2-méthoxy-5-(3',7'-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène vinylène]
MEH-PPV	poly[(2-méthoxy-5-2'-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène]
MeOTPD	<i>N,N,N',N'</i> -tétrakis(4-méthoxyphényl)-benzidine
min	minutes
MMA	méthacrylate de méthyle
$\overline{M}_n$	masse molaire moyenne en nombre
$\overline{M}_{n,calc}$	masse molaire moyenne en nombre calculée
$\overline{M}_{n,RMN}$	masse molaire moyenne en nombre déterminée par spectrométrie RMN 1H
$\overline{M}_{n,SEC}$	masse molaire moyenne en nombre déterminée SEC
MS	para-méthylstyrène
<i>m</i> -vTPA	méta-vinyltriphénylamine
$\overline{M}_w$	masse molaire moyenne en masse
NCs	nanocristaux
NDA	dianhydride d'acide naphthlène 1,4,5,8-tétracarboxylique
NDI	naphthalène diimide
NMM	<i>N</i> -méthylmorpholine
NMP	(nitroxide mediated polymerization); polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
OFET	transistor à effet de champ organique
P(<i>AnBu-stat</i> -CMS)	poly(acrylate de <i>n</i> -butyle- <i>stat-p</i> -chlorométhylstyrène)
P(<i>S-stat</i> -CMS)	poly(styrène- <i>stat-p</i> -chlorométhylstyrène)
P3HT	poly(3-hexylthiophène)
P3HT- <i>b</i> -PAPDI	poly(3-hexylthiophène)- <i>b</i> -poly(acrylate de pérylène diimide)
P4VP	poly(4-vinylpyridine)
PBI	pérylène bis-benzimidazole

Pc	phthalocyanine
PC ₇₁ BM	[6,6]-phényl-C ₇₁ -butanoate de méthyle
PCBA	acide [6,6]-phényl-C ₆₁ -butanoïque
PCBM	[6,6]-phényl-C ₆₁ -butanoate de méthyle
PCPDTBT	poly[2,6-(4,4-bis-(2-éthylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta [2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]dithiophène)- <i>alt</i> -4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]
PDA	dianhydride d'acide pérylène 3,4,9,10-tétracarboxylique
PDI	<i>N</i> -alkylpérylène tetracarboxyldiimide
PEDOT	poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PF1CVTP	poly[9,9-dioctylfluorène-2,7-diyl- <i>alt</i> -1,4-bis[2-(5-thiényl)-1-cyanovinyl]-2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)benzène]
PFDP	poly(1,4-fullerène)- <i>alt</i> -[1,4-diméthylène-2,5-bis(cyclohexylméthyléther)phénylène]
PFTBT	poly(2,7-(9',9'-dioctylfluorène- <i>alt</i> -5,5-(4,7-bis-2'-(5'-bromo)-thiényl-2',1',3',-benzothiadiazole)))
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
P(MMA- <i>stat</i> -HEMA)	poly(méthacrylate de méthyle- <i>stat</i> -méthacrylate de 2-hydroxyéthyle)
P(MMA- <i>stat</i> -HEMAPCBA)	poly(méthacrylate de méthyle- <i>stat</i> -méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) modifié par le PCBA
P(MMA- <i>stat</i> -HEMAPDI)	poly(méthacrylate de méthyle- <i>stat</i> -méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) modifié par l'acide de PDI
P(MMA- <i>stat</i> -HEMA)- <i>b</i> -PS	poly(méthacrylate de méthyle- <i>stat</i> -méthacrylate de 2-hydroxyéthyle)- <i>b</i> -polystyrène
P(MMA- <i>stat</i> -HEMA)- <i>b</i> -P(S- <i>stat</i> -VTPA)	poly(méthacrylate de méthyle- <i>stat</i> -méthacrylate de 2-hydroxyéthyle)- <i>b</i> -poly(styrène- <i>stat</i> -vinyltriphénylamine)
P(MMA- <i>stat</i> -HEMA)- <i>b</i> -PvTPA	poly(méthacrylate de méthyle- <i>stat</i> -méthacrylate de 2-hydroxyéthyle)- <i>b</i> -poly(vinyltriphénylamine)
PMEDTA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -pentaméthyl-diéthylène-triamine
PPV	poly(2,5-dialkyl-1,4-phénylènevinylène)
PPV- <i>b</i> -P(S- <i>stat</i> -CMC ₆₀)	poly(2,5-dialkyl-1,4-phénylènevinylène)- <i>b</i> -poly(styrène- <i>stat</i> -chlorométhylfullerène)
PS	polystyrène
PSBTBT-NH ₂	poly[(4,4'-bis(2-éthylhexyl)-dithièno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]silole)-2,6-diyl- <i>alt</i> -(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]
PSS	poly(styrène sulfonate)
PTCBI	pérylène-3,4,9,10-dibenzimidazole
PTV	polythiénylènevinylène
PvTPA	poly(vinyl-triphénylamine)
<i>p</i> -VTPA	para-vinyltriphénylamine
RAFT	(reversible addition-fragmentation chain transfer); polymérisation par transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible

RDRP	polymérisation radicalaire par désactivation réversible
RMN	résonance magnétique nucléaire
s	secondes
SAXS	(small angle X-rays Scattering); diffusion des rayons X aux petits angles
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
SEM	microscopie électronique à balayage
TA	température ambiante
TEM	microscopie électronique à transmission
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-1-oxyl
T _f	température de fusion
T _g	température de transition vitreuse
THF	tétrahydrofurane
TIPNO	2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-oxyl
TIPS	triisopropylsilyl-éthynyle
TPA	triphénylamine
TPBI	2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phényl-1-benzimidazole)
TPDI	N,N'-bistridécylpérylène-3,4,9,10-dicarboximide
TQB	1,3,5-tris(4-phénylquinolin-2-yl)benzène
UV	ultra-violet
UV-vis	ultra-violet visible
V _{oc}	tension de circuit-ouvert
vTPA	vinyl-triphénylamine
ZnPc	complexe zinc-phthalocyanine
η	rendement de conversion photovoltaïque
μ	mobilité de charge

Introduction générale



Introduction générale

La crise énergétique et le réchauffement planétaire étant connus depuis plusieurs décennies, des mesures de substitutions des énergies fossiles (pétrole, gaz et charbon) par des énergies renouvelables (éolienne, géothermique, solaire...) sont peu à peu mises en place. La consommation mondiale en énergie en 2011 fut de 13000 millions de tonnes d'équivalents pétrole,^α ceci pourrait correspondre à l'énergie restituée par des panneaux photovoltaïques (rendement de 10%) recouvrant 7,6% de la surface du Sahara.^β C'est pourquoi l'exploitation de l'énergie photovoltaïque fait l'objet d'un nombre croissant de recherches dans le domaine de l'énergie.

Actuellement, les cellules solaires les plus performantes et les plus utilisées sont les cellules à base de silicium, elles représentent 80% de la production mondiale de panneaux solaires. Les cellules à base de silicium cristallin peuvent atteindre un rendement de 25% et une durée de vie de 20 ans. Néanmoins, leur production et leur recyclage sont coûteux et polluants, il faut ainsi trois années d'utilisation pour rembourser ces coûts de production.

Afin de palier à ces coûts, d'autres alternatives sont étudiées comme les cellules minces inorganiques de As-Ga, CiGs, CdTe et les cellules solaires organiques (CSO).

Les CSO sont intéressantes car elles permettent de diminuer le coût de l'énergie photovoltaïque et l'impact environnemental des cellules à base de silicium. De plus, l'utilisation de matériaux organiques permet la conception de cellules sur des substrats légers et flexibles tels que le plastique et les textiles. Les CSO peuvent donc être utilisées sur des emballages ou des vêtements. Les recherches sur les CSO étant encore récentes, le rendement de ces cellules atteignent au maximum 10% et leur durée de vie est limitée à 10000 heures. Le rendement et le vieillissement des CSO dépendent surtout de la couche active composée des matériaux donneur D et accepteur A d'électrons. La morphologie de cette couche active doit être optimisée afin de favoriser sa stabilité, le transport des charges

^α *Key world energy statistics 2013*. Agency Energy International, Soregraph: **2013**.

^β Dreyer C.; Witta E.; Wolfgang F., *Energiepolitik von unten: Für eine Energie-Wende in Dorf und Stadt*, Arbeitskreis Alternativenenergie Tübingen (Hrsg.), Ed. Fischer alternativ, Frankfurt, **1982**.; Knies G.; Timm G.; Führ F.; Schön M.; Straub M.; Nokraschy H.; PetitJean F.; Steinmetz O., *Un aperçu du concept Desertec*. Fondation Desertec., Ed. Hambourg, **2013**.

et donc la performance de la cellule. Le transport des charges est amélioré grâce à la présence d'hétérojonctions volumiques D/A donnant des domaines D-A de dimension du même ordre que celle de la longueur de diffusion des excitons, c'est-à-dire 10-20 nm. La morphologie de la couche active peut être contrôlée par l'utilisation de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons. Les copolymères à blocs vont permettre la nanostructuration des domaines D et A au sein de la cellule à hétérojonctions volumiques (BHJ-SC). L'utilisation des copolymères à blocs au sein des CSO est recensée depuis une décennie.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de recherche portant sur la synthèse de copolymères associant un bloc donneur d'électrons à un bloc accepteur d'électrons pour leur utilisation en CSO. Ces copolymères à blocs seront synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée (aussi appelée polymérisation radicalaire par désactivation réversible)[⊥] par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT : Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer).

Le premier chapitre présentera les généralités sur les cellules solaires pour se focaliser sur les CSO. L'intérêt des copolymères à blocs pour fabriquer des CSO sera présenté et les différentes techniques permettant de les synthétiser seront ensuite exposées. Enfin la dernière partie de ce chapitre présentera une étude bibliographique sur la synthèse par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) des différents copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons reportés dans la littérature et utilisés en CSO.

Le deuxième chapitre présentera la première stratégie choisie lors de ce travail de recherche pour la synthèse de copolymères associant un bloc donneur d'électrons à un bloc accepteur d'électrons. Cette stratégie consiste en la synthèse et la caractérisation physico-chimique de monomères fonctionnels donneur et accepteurs d'électrons ainsi que leur aptitude à être polymérisés par la technique RAFT.

Le troisième chapitre, quant à lui, portera sur la deuxième stratégie de recherche pour la synthèse de copolymères donneur et accepteur d'électrons par modification chimique.

Enfin, le quatrième chapitre présentera les propriétés optiques et photovoltaïques des matériaux donneur et accepteur d'électrons synthétisés utilisés au sein de BHJ-SC.

[⊥] Dans ce manuscrit, la polymérisation radicalaire par désactivation réversible (RDRP) sera désignée sous le nom de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC).

Chapitre I :
Etude bibliographique



CHAPITRE I : LES COPOLYMERES A BLOCS POUR LES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES SYNTHETISES PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE.....	7
I. LES CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES	7
I.1. Les cellules solaires inorganiques.....	7
I.2. Les cellules solaires hybrides	9
I.3. Les cellules solaires organiques (CSO)	10
II. INTERET DES COPOLYMERES A BLOCS DANS LE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE	12
II.1. Principe et caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques	12
II.2 Morphologies des cellules photovoltaïques organiques.....	15
II.3. Structures générales des entités donneurs et accepteurs d'électrons en BHJ-SC.....	19
III. STRATEGIES DE SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BLOCS DONNEUR ET ACCEPTEUR D'ÉLECTRONS.....	33
III.1. Polymérisations successives de monomères donneur et accepteur d'électrons.....	34
III.2. Polymérisations successives de monomères donneur et accepteur d'électrons par combinaison de différentes méthodes de polymérisation.....	35
III.3 Réaction entre un polymère donneur d'électrons et un polymère accepteur d'électrons préformés	36
III.4 Modification chimique d'un polymère donneur ou accepteur d'électrons.....	37
III.5. Conclusion	37
IV. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BLOCS DONNEUR ET ACCEPTEUR D'ÉLECTRONS PAR PRC ET PAR COMBINAISON DE PRC ET D'AUTRES METHODES DE POLYMERISATION	38
IV.1. Les copolymères à bloc donneur d'électrons poly(2,5-dialkyl-1,4-phénylènevinylène) (PPV) et à bloc accepteur d'électrons dérivé du fullerène (C ₆₀)	38
IV.2. Les copolymères à bloc donneur d'électrons poly(alkylthiophène) et à bloc accepteur d'électrons dérivé du fullerène (C ₆₀).....	42
V.3. Les copolymères à bloc donneur d'électrons poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et à bloc accepteur d'électrons poly(acrylate de pérylène diimide) (PAPDI).....	49
IV.4. Les copolymères à bloc donneur d'électrons poly(vinyl-triphénylamine) (PvTPA) et à bloc accepteur d'électrons poly(acrylate de pérylène diimide) (PAPDI).....	57
V. PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS DE LA THESE	65

Chapitre I : Les copolymères à blocs pour les cellules solaires organiques synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée

Dans un premier temps, ce chapitre présentera brièvement les différentes cellules solaires organiques et leur principe de fonctionnement. Les différentes morphologies seront présentées pour se focaliser sur les cellules à hétérojonctions volumiques nanostructurées et montrer l'intérêt de l'utilisation des copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons au sein de ces cellules. Ensuite, les stratégies de synthèse de ces copolymères à blocs d'électrons seront présentées. Enfin, les copolymères à blocs donneur et accepteur synthétisés par le biais de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) ou de la combinaison de la PRC/autre méthode seront exposés.

I. Les cellules solaires photovoltaïques

I.1. Les cellules solaires inorganiques

Les cellules solaires inorganiques, notamment à base de silicium, sont les cellules photovoltaïques les plus performantes actuellement. Des revues ont répertorié les différents types de cellules solaires inorganiques ainsi que leurs caractéristiques.¹

I.1.a Les cellules solaires à base de silicium

Les cellules inorganiques notamment à base de silicium sont les plus exploitées actuellement. Le silicium se retrouve dans le sable et le quartz sous forme de silice et de silicates. Avant d'être exploitable en cellules photovoltaïques, le silicium doit subir des étapes de raffinage et de cristallisation permettant d'obtenir dans un premier temps des « lingots » qui seront sciés pour donner des « wafers » de silicium.² Ces étapes nécessitent des conditions extrêmes, des températures élevées (1700°C pour la réduction de la silice en silicium).

L'étape de raffinage est la plus coûteuse en énergie et à fort impact environnemental : pour 1 kg de silicium à grade métallique, il faut utiliser 14 kWh électriques et 3,14 tonnes de CO₂ sont rejetés pour une tonne de silicium métallique. L'étape de cristallisation permet ensuite d'obtenir de passer du silicium métallique au silicium au grade solaire.

En cellules solaires, le silicium est utilisé sous forme amorphe ou cristalline. Le silicium amorphe est le moins coûteux car sa production est moins énergivore. Le rendement des cellules solaires à base de silicium amorphe est de l'ordre de 10%. Néanmoins, les cellules de silicium amorphe ont une durée de vie limitée par l'exposition à un ensoleillement de forte intensité et aux intempéries. Ceci limite l'utilisation de silicium amorphe à des applications à faibles consommations ou nécessitant un faible éclaircissement.

Les cellules solaires à base de silicium polycristallin atteignent quant à elles un rendement de 20%. Le meilleur rendement est obtenu par les cellules de silicium monocristallin avec 25%. Néanmoins le coût de fabrication et de purification est très élevé et a un fort impact environnemental. Les cellules solaires à base de silicium monocristallin représente 57% de la production de matériaux de cellules solaires.

I.1.b Les cellules solaires inorganiques à couches minces

Les cellules inorganiques à couche mince à base de gallium donnent des rendements élevés. Il existe des cellules à base d'arséniure de gallium mono ou polycristallin atteignant des rendements variant de 18 à 26%.

Des cellules à multi-jonctions réunissant les matériaux gallium, indium et germanium GaInP/GaAs/Ge atteignent des rendements de conversion photovoltaïques de 32% et 40,7% avec l'aide d'un concentrateur de lumière.

Des cellules à base de diséleniure de cuivre et d'indium (CuInSe₂) de CIGS ou CIS atteignent maintenant des rendements de conversion photovoltaïques similaires à ceux obtenus par les cellules solaires à base de silicium.

Des cellules contenant du tellure de cadmium (CdTe), de part la forte absorption du CdTe atteignent des rendements de conversion photovoltaïque de 17%.

I.2. Les cellules solaires hybrides

Les cellules solaires hybrides associent des matériaux organique et inorganique au sein de la couche active. Il s'agit souvent de nanocristaux (NCs) insérés dans une matrice organique de polymère. Les matériaux inorganiques ont une constante diélectrique supérieure à celle des matériaux organiques, l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou est plus faible, la séparation des charges est ainsi facilitée. La surface des NCs est modifiée à l'aide de ligands organiques permettant la mise en solution et l'intégration des NCs au sein de la matrice organique. Les principales cellules hybrides sont à base de NCs de CdSe.³ La première cellule hybride a été conçue en 1996 par Greenham *et al.*⁴ associant le poly[(2-méthoxy-5-2'-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MEH-PPV) comme donneur d'électrons aux NCs de CdSe. Le rendement de conversion photovoltaïque est faible à cause du mauvais transport des charges au sein de la couche active. Les recherches se basent sur la nanostructuration de la couche active pour augmenter les performances des cellules solaires hybrides. Ainsi une cellule composée de « bâtonnets » de CdSe et de nanofibres de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) atteint 2,6% de rendement.⁵ Dayal *et al.*⁶ ont élaboré une cellule à base de CdSe en tant qu'accepteur d'électrons et de poly[2,6-(4,4-bis-(2-éthylhexyl)-4*H*-cyclopenta [2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophène)-*alt*-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) (Figure I. 1) à base de donneur d'électrons. Cette cellule a atteint un rendement de conversion photovoltaïque de 3%.

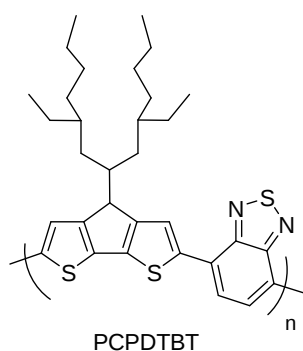


Figure I. 1 : Structure du PCPDTBT utilisé par Dayal *et al.*⁶

D'autres types de NCs comme le PbS ou le CdTe ont été utilisés dans une matrice de polymère. Une cellule associant des NCs de CdTe en tant qu'accepteur d'électrons au poly[(4,4'-bis(2-éthylhexyl)-dithiène[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole)-2,6-diyl-*alt*-(2,1,3-

benzothiadiazole)-4,7-diyl] (PSBTBT-NH₂) (Figure I. 2) comme donneur d'électrons a été élaborée par Chou *et al.*⁷, celle-ci a atteint un rendement de conversion photovoltaïque de 3,2%.

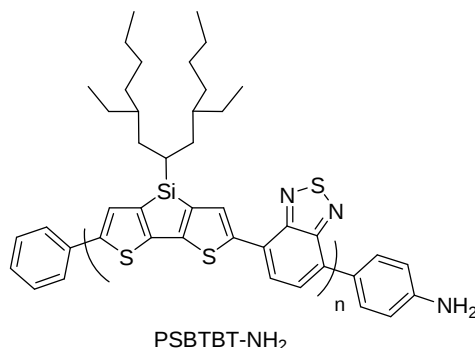


Figure I. 2: Structure du PSBTBT-NH₂ utilisé par Chou *et al.*⁷

Une autre cellule élaborée par Ren *et al.*⁸ à base de CdS dans une matrice de P3HT atteint un rendement de 4,1%.

Des rendements de conversion photovoltaïque de l'ordre de 3% sont donc obtenus par des cellules solaires hybrides. Les recherches actuelles sont axées sur l'intégration de nouveaux NCs comme le TiO₂, le PbS et le CuInS₂, sur l'étude de l'effet des ligands sur l'organisation des NCs dans la couche active et sur la croissance directe de NCs dans la matrice polymère pour éviter l'utilisation de ligand.

I.3. Les cellules solaires organiques (CSO)

Les premières CSO apparaissent dans les années 70 et sont conçues par des groupes pétroliers. Il s'agit de cellules à architecture de type diode de Schottky. Une cellule de Schottky est composée d'une couche de semi-conducteur entre deux électrodes où est imposé un champ électrique. Les rendements de conversion photovoltaïque obtenus varient alors de 10⁻³ à 10⁻²%. Ces faibles rendements sont dus à la faible absorption des semi-conducteurs et à la désexcitation des excitons au contact des électrodes qui entraîne la perte des charges.

En 1986, Tang⁹ conçoit des cellules à hétérojonctions avec deux matériaux organiques : la phthalocyanine de cuivre en tant que donneur d'électrons (D) et un pérylène diimide en tant qu'accepteur (A) d'électrons. Cette configuration de cellule est similaire à une cellule inorganique à jonctions p-n. L'interface D/A augmente le nombre d'excitons dissociés menant à un rendement de conversion photovoltaïque de 1%.

Dans les années 90, peu de progrès ont été obtenus à cause de la faible longueur (10 nm) de diffusion des excitons qui limite les performances de la cellule. Pour les cellules à hétérojonctions D/A planaires (bicouche), on comprend que les couches actives ayant une épaisseur supérieure à la longueur de diffusion de l'exciton va empêcher la dissociation des excitons, donc diminuer les performances de la cellule. Néanmoins, l'absorption de la couche active augmente avec son épaisseur. Les recherches se sont donc penchées sur des cellules organiques possédant plusieurs hétérojonctions D/A comme les cellules à hétérojonctions volumiques. Les cellules à hétérojonctions volumiques (BHJ-SC : Bulk Heterojunction Solar Cell) vont conférer à la couche active une morphologie dont la distance D/A est du même ordre que la longueur de diffusion des excitons avec une continuité de chacune des phases des matériaux D/A jusqu'aux électrodes. La dissociation des excitons en charges et le transport de ces dernières sont donc favorisées.

Récemment, un copolymère à bloc à base de P3HT et de poly(2,7-(9',9'-dioctylfluorène-*alt*-5,5-(4,7-bis-2'-(5'-bromo)-thiényl-2',1',3',-benzothiadiazole))) (PFTBT) a été synthétisé par l'équipe de Verduzco¹⁰. (Figure I. 3). Ce copolymère à blocs a été testé en BHJ-SC comme matériau actif unique. Le rendement de conversion photovoltaïque de 2,7% obtenu est jusqu'ici le rendement maximal obtenu par une cellule dont la couche active est composée d'un copolymère à blocs uniquement.^{10b}

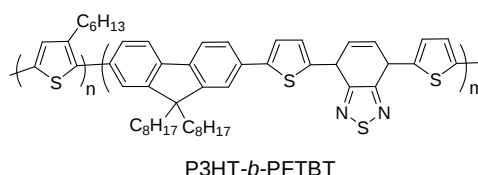


Figure I. 3: Structure du copolymère à blocs P3HT-*b*-PFTBT effectuée par l'équipe de Verduzco.^{10a}

II. Intérêt des copolymères à blocs dans le photovoltaïque organique

Dans ce paragraphe, seront présentés le principe et les caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques, les matériaux composant leur couche active et enfin les différentes morphologies de ces CSO pour mieux comprendre l'intérêt des copolymères à blocs dans le domaine du photovoltaïque organique.

II.1. Principe et caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques

Les CSO sont des cellules solaires possédant des molécules organiques (« petites » molécules ou polymères organiques) dans leur couche active. Elles sont réputées intéressantes pour leurs propriétés de mise en forme, elles peuvent être flexibles et fines et peuvent recouvrir de grandes surfaces. De plus, leur coût est plus faible que celui des cellules solaires inorganiques. Elles ne sont néanmoins pas aussi efficaces que les cellules solaires à base de silicium ou de GaAs : leur rendement de conversion photovoltaïque est faible et leur durée de vie ne dépasse pas 15000 heures. Le rendement de conversion photovoltaïque maximale obtenue par une cellule solaire de la société Mitsubishi¹¹ est de 10,7% contre une efficacité de 25,0%¹² pour une cellule à base de silicium cristallin. Afin d'améliorer le rendement de conversion photovoltaïque, les chercheurs tentent notamment d'optimiser la morphologie des cellules solaires organiques.

II.1.a. Principe et mécanisme d'une CSO

La CSO est composée d'une couche active organique en sandwich entre deux électrodes. L'une est transparente, généralement il s'agit d'une électrode d'indium dopé à l'étain (ITO) utilisée comme anode. L'autre est une électrode à faible travail (Al, Mg, Ag, Ca) qui sert de cathode. Le travail entre ces deux électrodes est une force conductrice qui aide à la collecte des charges. Le mécanisme de fonctionnement de la cellule solaire organique peut être schématisé comme suit (Figure I. 4).

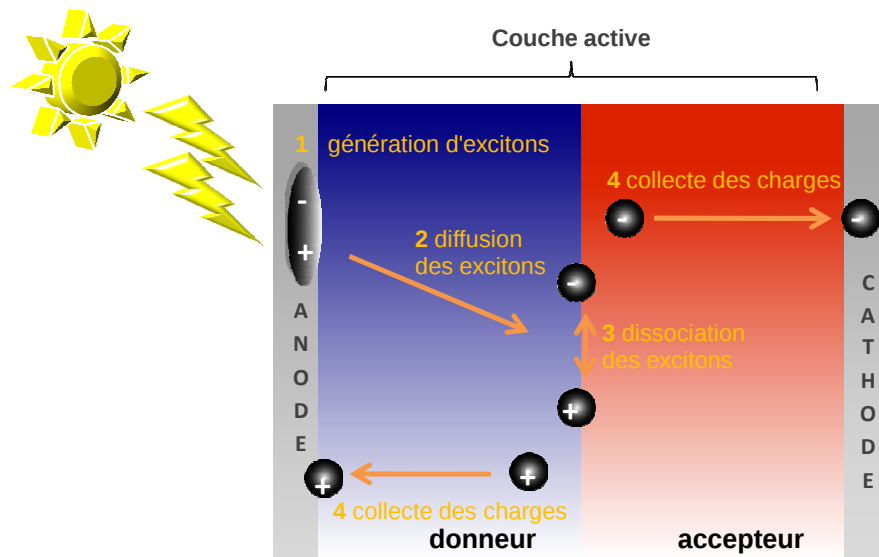


Figure I. 4 : Principe de fonctionnement d'une CSO.

Lors de la première étape, l'électrode transparente va permettre l'absorption de la lumière et donc de photons. Contrairement aux cellules solaires au silicium, l'absorption des photons au sein des CSO ne donnent pas lieu à l'apparition d'une charge mais d'un exciton. La génération d'excitons (paires électron-trou) à l'interface électrode-couche active (étape 1). Les excitons vont ensuite diffuser jusqu'à l'interface des matériaux donneur et accepteur d'électrons (étape 2), puis se séparer au niveau de l'interface pour donner les charges libres : un électron (-) et un trou (+) (étape 3). Les charges libres créées vont ensuite diffuser jusqu'à leur électrode respective : la cathode pour l'électron et l'anode pour le trou. Il y a ainsi collecte des charges (étape 4).

II.1.b. Grandeurs caractéristiques de la CSO

Pour caractériser les paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque, la courbe de la densité de courant (J) en fonction de la tension (V) est nécessaire (Figure I. 5). L'analyse de cette courbe conduit aux paramètres importants de la cellule, notamment ceux qui permettent de déterminer son rendement de conversion photovoltaïque (η) :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{P_{inc}} = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{inc}} \quad (\text{Equation I. 1})$$

Avec P_{max} la puissance maximale fournie par la cellule où $P_{max} = V_{max} \cdot J_{max}$, J_{SC} la densité de courant de court-circuit à tension nulle, V_{OC} la tension en circuit-ouvert à courant nul, FF le facteur de forme et P_{inc} la puissance incidente reçue par le dispositif.

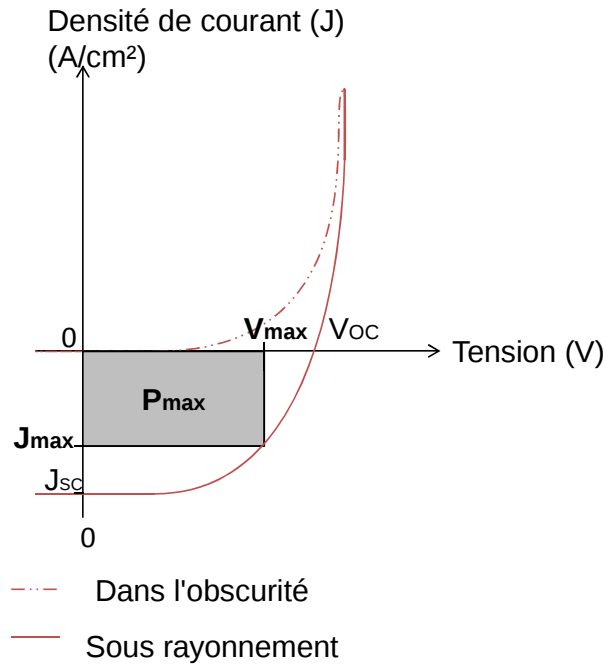


Figure I. 5 : Grandeurs caractéristiques de la CSO.

- La densité de courant en court-circuit (J_{SC}) :

La densité de courant en court-circuit (J_{SC}) est le courant délivré par la cellule solaire pour une tension nulle. La J_{SC} dépend du nombre de photons absorbés, donc de la surface de la couche active et de l'épaisseur de la cellule solaire. J_{SC} dépend de la couverture d'absorption de la couche active permettant la récolte de photons du spectre solaire. La mobilité des porteurs de charges influe sur la J_{SC} , plus celle-ci est importante et plus la J_{SC} est améliorée.

$$J_{SC} = \frac{n \cdot e \cdot \mu \cdot E}{S} \quad \text{(Equation I. 2)}$$

Où n est le nombre de porteurs de charges, e la charge élémentaire, μ la mobilité des charges, E le champ électrique interne et S la surface de la cellule.

- *La tension en circuit-ouvert (V_{OC}) :*

La tension lorsque le courant est nul est appelée tension en circuit ouvert (V_{OC}). La V_{OC} dépend des matériaux organiques de la couche active de la CSO et du niveau énergétique des orbitales frontières entre les niveau HOMO du donneur d'électrons et LUMO de l'accepteur d'électrons. La V_{OC} est influencée négativement par le processus de recombinaison des charges libres en excitons.

- *Le facteur de forme (FF) :*

Le FF détermine la forme de la courbe $J = f(V)$ caractéristique de la cellule solaire. Idéalement, $FF = 1$ mais la perte de charges due à la diffusion et à la recombinaison des excitons fait que le FF reste inférieur à 1. Les dispositifs ayant un FF élevé ($> 50\%$) vont avoir une courbe $J = f(V)$ de forme convexe, tandis que les dispositifs ayant un FF faible ($< 12,5\%$), vont avoir une courbe de type linéaire voire concave. FF dépend de la mobilité μ et du temps de vie des charges libres, de l'épaisseur de la couche active et de la morphologie à l'interface entre la couche active et la cathode. La valeur de FF est déterminée par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \quad \text{(Equation I. 3)}$$

Pour améliorer les performances des CSO et donc le rendement de conversion photovoltaïque, il faut favoriser la collecte des charges. Ceci passe par le choix des matériaux donneurs et accepteurs d'électrons adéquats et par la morphologie de la couche active de la cellule.

II.2 Morphologies des cellules photovoltaïques organiques

Les étapes importantes du mécanisme au cœur du fonctionnement de la cellule solaire sont la diffusion des excitons et le transport des charges au sein de la couche active pour leur collecte au niveau des électrodes. Pour augmenter la performance des cellules, il faut diminuer la distance à parcourir par les excitons pour atteindre l'interface des matériaux donneur et accepteur. En effet, la longueur de diffusion des excitons est de 10 nm. Il faut donc jouer sur la morphologie de la couche active de la cellule solaire pour améliorer les

performances de celle-ci. Les différentes morphologies¹³ des cellules solaires organiques sont présentées ci-dessous.

II.2.a. Les cellules solaires organiques bicouches ou cellules à hétérojonctions planaires

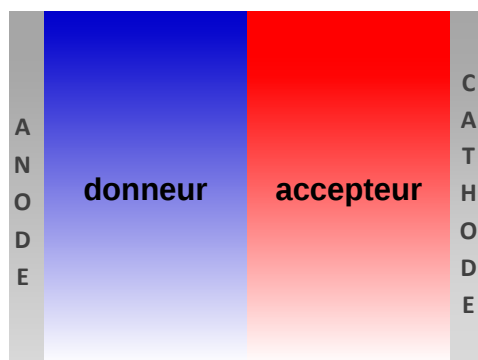


Figure I. 6 : Schéma d'une cellule solaire organique à hétérojonctions planaires superposant le matériau donneur (bleu) et le matériau accepteur d'électrons (rouge).

Les cellules bicouches ont une couche active où les matériaux donneur et accepteur d'électrons sont superposés (Figure I. 6). La première cellule solaire organique bicouche a été conçue par Tang *et al.*⁹ en 1986. Cette cellule à base de phthalocyanine de cuivre (CuPc) comme donneur d'électrons et un dérivé de pérylène bis-benzimidazole (PBI) comme accepteur d'électrons conduit à un rendement de conversion photovoltaïque de 1,0%. Seuls les excitons générés à proximité de l'interface donneur-accepteur d'électrons montrent une dissociation efficace. Les autres excitons quant à eux se recombinent. Il y a également absorption des excitons au niveau des défauts de l'interface couche active–cathode métallique. Pour prévenir cette absorption, l'équipe de Forrest¹⁴ a introduit une couche bloquant les excitons entre la couche active et la cathode permettant une augmentation du rendement de conversion photovoltaïque de 1,0 à 2,4%.

II.2.b. Les cellules à hétérojonctions volumiques

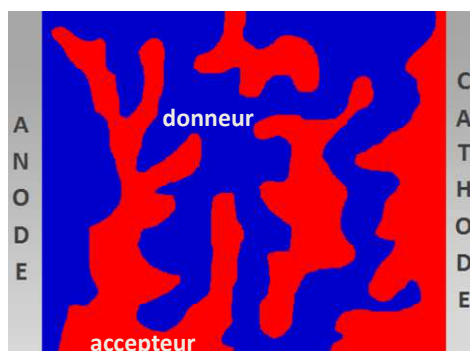


Figure I. 7 : Schéma d'une cellule solaire organique à hétérojonctions volumiques (en bleu, le matériau donneur et en rouge le matériau accepteur d'électrons).

Les cellules à hétérojonctions volumiques sont des cellules dont les matériaux donneur et accepteurs d'électrons de la couche active sont intimement liés (Figure I. 7). La première cellule à hétérojonctions volumiques à base de poly(phénylène vinylène) (PPV) et de PCBM a été conçue en 1995 par Yu *et al.*¹⁵ obtenant un rendement de conversion photovoltaïque de 1,5%, soit 50% plus important que pour les cellules bicouches de même composition élaborées par Tang *et al.*⁹. A cause de la faible entropie du mélange, ce dernier conduit à une séparation de phases des composants. Si l'échelle des longueurs des phases séparées est de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons, alors ceux-ci vont pouvoir se dissocier. La performance des cellules BHJ est augmentée par la mobilité des charges et la morphologie à l'échelle nanométrique de la couche active. La morphologie des cellules BHJ dépend directement de la composition des matériaux de la couche active, donc de leur structure et de leurs proportions. La morphologie dépend également des conditions de fabrication de la couche active (sélection du solvant, température de recuit...). Le contrôle de la morphologie nécessite parfois des additifs comme les copolymères à blocs.

II.2.c. Les cellules solaires organiques à réseau nanostructuré

Les CSO à réseau nanostructuré sont des cellules BHJ où la couche active est composée de matériaux donneur et accepteur d'électrons organisés en une morphologie lamellaire (Figure I. 8).

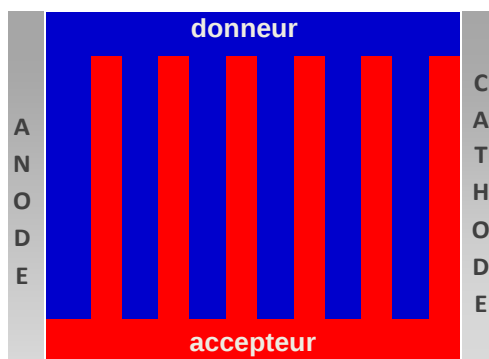


Figure I. 8 : Schéma d'une cellule solaire organique à réseau nanostructuré (en bleu, le matériau donneur et en rouge le matériau accepteur d'électrons).

La couche active est stabilisée par l'ajout d'un matériau associant le donneur et l'accepteur d'électrons de manière covalente, que ce soit sous forme de molécules organiques D-A ou de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons. Les CSO à réseau nanostructuré peuvent être également ordonnées par l'ajout d'oxydes métalliques dans la matrice polymères semi-conducteurs. Nous nous intéresserons ici aux CSO à réseau nanostructuré par les copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons. La partie suivante de ce travail présente les différentes méthodes de synthèse de ces copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons.

Les copolymères à blocs sont connus pour leurs propriétés d'organisation structurale. En effet, un copolymère lie de manière covalente des matériaux souvent incompatibles et donc immiscibles. Selon leurs proportions, ces matériaux incompatibles vont entraîner une nanostructuration sous formes de différentes morphologies. Les morphologies varient en fonction des fractions volumiques de chacun des matériaux au sein du copolymères à blocs (Figure I. 9).

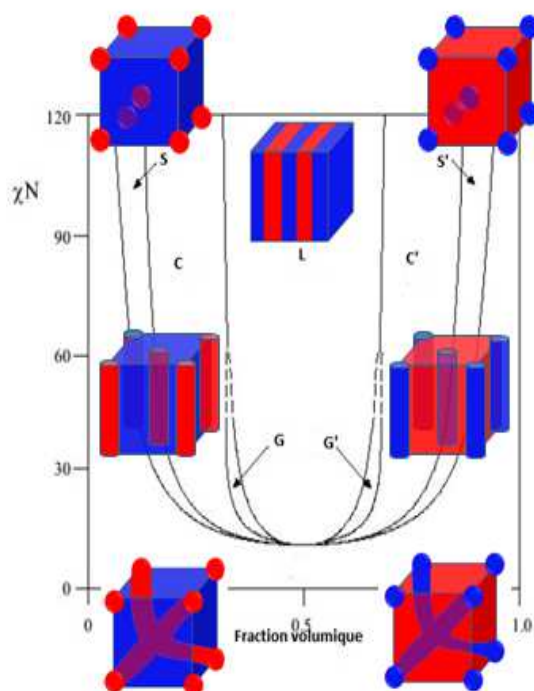


Figure I. 9 : Diagramme de phases de copolymères diblocs représentant les différentes morphologies des copolymères en fonction de la fraction volumique de chacun des matériaux donneur (bleu) et accepteur (rouge).

Cette organisation structurale à l'échelle nanométrique dans le cas de copolymères à blocs accepteur et donneur d'électrons va permettre la diminution de la distance à l'interface des deux matériaux accepteur et donneur d'électrons. Cette distance à l'interface doit être diminuée pour se rapprocher de la longueur de diffusion des excitons qui est de l'ordre de 10 nm et ainsi faciliter la séparation des charges au sein des matériaux. Les copolymères à blocs accepteur et donneur d'électrons sont utilisés au sein de la cellule solaire organique en tant que matériau de la couche active ou comme compatibilisant pour augmenter les performances des matériaux donneur et accepteur d'électrons séparés.

II.3. Structures générales des entités donneurs et accepteurs d'électrons en BHJ-SC

Plusieurs revues ont répertorié les différents polymères et molécules donneur et accepteur d'électrons synthétisés pour leur utilisation en cellules solaires organiques.¹⁶ Dans les paragraphes suivants seront présentés les principaux matériaux donneurs et accepteurs d'électrons utilisés au sein de BHJ-SC synthétisés jusqu'ici.

II.3.a. Matériaux donneurs d'électrons

- Les donneurs d'électrons à base de phthalocyanine (Pc)

La première utilisation des complexes de cuivre phthalocyanine (CuPc) dans une cellule BHJ a été effectuée par Forrest *et al.*¹⁷ Le CuPc a été associé au fullerène (C₆₀) dans des proportions massiques 1 : 1 pour faire la couche active de la BHJ-SC. Le rendement de conversion photovoltaïque de 3,5% a été obtenu, ainsi qu'une faible V_{OC} de 0,5 V et une forte J_{SC} de 15,4 mA.cm⁻². Lorsque ce mélange CuPc : C₆₀ est intercalé entre deux couches de CuPc et de C₆₀, le rendement de conversion photovoltaïque obtenu est de 5%.¹⁸ La couche de mélange CuPc : C₆₀ favorise le transport des charges jusqu'aux électrodes. Des cellules ont associé d'autres types de Pc comme le ZnPc.¹⁹

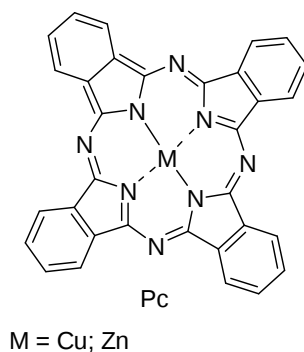


Figure I. 10 : Structures du complexe métal-Pc.

- Les donneurs d'électrons à base de poly(phénylène vinylène) (PPV)

La première cellule solaire à base de polymère a été conçue par les équipes de Yu et Heeger.¹⁵ Cette cellule est composée de MEH-PPV en tant que donneur d'électrons et de cyano-*p*-phénylène vinylène (CN-PPV) comme accepteur d'électrons (Figure I. 11). L'efficacité de conversion des photons incidents (EQE) de cette cellule est de seulement 6%, ceci peut être expliqué par le fait que la morphologie de la couche active n'a pas été optimisée. De meilleures EQE ont été obtenues après modification de l'accepteur le rendant plus soluble.

Breeze *et al.*²⁰ ont conçu en 2000 une cellule solaire à base de poly[(2-méthoxy-5-2'-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (M3EH-PPV) (Figure I. 11). Il a été démontré qu'une EQE de 24% donnait lieu à 0,6% de rendement de conversion photovoltaïque. En 2004, Breeze *et*

*al.*²¹ ont obtenu un rendement de conversion photovoltaïque de 1% avec une V_{OC} de 1,36 V et un FF de 25%. En ajoutant une étape de recuit, il a été obtenu un rendement de conversion photovoltaïque de 1,7% avec un FF de 35%, ce qui prouve que le recuit améliore considérablement le transport des charges.

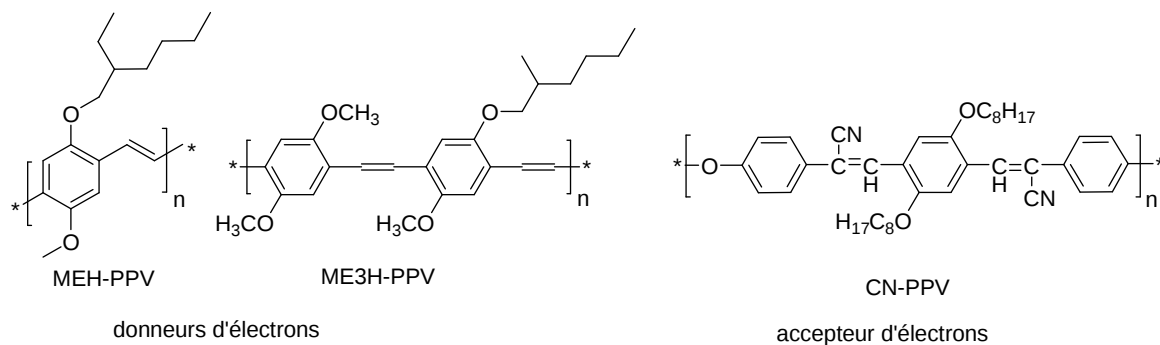


Figure I. 12 : Structures des MEH-PPV, ME3H-PPV et CN-PPV.

Koetse *et al.*²² ont travaillé sur des cellules utilisant le poly[2-méthoxy-5-(3',7'-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MDMO-PPV) comme donneur d'électrons associé à l'accepteur poly[9,9-dioctylfluorène-2,7-diyl-*alt*-1,4-bis[2-(5-thiényle)-1-cyanovinyl]-2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)benzène] (PF1CVTP) (Figure I. 12). L'EQE atteint pour ces cellules est de 42%, le FF est de 37%, la V_{OC} est de 1,4V, le rendement de conversion photovoltaïque est de 1,5%. Cette dernière diminue radicalement sous illuminations de fortes intensités.

Wienk *et al.*²³ ont réalisé des cellules dont la couche active est composée de MDMO-PPV et de [6,6]-phényl- C_{71} -butanoate de méthyle (PC₇₁BM) avec des proportions massiques respectives de 4,6 : 1. Sous illumination solaire à 1000 mW.cm⁻², la J_{SC} atteint 7,9 mA.cm⁻², la V_{OC} est de 0,77 V et le FF de 51%. Le rendement de conversion photovoltaïque atteint 3%.

Al-Ibrahim *et al.*²⁴ ont quant à eux, réalisé des cellules associant le MDMO-PPV au PCBM comme accepteur d'électrons. Les proportions massiques de MDMO-PPV et PCBM sont de 1 : 3, la J_{SC} atteint 8,49 mA.cm⁻², la V_{OC} est de l'ordre de 0,7 V, le FF est de 49% et le rendement de conversion photovoltaïque atteint 3% sous illumination à 100 mW.cm⁻².

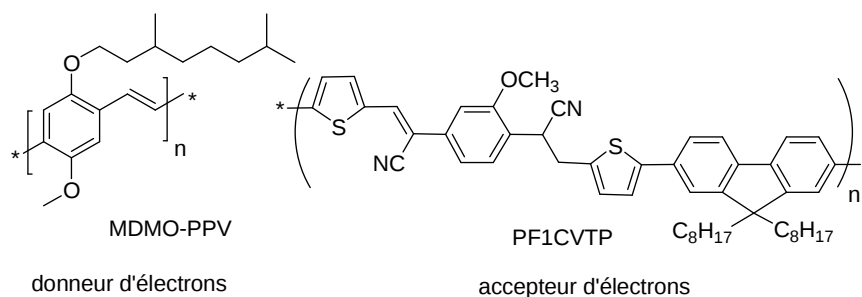


Figure I. 12 : Structures du MDMO-PPV et des PF1CVTP.

- Les donneurs d'électrons à base de pentacène et d'anthracène

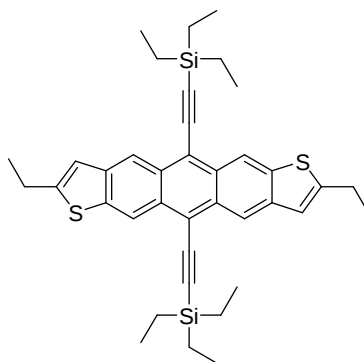
Le pentacène et l'anthracène sont les donneurs les plus étudiés pour l'utilisation en cellules solaires organiques à « petites » molécules. Leurs mobilités de charges sont respectivement de 3 et 0,1 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Leur structure planaire leur confère un faible band gap de 1,7 eV.

L'équipe de Nunzi²⁵ a fabriqué des cellules solaires par co-évaporation du pentacène et du *N,N'*-bistridécylopérylène-3,4,9,10-dicarboximide (TPDI). Le rendement de conversion photovoltaïque atteint est de 0,5%, le J_{SC} est de 5,4 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, la V_{OC} est de 0,35 V et le FF de 28%.

Une cellule solaire à multicouches a été préparée par Sakai *et al.*²⁶ par la technique de co-évaporations successives du pentacène et du C_{60} formant une couche active de 24 nm d'épaisseur composée de couches alternées de 2 nm de donneur et d'accepteur. Cette couche active a été intercalée entre deux autres couches de 20 nm de pentacène et de C_{60} . La cellule a atteint un rendement de conversion photovoltaïque de 1,6%, une J_{SC} de 8,2 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, une V_{OC} de 0,41 V et un FF de 48% contrairement à la cellule bicouches de même composition qui a atteint un rendement de conversion photovoltaïque de 0,94%. Les cellules à hétérojonctions volumiques (BHJ) conçues par co-évaporation du pentacène et du C_{60} ont de fortes pertes de courant dues à la cristallisation du pentacène qui entraîne une forte ségrégation de phases dans la couche active.

Un dérivé du pentacène, le 2,8-diéthyl-5,11-di(triéthylsilyléthynyl)anthradithiophène (éthyl-TES-ADT) (Figure I. 13) a été synthétisé par Malliaras *et al.*²⁷ Le composé a été déposé en solution et évaporé pour faire des cellules BHJ en association avec le [6,6]-phényl- C_{61} -butanoate de méthyle (PCBM). Les recuits entraînent la formation de sphérulites composées

de cristallites d'anthrathiophène (ADT) dans une matrice PCBM. Le rendement de conversion photovoltaïque obtenu est de 1%.



éthyl-TES-ADT

Figure I. 13 : Structure de l'éthyl-TES-ADT synthétisé par Maliaras *et al.*²⁷

Mikroyannidis *et al.*²⁸ ont travaillé sur un dérivé de l'anthracène et du pyrrole (Figure I. 14). Celui-ci montre une large bande d'absorption et un gap optique de 1,39 eV. Les cellules solaires à couches minces, associant le donneur au PCBM dans des proportions massiques 1 : 1, montrent une V_{OC} de 0,86 V, une J_{SC} de 5,4 mA.cm⁻² et un rendement de conversion photovoltaïque de 2,23%. Après recuit, ce dernier atteint 2,6%.

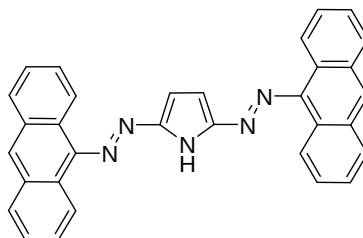


Figure I. 14 : Structure du dérivé de l'anthracène synthétisé par Mikroyannidis *et al.*²⁸

L'équipe de Marks a synthétisé des dérivés de l'anthracène avec des groupements di(hexyloxy)phénylène²⁹ ((a) et (b) Figure I. 15). Le groupe hexyloxy augmentant la solubilité des donneurs (D) dans les solvants organiques. Le spectre d'absorption UV des films montre un déplacement bathochrome par rapport au spectre d'absorption des donneurs en solution ce qui peut s'expliquer par une meilleure organisation structurale du donneur à l'état solide. Le bandgap optique des donneurs est de l'ordre de 2,2 à 2,45 eV. Le donneur ayant des groupements phényle supplémentaires ((b) Figure I. 15) a une mobilité de charges

supérieure à l'autre dérivé de l'anthracène, soit respectivement $\mu = 0,07 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\mu < 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces dérivés (a) et (b) (Figure I. 15) ont été étudiés en cellules solaires à hétérojonctions volumiques dans un mélange avec le PCBM. Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau I. 1 suivant. Les fortes V_{OC} sont dues au faible niveau d'énergie HOMO de -5,5 eV.

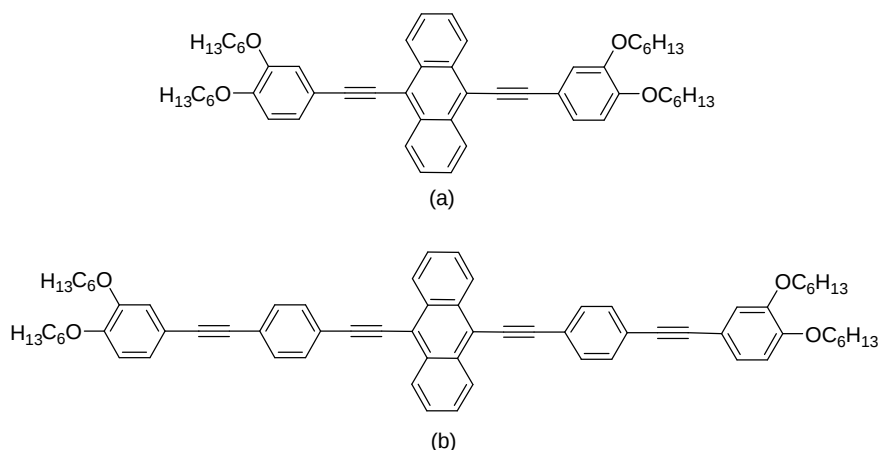


Figure I. 15 : Structures des donneurs (a) et (b) dérivés de l'anthracène synthétisés par l'équipe de Marks.²⁹

Tableau I.1 : Caractéristiques photovoltaïques des cellules solaires de mélange D : PCBM préparées en solution, sous illumination blanche de $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.²⁹

Mélange D : A	Proportions massiques D : A	J_{SC} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	V_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
(a) : PCBM	1 : 1	2,6	0,96	45	1,2
	1 : 3	0,86	0,81	26	0,18
(b) : PCBM	1 : 1	2,6	0,93	41	1,0
	1 : 3	0,65	0,66	38	0,17

Colella *et al.*³⁰ ont synthétisé un dérivé de l'anthracène contenant des groupements 2-triméthylsilyl-bithiényles (Figure I. 16). Celui-ci montre un large spectre d'absorption avec un maximum vers les 500 nm. Le bandgap optique est de 2,3eV. Dans une cellule solaire associant ce donneur au PCBM selon le rapport massique D : PCBM = 35 : 65, la V_{OC} est de

0,98 V, la J_{SC} est égale à $3,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ et le rendement de conversion photovoltaïque atteint 1,0% sous illumination de 100 mW.cm^{-2} .

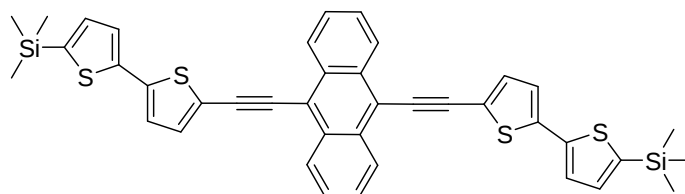


Figure I. 16 : Dérivé de l'anthracène synthétisé par Colella *et al.*³⁰

Contrairement au pentacène-TIPS³¹, les dérivés silylés de l'anthracène ne sont pas réactifs vis-à-vis du C_{60} lorsqu'ils sont déposés en solution. Leur utilisation en cellules BHJ est donc facilitée. Des dibenzochrysènes (a) et (b) (Figure I. 17) ont été synthétisés par Watkins *et al.*³² Ceux-ci ont été mélangés au PCBM avec le rapport suivant D : PCBM = 7 : 3 . Pour la cellule BHJ contenant le donneur (a), la J_{SC} est de $6,6 \text{ mA.cm}^{-2}$, la V_{OC} de 0,83 V, le FF de 41% et le rendement de conversion photovoltaïque de 2,2%. Ce dernier est identique à celui de la cellule BHJ contenant le donneur (b) dont les autres grandeurs photovoltaïques sont de $5,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour la J_{SC} , 0,91 V pour la V_{OC} et 47% pour le FF.

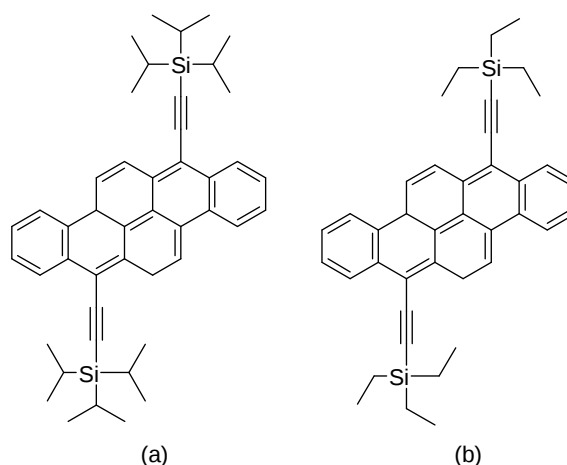


Figure I. 17 : Structures des dibenzochrysènes silylés (a) et (b) synthétisés par Watkins *et al.*³²

Des dérivés TIPS-éthynyl-anthracène substitués par le naphthalène (a) ou le bithiophène (b) (Figure I. 18) ont été synthétisés par Chung *et al.*³³ Les cellules BHJ contenant le rapport massique (a) ou (b) : PCBM = 1 : 4 ont atteint des rendements de conversion photovoltaïque de 0,14 et 1,4% pour les composés (a) et (b) respectivement. Pour la cellule contenant le

composé (a), la J_{SC} est de $0,4 \text{ mA.cm}^{-2}$, la V_{OC} de $0,97 \text{ V}$, le FF de 37%. Pour la cellule contenant l'antracène substitué par le bithiophène (b), la J_{SC} est de $4,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, la V_{OC} de $0,78$, le FF de 40%.

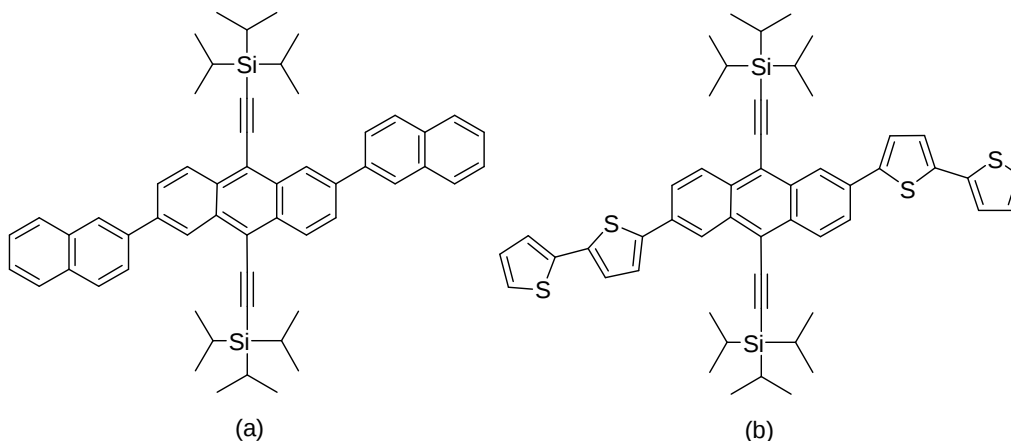


Figure I. 18 : Structures des dérivés TIPS-éthynyl-anthracène substitués par le naphthalène (a) ou le bithiophène (b) synthétisés par Chung *et al.*³³

- Les donneurs d'électrons à base d'oligothiophène et polythiophène (PT)

Les oligothiophènes sont des matériaux intéressants par leurs propriétés de transport de charges et leurs propriétés optiques et électrochimiques modulables.

L' α -sexithiophène a été le premier oligothiophène utilisé en 1989 dans un dispositif de CSO. Sakai *et al.*³⁴ l'ont associé au C_{60} en tant qu'accepteur d'électrons pour faire une cellule bicouche. Le rendement de conversion photovoltaïque obtenu est de 0,8%. Celui-ci augmente lorsque Sakai et ses collaborateurs utilisent le sexithiophène et le C_{60} sous forme de mélange dans une cellule BHJ. Le meilleur rendement de conversion photovoltaïque obtenu est 1,5% avec le rapport massique D : C_{60} égal à 1 : 5. Cette étude démontre que la morphologie du mélange dépend fortement de la composition de celui-ci et des proportions de chacun des composants. Le rendement de cette cellule BHJ atteint 2% par l'ajout d'une couche de C_{60} entre le mélange D : C_{60} et la couche barrière d'excitons. Grâce aux microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à transmission (TEM), il a été montré qu'un excès de C_{60} dans le mélange prévient la cristallisation de l'oligothiophène.

Un septithiophène régiorégulier (Figure I. 19) a été utilisé par Chen *et al.*³⁵ dans des cellules à hétérojonctions volumiques. Ce septithiophène absorbe entre 400 et 800 nm avec un

maximum à 614 nm. Les niveaux HOMO et LUMO sont déterminés à -5,1 et 3,4 eV. En combinaison avec le PCBM comme accepteur d'électrons, il a été obtenu une V_{OC} de 0,88 V et une J_{SC} élevée de 12,4 mA.cm⁻².

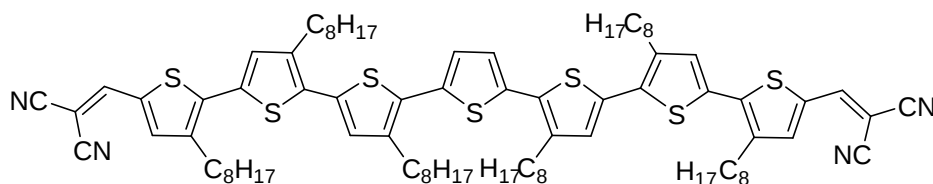


Figure I. 19: Structure du septithiophène synthétisé par Chen *et al.*³⁵

Le polythiophène le plus utilisé en cellule solaire organique, que ce soit avec des molécules organiques ou comme blocs dans des copolymères, est le P3HT (Figure I. 20). Le P3HT le plus efficace pour favoriser la mobilité des charges est le P3HT régio-régulier.

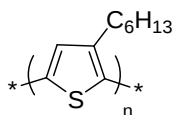


Figure I. 20 : Structure du P3HT.

- Les donneurs d'électrons à base de triphénylamine (TPA)

De nombreux donneurs d'électrons dérivés de la TPA ont été synthétisés et utilisés en cellules solaires. Une molécule donneur-accepteur (D-A) sous forme d'étoile avec un corps TPA et des bras accepteurs d'électrons dicyanovinyle (DCV) ((a), Figure I. 21) a été synthétisée au laboratoire Moltech-Anjou.³⁶ Les bras accepteurs d'électrons permettent une hausse de la V_{OC} . Ce composé présente un maximum d'absorption à 509 nm en solution et à 538 nm sous forme de film. Une cellule bicouche a été faite par évaporations successives du donneur à base de TPA et de l'accepteur C_{60} entre une anode d'oxyde d'indium dopé étain (ITO), une couche de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate) (PEDOT : PSS) et de l'aluminium pour la cathode. La cellule a montré une J_{SC} de 3,65 mA.cm⁻², une V_{OC} élevée de 0,96 V, un FF de 0,29 et un rendement de conversion photovoltaïque de 1,02% sous illumination à la lumière blanche et 1,9% sous irradiation à 80 mW.cm⁻². Shirota *et al.*³⁷ ont synthétisé un autre dérivé de la TPA qui a été associé au C_{60} ou C_{70} comme accepteur d'électrons pour fabriquer des cellules solaires ((b), Figure I. 21). Les rendements de

conversion photovoltaïques obtenus avec le C₆₀ et le C₇₀ sont respectivement de 1,7 et 2,2%, avec des FF respectifs de 0,71 et 0,66, et des V_{OC} respectives de 0,90 et 0,92 V dues au niveau énergétique HOMO de -5,57 eV du donneur d'électrons à base de TPA.

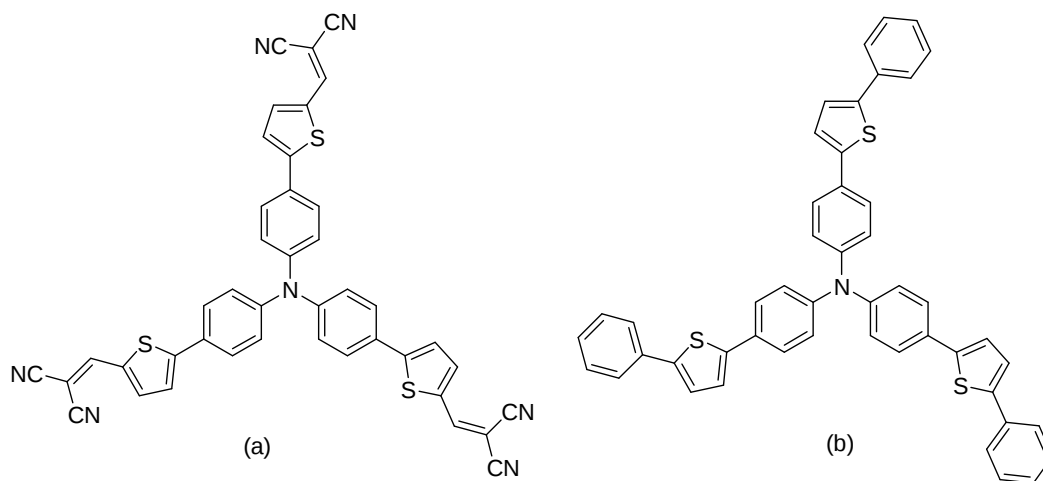


Figure I. 21 : Structures de deux donneurs d'électrons à base de TPA.

Le poly(vinyl-triphénylamine) (PvTPA) a également été utilisé comme bloc donneur d'électrons dans les copolymères à blocs pour les CSO.³⁸ Ce point sera plus particulièrement développé au paragraphe III.4.

II.3.b. Matériaux accepteurs d'électrons

- Le fullerène (C₆₀) et ses dérivés

Le matériau accepteur d'électrons le plus prometteur et le plus utilisé est le fullerène (C₆₀) et ses dérivés. La conjugaison et la forme sphérique du C₆₀ (Figure I. 22) qui par la courbure des liaisons C-C entraîne une hybridation mixte associant hybridations sp³ (diamant) et sp² (graphite) donnent de fortes capacités à transporter les charges. Néanmoins, le fort degré de symétrie de la structure C₆₀ confère une faible capacité d'absorption dans le visible.

Un dérivé courant du C₆₀ est le [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PC₆₁BM ou PCBM) ; sa première synthèse a été effectuée par l'équipe de Wudl³⁹ en 1995. L'ajout du groupement phényle et de la chaîne butanoate de méthyle augmente la solubilité de l'accepteur dans des solvants organiques usuels tels que le chloroforme et l'*o*-dichlorobenzène. La mobilité du C₆₀

obtenue sur des films de C_{60} déposés par sublimation utilisés dans les transistors à effet de champ organiques (OFETs : Organic field-effect transistor) est forte $\mu = 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.⁴⁰ Pour le PCBM, la mobilité obtenue est de $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ lors de l'utilisation en OFET⁴¹. L'équipe d'Anthopoulos a obtenu des valeurs de mobilité de 0,21 et 0,1 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le PCBM et le $PC_{71}BM$ respectivement.⁴²

Il existe également des dérivés du C_{70} comme le [6,6]-phényl- C_{71} -butanoate de méthyle ($PC_{71}BM$) (Figure I. 22) qui a été utilisé par l'équipe de Janssen.²³ Le C_{70} de par sa structure asymétrique, permet une meilleure absorption dans le visible que le C_{60} , notamment entre 400 et 700 nm. Le niveau LUMO du $PC_{71}BM$ est de l'ordre de 4 eV, ce qui limite la V_{OC} de la cellule solaire.

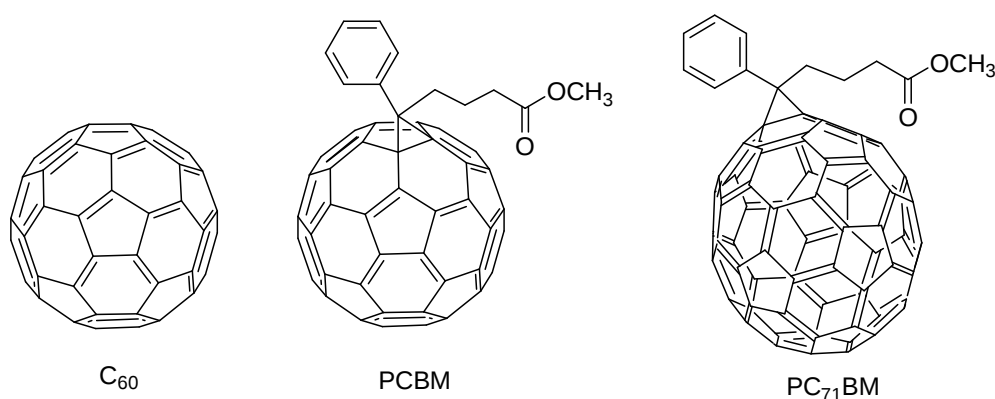


Figure I. 22 : Structures des accepteurs d'électrons C_{60} , PCBM et $PC_{71}BM$.

Des dérivés du PCBM dans lesquels le groupement phényle est remplacé par un thiophène⁴³ ou fluorène⁴⁴ ont été synthétisés. Ces groupements thiophène et fluorène entraînent une hausse du niveau énergétique LUMO, ce qui améliore la V_{OC} de l'accepteur d'électrons. Des dérivés du C_{60} possédant des groupements diméthylfluorène ou triphénylamine (TPA) ont été synthétisés par l'équipe de Jen.⁴⁵ Ces groupements permettent de supprimer la cristallisation de l'accepteur. Dans des cellules BHJ associant les accepteurs dérivés du PCBM au polymère donneur P3HT. La stabilité thermique de la couche active de la cellule est améliorée par la suppression de la ségrégation de phase entre le P3HT et l'accepteur amorphe possédant une température de transition vitreuse (T_g) élevée.

A cause du niveau énergétique LUMO faible du C_{60} et de ses dérivés, les cellules solaires à base de ces accepteurs montrent des valeurs de V_{OC} faibles. De plus, la faible solubilité des

accepteurs à base de C_{60} complique les étapes de purification des produits. Il est indispensable de synthétiser de nouveaux accepteurs d'électrons montrant une forte absorption dans le visible et un haut niveau d'énergie LUMO entraînant un meilleur transport de charges ainsi qu'une forte V_{OC} .

- Les accepteurs d'électrons à base de thiophène

Des oligothiophènes disubstitués (Figure I. 23) ont été synthétisés par les équipes de Leo⁴⁶, et utilisés en tant qu'accepteurs dans des cellules solaire bicouches avec différents donneurs d'électrons comme le complexe zinc-phthalocyanine (ZnPc), le *N,N,N',N'*-tétrakis(4-méthoxyphényl)-benzidine (MeOTPD) et le 4,4'-bis-(*N,N*-diphénylamino)quarterphényle (4PTPD) (Figure I. 23) es cellules obtenues ont des rendements de conversion photovoltaïque variant de 1,06 à 1,63%. Les cellules BHJ avec l'oligothiophène et le MeOTPD ou le ZnPc comme matériau donneur ont des V_{OC} respectives de 0,71 et 0,83V et des J_{SC} de 5,1 et 4,0 mA.cm⁻². Leur faible FF de 0,4 montre un obstacle au transport de trous à l'interface donneur/accepteur et un obstacle à l'injection d'électrons entre l'électrode d'ITO et l'accepteur oligothiophène.

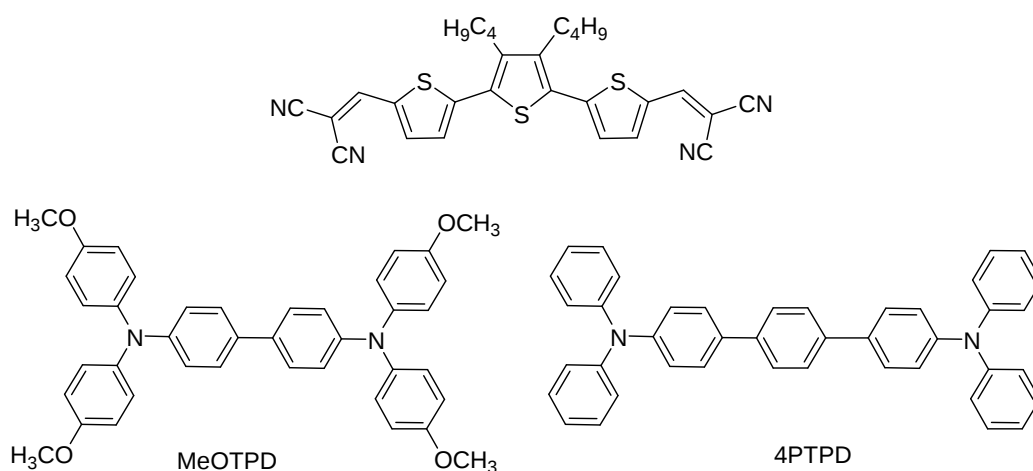


Figure I. 23 : Structure d'un oligothiophène accepteur d'électrons et des MeOTP et 4PTPD.

Un oligothiophène-*S,S*-dioxide (Figure I. 24) a été utilisé en tant qu'accepteur dans des cellules BHJ avec du P3HT.⁴⁷ Ces cellules présentent une V_{OC} de 0,93V et un rendement de conversion photovoltaïque de 0,06%.

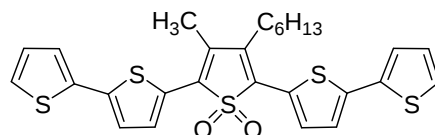


Figure I. 24 : Structure d'un oligothiophène-*S,S*-dioxide.

- Les accepteurs à base de pérylène diimide (PDI)

De nombreuses études ont été faites sur le PDI et ses dérivés (Figure I. 25). Les dérivés du PDI sont intéressants pour leur large gamme d'absorption allant de 400 et 560 nm.

Jabbour *et al.*⁴⁸ ont travaillé sur des dérivés de PDI associés au PdPc comme donneur d'électrons. La cellule montre un rendement de conversion photovoltaïque de 2% pour le *N,N'*-dihexylpérylène-3,4,9,10-dicarboxyimide (HPDI) ((a), Figure I. 25) contre 1% pour les pérylènes disubstitués par des groupements phényles ((b), Figure I. 25). Cette diminution du rendement est due à la baisse du FF qui est de 40% contre 63% pour les cellules à base de HPDI.

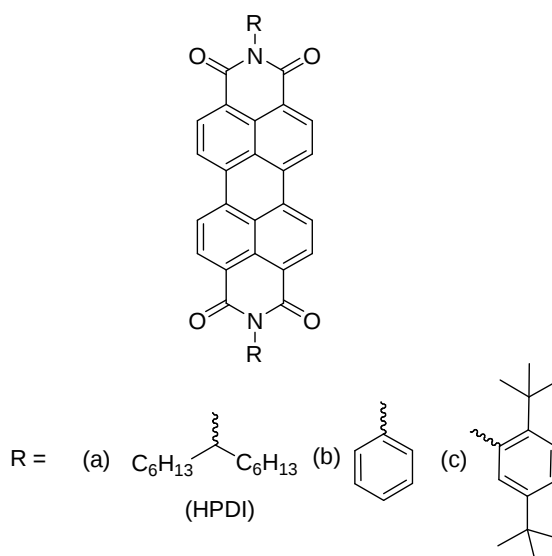


Figure I. 25 : Structures des PDI utilisés comme accepteurs d'électrons.

- Les accepteurs à base de naphthalène diimide (NDI)

Le NDI est un accepteur d'électrons encore peu utilisé en cellules solaires mais plus connu dans les OFETs.⁴⁹ En utilisation OFET, la mobilité du NDI est de $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ⁵⁰ La mobilité du NDI et la stabilité à l'air des OFETs sont augmentées en ajoutant des substituants alkyles (Figure I. 26). Les groupements cycliques ((d), Figure I. 26) substituants du NDI entraînent une agrégation intermoléculaire augmentant la mobilité des charges du dérivé du NDI.⁵¹

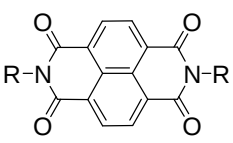
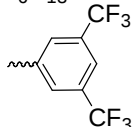
	
R	$\mu \text{ (cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
(a) H	10^{-4}
(b) C ₈ H ₁₇	0,16
(c) C ₆ H ₁₃	0,70
(d) 	6,2

Figure I. 26 : Structures des dérivés du NDI utilisés en OFETs.⁵⁰⁻⁵²

Ahmed *et al.*⁵³ ont étudié l'influence de la structure d'oligomères associant le NDI à des unités thiophènes en tant qu'accepteur d'électrons (Figure I. 27). Ces oligomères ont été mélangés au donneur d'électrons P3HT pour former la couche active de la CSO. Des couches barrières de 1,3,5-tris(4-phénylquinolin-2-yl)benzène (TQB) ou de 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phényl-1-benzimidazole) (TPBI) entre la couche active et la cathode ont été insérées. Des rendements de conversion photovoltaïque allant de 0,17 à 1,45 % ont été obtenus. L'oligomère le plus performant en terme de conversion photovoltaïque est le NDI-3TH (Figure I. 27). Pour une CSO avec une composition massique de couche active en P3HT et NDI-3TH de 1 : 1, la J_{SC} est de $3,43 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, la V_{OC} est de 0,82 V et le FF de 53%.

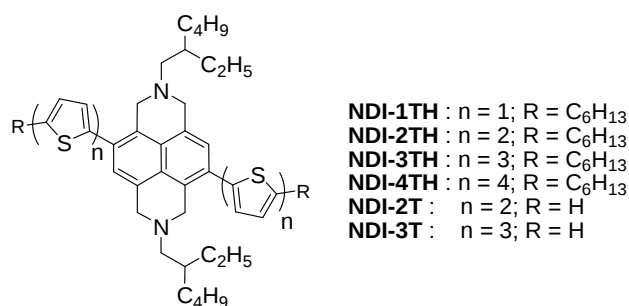


Figure I. 27 : Structures des oligomères à base de NDI synthétisés par Ahmed *et al.*⁵³

III. Stratégies de synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons

Les polymérisations conduisant à des chaînes macromoléculaires possédant des extrémités α et/ou ω bien définies telles que les polymérisations vivantes et contrôlées sont les polymérisations employées pour la synthèse de copolymères à blocs bien définis.

Hillmyer⁵⁴ et Matyjaszewski⁵⁵ ont récemment rapportés les différentes stratégies de synthèse de copolymères à blocs. Quatre stratégies de synthèse permettent la synthèse de copolymères diblocs (Schéma I. 1) :

- (A) la polymérisation séquentielle de monomères,
- (B) la transformation de site fonctionnel,
- (C) la réaction entre deux polymères préformés,
- (D) l'utilisation d'un amorceur difonctionnel

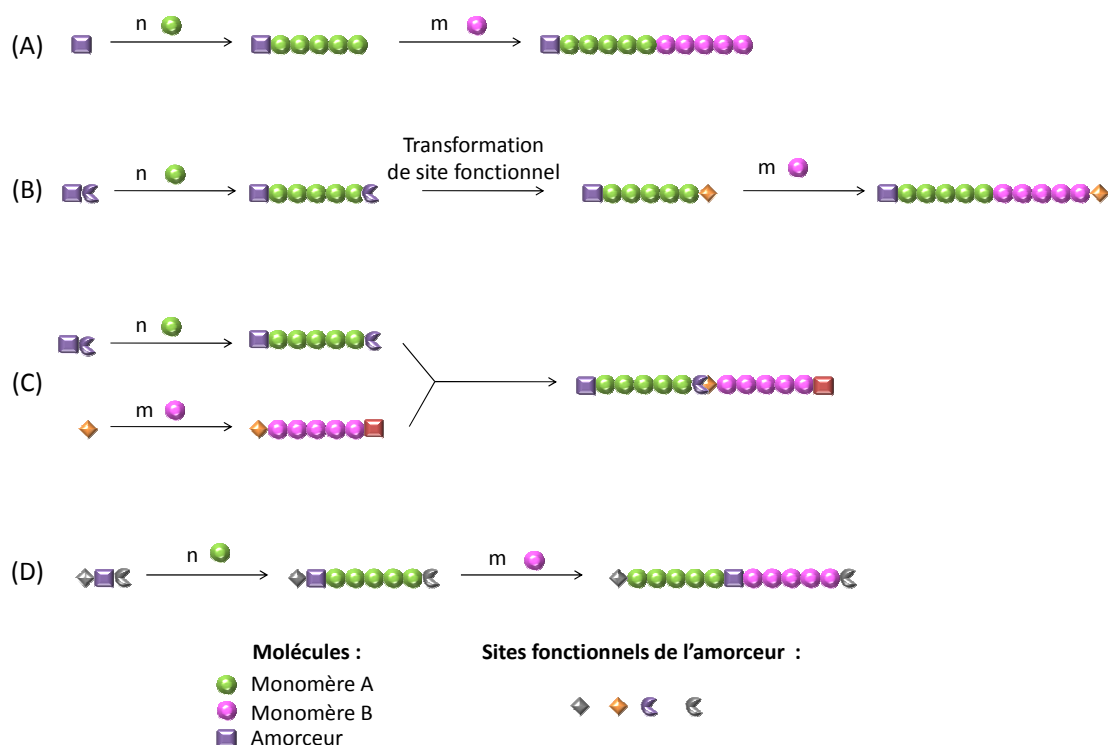


Schéma I. 1 : Stratégies de synthèse de copolymères diblocs. (A) la polymérisation séquentielle de monomères, (B) la transformation de site fonctionnel, (C) la réaction entre deux polymères préformés, (D) l'utilisation d'un amorceur difonctionnel.

Récemment, des revues⁵⁶ résumant les différentes méthodes de polymérisation de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons ont été publiées. Seules les trois premières stratégies citées précédemment ont été utilisées ainsi que la modification chimique d'un copolymère donneur d'électrons ou accepteur d'électrons.

III.1. Polymérisations successives de monomères donneur et accepteur d'électrons

La polymérisation successive de monomères donneur et accepteur d'électrons consiste tout d'abord en la formation d'un premier bloc donneur d'électrons par additions successives du monomère D sur un amorceur suivie de l'ajout du monomère accepteur d'électrons A qui permet l'obtention du deuxième bloc accepteur d'électrons (Schéma I. 2).

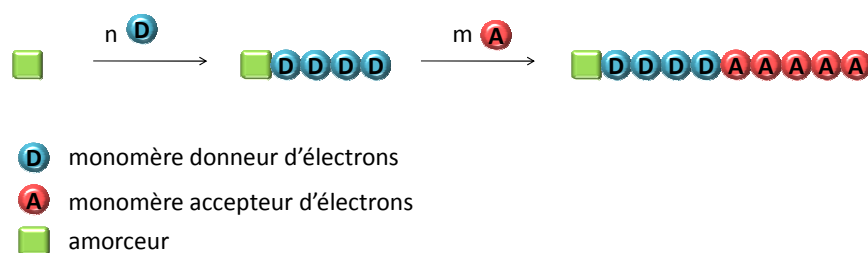


Schéma I. 2 : Synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons par polymérisations successives de monomères donneur et accepteur d'électrons

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) a été largement employée car elle permet d'accéder à une large gamme de copolymères contenant divers groupes fonctionnels donneurs et accepteurs d'électrons.

Contrairement à la polymérisation radicalaire classique, les réactions de transfert et de terminaison sont minimisées en PRC. La PRC fait donc intervenir un agent de contrôle qui entraîne des réactions de terminaison ou de transfert réversibles permettant de réguler la croissance des chaînes macromoléculaires. L'agent de contrôle est le plus souvent un nitroxyde, un complexe métallique ou un dithioester. Il y a ainsi trois grandes méthodes de PRC : la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)⁵⁷, la polymérisation contrôlée par transfert d'atome (ATRP)⁵⁸ et la polymérisation radicalaire contrôlée par addition-fragmentation réversible (RAFT)⁵⁹.

III.2. Polymérisations successives de monomères donneur et accepteur d'électrons par combinaison de différentes méthodes de polymérisation

La combinaison de différentes méthodes de polymérisation est choisie lorsque les monomères fonctionnels ne peuvent être polymérisés selon un même mécanisme.

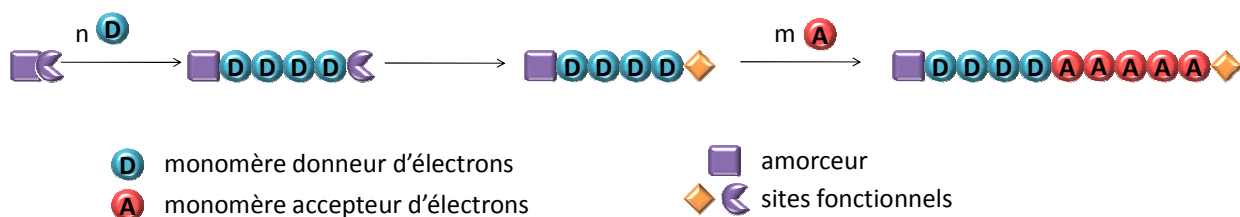


Schéma I. 3 : Synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons par polymérisations successives de monomères donneur et accepteur d'électrons par combinaison de différentes méthodes de polymérisation.

Un premier bloc homopolymère donneur d'électrons D dans la majorité des cas, est synthétisé par une méthode qui lui est propre. Puis une modification chimique de l'extrémité de chaîne macromoléculaire (α ou ω) est effectuée afin de polymériser le monomère accepteur A par une autre méthode de polymérisation (Schéma I. 3).

Par exemple, dans les travaux de Fréchet⁶⁰, le bloc donneur d'électrons de type poly(3-hexylthiophène) (P3HT) a été synthétisé par polymérisation par métathèse de Grignard (GRIM). Ce premier bloc donneur d'électrons a ensuite été modifié en position ω à l'aide d'un agent de transfert RAFT permettant de polymériser l'acrylate de perylène diimide (APDI) par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT. Ces travaux seront plus particulièrement détaillés dans le paragraphe IV.3 de ce chapitre.

III.3 Réaction entre un polymère donneur d'électrons et un polymère accepteur d'électrons préformés

L'élaboration de copolymères à blocs donneurs et accepteurs d'électrons peut se faire en deux étapes : la synthèse de deux blocs donneur et accepteur d'électrons possédant des fonctions réactives en extrémités de chaînes, puis la combinaison de ces deux blocs par réaction entre les deux fonctions réactives de chacune des chaînes macromoléculaires (Schéma I. 4).

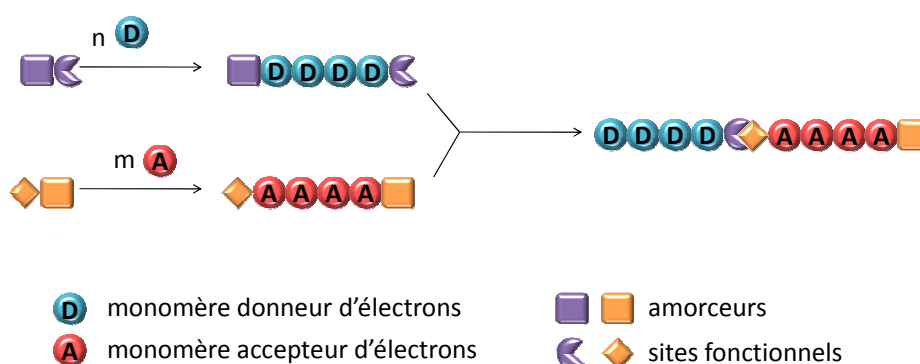


Schéma I. 4 : Synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons par réaction entre un polymère donneur d'électrons et un polymère accepteur d'électrons préformés.

Hiorns *et al.*⁶¹ ont synthétisé des copolymères à blocs associant le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et le fullerène (C₆₀) par la polycondensation du P3HT ayant des extrémités de chaînes macromoléculaires phénoliques avec un polymère à base de C₆₀ contenant des extrémités de chaînes macromoléculaires bromées. Ces travaux seront plus particulièrement détaillés dans le paragraphe IV.2 de ce chapitre.

III.4 Modification chimique d'un polymère donneur ou accepteur d'électrons

L'autre méthode de synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons est la modification en positions latérales d'un polymère accepteur ou donneur d'électrons par des molécules fonctionnelles donneur ou accepteur d'électrons respectivement. La stratégie consiste souvent en l'élaboration d'un second bloc neutre possédant des fonctions réactives. Ces dernières vont permettre l'introduction des accepteur et donneur d'électrons (Schéma I. 5).

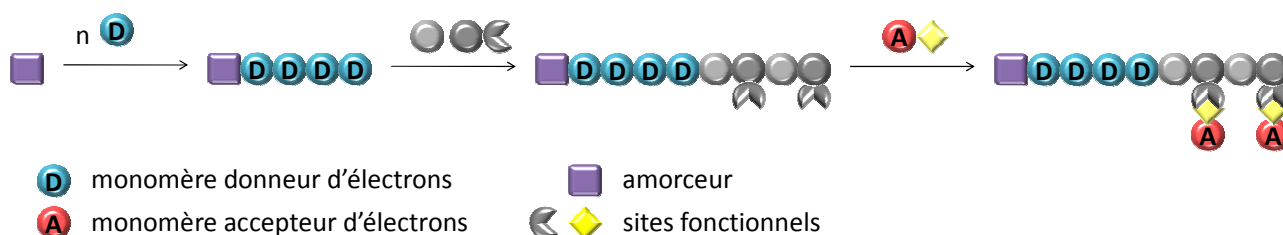


Schéma I. 5 : Synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons par modification chimique d'un polymère donneur ou accepteur d'électrons.

Dans la littérature, les modifications chimiques les plus utilisées sont la chimie « click »⁶² et l'estérification⁶³.

III.5. Conclusion

La PRC a été choisie pour la synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons pour ce travail, car elle permet de polymériser de manière contrôlée une gamme importante de monomères fonctionnels. La suite de la partie bibliographique sera donc tout

particulièrement consacrée à la synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons par PRC et par combinaison PRC/autres méthodes de polymérisation.

IV. Synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons par PRC et par combinaison de PRC et d'autres méthodes de polymérisation

Différentes revues ont recensé les copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons synthétisés et leurs stratégies de synthèse pour une utilisation en CSO.^{56a, b} La partie suivante fera un état des lieux des copolymères associant un bloc donneur d'électrons à un bloc accepteur synthétisés par le biais de la PRC.

Les copolymères étudiés ci-après ont été classés selon la nature des blocs donneur et accepteur d'électrons.

IV.1. Les copolymères à bloc donneur d'électrons poly(2,5-dialkyl-1,4-phénylènevinylène) (PPV) et à bloc accepteur d'électrons dérivé du fullerène (C₆₀)

Stalmach *et al.*⁶⁴ ont synthétisé des copolymères à blocs semi-conducteurs à base de poly(2,5-dialkyloxy-1,4-phénylènevinylène) (PPV) et de dérivés du fullerène C₆₀ pour augmenter les performances du mélange PPV/C₆₀ de la couche active de la cellule solaire. Le Schéma I. 6 décrit la synthèse de ces copolymères à blocs. Un premier bloc à base de PPV a été synthétisé à partir du 4-méthyl-2,5-dioctyloxybenzaldéhyde par polycondensation de Siegrist. L'aldéhyde présent en position ω du PPV a été utilisé pour introduire une alcoxyamine dérivée du 2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-1-oxyl (TEMPO). Le PPV ainsi fonctionnalisé a été utilisé comme macromamorceur lors de la copolymérisation radicalaire contrôlée NMP des comonomères styrène (S) et *p*-chlorométhylstyrène (CMS). Les motifs S ont été ajoutés afin de diluer les fonctions réactives du CMS et donc les molécules accepteur d'électrons C₆₀. Les copolymères PPV-*b*-P(S-*stat*-CMS) ainsi obtenus ont des masses molaires moyennes en nombre comprises entre 7000 et 11000 g.mol⁻¹ et des dispersités moléculaires

variant entre 1,12 et 1,22. Le deuxième bloc a ensuite été fonctionnalisé avec du C_{60} par addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA). Le taux de fonctionnalisation par le C_{60} a été quantifié par spectrophotométrie UV-visible : le C_{60} représente 15 à 61% en masse des copolymères finaux. La morphologie de ces copolymères à blocs a été observée par microscopie optique. D'après les auteurs, ces copolymères se structurent en « nids d'abeille » avec des motifs de la taille de quelques micromètres. Ces copolymères à blocs, de par leur structure et leurs propriétés optiques, semblent intéressants pour leur utilisation comme matériau semi-conducteur à faible gap en électronique organique.

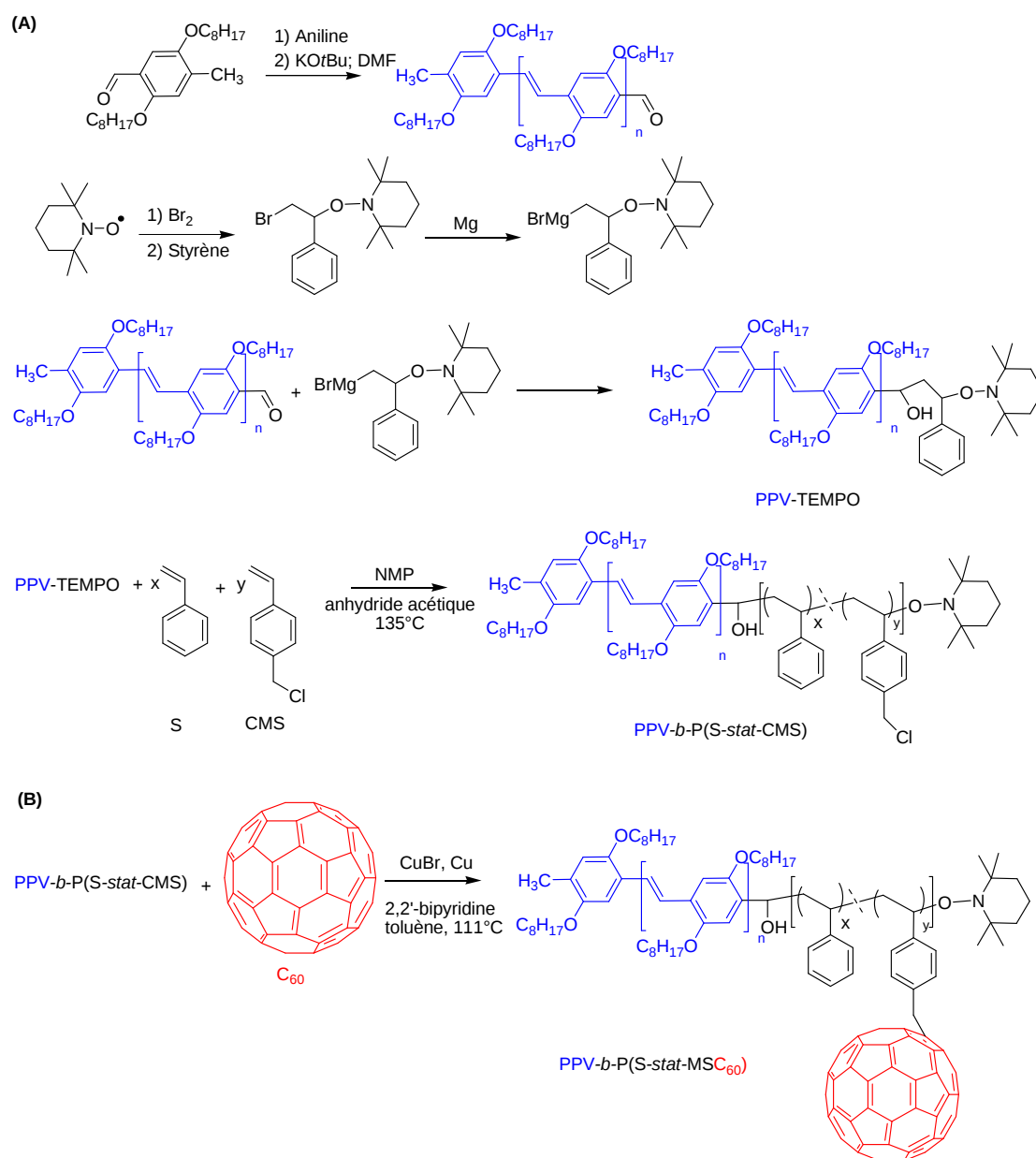


Schéma I. 6 : Synthèse du copolymère à blocs PPV-b-P(S-stat-CMS) et modification par le C_{60} décrites par de Boer *et al.*⁵⁶ et Stalmach *et al.*⁶⁴⁻⁶⁵

D'autres copolymères PPV-*b*-P(S-*stat*-MSC₆₀), ont été synthétisés par de Boer *et al.*⁶⁵ suivant la même procédure ((B), Schéma I. 6). Le degré de polymérisation moyen en nombre ($\overline{DP}_n$) du bloc PPV a été calculé par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) et par spectrophotométrie UV-visible : il est de dix pour un motif TEMPO par RMN ¹H, et de sept pour un motif TEMPO par spectrophotométrie UV-visible. Sa masse molaire moyenne en nombre déterminée par RMN ¹H est égale à 2500 g.mol⁻¹. Le bloc statistique P(S-*stat*-CMS) est composé d'un rapport S sur CMS (S/CMS) de 1,5/1 pour diluer les entités accepteurs et augmenter la solubilisation du C₆₀. La masse molaire moyenne en nombre (M_n) du bloc P(S-*stat*-CMS) est de 9000 g.mol⁻¹. L'analyse thermogravimétrique (ATG) du copolymère à blocs final PPV-*b*-P(S-*stat*-MSC₆₀) montre une perte de masse avant et après modification par le C₆₀ passant de 14 à 60% pour une température supérieure à 550°C. La proportion de C₆₀ dans le copolymère à blocs déterminée par spectrophotométrie UV-visible, est égale à 45% en masse.

Des copolymères PPV-*b*-P(S-*stat*-MSC₆₀) ont été synthétisés (Schéma I. 7)⁶⁶ selon une stratégie similaire. Dans ce cas, une extrémité 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-oxyl (TIPNO) a été introduite sur le bloc PPV. Dans cette étude, la post-modification du copolymère a été effectuée par le biais d'une fonction azoture fixée sur le motif *p*-méthylstyrène (MS) permettant d'introduire le C₆₀ par cycloaddition. Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montrent un fort dégagement de chaleur pendant le premier cycle de 80 à 220°C démontrant un changement physique du matériau. Les analyses ATG montrent une perte de masse à 120°C qui n'est plus présente après analyse en DSC. Les auteurs attribuent ce phénomène à la perte de masse de l'azoture, ce qui montre que la modification chimique par cycloaddition n'est pas complète. Les blocs P(S-*stat*-CMS) synthétisés ont une masse molaire moyenne en nombre comprises entre 14000 et 66000 g.mol⁻¹ avec des dispersités moléculaires variant de 1,2 à 1,8. Les proportions massiques du copolymère statistique P(S-*stat*-CMS) au sein du copolymère à blocs PPV-*b*-P(S-*stat*-CMS) varient entre 63 et 79%. Après greffage du C₆₀, celui-ci représente 41 à 57% en masse du copolymère à blocs final.

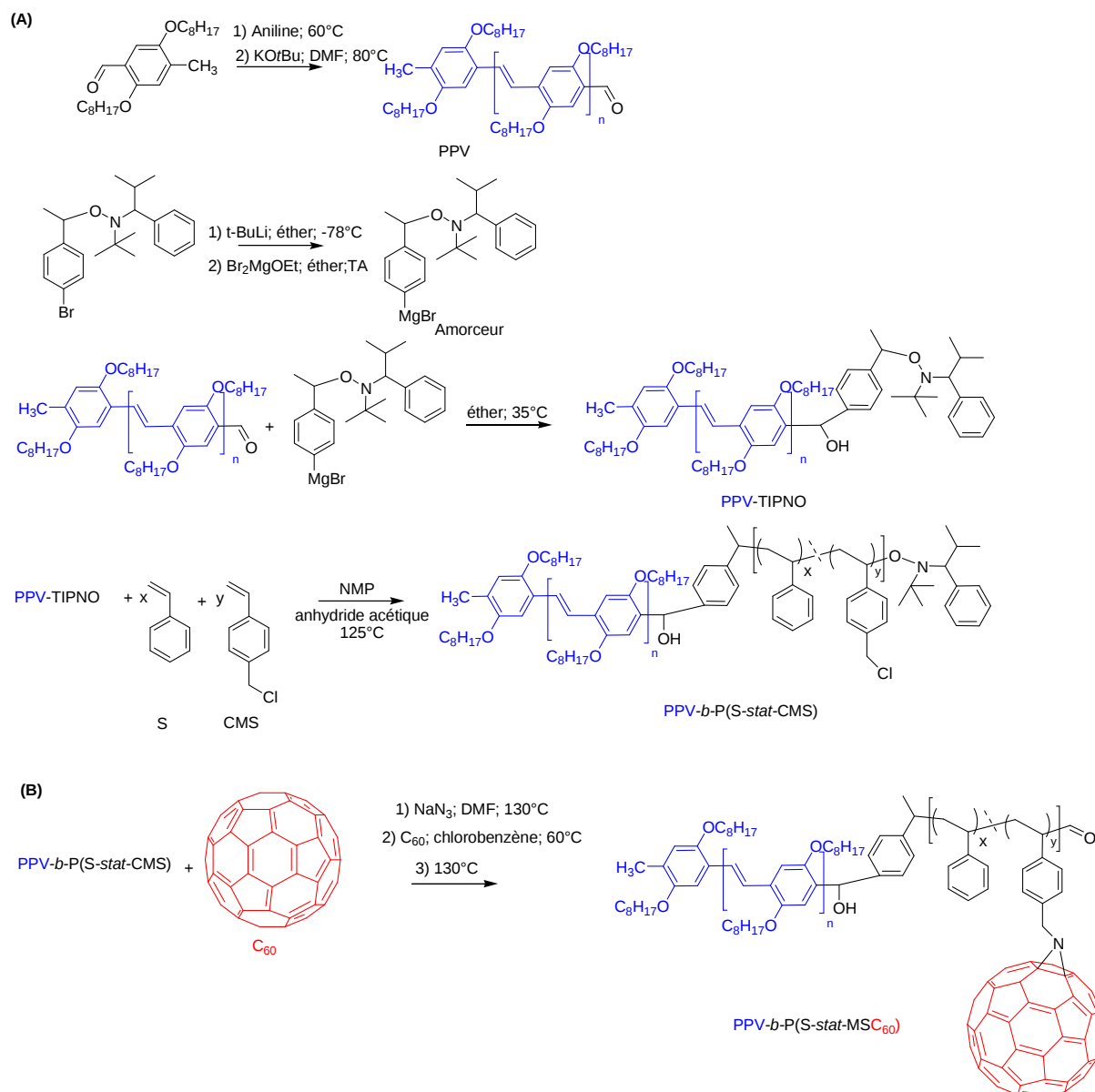


Schéma I. 7 : Structure du copolymère à blocs PPV-*b*-P(S-*stat*-MSC₆₀) synthétisé par Van der Veen *et al.*⁶⁶

Un autre type de copolymère à bloc donneur d'électrons PPV et à bloc poly(acrylate de *n*-butyle-*stat*-*p*-chlorométhylstyrène) P(*AnBu-stat*-CMS) a été synthétisé par Barrau *et al.* (Schéma I. 8).⁶⁷ Comme dans l'étude précédente, un bloc donneur d'électrons PPV possédant une extrémité TIPNO avec une masse molaire moyenne en nombre variant de 3300 à 4000 g.mol⁻¹ a été synthétisé. Ce bloc a été utilisé comme macroamorceur lors de la polymérisation radicalaire contrôlée NMP des comonomères acrylate de *n*-butyle (*AnBu*) et CMS. Les copolymères diblocs ont des masses molaires moyennes en nombre variant de 6800 à 39000 g.mol⁻¹ et des dispersités moléculaires variant de 1,3 à 1,8. La post-

modification du CMS avec le C₆₀ a été effectuée selon la procédure décrite précédemment par Van der Veen *et al.*⁶⁶.

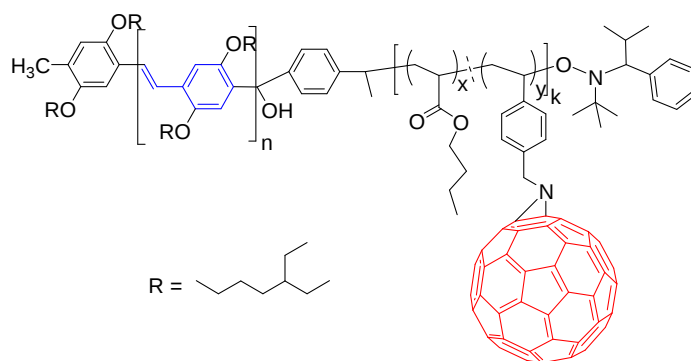


Schéma I. 8 : Structure du copolymère à blocs PPV-*b*-P(AnBu-*stat*-MSC₆₀) synthétisé par l'équipe de Barrau *et al.*⁶⁷

IV.2. Les copolymères à bloc donneur d'électrons poly(alkylthiophène) et à bloc accepteur d'électrons dérivé du fullerène (C₆₀)

Richard *et al.*⁶⁸ ont synthétisé des copolymères à blocs semi-conducteurs à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et de dérivés du fullerène (Schéma I. 9). Un premier bloc à base de P3HT a été synthétisé par polymérisation par métathèse de Grignard (GRIM) du 2,5-dibromo-3-hexylthiophène. Le P3HT obtenu a ensuite été modifié afin d'introduire une alcoxyamine en position ω. Ce dernier a été utilisé comme macroamorceur lors de la polymérisation radicalaire contrôlée NMP des comonomères AnBu et CMS. Les copolymères à blocs P3HT-*b*-P(AnBu-*stat*-CMS) ainsi obtenus ont des masses molaires moyennes en nombre allant de 26000 g.mol⁻¹ à 114000 g.mol⁻¹ avec des dispersités moléculaires comprises entre 1,4 et 4,2. Les copolymères à blocs ayant une dispersité moléculaire élevée sont purifiés par chromatographie sur colonne. Les motifs *p*-chlorométhylstyrène permettent le greffage de l'accepteur d'électrons dérivés du C₆₀. La post-modification des groupements chlorométhyle a été effectuée afin d'introduire des groupements azoture permettant le greffage du C₆₀ par cycloaddition. Le C₆₀ représente 28 à 37% en masse du copolymère. Les analyses par spectroscopies RMN ¹H et IRTF (Infra-Rouge à transformée de Fourier) montrent la disparition des signaux correspondants au groupement CH₂-N₃ : ce

résultat indique que le taux de fullerène non greffé est inférieur à 5%. Les analyses par photoluminescence des copolymères non greffés puis greffés avec le C₆₀ montrent un arrêt de l'émission lumineuse des copolymères après greffage. Ceci démontre la dissociation des excitons entre le bloc donneur d'électrons P3HT et les groupes accepteurs d'électrons C₆₀.

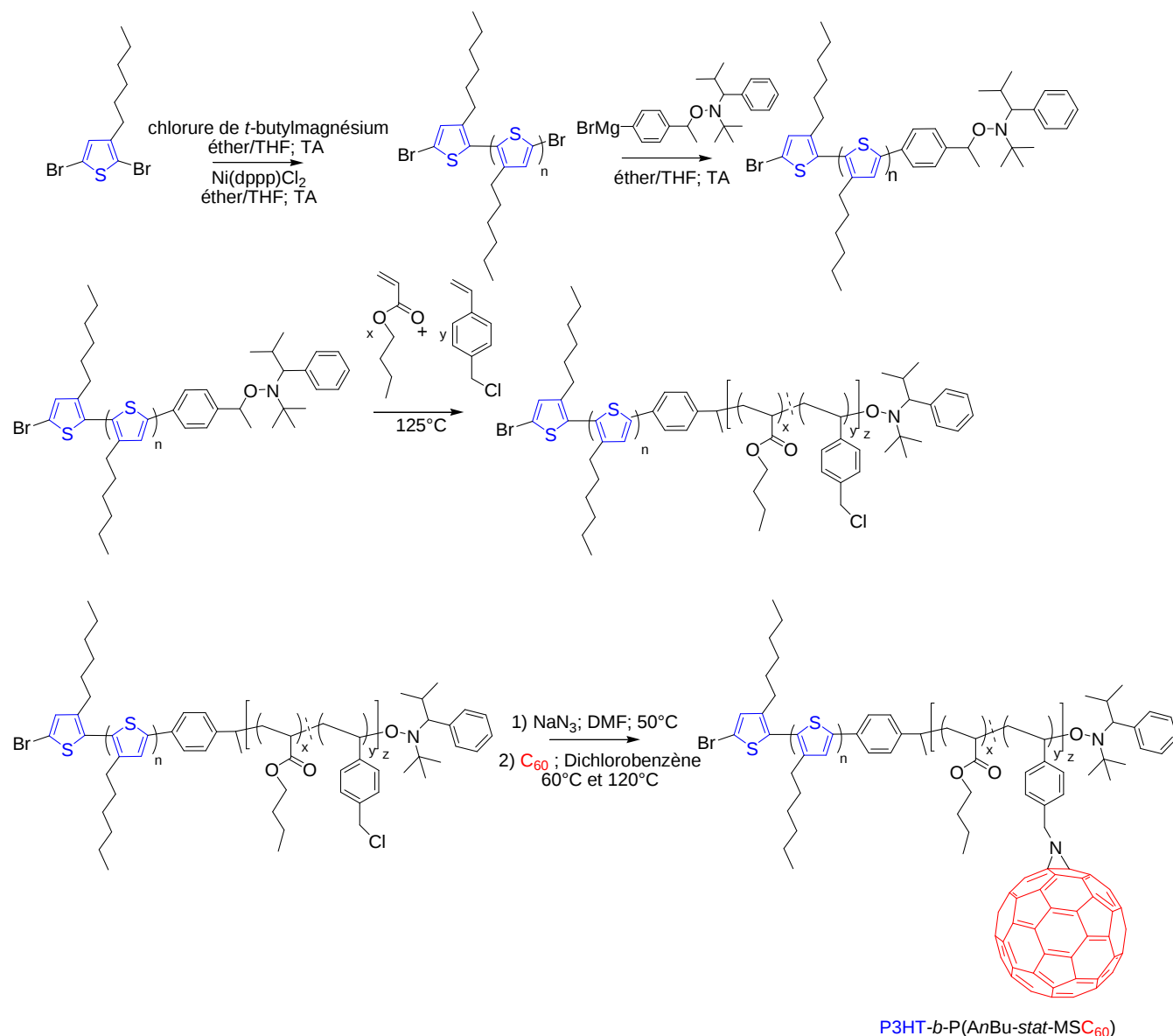


Schéma I. 9 : Synthèse du copolymère à blocs P3HT-*b*-P(AnBu-*stat*-CMS) et fonctionnalisation par le C₆₀ décrites par Richard *et al.*⁶⁸

Yang *et al.*⁶⁹ ont synthétisé un copolymère à blocs avec un bloc donneur d'électrons P3HT et un bloc accepteur d'électrons P(*S-stat*-acrylate dérivé du C₆₀) (Schéma I. 10). Le bloc P3HT a été synthétisé par polymérisation GRIM du 2,5-dibromo-3-hexylthiophène suivie de l'ajout du bromure d'allylmagnésium afin d'obtenir un ω-allylP3HT. L'extrémité allyle a ensuite été

modifiée en extrémité trithiocarbonate conduisant à un agent RAFT macromoléculaire à base de P3HT. Le bloc P3HT a été obtenu avec un $M_n = 8300 \text{ g.mol}^{-1}$ et une dispersité moléculaire de 1,11. Cet agent RAFT a permis la copolymérisation statistique d'un acrylate (A) possédant une longue chaîne flexible à extrémité phénone et du styrène. Des copolymères statistiques avec des rapports molaires différents en A et S (6 : 4 et 8 : 2) ont été synthétisés. Les copolymères ont ensuite été modifiés pour obtenir des précurseurs polytosylhydrazones qui en présence de méthanolate de sodium, de pyridine et de C_{60} conduisent aux copolymères P3HT-*b*-P(S-*stat*-AC₆₀). Ces copolymères ont été obtenus avec des masses molaires moyennes en nombre de 18500 à 23100 g.mol^{-1} et des dispersités moléculaires respectives de 1,61 et 1,59.

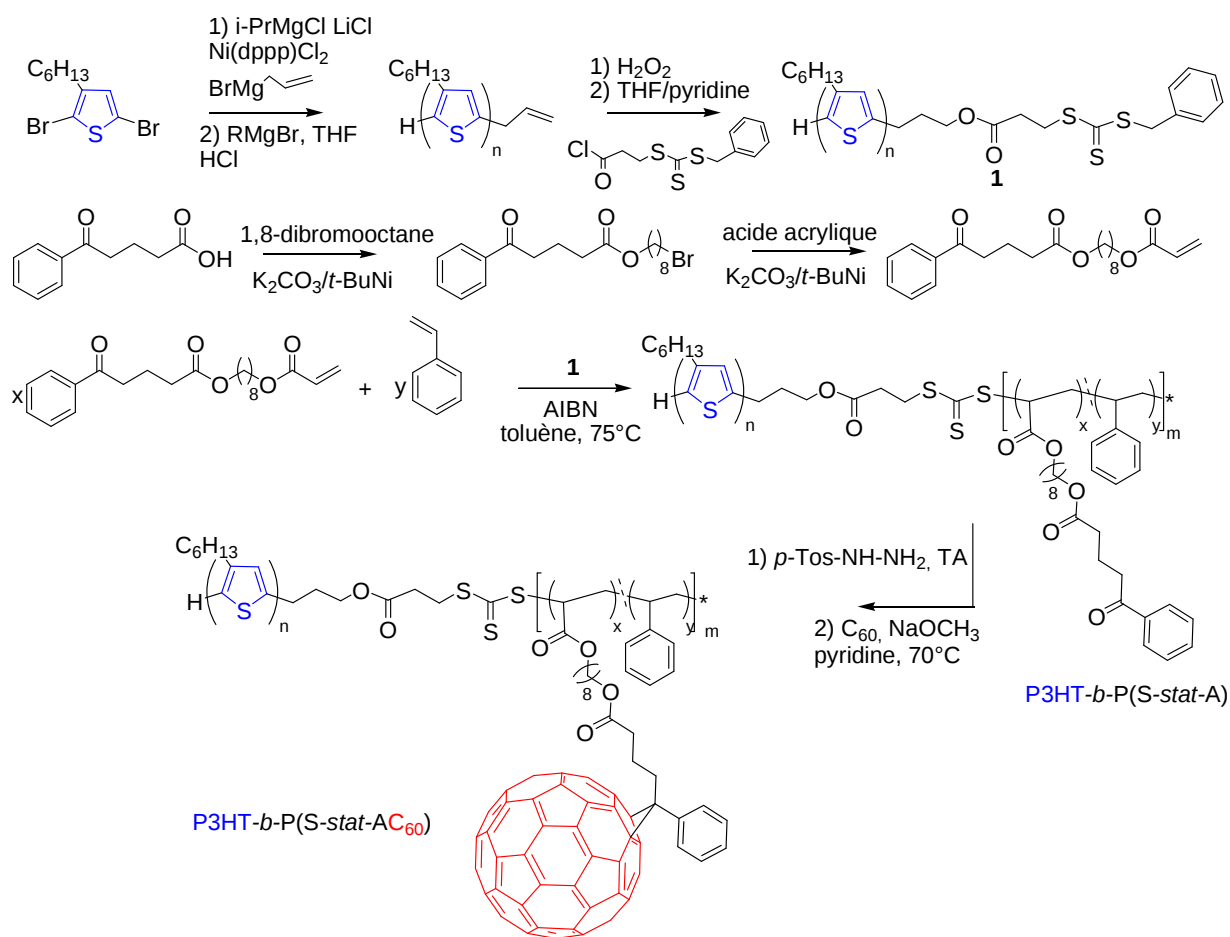


Schéma I. 10 : Synthèse du copolymère à blocs P3HT-*b*-P(S-*stat*-AC₆₀) effectuée par Yang *et al.*⁶⁹

Ces copolymères à blocs ont été étudiés par spectrophotométrie UV-visible. Ils absorbent vers 330 nm, longueur d'onde caractéristique du C₆₀, et à 453 nm, longueur d'onde caractéristique du bloc P3HT. Le copolymère à blocs P3HT-*b*-P(S₈-*stat*-A₂C₆₀) a été étudié en tant que compatibilisant pour la fabrication de cellules solaires. La microscopie à force atomique (AFM) a montré que le copolymère se structure sous forme de nano-fibrilles lorsqu'il est sous forme de film. La présence du copolymère dans le mélange augmente les performances de la cellule solaire organique (Tableau I.2). Une cellule solaire dans laquelle a été ajouté 5% de copolymère P3HT-*b*-P(S₈-*stat*-A₂C₆₀) dans le mélange P3HT/PCBM voit son rendement de conversion photovoltaïque augmenter de 35%.

Tableau I. 2 : Caractéristiques des cellules solaires en l'absence ou en présence de 5% en masse de copolymère P3HT-*b*-P(S₈-*stat*-A₂C₆₀) dans le mélange P3HT : PCBM. *⁶⁹

% masse P3HT- <i>b</i> -P(S ₈ - <i>stat</i> -A ₂ C ₆₀)	J _{SC} (mA.cm ⁻²)	V _{OC} (V)	FF (%)	η (%)
0	8,79	0,62	48	2,6
5	11,6	0,63	48	3,5

* Les analyses ont été effectuées sous illumination à 1,5G et sous irradiation à 100 mW.cm⁻²

Lee et ses collaborateurs⁶³ ont synthétisé des copolymères à blocs associant un bloc donneur d'électrons P3HT à un bloc accepteur d'électrons poly[méthacrylate de méthyle-*stat*-(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle-*g*-acide [6,6]-phényl-C₆₁-butanoïque)] (PMMA-*stat*-P(HEMA-*g*-PCBA)) (Schéma I. 11). Le premier bloc donneur d'électrons P3HT a été synthétisé par polymérisation GRIM suivie de la fonctionnalisation de l'extrémité ω pour conduire à un macroamorceur ATRP. La masse molaire moyenne en nombre du premier bloc donneur d'électrons est de 10500 g.mol⁻¹ avec une dispersité moléculaire de 1,12. La régiorégularité du bloc P3HT est de 98%. La copolymérisation statistique du méthacrylate de méthyle (MMA) et du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) a été effectuée par ATRP en présence de CuBr et de *N,N,N',N'',N'''*-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) en solution dans le toluène à 90°C. Les copolymères P(MMA-*stat*-HEMA) ont des masses molaires moyennes en masse de 5000 g.mol⁻¹ avec un pourcentage molaire en HEMA de 30%. Après copolymérisation, les copolymères à blocs P3HT-*b*-P(MMA-*stat*-HEMA) ont des masses molaires moyennes en nombre de 14500 g.mol⁻¹ avec une dispersité moléculaire de 1,4. La

modification des unités HEMA a été effectuée avec le PCBA par estérification en présence de *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et de 4-(diméthylamino)pyridine (DMAP).

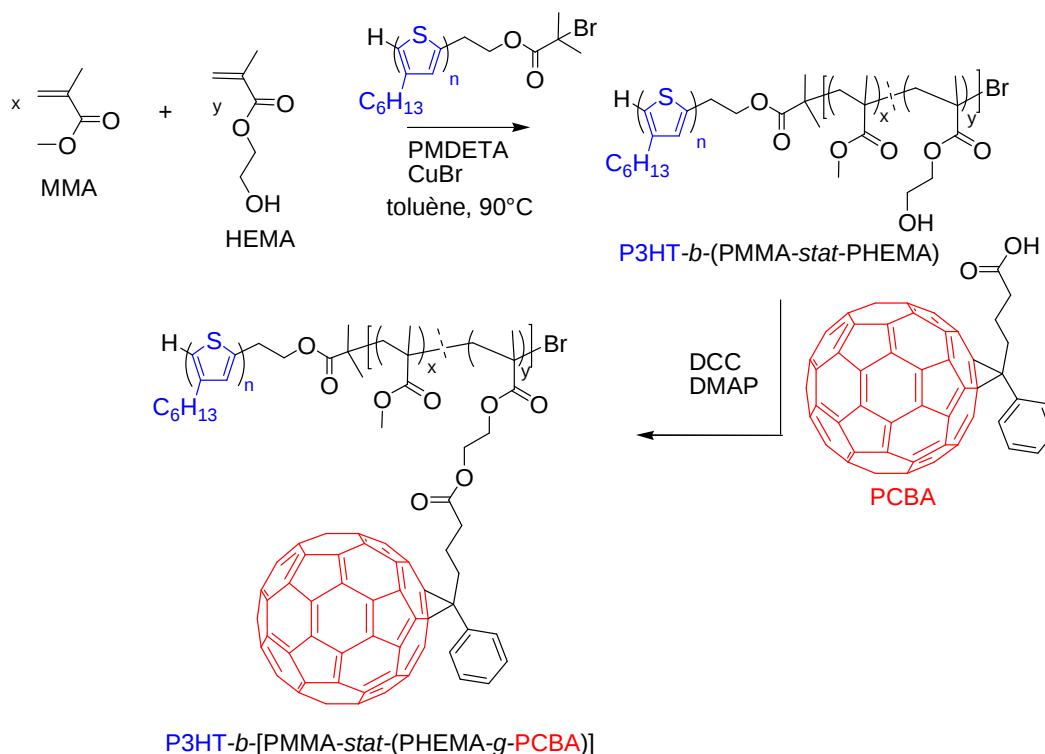


Schéma I. 11 : Synthèse du copolymère à blocs P3HT-*b*-(PMMA-*stat*-PHEMA) et modification chimique par estérification en présence de PCBA.⁶³

Le taux de greffage de PCBA sur des motifs HEMA a été estimé à 75% molaire par spectrométrie RMN ¹H par comparaison des intégrations des protons -CH₂-CH₂-O du PHEMA et des protons aromatiques du groupement phényle du PCBA. Ce taux de greffage a été confirmé par l'analyse élémentaire. L'analyse ATG a été effectuée sur les copolymères à blocs après modification. Il a été noté une perte de masse de 18% entre 200 et 370°C correspondant à la perte du groupement phényle du PCBA, puis une perte de masse de 33% entre 400 et 500°C correspondant au bloc P3HT. La proportion massique du C₆₀ dans le copolymère à blocs a été estimée à 40%. Les copolymères à blocs ont également été analysés par diffraction des rayons X pour étudier l'effet du PCBA sur la cristallisation du P3HT. Le PCBA ne cristallise pas lorsqu'il est intégré dans le copolymère à blocs, contrairement au P3HT. Ces résultats sont en contradiction avec les résultats obtenus par Barrau et *al.*⁶⁷ qui ont observé des nano-cristaux de C₆₀ dans les copolymères PPV-*b*-P(AnBu-*stat*-MSC₆₀). Lee et *al.*⁶³ expliquent ces différences par le fait que le C₆₀ est directement

greffé sur le copolymère à blocs PPV-*b*-P(AnBu-*stat*-MSC₆₀) tandis que le C₆₀ est relié au copolymère à blocs PMMA-*stat*-P(HEMA-*g*-PCBA) par le biais d'une chaîne butyle. La morphologie des copolymères à blocs a été étudiée par microscopie électronique à transmission (TEM) après chauffage à 230°C sous vide, puis recuit à 150°C. Quelques agrégats de PCBA ont été observés sur les films de copolymères avant recuit, tandis qu'existent des nano-domaines de longueur de 10–20 nm après recuit à 150°C. Les spectres de photoluminescence du copolymère à blocs et du mélange P3HT/[6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PCBM) ont montré qu'il n'y a plus de photoluminescence pour le copolymère à blocs contrairement au mélange P3HT/PCBM. Ces résultats ont permis de montrer que le transfert de charges est plus efficace au sein du copolymère à blocs que dans le mélange P3HT/PCBM.

Hiorns *et al.*⁶¹ ont synthétisé des copolymères à blocs associant un bloc donneur d'électrons P3HT à un bloc accepteur d'électrons poly(1,4-fullerène)-*alt*-[1,4-diméthylène-2,5-bis(cyclohexylméthyléther)phénylène] (PFDP) pour obtenir des copolymères à blocs PFDP-*b*-P3HT (Schéma I. 12). Le C₆₀ fait partie intégrante du squelette polymère car il a été ajouté comme unité monomère et non pas comme greffon au copolymère. Le premier bloc α,ω -bromométhyl-PFDP a été synthétisé par une succession d'additions radicalaires par transfert d'atome à partir du 1,4-dibromométhyl-2,5-bis(cyclohexylméthyléther)benzène (BMB) et de C₆₀, en présence de CuBr et de 2,2'-pyridine dans le toluène à 115°C. Les analyses par spectrométrie RMN et par spectrophotométrie UV-vis ont montré que les motifs BMB et C₆₀ sont alternés et interconnectés en position 1,4 majoritairement (1,2 à 20%).

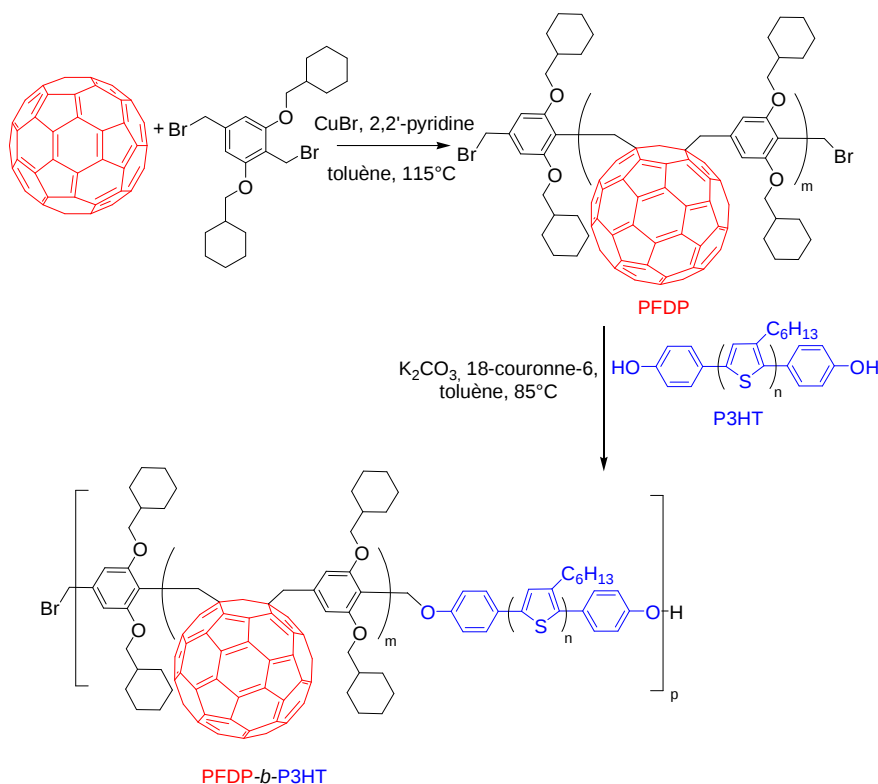


Schéma I. 12: Synthèse du copolymère à blocs PFDP-*b*-P3HT effectuée par Hiorns *et al.*⁶¹

Les masses molaires moyennes des polymères synthétisés ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) avec un étalonnage PFDP. Les blocs donneurs d'électrons P3HT ont des masses molaires moyennes en masse variant de 7900 à 11900 g.mol⁻¹ avec des dispersités moléculaires de 1,05 et 1,07. Les copolymères à blocs ont des masses molaires en masse de 26000 et 30000 g.mol⁻¹ pour des dispersités moléculaires élevées de 2,4 et de 5, respectivement.

V.3. Les copolymères à bloc donneur d'électrons poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et à bloc accepteur d'électrons poly(acrylate de pérylène diimide) (PAPDI)

La synthèse de copolymères à blocs à base de P3HT et de PAPDI se fait par combinaison de la polymérisation GRIM et de polymérisations radicalaires contrôlées.

L'équipe de Fréchet⁶⁰ a synthétisé un copolymère P3HT-*b*-PAPDI (Schéma I. 13) pour l'utiliser comme compatibilisant dans le mélange P3HT/*N*-alkylpérylène tetracarboxyldiimide (PDI) au sein de la couche active de la cellule solaire organique. L'accepteur d'électrons dérivé du PDI a été choisi pour sa capacité d'absorption sur une large gamme de longueurs d'onde, permettant une forte absorption des charges. Le bloc donneur d'électrons P3HT a tout d'abord été synthétisé par polymérisation GRIM puis a été modifié par couplage de Stille avec un thiophène stannique possédant un groupement cyano. Le P3HT à extrémité cyano est ensuite réduit en présence de LiAlH_4 . L' ω -aminoP3HT obtenu réagit ensuite avec l'acide 2-(phénylcarbonothioylthio)propanoïque en présence de DCC. L'agent RAFT dérivé du P3HT ainsi obtenu de masse molaire moyenne en nombre 15400 g.mol^{-1} et de dispersité moléculaire de 1,04 permet la polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de l'acrylate de pérylène diimide (APDI). Le copolymère à blocs final P3HT-*b*-PAPDI possède une masse molaire moyenne en nombre de 21 kg.mol^{-1} avec une dispersité moléculaire de 1,29. Ce copolymère ajouté comme compatibilisant dans le mélange d'homopolymères P3HT/PDI conduit à une efficacité de conversion photovoltaïque de 0,55% contre 0,37% sans copolymère.

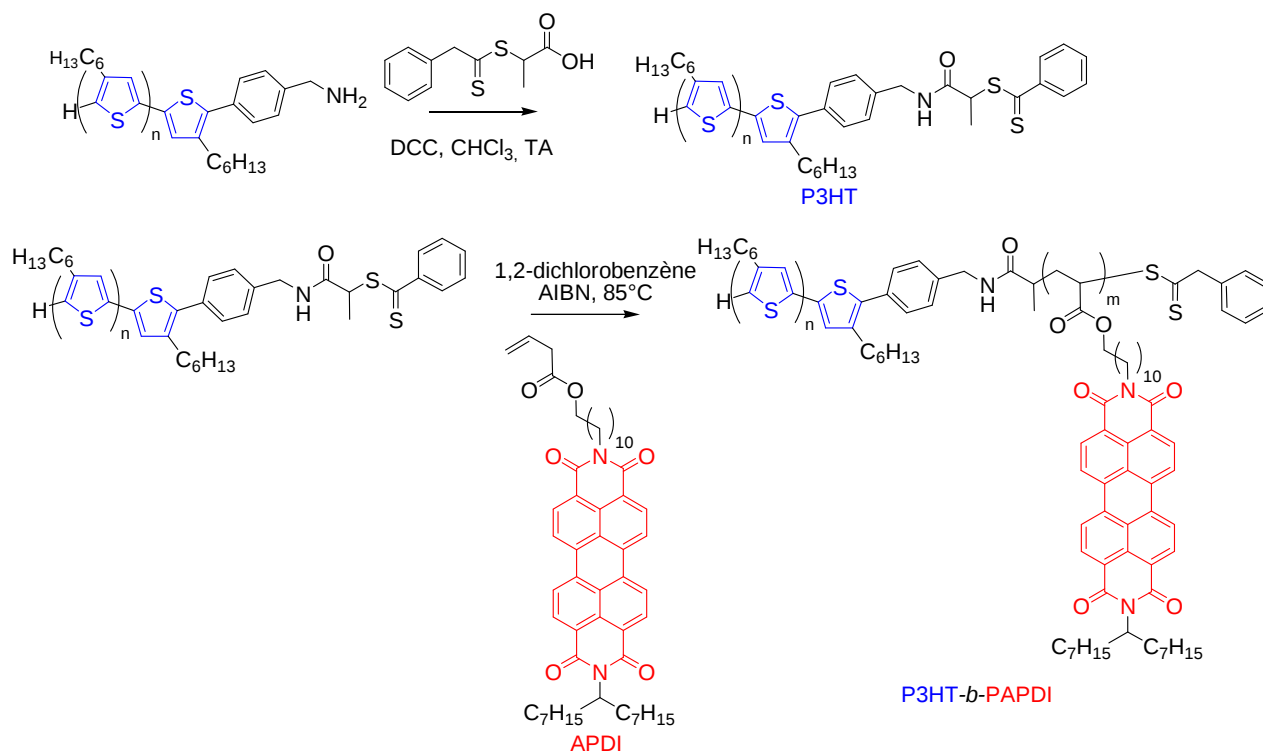


Schéma I. 13 : Synthèse du copolymère à blocs P3HT-*b*-PAPDI effectuée Rajaram *et al.*⁶⁰

D'autres copolymères à blocs P3HT-*b*-PAPDI ont été synthétisés par Sommer *et al.*⁷⁰ (Schéma I. 14). Le bloc donneur d'électrons P3HT a été synthétisé par polymérisation GRIM. La masse molaire moyenne en nombre de l'homopolymère P3HT ainsi synthétisé est de 8900 g.mol^{-1} et la dispersité moléculaire est de 1,1. L'homopolymère P3HT a ensuite été modifié par une alcoxyamine conduisant à un macroamorceur P3HT. Un taux de modification de 84% a été calculé par spectrométrie RMN 1H . La polymérisation radicalaire contrôlée NMP de l'APDI a ensuite été effectuée en présence de TIPNO et de styrène à 120°C dans le 1,2-dichlorobenzène. Le styrène a été introduit en faible quantité (5% molaire par rapport à l'APDI) afin d'atteindre un meilleur contrôle de la polymérisation de l'APDI et selon les auteurs, il n'influe pas sur le transport de charges au sein du bloc PAPDI. Ces copolymères ont des masses molaires moyennes en masse de 16,1 et 25 kg.mol^{-1} . Ces copolymères ont été étudiés par DSC. Les homopolymères P3HT et PAPDI ont des températures de fusion de 208 et 192 °C respectivement. Les copolymères à blocs de masses molaires 16100 g.mol^{-1} et 16900 g.mol^{-1} ayant des proportions massiques en PAPDI de 53,2 et 59,7% montrent deux températures de fusion distinctes correspondant aux températures de fusion des homopolymères P3HT et PAPDI. Pour les copolymères à blocs contenant les proportions massiques en PAPDI de 73,7 et 81,3 %, il n'y a plus qu'une seule température de fusion qui

tend vers la température de l'homopolymère PAPDI. Les analyses par spectrophotométrie UV-visible montrent une superposition de l'absorbance des homopolymères P3HT et PAPDI pour les copolymères à blocs avec des longueurs d'ondes maximales d'absorption à 445 nm correspondant au P3HT et 470-525 nm correspondant au PAPDI. Les copolymères à blocs sous forme de films ont montré un arrêt de la photoluminescence prouvant d'après les auteurs, le transfert des électrons au sein du copolymère à blocs. La microscopie électronique à balayage (SEM) a montré la présence de microstructures cylindriques de PAPDI orientés aléatoirement dans une matrice de P3HT. Des cellules solaires ont été conçues en déposant des films de copolymères de 60 nm d'épaisseur par spin-casting sur des électrodes ITO PEDOT : PSS^{70b}. Le copolymère ayant la plus importante masse molaire entraîne une augmentation des performances de la cellule solaire : ceci est attribué par les auteurs à une plus grande mobilité des charges.

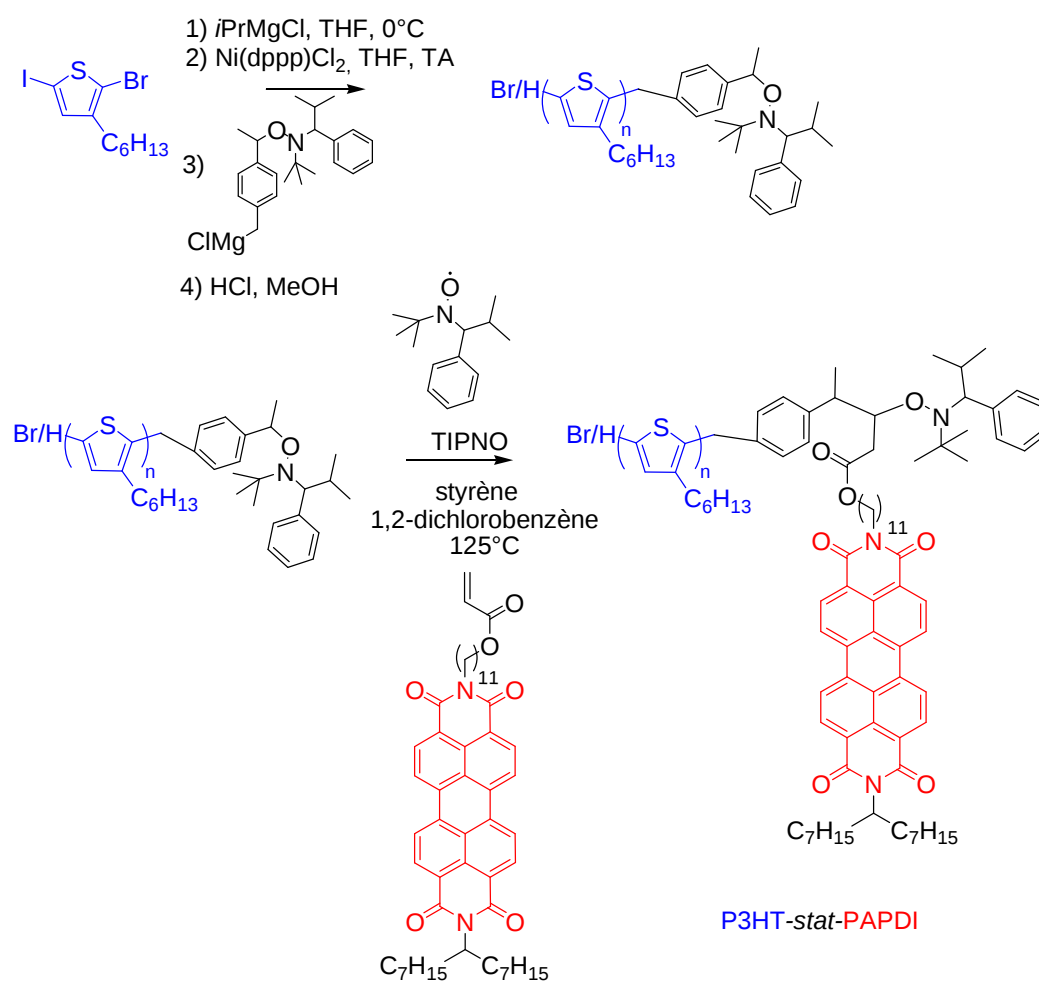


Schéma I. 14 : Synthèse du copolymère à blocs P3HT-*b*-PAPDI décrite par Sommer *et al.*⁷⁰⁻⁷¹

L'équipe de Thelakkat a récemment synthétisé un autre type de copolymère P3HT-*b*-PAPDI par polymérisation NMP de l'APDI.⁷² Un P3HT à extrémité alcyne a été préalablement synthétisé par polymérisation catalysée de Kumada, l'extrémité de chaîne alcyne est faite à partir du chlorure d'éthynylmagnésium. L'alcyne obtenu réagit avec le 2,2,5-triméthyl-3-(1'-p-azidophényléthoxy)-4-phényl-3-aza-hexane par réaction de chimie « click » en présence de catalyseur au cuivre. Le macroamorceur P3HT obtenu a une masse molaire moyenne en nombre déterminée par la SEC de 17400 g.mol⁻¹ avec une dispersité moléculaire de 1,17. La polymérisation radicalaire contrôlée NMP de l'APDI est ensuite effectuée avec le macroamorceur alcyne-P3HT dans le 1,2-dichlorobenzène à 125°C pendant 28h (Schéma I. 15). Des copolymères P3HT-*b*-PAPDI de masses molaires moyennes en nombre déterminées par SEC de 28400 et 35500 g.mol⁻¹ avec des dispersités moléculaires respectives de 1,13 et 1,19 ont été obtenus. La polymérisation n'a pas donné lieu à des copolymères triblocs. Les copolymères diblocs ont été étudiés par diffraction des rayons X et par microscopie TEM. Les analyses montrent des microdomaines à l'état fondu. Des morphologies lamellaires et cylindriques (P3HT dans une matrice APDI) ont été obtenues. Ces copolymères présentent de bonnes propriétés d'organisation intéressantes pour une utilisation en cellule solaire.

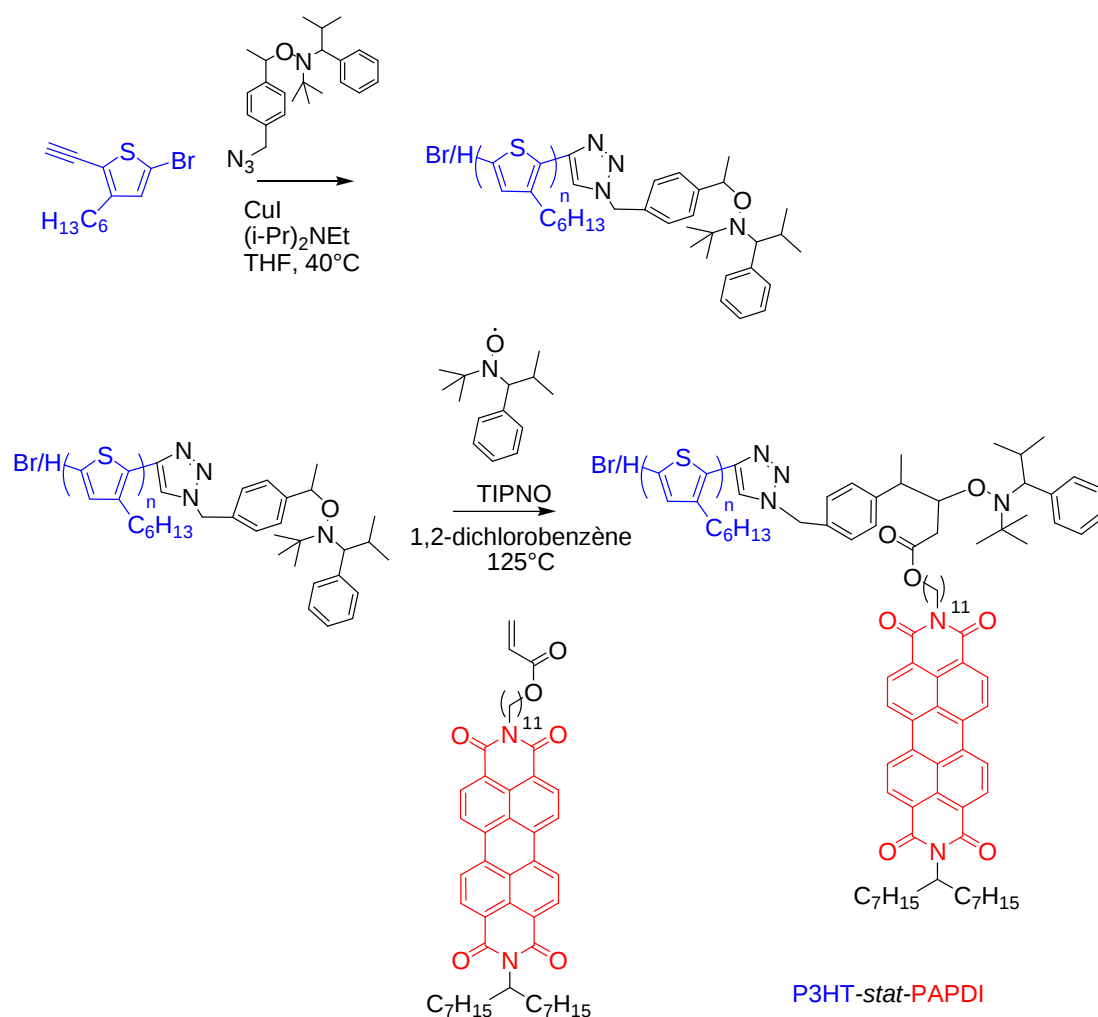


Schéma I. 15 : Synthèse du copolymère à blocs P3HT-*b*-PAPDI décrite par Lohwasser *et al.*⁷²

Des copolymères à base de P3HT et de PAPDI ont été synthétisés par Zhang *et al.*^{62b} (Figure I. 28). Le bloc P3HT à extrémité vinylique a été synthétisé par polymérisation GRIM suivie d'un couplage de Stille catalysé au palladium. Un couplage de Heck a ensuite été effectué avec un bromure de phényle fonctionnalisé par une alcoxyamine. Le bloc P3HT obtenu sert ensuite de macroamorceur pour la polymérisation radicalaire contrôlée NMP de l'APDI. Les copolymères synthétisés ont des masses molaires moyennes en nombre de 10 à 16 kg.mol⁻¹ et des dispersités moléculaires de 1,2 à 1,4 avec un bloc donneur de 5,5 kg.mol⁻¹. Les auteurs constatent une baisse de la photoluminescence et aussi de la fluorescence pour le copolymère par rapport aux homopolymères donneur et accepteur d'électrons seuls. Ceci révèle l'efficacité du transfert de charges au sein du copolymère. Pour des cellules solaires avec une couche de copolymère entre des électrodes ITO PEDOT : PSS et LiF/Al, il a été

obtenu un courant de court-circuit (J_{SC}) de $0,67 \text{ mA.cm}^{-2}$, un facteur de forme (FF) de 0,28, une tension de circuit ouvert (V_{OC}) de 0,59 V et un rendement de conversion photovoltaïque (η) de 0,11% sous une illumination de 100 W.cm^{-2} . Un traitement thermique augmente le J_{SC} à $2,57 \text{ mA.cm}^{-2}$, le FF à 0,38 et un η à 0,49%.

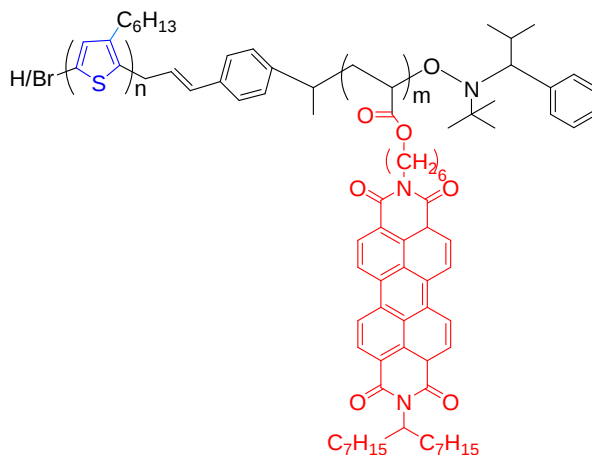


Figure I. 28 : Structure du copolymère à blocs P3HT-*b*-PAPDI synthétisé par Zhang *et al.*^{62b}

Un autre type de copolymère à blocs à base de P3HT et de P(APDI-*stat*-AnBu) a été synthétisé par l'équipe de Segalman (Schéma I. 16).⁷³ La polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP est utilisée pour la synthèse du copolymère statistique à base d'AnBu et d'acrylate de 3-(triméthylsilyl)prop-2-ynyle en présence de 2-bromopropanoate de 4-azidométhylbenzyle utilisé comme amorceur et de CuBr/PMDETA utilisé comme système catalytique. Les conversions des monomères et les masses molaires moyennes en nombre des copolymères statistiques sont calculées par spectrométrie RMN ¹H. Les masses varient de 2500 à 7200 g.mol⁻¹. L'amorceur de type azoture permet ensuite la modification du copolymère par réaction de chimie « click » par le P3HT possédant une extrémité de chaîne alcyne. L'acrylate de 3-(triméthylsilyl)prop-2-ynyle a ensuite été déprotégé pour permettre la réaction de chimie « click ». Les masses molaires moyennes en nombre obtenues M_n pour le copolymère final sont de l'ordre de 17 000 à 20 000 g.mol⁻¹ avec une dispersité moléculaire variant de 1,20 à 1,35. Les copolymères lorsqu'ils sont déposés sous forme de film par spin-coating acquièrent une structure désordonnée. Ils s'organisent en nano-domaines avec une périodicité de 26 nm lorsqu'ils sont déposés par la méthode de « drop casting », c'est-à-dire par évaporation lente de solvant après le dépôt d'une goutte, suivie d'une étape de recuit. Le bloc P3HT s'organise alors sous forme de cylindres. Cependant, ces structures bien organisées sous forme cylindrique n'améliorent pas les performances en cellules car elles sont orientées parallèlement aux électrodes.

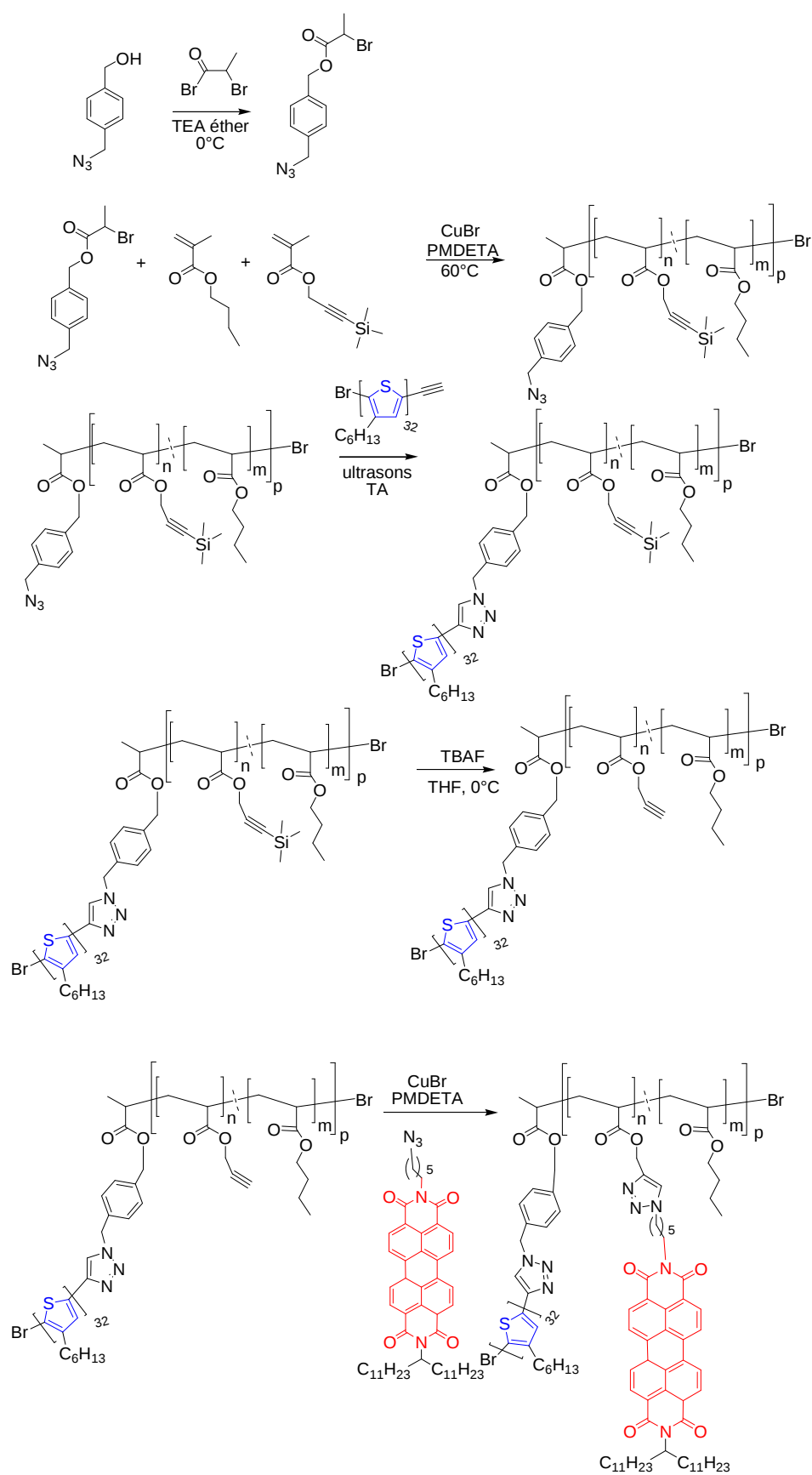


Schéma I. 16 : Structure du copolymère à blocs P3HT-*b*-P(APDI-*stat*-AnBu) synthétisé par Tao *et al.*⁷³

IV.4. Les copolymères à bloc donneur d'électrons poly(vinyl-triphénylamine) (PvTPA) et à bloc accepteur d'électrons poly(acrylate de pérylène diimide) (PAPDI)

Lindner *et al.*^{38a, b} ont synthétisé des copolymères à bloc donneur d'électrons poly(vinyl-triphénylamine) (PvTPA) et à bloc accepteur d'électrons à base de PAPDI par polymérisation radicalaire contrôlée NMP (Figure I. 29). Sur le motif APDI, une longue chaîne alkyle $-(CH_2)_{11}$ a été fixée afin de rendre le bloc PAPDI soluble dans les solvants organiques usuels. Des masses molaires moyennes en nombre de 17000 et de 38000 $g.mol^{-1}$ ont été obtenues pour les copolymères à blocs avec des proportions massiques en PAPDI respectives de 14 et 79%. L'analyse TEM montre la séparation des domaines donneur et accepteur d'électrons. Le domaine accepteur, lorsqu'il est présent à 79% en masse forme des nanofils de l'ordre de la longueur de diffusion d'un exciton. Cette morphologie a été comparée à celle d'un mélange d'homopolymères PvTPA et PAPDI dans les mêmes proportions massiques que le copolymère (PvTPA : PAPDI = 21 :79). Il en ressort que pour le copolymère, il y a une structuration à l'échelle nanométrique tandis que celle du mélange de polymères est micrométrique. De meilleures performances photovoltaïques ont été obtenues pour le copolymère. La tension de court-circuit J_{SC} du mélange d'homopolymères est de 0,028 $mA.cm^{-2}$ tandis que celle du copolymère est de 0,19 $mA.cm^{-2}$. Le rendement de conversion photovoltaïque η passe de 0,007% pour le mélange à 0,07% pour le copolymère. Le transport de charges et donc les performances des cellules sont augmentés lorsque l'épaisseur de la couche active est diminuée et lorsque les domaines accepteurs sont organisés perpendiculairement aux électrodes.

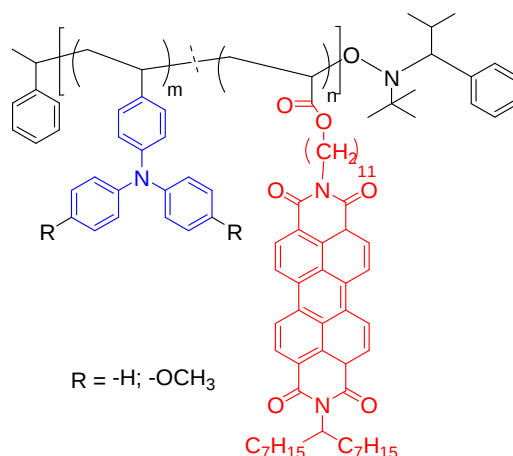
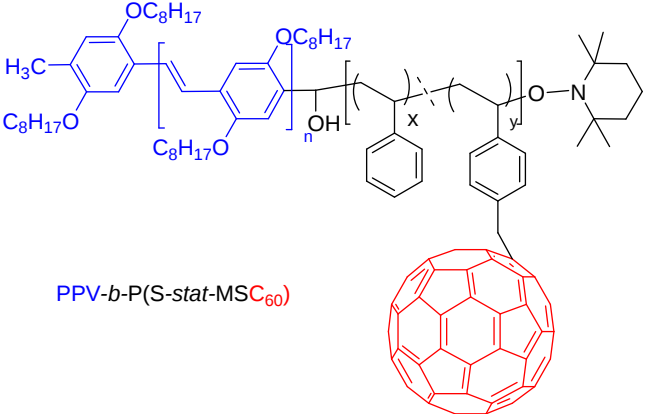
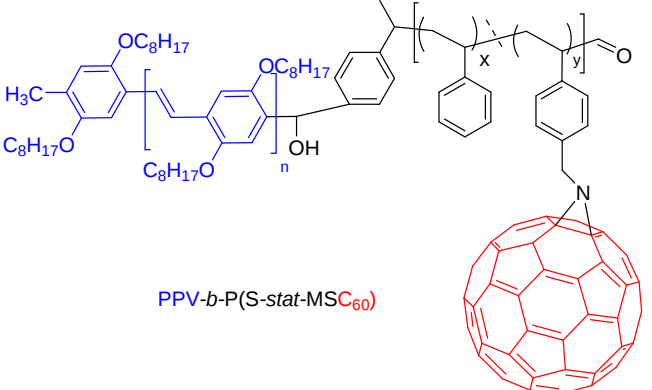
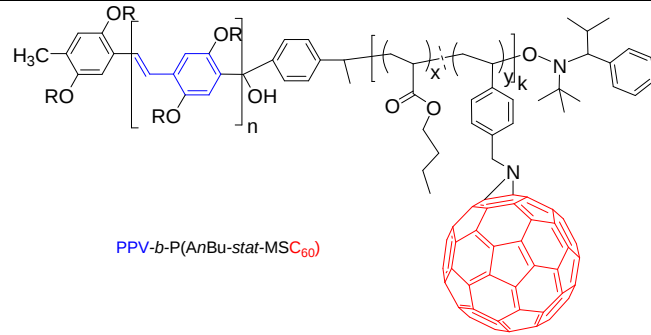
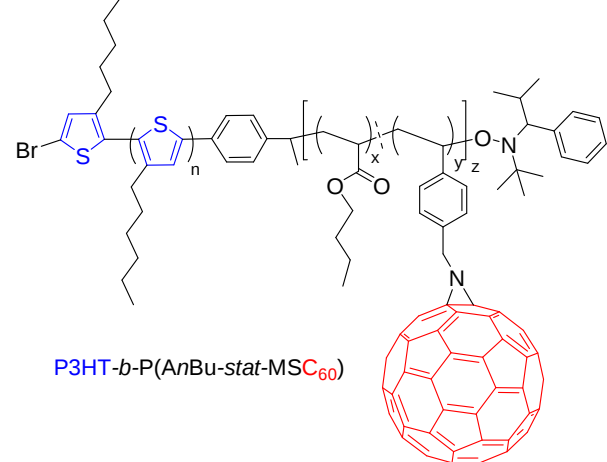


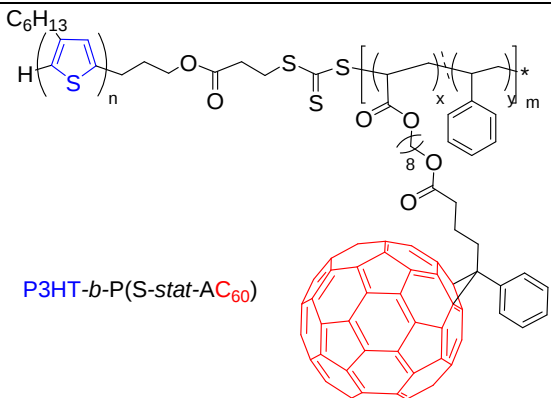
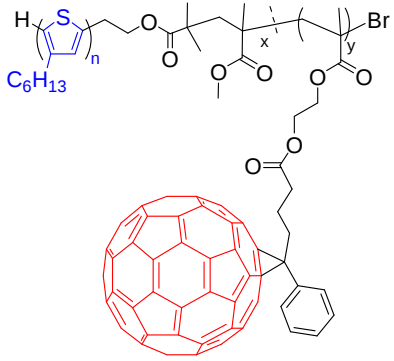
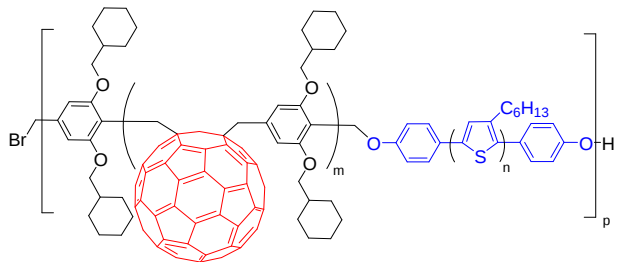
Figure I. 29 : Structure du copolymère à blocs PvTPA-*b*-PAPDI synthétisé par Lindner *et al.*^{38a, b}

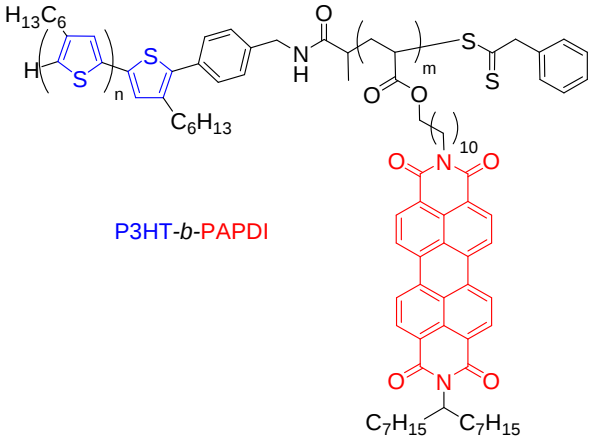
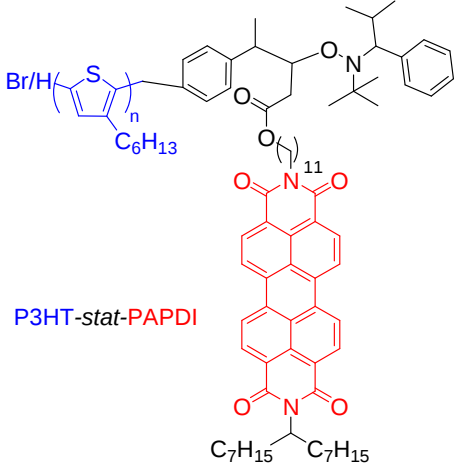
L'équipe de Thelakkat^{38c} a également prouvé que l'ajout de groupements électro-donneurs sur les motifs vTPA augmente l'efficacité du transport de charges. Ainsi une cellule solaire ayant comme couche active les copolymères à blocs sans groupements donneurs sur les motifs vTPA a un rendement de conversion photovoltaïque de 0,065% contre 0,32% lorsqu'il y a des groupements methoxy sur les motifs vTPA.

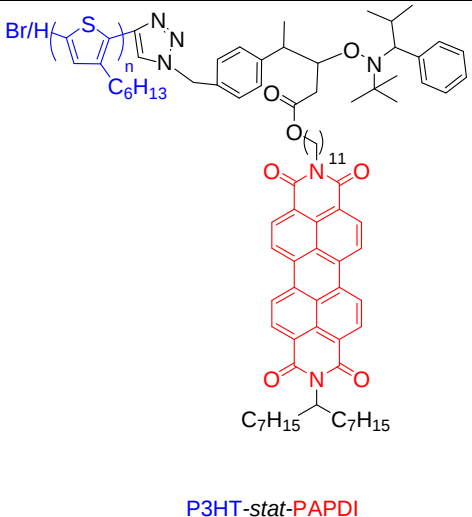
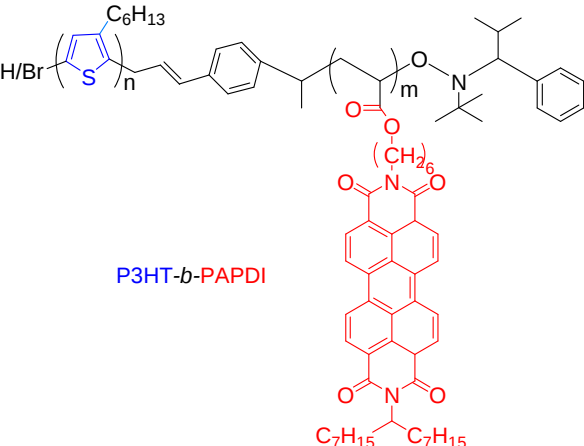
Tableau **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..1** : Tableau récapitulatif des différents copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons synthétisés par PRC et combinaison PRC/autres méthodes de polymérisations : structures, méthodes de synthèse, caractéristiques physico-chimiques et photovoltaïques.

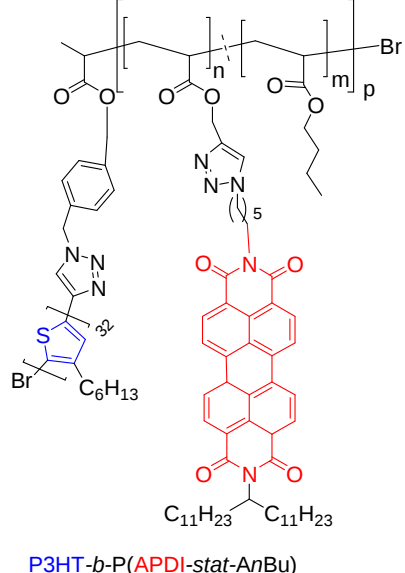
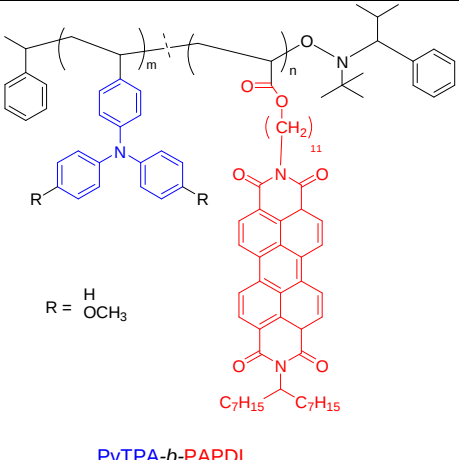
Donneur	Accepteur	Structure du copolymère à blocs	Méthode de synthèse	Masse Molaire et dispersité moléculaire ($\bar{M}_n$)	Caractéristiques photovoltaïques	Réf
PPV	C ₆₀	 PPV-<i>b</i>-P(S-<i>stat</i>-MSC₆₀)	Polycondensation et NMP du S et du CMS Modification chimique par ATRA en présence de C ₆₀	Bloc PPV : $M_n = 2500 \text{ g.mol}^{-1}$ Bloc P(S- <i>stat</i> -CMS) : $M_n = 9000 \text{ g.mol}^{-1}$	-	65
				PPV- <i>b</i> -P(S- <i>stat</i> -MSC ₆₀) : $7000 < M_n (\text{g.mol}^{-1}) < 11000$ $1,12 < \bar{M}_w < 1,22$	-	64
PPV	C ₆₀	 PPV-<i>b</i>-P(S-<i>stat</i>-MSC₆₀)	Polycondensation NMP du S et du CMS Modification chimique par cycloaddition du C ₆₀	P(S- <i>stat</i> -CMS) : $14000 < M_n (\text{g.mol}^{-1}) < 66000$; $1,2 < \bar{M}_w < 1,8$	-	66

PPV	C ₆₀	 PPV-<i>b</i>-P(AnBu-<i>stat</i>-MSC₆₀)	Polycondensation NMP de l'AnBu et du CMS Modification chimique par cycloaddition du C ₆₀	PPV : 3300 < M _n (g.mol ⁻¹) < 4000 PPV- <i>b</i> -P(AnBu- <i>stat</i> -MSC ₆₀) : 6800 < M _n (g.mol ⁻¹) < 39000 1,3 < Đ _M < 1,8	-	67
P3HT	C ₆₀	 P3HT-<i>b</i>-P(AnBu-<i>stat</i>-MSC₆₀)	Polymérisation GRIM NMP de l' AnBu et du CMS Modification chimique par cyclo-addition du C ₆₀	P3HT- <i>b</i> -P(AnBu - <i>stat</i> -CMS) : 26000 < M _n (g.mol ⁻¹) < 11400 1,2 < Đ _M < 4,2		68

P3HT	C ₆₀	 P3HT-<i>b</i>-P(S-<i>stat</i>-AC₆₀)	Polymérisation de GRIM et polymérisation RAFT de A et de S	P3HT : $M_n = 8300 \text{ g.mol}^{-1}$ $\bar{M}_w = 1,11$ P3HT-<i>b</i>-P(S_y-<i>stat</i>-A_xC₆₀) : $18500 < M_n (\text{g.mol}^{-1}) < 23000$ $1,59 < \bar{M}_w < 1,61$	- Mélange P3HT/PCBM : $\eta_e = 2,6\%$ - Avec 5%w de P3HT-<i>b</i>-P(S₈-<i>stat</i>-A₂C₆₀) dans le mélange P3HT/PCBM : $\eta = 3,5\%$	69
P3HT	C ₆₀	 P3HT-<i>b</i>-[PMMA-<i>stat</i>-(PHEMA-<i>g</i>-PCBA)]	Polymérisation GRIM et polymérisation ATRP du MMA et de l'HEMA	P3HT : $M_n = 10500 \text{ g.mol}^{-1}$ $\bar{M}_w = 1,12$ P3HT-<i>b</i>-P(MMA-<i>stat</i>-HEMA) : $M_n = 14500 \text{ g.mol}^{-1}$ $\bar{M}_w = 1,4$	-	63
P3HT	C ₆₀	 PFDP-<i>b</i>-P3HT	ATRA successives	P3HT : $7900 < M_n (\text{g.mol}^{-1}) < 11900$ $1,05 < \bar{M}_w < 1,07$ P3HT-<i>b</i>-PFDP : $26000 < M_n (\text{g.mol}^{-1}) < 30000$ $2,4 < \bar{M}_w < 5$	-	61

P3HT	PDI	 P3HT-<i>b</i>-PAPDI	Polymérisation GRIM et polymérisation RAFT de APDI	P3HT-<i>b</i>-PAPDI : $M_n = 21000 \text{ g.mol}^{-1}$ $\bar{M}_w = 1,29$	- Mélange P3HT/APDI : $\eta = 0,37\%$ -Avec 5%w de P3HT-<i>b</i>-PAPDI dans le mélange P3HT/APDI : $\eta = 0,55\%$	60
P3HT	PDI	 P3HT-<i>stat</i>-PAPDI	Polymérisation GRIM et polymérisation NMP de APDI	P3HT-<i>b</i>-PAPDI : $16100 < M_n \text{ (g.mol}^{-1}\text{)} < 29500$		70a

P3HT	PDI	 P3HT-stat-PAPDI	Polymérisation de Kumada, chimie « click » et polymérisation NMP de PAPDI	P3HT : $M_n = 19700 \text{ g.mol}^{-1}$ P3HT-<i>b</i>-P(PAPDI) : $28400 < M_n (\text{g.mol}^{-1}) < 35500$ $1,13 < \bar{M}_w < 1,19$	-	
P3HT	PDI	 P3HT-<i>b</i>-PAPDI	Polymérisation GRIM et polymérisation NMP de PAPDI	P3HT : $M_n = 5500 \text{ g.mol}^{-1}$ P3HT-<i>b</i>-P(PAPDI) : $10000 < M_n (\text{g.mol}^{-1}) < 16000$ $1,2 < \bar{M}_w < 1,4$	P3HT-<i>b</i>-PAPDI : $\eta = 0,11\%$ (avant traitement thermique) $\eta = 0,49\%$ (après traitement thermique)	62b

P3HT	PDI	 P3HT-b-P(APDI-stat-AnBu)	Polymérisation GRIM et polymérisation ATRP de ABu et AS Modification chimique par chimie « click »	P3HT : $M_n = 5300 \text{ g.mol}^{-1}$; $\bar{M}_w = 1,15$ P3HT-b-P(ABu-stat-ASPDI) $17000 < M_n \text{ (g.mol}^{-1}) < 20000$; $1,20 < \bar{M}_w < 1,35$	-	73
vTPA	PDI	 PvTPA-b-PAPDI	Polymérisation NMP de vTPA et APDI	PvTPA-b-PAPDI $17000 < M_n \text{ (g.mol}^{-1}) < 38000$	Mélange PvTPA/PAPDI : $\eta = 0,007\%$ PvTPA-b-PAPDI : $\eta = 0,07\%$	38a

V. Problématique et objectifs de la thèse

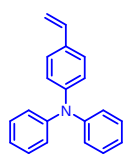
Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la synthèse de copolymères à blocs associant un bloc donneur d'électrons à base de TPA et à bloc accepteur d'électrons à base de PDI et PCBA. Une première stratégie de synthèse de copolymères à blocs à base de TPA et de PDI a été choisie. Cette première stratégie a consisté en la synthèse de monomères dérivés de TPA et de PDI ainsi que leur polymérisation par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT.

Stratégie 1 : Synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons par polymérisation successive de monomères donneur et accepteur d'électrons.

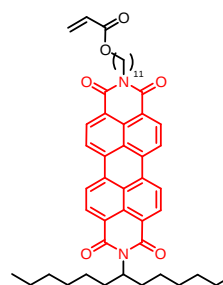


● Monomère donneur d'électrons

● Monomère accepteur d'électrons



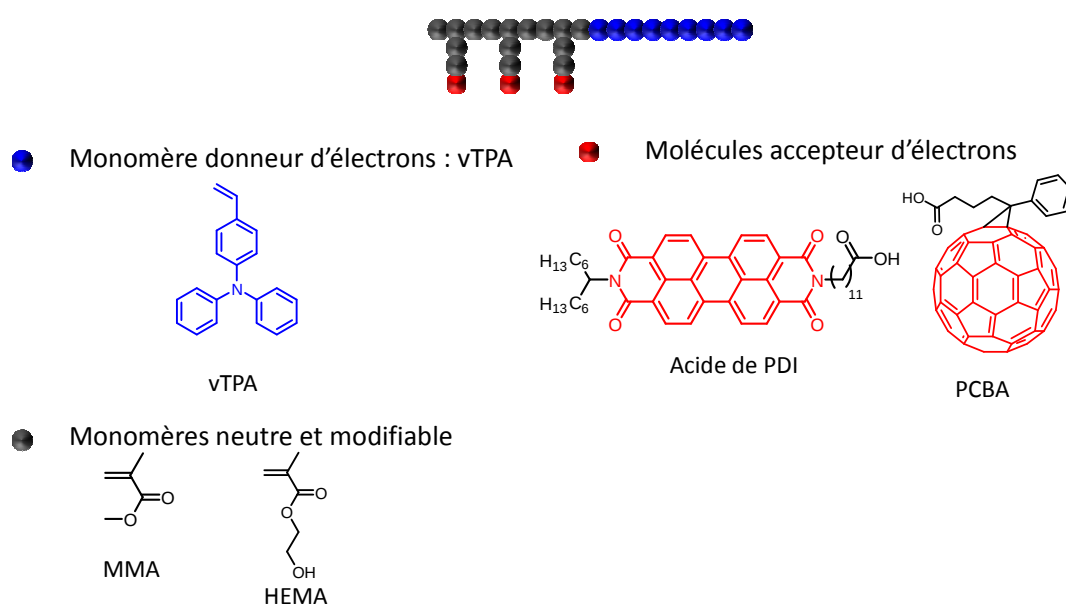
vTPA



APDI

La deuxième stratégie a consisté quant à elle, de copolymères statistiques à base de méthacrylate de méthyle (MMA) et de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA). Ces copolymères statistiques ont ensuite été étendus afin d'ajouter les groupements donneurs d'électrons à base de vTPA. Ce copolymères statistiques ont également été modifiés chimiquement par estérification pour ajouter les fonctions accepteur d'électrons PDI ou PCBA.

Stratégie 2 : Synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons par modification chimique.



Dans un premier temps, la synthèse de copolymères ainsi que leurs caractérisations physico-chimiques seront présentées. Dans un second temps, leurs caractéristiques optiques et électroniques seront discutées.

1. Miles, R. W.; Zoppi, G.; Forbes, I., *Materials Today* **2007**, 10 (11), 20-27.
2. Miquel, C. Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental 2009, p. 35.
3. Gao, F.; Ren, S.; Wang, J., *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6 (7), 2020-2040.
4. Greenham, N. C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P., *Phys. Rev. B.* **1996**, 54 (24), 17628-17637.
5. Sun, B.; Greenham, N. C., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8 (30), 3557-3560.
6. Dayal, S.; Kopidakis, N.; Olson, D. C.; Ginley, D. S.; Rumbles, G., *Nano Lett.* **2009**, 10 (1), 239-242.
7. Chen, H.-C.; Lai, C.-W.; Wu, I. C.; Pan, H.-R.; Chen, I. W. P.; Peng, Y.-K.; Liu, C.-L.; Chen, C.-h.; Chou, P.-T., *Adv. Mater.* **2011**, 23 (45), 5451-5455.
8. Ren, S.; Chang, L.-Y.; Lim, S.-K.; Zhao, J.; Smith, M.; Zhao, N.; Bulović, V.; Bawendi, M.; Gradečak, S., *Nano Lett.* **2011**, 11 (9), 3998-4002.
9. Tang, C. W., *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48 (2), 183-185.
10. (a) Lin, Y.-H.; Smith, K. A.; Kempf, C. N.; Verduzco, R., *Polym. Chem.* **2013**, 4 (2), 229-232; (b) Guo, C.; Lin, Y.-H.; Witman, M. D.; Smith, K. A.; Wang, C.; Hexemer, A.; Strzalka, J.; Gomez, E. D.; Verduzco, R., *Nano Lett.* **2013**, 13 (6), 2957-2963.
11. Service, R., *Science* **2011**, 332 (6027), 293.
12. Zhao, J.; Wang, A.; Green, M. A.; Ferrazza, F., *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73 (14), 1991-1993.
13. Kumar, P.; Chand, S., *Progr. Photovolt. Res. Appl.* **2012**, 20 (4), 377-415.
14. Peumans, P.; Bulovic, V.; Forrest, S. R., *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76 (19), 2650-2652.
15. Yu, G.; Heeger, A. J., *J. Appl. Phys.* **1995**, 78 (7), 4510-4515.
16. (a) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J., *Angew. Chem. Int. Edn* **2008**, 47 (1), 58-77; (b) Mishra, A.; Bäuerle, P., *Angew. Chem. Int. Edn* **2012**, 51 (9), 2020-2067.
17. Yakimov, A.; Forrest, S. R., *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80 (9), 1667-1669.
18. Xue, J.; Rand, B. P.; Uchida, S.; Forrest, S. R., *Adv. Mater.* **2005**, 17 (1), 66-71.
19. (a) Gebeyehu, D.; Maennig, B.; Drechsel, J.; Leo, K.; Pfeiffer, M., *Solar Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 79 (1), 81-92; (b) Drechsel, J.; Männig, B.; Gebeyehu, D.; Pfeiffer, M.; Leo, K.; Hoppe, H., *Org. Electron.* **2004**, 5 (4), 175-186; (c) Yu, B.; Huang, L.; Wang, H.; Yan, D., *Adv. Mater.* **2010**, 22 (9), 1017-1020; (d) Kim, I.; Haverinen, H. M.; Li, J.; Jabbour, G. E., *Appl. Mater. Inter.* **2010**, 2 (5), 1390-1394.
20. Breeze, A. J.; Schlesinger, Z.; Carter, S. A.; Hoerhold, H.-H.; Tillmann, H.; Ginley, D. S.; Brock, P. J., *Org. Photovolt.* **2001**, 57-61.
21. Breeze, A. J.; Schlesinger, Z.; Carter, S. A.; Tillmann, H.; Hörhold, H. H., *Solar Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 83 (2-3), 263-271.
22. Koetse, M. M.; Sweelssen, J.; Hoekerd, K. T.; Schoo, H. F. M.; Veenstra, S. C.; Kroon, J. M.; Yang, X.; Loos, J., *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88 (8), 083504-3.
23. Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J., *Angew. Chem. Int. Edn* **2003**, 42 (29), 3371-3375.
24. Al-Ibrahim, M.; Roth, H. K.; Sensfuss, S., *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85 (9), 1481-1483.
25. Pandey, A. K.; Unni, K. N. N.; Nunzi, J.-M., *Thin Solid Films* **2006**, 511-512 (0), 529-532.
26. Sakai, J. T., T.; Yamanari, T.; Yoshida, Y.; Fujii, A.; Ozaki, M., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, 49 (3), 032301.
27. Lloyd, M. T.; Mayer, A. C.; Subramanian, S.; Mourey, D. A.; Herman, D. J.; Bapat, A. V.; Anthony, J. E.; Malliaras, G. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (29), 9144-9149.
28. Mikroyannidis, J. A.; Tsagkournos, D. V.; Sharma, S. S.; Kumar, A.; Vijay, Y. K.; Sharma, G. D., *Solar Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, 94 (12), 2318-2327.
29. (a) Marrocchi, A.; Silvestri, F.; Seri, M.; Facchetti, A.; Taticchi, A.; Marks, T. J., *Chem. Commun.* **2009**, 0 (11), 1380-1382; (b) Silvestri, F.; Marrocchi, A.; Seri, M.; Kim, C.; Marks, T. J.; Facchetti, A.; Taticchi, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (17), 6108-6123.
30. Colella, S.; Mazzeo, M.; Grisorio, R.; Fabiano, E.; Melcarne, G.; Carallo, S.; Angione, M. D.; Torsi, L.; Suranna, G. P.; della Sala, F.; Mastroianni, P.; Gigli, G., *Chem. Commun.* **2010**, 46 (34), 6273-6275.
31. Lloyd, M. T.; Mayer, A. C.; Tayi, A. S.; Bowen, A. M.; Kasen, T. G.; Herman, D. J.; Mourey, D. A.; Anthony, J. E.; Malliaras, G. G., *Org. Electron.* **2006**, 7 (5), 243-248.
32. Winzenberg, K. N.; Kemppinen, P.; Fanchini, G.; Bown, M.; Collis, G. E.; Forsyth, C. M.; Hegedus, K.; Singh, T. B.; Watkins, S. E., *Chem. Mat.* **2009**, 21 (24), 5701-5703.
33. Chung, D. S.; Park, J. W.; Yun, W. M.; Cha, H.; Kim, Y.-H.; Kwon, S.-K.; Park, C. E., *ChemSusChem* **2010**, 3 (6), 742-748.
34. Sakai, J.; Taima, T.; Saito, K., *Org. Electron.* **2008**, 9 (5), 582-590.
35. (a) Liu, Y.; Zhou, J.; Wan, X.; Chen, Y., *Tetrahedron* **2009**, 65 (27), 5209-5215; (b) Yin, B.; Yang, L.; Liu, Y.; Chen, Y.; Qi, Q.; Zhang, F.; Yin, S., *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97 (2), 023303-3.

36. (a) Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O.; Frère, P.; Roncali, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (10), 3459-3466; (b) Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O.; Roquet, S.; Roncali, J., *Adv. Mater.* **2006**, *18* (22), 3033-3037.
37. Kageyama, H.; Ohishi, H.; Tanaka, M.; Ohmori, Y.; Shirota, Y., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (24), 3948-3955.
38. (a) Lindner, S. M.; Thelakkat, M., *Macromolecules* **2004**, *37* (24), 8832-8835; (b) Lindner, S. M.; Hüttner, S.; Chiche, A.; Thelakkat, M.; Krausch, G., *Angew. Chem. Int. Edn* **2006**, *45* (20), 3364-3368; (c) Sommer, M.; Lindner, S. M.; Thelakkat, M., *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (9), 1493-1500.
39. Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L., *J. Org. Chem.* **1995**, *60* (3), 532-538.
40. Anthopoulos, T. D.; Singh, B.; Marjanovic, N.; Sariciftci, N. S.; Ramil, A. M.; Sitter, H.; Colle, M.; de Leeuw, D. M., *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (21), 213504-3.
41. Mihailetschi, V. D.; van Duren, J. K. J.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Kroon, J. M.; Rispens, M. T.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M., *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13* (1), 43-46.
42. Wöbkenberg, P. H.; Bradley, D. D. C.; Kronholm, D.; Hummelen, J. C.; de Leeuw, D. M.; Cölle, M.; Anthopoulos, T. D., *Synthetic Met.* **2008**, *158* (11), 468-472.
43. (a) Troshin, P. A.; Hoppe, H.; Renz, J.; Egginger, M.; Mayorova, J. Y.; Goryachev, A. E.; Peregudov, A. S.; Lyubovskaya, R. N.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S.; Razumov, V. F., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (5), 779-788; (b) Choi, J. H.; Son, K.-I.; Kim, T.; Kim, K.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S., *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (3), 475-482.
44. Kuhlmann, J.-C.; Bruyn, P. d.; Bouwer, R. K. M.; Meetsma, A.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C., *Chem. Commun.* **2010**, *46* (38), 7232-7234.
45. Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Acton, O.; Baek, N. S.; Ma, H.; Jen, A. K. Y., *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (42), 5113-5119.
46. Wynands, D.; Levichkova, M.; Leo, K.; Urich, C.; Schwartz, G.; Hildebrandt, D.; Pfeiffer, M.; Riede, M., *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (7), 073503-3.
47. Camaioni, N.; Ridolfi, G.; Fattori, V.; Favaretto, L.; Barbarella, G., *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (11), 1901-1903.
48. Kim, I.; Haverinen, H. M.; Wang, Z.; Madakuni, S.; Li, J.; Jabbour, G. E., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (2), 023305-3.
49. Zhan, X.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R., *Adv. Mater.* **2011**, *23* (2), 268-284.
50. Laquindanum, J. G.; Katz, H. E.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (45), 11331-11332.
51. Shukla, D.; Nelson, S. F.; Freeman, D. C.; Rajeswaran, M.; Ahearn, W. G.; Meyer, D. M.; Carey, J. T., *Chem. Mat.* **2008**, *20* (24), 7486-7491.
52. Katz, H. E.; Johnson, J.; Lovinger, A. J.; Li, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (32), 7787-7792.
53. Ahmed, E.; Ren, G.; Kim, F. S.; Hollenbeck, E. C.; Jenekhe, S. A., *Chem. Mat.* **2011**, *23* (20), 4563-4577.
54. Hillmyer, M., *Cur. Opin. Solid St. M.* **1999**, *4* (6), 559-564.
55. Müller, A. H. E. M., K., , *Controlled and Living Polymerizations Methods and Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co ed.; KGaA: Weinheim, 2009; p 445.
56. (a) de Cuendias, A.; Hiorns, R. C.; Cloutet, E.; Vignau, L.; Cramail, H., *Polym. Int.* **2010**, *59* (11), 1452-1476; (b) Sommer, M.; Huettner, S.; Thelakkat, M., *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (48), 10788-10797; (c) Topham, P. D.; Parnell, A. J.; Hiorns, R. C., *J. Polymer Sci. B. Polymer Phys.* **2011**, *49* (16), 1131-1156; (d) Moad, G.; Chen, M.; Haussler, M.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Polym. Chem.* **2011**, *2* (3), 492-519; (e) Wang, J.; Higashihara, T., *Polym. Chem.* **2013**, *4* (22), 5518-5526.
57. Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E., *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3661-3688.
58. (a) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M., *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3689-3746; (b) Matyjaszewski, K.; Xia, J., *Chem. Rev.* **2001**, *101* (9), 2921-2990.
59. (a) Barner-Kowollik, C., *Handbook of RAFT Polymerization*. WILEY-CH Verlag GmbH & Co: Weinheim ed.; 2008; (b) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Aust. J. Chem.* **2009**, *62* (11), 1402-1472.
60. Rajaram, S.; Armstrong, P. B.; Kim, B. J.; Fréchet, J. M. J., *Chem. Mat.* **2009**, *21* (9), 1775-1777.
61. Hiorns, R. C.; Cloutet, E.; Ibarboure, E.; Khokh, A.; Bejbouji, H.; Vignau, L.; Cramail, H., *Macromolecules* **2010**, *43* (14), 6033-6044.
62. (a) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B., *Angew. Chem. Int. Edn* **2001**, *40* (11), 2004-2021; (b) Zhang, Q.; Cirpan, A.; Russell, T. P.; Emrick, T., *Macromolecules* **2009**, *42* (4), 1079-1082.
63. Lee, J. U.; Cirpan, A.; Emrick, T.; Russell, T. P.; Jo, W. H., *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (10), 1483-1489.

64. Stalmach, U.; de Boer, B.; Videlot, C.; van Hutten, P. F.; Hadziioannou, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (23), 5464-5472.
65. de Boer, B.; Stalmach, U.; van Hutten, P. F.; Melzer, C.; Krasnikov, V. V.; Hadziioannou, G., *Polymer* **2001**, *42* (21), 9097-9109.
66. van der Veen, M. H.; de Boer, B.; Stalmach, U.; van de Wetering, K. I.; Hadziioannou, G., *Macromolecules* **2004**, *37* (10), 3673-3684.
67. Barrau, S.; Heiser, T.; Richard, F.; Brochon, C.; Ngov, C.; van de Wetering, K.; Hadziioannou, G.; Anokhin, D. V.; Ivanov, D. A., *Macromolecules* **2008**, *41* (7), 2701-2710.
68. Richard, F.; Brochon, C.; Leclerc, N.; Eckhardt, D.; Heiser, T.; Hadziioannou, G., *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29* (11), 885-891.
69. Yang, C.; Lee, J. K.; Heeger, A. J.; Wudl, F., *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (30), 5416-5423.
70. (a) Sommer, M.; Huttner, S.; Steiner, U.; Thelakkat, M., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (18), 183308-3; (b) Sommer, M.; Lang, A. S.; Thelakkat, M., *Angew. Chem. Int. Edn* **2008**, *47* (41), 7901-7904.
71. Huettnner, S.; Hodgkiss, J. M.; Sommer, M.; Friend, R. H.; Steiner, U.; Thelakkat, M., *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (33), 10070-10078.
72. Lohwasser, R. H.; Gupta, G.; Kohn, P.; Sommer, M.; Lang, A. S.; Thurn-Albrecht, T.; Thelakkat, M., *Macromolecules* **2013**, *46* (11), 4403-4410.
73. Tao, Y.; McCulloch, B.; Kim, S.; Segalman, R. A., *Soft Matter* **2009**, *5* (21), 4219-4230.

Chapitre II :
Synthèse de monomères donneur,
accepteur d'électrons et des polymères associés

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE MONOMÈRES DONNEUR, ACCEPTEUR D'ÉLECTRONS ET DES POLYMERES

ASSOCIES	71
INTRODUCTION	71
I. SYNTHÈSE DU BLOC DONNEUR D'ÉLECTRONS.....	72
I.1. Synthèse du monomère donneur d'électrons : la vTPA	72
I.2. Polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de la vTPA.....	74
II. SYNTHÈSE DU BLOC ACCEPTEUR D'ÉLECTRONS.....	83
II.1. Synthèse de l'acrylate de pérylène diimide (APDI)	83
II.2. Polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de l'APDI	87
CONCLUSION	90

Chapitre II : Synthèse de monomères donneur, accepteur d'électrons et des polymères associés

Introduction

A notre connaissance, une seule étude de la littérature a porté sur la synthèse de copolymères à blocs par polymérisation successives de monomères donneur et accepteur d'électrons par PRC. Il s'agit de copolymères à blocs poly(vinyl-triphénylamine)-*b*-poly(acrylate de pérylène diimide) (PvTPA-*b*-PAPDI) synthétisés par l'équipe de Thelakkat¹. Ces copolymères ont été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée NMP. La polymérisation NMP permet ici l'obtention de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons. Néanmoins, cette méthode de synthèse ne permet pas la polymérisation de certains monomères comme les méthacrylates.

Le choix de la polymérisation radicalaire contrôlée RAFT a été fait pour nos travaux car cette méthode permet l'obtention de copolymères à blocs bien définis. La polymérisation RAFT permet de polymériser une large gamme de monomères fonctionnels y compris les méthacrylates et permet d'éviter l'utilisation de complexes métalliques nécessaires à la polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de monomères donneur et accepteur d'électrons. Ainsi, différentes stratégies de synthèse de la vinyltriphénylamine (vTPA) et de l'APDI (Figure II. 1) seront présentées, puis les polymérisations RAFT de ces monomères seront étudiées.

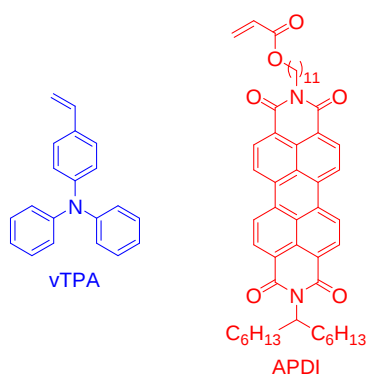


Figure II. 1 : Structures des monomères vTPA et APDI.

I. Synthèse du bloc donneur d'électrons

Pour le matériau donneur d'électrons, nous avons choisi de travailler sur la TPA, très étudiée au laboratoire Moltech-Anjou.² La TPA est connue pour ses propriétés de photoluminescence et de transport de charges par la formation d'un radical cation de forte stabilité. Elle est très utilisée pour des applications de type diode électroluminescente organique (OLED) et OFET mais aussi dans les cellules photovoltaïques en tant que matériau donneur d'électrons. La TPA, de part sa configuration non-planaire ne s'agrège pas. L'agrégation rend le milieu instable, limite le transport des charges et donc diminue les performances de la cellule solaire.³ La TPA permet d'accéder au monomère polymérisable par voie radicalaire en une seule ou deux étapes : la vTPA.

I.1. Synthèse du monomère donneur d'électrons : la vTPA

Deux méthodes de synthèse de la vTPA ont été rapportées dans la littérature. La première, décrite par Williams *et al.*⁴ consiste en la substitution nucléophile de la diphenylamine sur le bromostyrène. Cette synthèse s'effectue en une seule étape, dans le toluène à température ambiante en présence de *t*-butylate de sodium, de tri-(*t*-butyl)phosphine et du catalyseur $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (dba : dibenzylacétone). Le produit est obtenu avec un rendement de 80%.

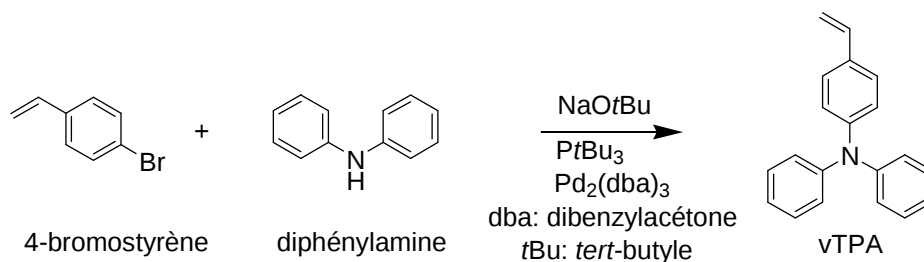


Schéma II. 1 : Synthèse de la vTPA à partir du 4-bromostyrène et de la diphenylamine.

La deuxième synthèse choisie par Behl *et al.*⁵ se fait en deux étapes. La première correspond à la réaction de Vilsmeier donnant lieu à la formation de l'aldéhyde dérivé de la TPA par substitution électrophile aromatique (SEAr). La deuxième étape est une réaction de Wittig conduisant à la vTPA en présence de *t*-butylate de potassium et de bromure de méthyltriphenylphosphonium (Schéma II. 2). Le rendement global de la réaction est de 70%.

La première méthode ayant conduit dans notre cas, à des rendements de 10%, la seconde méthode a été choisie dans le cadre de ce travail.

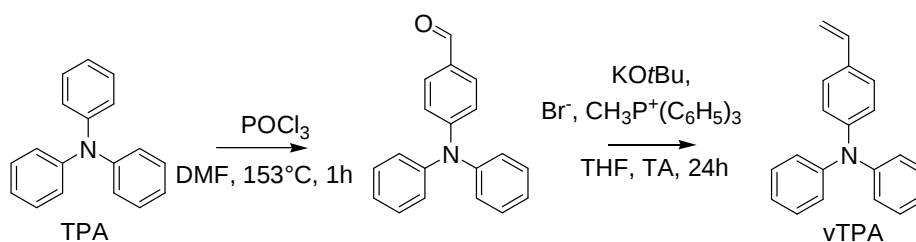
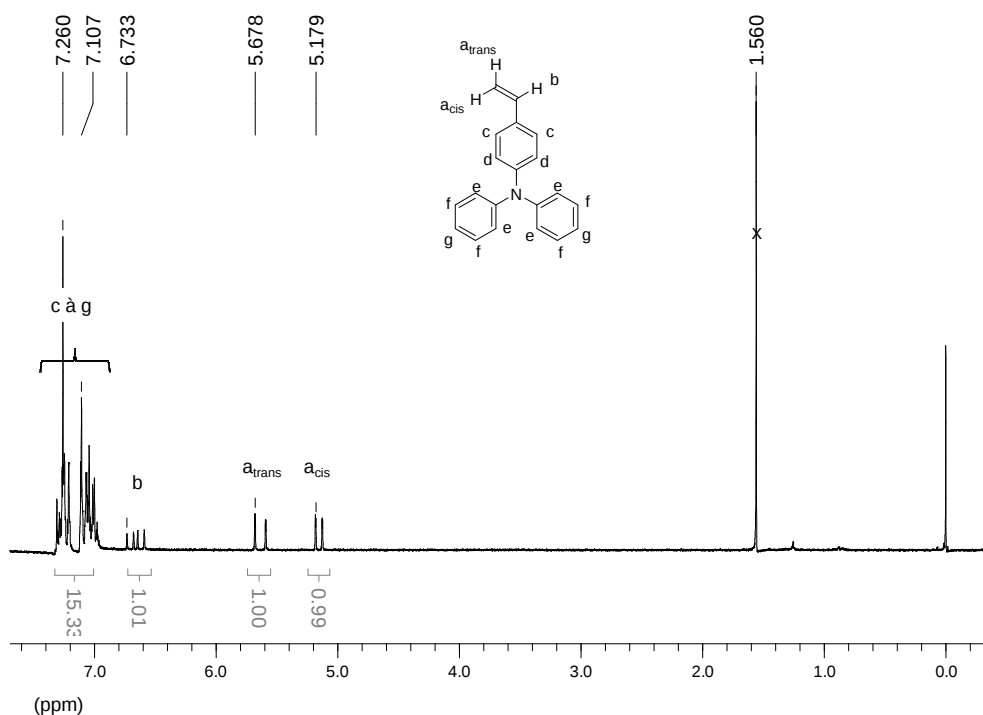


Schéma II. 2 : Synthèse en deux étapes de la vTPA.

L'aldéhyde dérivé de la TPA a été synthétisé à partir de 1,0 équivalent de TPA et de 1,2 équivalents de POCl_3 dans le DMF. Après neutralisation du milieu à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium, le produit obtenu a été isolé par filtration et purifié sur colonne de silice, le rendement obtenu après purification est de 90%. Lors de la deuxième étape de synthèse, l'aldéhyde dérivé de la TPA réagit avec l'ylure de phosphore obtenu par réaction entre le *t*-butylate de potassium et le bromure de méthyltriphenylphosphonium. Après purification sur colonne de silice, la vTPA est obtenue avec un rendement de 65%. Le spectre RMN ^1H (Figure II. 2) montre la présence d'un multiplet correspondant aux protons aromatiques (protons c à g) entre 6,90 et 7,30 ppm, d'un doublet de doublet à 6,73 ppm correspondant au proton b et à deux doublets à 5,18 ppm et à 5,68 ppm correspondants aux protons a_{cis} et a_{trans} .


 Figure II. 2 : Spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 de la vTPA.

Le monomère donneur d'électrons étant obtenu, sa capacité à être polymérisé par polymérisation RAFT a ensuite été étudiée.

I.2. Polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de la vTPA

I.2.a. Etat de l'art de la polymérisation RAFT de la vTPA

Dans la littérature, la para-vinyltriphénylamine (*p*-vTPA) et la méta-vinyltriphénylamine (*m*-vTPA) ont été polymérisées par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT par l'équipe de O'Reilly.⁴ Celles-ci ont été effectuées dans le 1,4-dioxane à 90°C en présence d'AIBN et d'un agent de transfert de type trithiocarbonate dont la structure est représentée sur la Figure II.

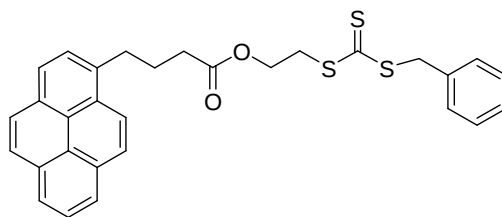


Figure II. 3 : Structure de l'agent RAFT utilisé pour la polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de la *p*-vTPA et de la *m*-vTPA par l'équipe de O'Reilly.⁴

Les masses molaires moyennes en nombre ($\overline{M}_{n,SEC}$) des homopolymères P(*p*-vTPA) et P(*m*-vTPA) estimées par SEC sont de l'ordre de 7000 g.mol⁻¹ avec des $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ de 1,18. Ces homopolymères ont permis de contrôler la polymérisation RAFT des *p*-vTPA et *m*-vTPA en présence d'AIBN dans le 1,4-dioxane à 90°C. Les copolymères à blocs P(*p*-vTPA)-*b*-P(*p*-vTPA) et P(*m*-vTPA)-*b*-P(*m*-vTPA) obtenus ont des masses molaires $\overline{M}_{n,SEC}$ respectives de 14000 et 15000 g.mol⁻¹ et des $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ de 1,23 et 1,20.

L'équipe de O'Reilly⁶, a également synthétisé des copolymères à blocs à base de P(*m*-vTPA) et de PMMA. Ces copolymères à blocs ont été synthétisés par la polymérisation radicalaire contrôlée RAFT en présence de 2-cyano-2-propylbenzodithioate utilisé comme agent de transfert et d'AIBN comme amorceur selon le Schéma II. 3.

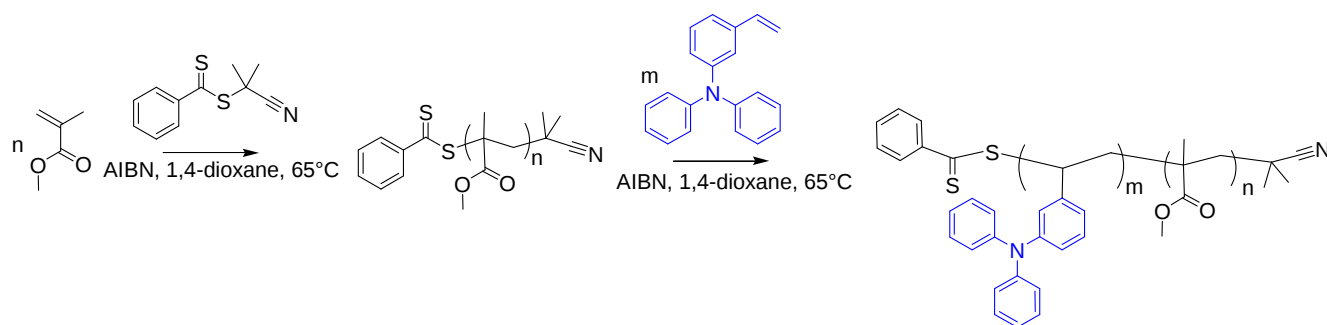


Schéma II. 3 : Synthèse du copolymère à blocs PMMA-*b*-P(*m*-vTPA) par polymérisation RAFT en présence d'AIBN dans le 1,4-dioxane reportée par l'équipe de O'Reilly.⁶

Des copolymères à blocs de masse molaires $\overline{M}_{n,SEC}$ comprises entre 15900 et 32300 g.mol⁻¹ et des $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ comprises entre 1,07 et 1,13 ont été synthétisés. Les morphologies de ces copolymères en fonction des fractions volumiques de chacun des blocs ($f_{P(m-vTPA)}$ et f_{PMMA}) ont été étudiées par la méthode de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS : Small Angle X-rays Scattering) et par TEM. Les copolymères à blocs PMMA-*b*-P(*m*-vTPA) se

nanosstructurent en phases lamellaire ($0,30 < f_{P(m-vTPA)} < 0,33$) et hexagonale ($f_{P(m-vTPA)} < 0,27$) en passant par une phase de transition lamellaire-hexagonale ($f_{P(m-vTPA)} = 0,29$).

I.2.b. Homopolymérisation de la vTPA par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT

Dans notre travail, suite à la synthèse du monomère donneur d'électrons vTPA, la polymérisation radicalaire contrôlée RAFT a été effectuée en présence d'acide 2-méthyl-2-[(dodécylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]propanoïque (CTA1) utilisé comme agent de transfert en solution dans le 1,4-dioxane à 90°C (Schéma II. 4).

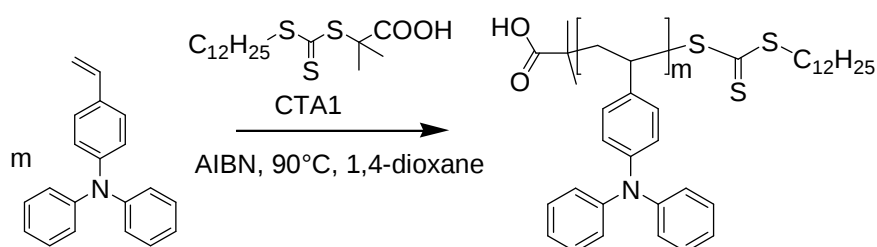


Schéma II. 4 : Synthèse de l'homopolymère PvTPA par polymérisation contrôlée RAFT de la vTPA en présence d'AIBN utilisé comme amorceur et de CTA1 utilisé comme agent de transfert.

Le taux de conversion p du monomère vTPA a été déterminé par analyse par spectrométrie RMN ^1H du milieu réactionnel à différents temps t_0 , $t_{17} = 17\text{h}$ et $t_{28} = 28\text{h}$ (Figure II. 4). Les intégrations des signaux des protons vinyliques (a_{cis} , a_{trans} et b) du monomère non consommé ont été comparées à l'intégration des signaux des protons aromatiques (H_{arom}) correspondants à la vTPA et au polymère PvTPA (Figure II. 4).

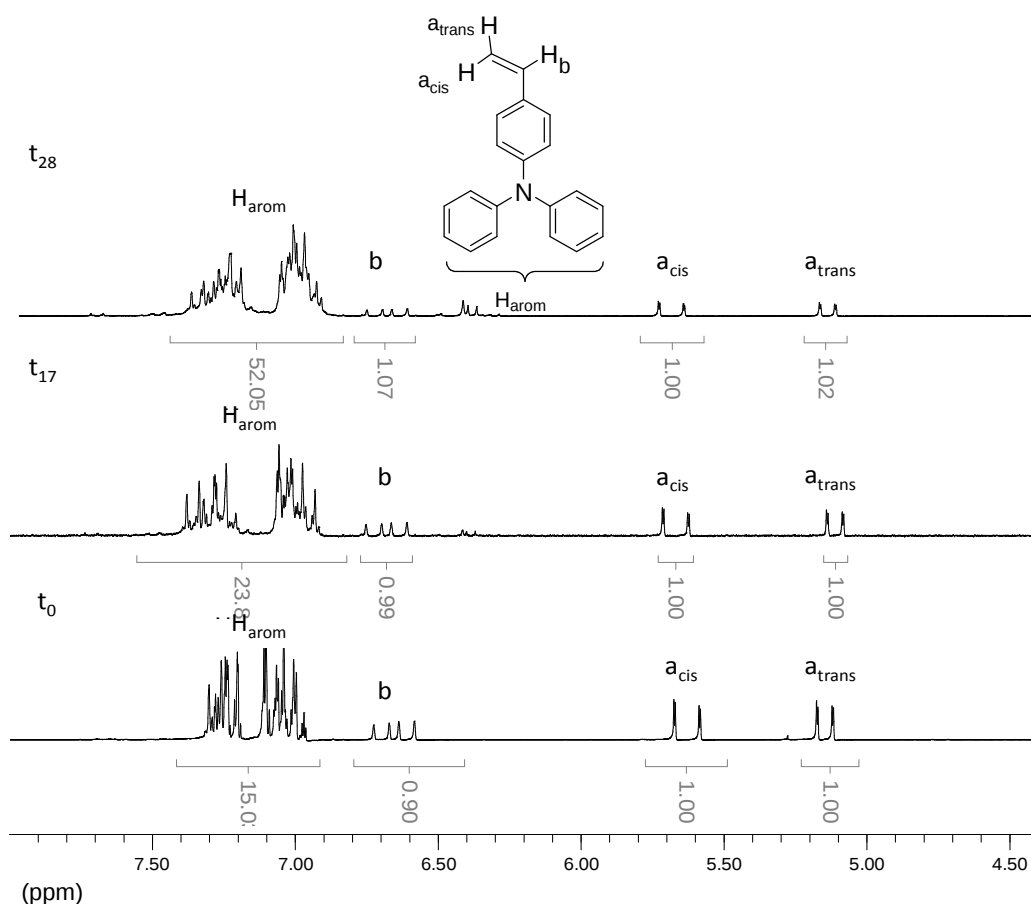


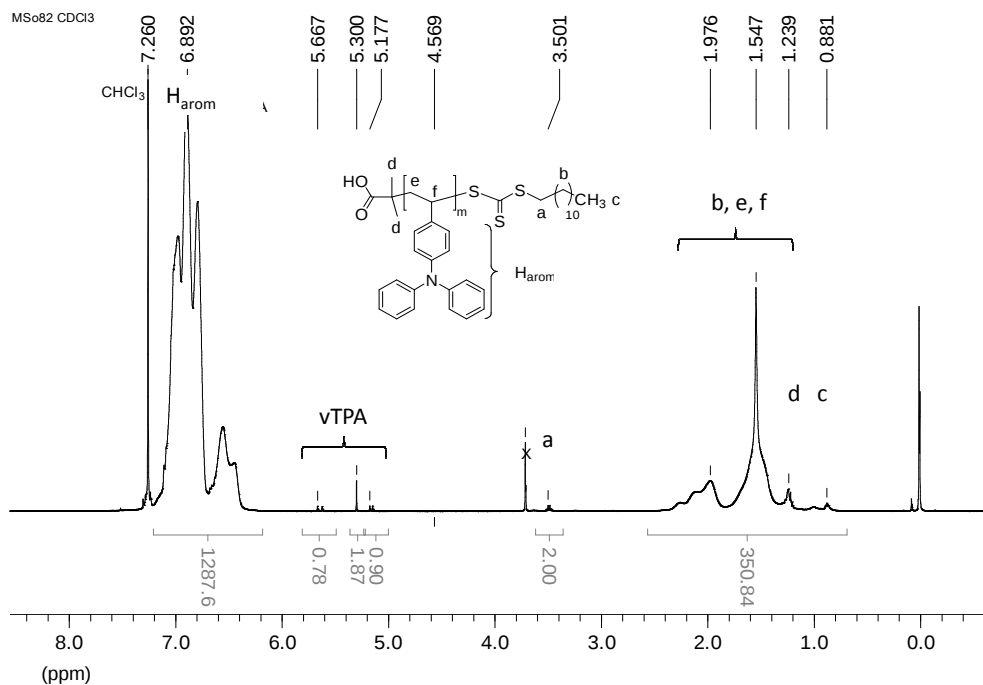
Figure II. 4 : Spectres RMN ^1H dans l'acétone D_6 des prélèvements bruts de la polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de la vTPA en présence d'AIBN et de CTA1 aux temps t_0 , t_{21} et t_{28} .

La masse molaire moyenne en nombre calculée ($\overline{M}_{n,calc}$) du polymère PvTPA est obtenue à partir du taux de conversion ρ déterminé précédemment, des quantités de matières initiales en vTPA et en CTA1 selon l'Equation II. 1.

$$\overline{M}_{n,calc} = \frac{(n_{vTPA})_0}{(n_{CTA1})_0} \times \rho \times M_{vTPA} + M_{CTA1} \quad (\text{Equation II. 1})$$

La masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_{n,RMN}$ des homopolymères PvTPA est déterminée par spectrométrie RMN ^1H , par comparaison des intégrations des signaux des protons S-CH_2 (a) et des protons aromatiques du PvTPA (Figure II. 5) selon l'Equation II. 2.

$$\overline{M}_{n,RMN} = \frac{I_{H_{arom}PvTPA}/14}{I_a/2} \times M_{vTPA} + M_{CTA1} \quad (\text{Equation II. 2})$$


 Figure II. 5 : Spectre RMN ¹H dans le CDCl₃ du PvTPA précipité.

Les résultats obtenus lors de la polymérisation RAFT de la vTPA sont répertoriés dans le Tableau II. 1.

Tableau II. 1 : Tableau récapitulatif des résultats de l'homopolymérisation de la vTPA par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT en présence de CTA1 et d'AIBN dans le 1,4-dioxane.

Exp.	$[vTPA]_0 : [CTA1]_0 : [AIBN]_0$	$[vTPA]_0$ (mol.L ⁻¹)	t (h)	ρ^a (%)	$\overline{M}_{n, RMN}^b$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n, calc}^c$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n, SEC}^d$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{D}_M^d$
1	50 : 1 : 0,1	0,92	21	21,8	1200	3300	1700	1,10
2	50 : 1 : 0,1	0,92	28	34,5	14300	5040	10000	1,09
3	200 : 1 : 0,1	1,55	17	70,9	4900	38800	10300	1,43
4	200 : 1 : 0,1	1,55	28	81,6	15400	44600	18000	1,35
5	200 : 1 : 0,1	1,85	17	77	25300	42133	20900	1,17
6	200 : 1 : 0,1	1,85	17	79,5	11700	43500	9800	1,13
7	200 : 1 : 0,1	1,85	17	88,2	38300	48200	22300	1,18

^a déterminée par spectrométrie RMN ¹H dans l'acétone D₆ ;

^b déterminés par spectrométrie RMN ¹H, selon l'Equation II. 2 ;

^c déterminés par spectrométrie RMN ¹H selon l'Equation II. 1 ;

^d déterminés par SEC dans le tétrahydrofurane (THF), étalonnage PS.

Les résultats montrent qu'il y a augmentation de la masse molaire $\overline{M}_{n, SEC}$ avec le taux de conversion de vTPA (Expériences n° 1 et 2, Tableau II. 1), ceci est caractéristique d'une polymérisation radicalaire contrôlée. De plus, pour des rapports molaires initiaux en vTPA, CTA1 et AIBN, et des temps de réactions similaires, le taux de conversion de vTPA augmente avec la concentration initiale en vTPA (Expériences n° 3 et 5, Tableau II. 1). On peut noter que les masses molaires moyennes en nombre obtenues par SEC ($\overline{M}_{n, SEC}$) sont différentes de celles obtenues par spectrométrie RMN ¹H : ceci est expliqué par le fait que la SEC donne une masse molaire de l'échantillon en équivalents PS. La $\overline{M}_{n, SEC}$ obtenue est donc une estimation de la masse molaire de l'échantillon en fonction du volume hydrodynamique de celui-ci dans le solvant d'analyse. Les masses molaires expérimentales déterminées par spectrométrie RMN ¹H varient de 1200 à 38300 g.mol⁻¹. Les $\overline{D}_M$ obtenus sont relativement faibles ($\overline{D}_M \leq 1,43$). Ces critères montrent que la polymérisation RAFT de la vTPA est bien contrôlée. Le chromatogramme SEC en détection UV des homopolymères (Figure II. 6), montre un pic d'absorption à 309 nm : cette longueur d'onde est à la fois caractéristique du C=S du trithiocarbonate présent aux extrémités des chaînes macromoléculaires et des cycles aromatiques conjugués des motifs TPA. Afin de mettre en évidence l'extrémité

trithiocarbonate, la polymérisation de l'acrylate d'éthyle (AEt) en utilisant le PvTPA obtenu précédemment comme macro-CTA a été envisagée.

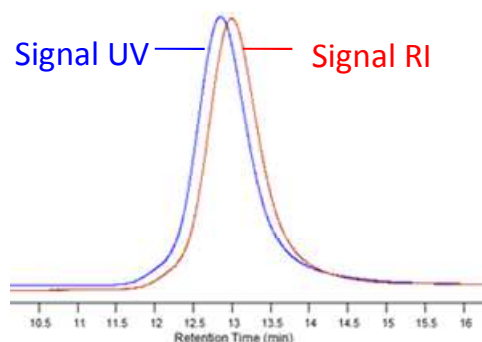


Figure II. 6 : Superposition des chromatogrammes SEC dans le THF d'un homopolymère PvTPA en détections RI et UV à 309 nm. $\overline{M}_{n,SEC} = 10000 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\overline{M}_w = 1,09$.

I.2.c. Extension du bloc PvTPA avec le polymère PAEt

Afin de mettre en évidence l'extrémité trithiocarbonate permettant la synthèse de copolymères à blocs, la polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de l'AEt a été effectuée en utilisant le PvTPA synthétisé précédemment comme macro-CTA (appelé PvTPA-CTA). Celle-ci s'est déroulée en présence de PvTPA-CTA et d'acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque) (ACPA) utilisé comme amorceur en solution dans le 1,4-dioxane à 70°C (Schéma II. 5).

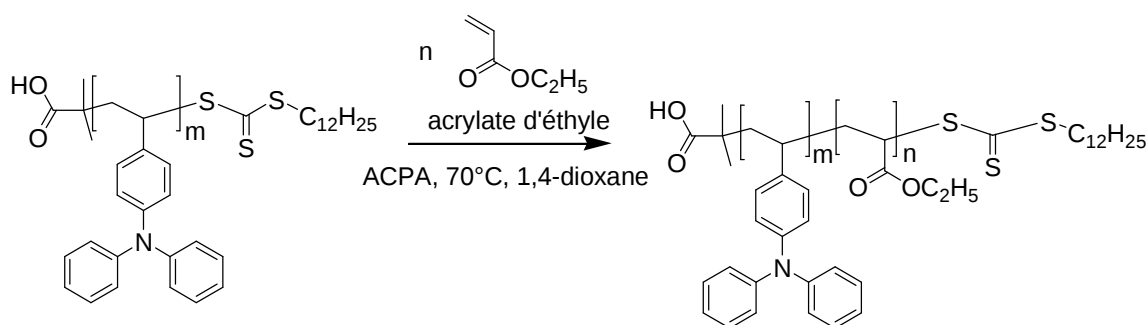


Schéma II. 5 : Polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de l'AEt en présence d'amorceur ACPA et de PvTPA-CTA utilisé en tant que macro-CTA.

Le taux de conversion p du monomère AEt a été déterminé par spectrométrie RMN ^1H du milieu réactionnel à différents temps (Figure II. 7). L'intégration des signaux des protons vinyliques de l'AEt non consommé (a, b et c, Figure II. 7) a été comparée à l'intégration des signaux des protons aromatiques (H_{arom} , Figure II. 7) correspondants au PvTPA. Le

copolymère obtenu est ensuite précipité dans le méthanol. Le rapport molaire PvTPA/PAEt du copolymère précipité est déterminé par spectrométrie RMN ^1H (Figure II. 8) par comparaison de l'intégration des signaux des protons O-CH_2 (f, Figure II. 8) à 4,07 ppm du PAAEt et de l'intégration des signaux des protons aromatiques du PvTPA entre 6,9 et 7,5 ppm. La masse molaire $\overline{M}_{n,RMN}$ est déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$\overline{M}_{n,RMN} = \frac{I_f/2}{I_{\text{HaromPvTPA}}/14} \times \overline{DP}_{n,PvTPA} \times M_{\text{AEt}} + \overline{M}_{n,RMN}(\text{PvTPA}) \quad (\text{Equation II. 3})$$

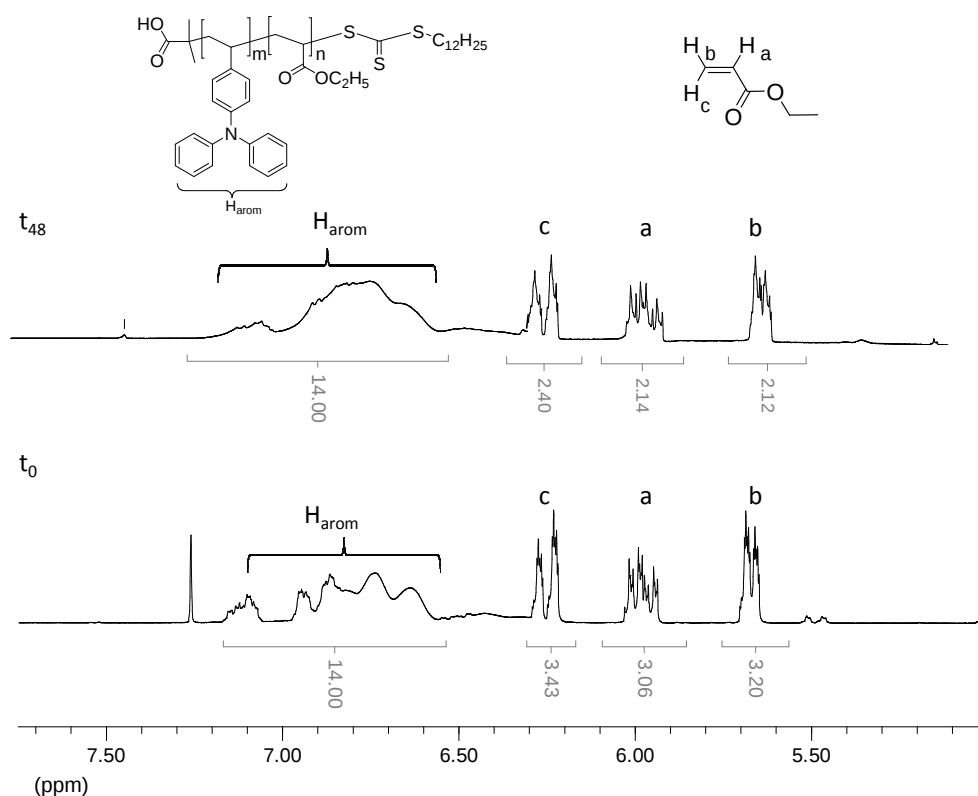


Figure II. 7 : Spectres RMN ^1H dans le CDCl_3 entre 5,0 et 7,8 ppm des produits bruts de la réaction de polymérisation RAFT de l'AEt en présence de PvTPA-CTA utilisé comme macro-CTA et d'ACPA utilisé comme amorceur aux temps de réaction t_0 et t_{48} .

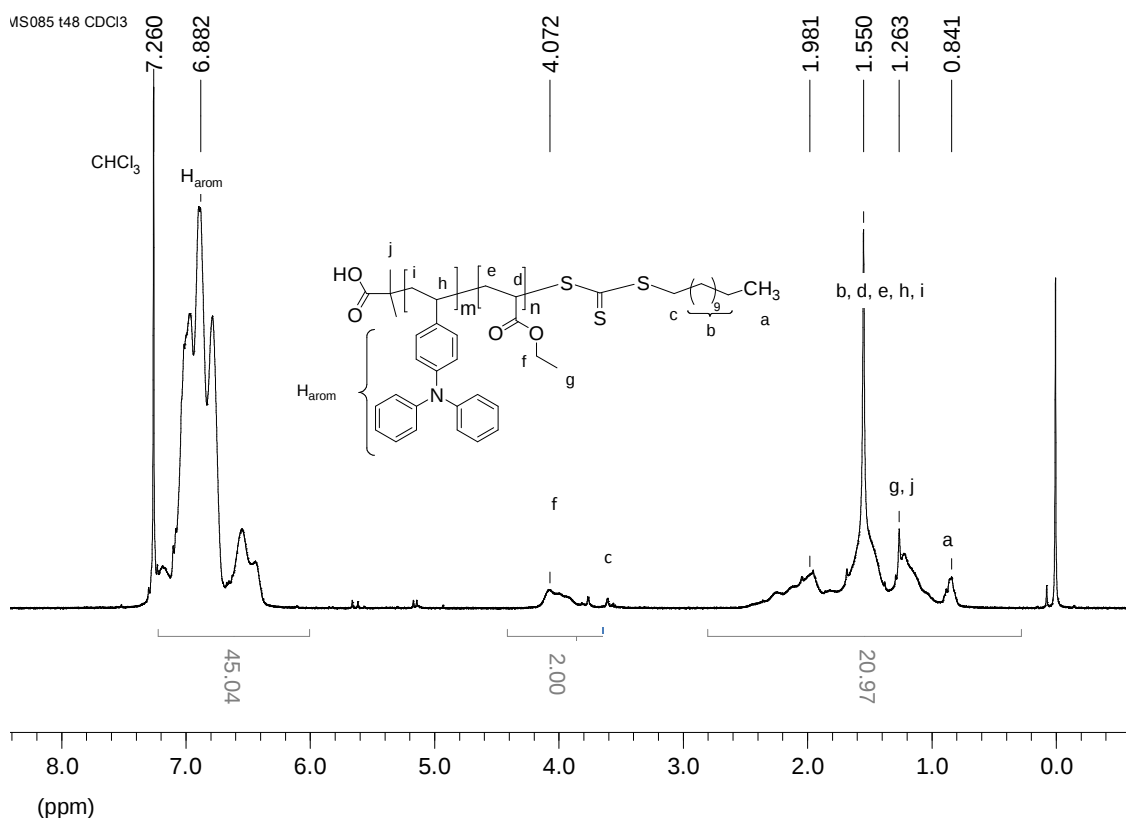


Figure II. 8 : Spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 du copolymère PvTPA-*b*-PAEt précipité.

Le tableau récapitulatif des résultats obtenus lors de la polymérisation RAFT de l'AET en utilisant le PvTPA comme macro-CTA montre une augmentation de la masse molaire moyenne en nombre déterminée par spectrométrie RMN ^1H et une augmentation de la masse molaire moyenne en nombre déterminée par SEC (Tableau II. 2). Ces résultats montrent que le PvTPA peut être utilisé macro-CTA pour la synthèse de copolymères à blocs.

Tableau II. 2 : Tableau récapitulatif des résultats de la polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de l'AET en présence de PvTPA utilisé comme macro-CTA et d'ACPA utilisé comme amorceur dans le 1,4-dioxane à 70°C avec $[AET]_0 : [PvTPA]_0 : [ACPA]_0 = 230 : 1 : 0,2$.

t (h)	ρ^a (%)	$\overline{M}_{n,calc}^b$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n,RMN}^c$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n,SEC}^d$ (g.mol ⁻¹)	D_M^d	Rapport molaire ^e PvTPA/PAEt
0	0	25000	25000	20900	1,17	100/0
24	16	28700	25500	22700	1,30	95/5
48	33	32600	27000	24000	1,24	81/19

^a déterminés par spectrométrie RMN ¹H par comparaison de l'intégration des signaux des protons aromatiques de PvTPA à l'intégration des signaux des protons vinyliques de l'AET ;

^b $\overline{M}_{n,calc} = (n_{AET})_0 / (n_{PvTPA})_0 * \rho * M_{AET} + \overline{M}_{n,RMN}(PvTPA)$;

^c déterminées par spectrométrie RMN ¹H selon l'Equation II.3 ;

^d déterminés par SEC dans le THF, étalonnage PS ;

^e calculés à partir de $\overline{M}_{n,RMN}^c$ à l'aide des équations :

$$\%molPvTPA = \frac{I_{arom(PvTPA)}/14}{I_{arom(PvTPA)}/14 + I_{OCH_2(PAEt)}/2} \times 100 \text{ et } \%molPAEt = 100 - \%molPvTPA.$$

L'étape suivante de ce travail est la synthèse d'un monomère accepteur d'électrons polymérisable par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT.

II. Synthèse du bloc accepteur d'électrons

Un acrylate dérivé du PDI (APDI) a été choisi en tant que monomère accepteur d'électrons. Le PDI est intéressant par sa large gamme d'absorption entre 430 et 520 nm. L'APDI par sa fonction acrylate polymérisable permet d'intégrer simplement les motifs de PDI au sein du copolymère à blocs donneur-accepteur (DA) final. Associé au bloc donneur d'électrons PvTPA qui absorbe à 310 nm, le bloc accepteur d'électrons PAPDI permettra d'étendre la gamme d'absorption du copolymère final de 310 à 520 nm.

II.1. Synthèse de l'acrylate de pérylène diimide (APDI)

La synthèse de l'APDI a été effectuée selon la procédure rapportée dans la littérature par l'équipe de Fréchet⁷ (Schéma II. 6).

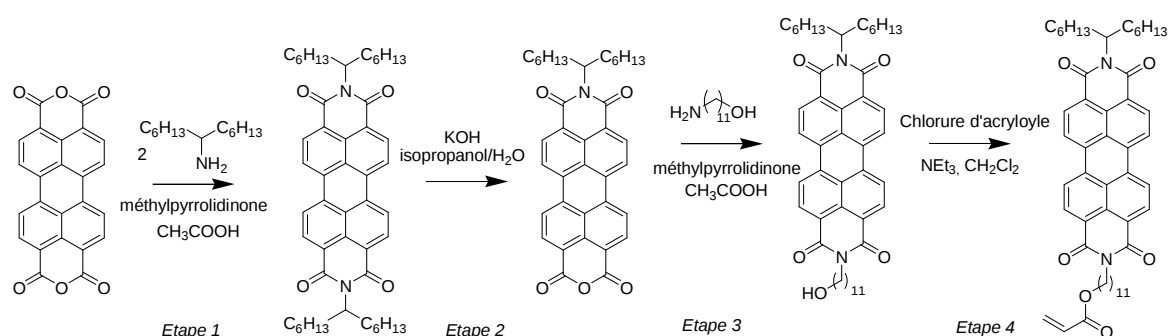
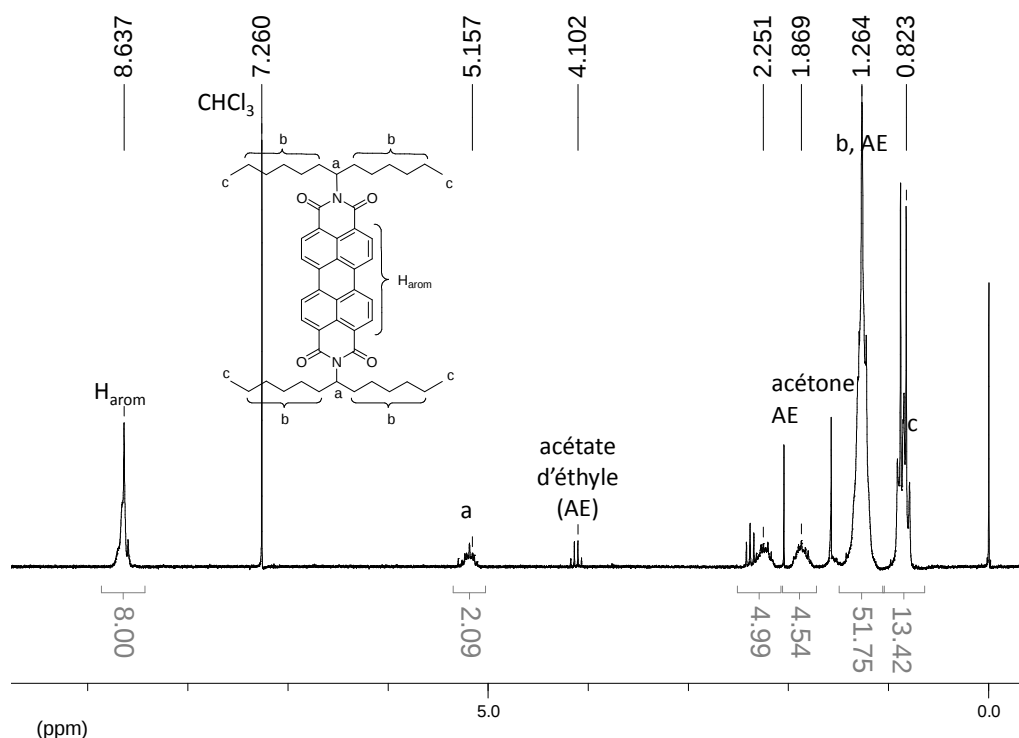


Schéma II. 6 : Synthèse de l'APDI.

La première étape de la synthèse consiste en l'introduction de longues chaînes alkyles symétriques 1-hexylheptylamine par acylation à partir des fonctions anhydrides carboxyliques de l'acide de pérylène 3,4,9,10-tétracarboxylique (PDA). La réaction fait intervenir 2,4 équivalents d'amine et 1,0 équivalent de PDA en présence d'acide acétique dans la *N*-méthylpyrrolidinone à 100°C. Après réaction le produit est récupéré par précipitation en présence d'une solution d'acide chlorhydrique à 1M. L'analyse spectroscopique RMN ^1H du produit purifié est présenté sur la Figure II. 9.


 Figure II. 9 : Spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 du pérylène diimide symétrique (Etape 1 ; Schéma II. 6).

Le spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 du produit montre la présence d'un signal à 5,16 ppm caractéristique des protons CH en α de la fonction imide. Par comparaison de l'intégration du signal à 5,16 ppm (H_a) et de l'intégration du signal à 8,64 ppm correspondant aux protons aromatiques (H_{arom}), le taux de conversion du PDA en PDI symétrique obtenu est égal à 98,5%.

La deuxième étape de synthèse met en jeu 1 équivalent du produit obtenu précédemment et un excès d'hydroxyde de potassium (50 équivalents) dans un mélange isopropanol/eau. Le milieu réactionnel est porté à reflux à 70°C. Après précipitation dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 M dans le méthanol, le produit est obtenu avec un rendement de 80%. L'imide issu de l'étape 2 quant à lui, est peu soluble dans les solvants usuels. C'est pourquoi, il n'a pas pu être caractérisé par spectrométrie RMN ^1H . Durant ces deux premières étapes, les rendements obtenus sont similaires à ceux rapportés par l'équipe de Fréchet⁷ avec 83% de rendement après purification sur colonne de silice pour la première étape, et 80% pour la deuxième étape.

Pour l'obtention de l'alcool dérivé du PDI (Etape 3, Schéma II. 7), un équivalent du produit issu de l'étape 2 est engagé avec 1,5 équivalents de 11-aminoundécane-1-ol et 3 équivalents d'acide acétique dans la *N*-méthylpyrrolidinone. La réaction a lieu à 100°C pendant 6,5 heures. Le produit est obtenu après précipitation du milieu dans une solution d'acide chlorhydrique à 1M. Le produit est purifié sur colonne et est obtenu avec un rendement de 10%. L'analyse par spectrométrie RMN ^1H (Figure II. 10) montre la présence d'un signal à 4,20 ppm caractéristique du CH_2 (d) en α de la fonction imide.

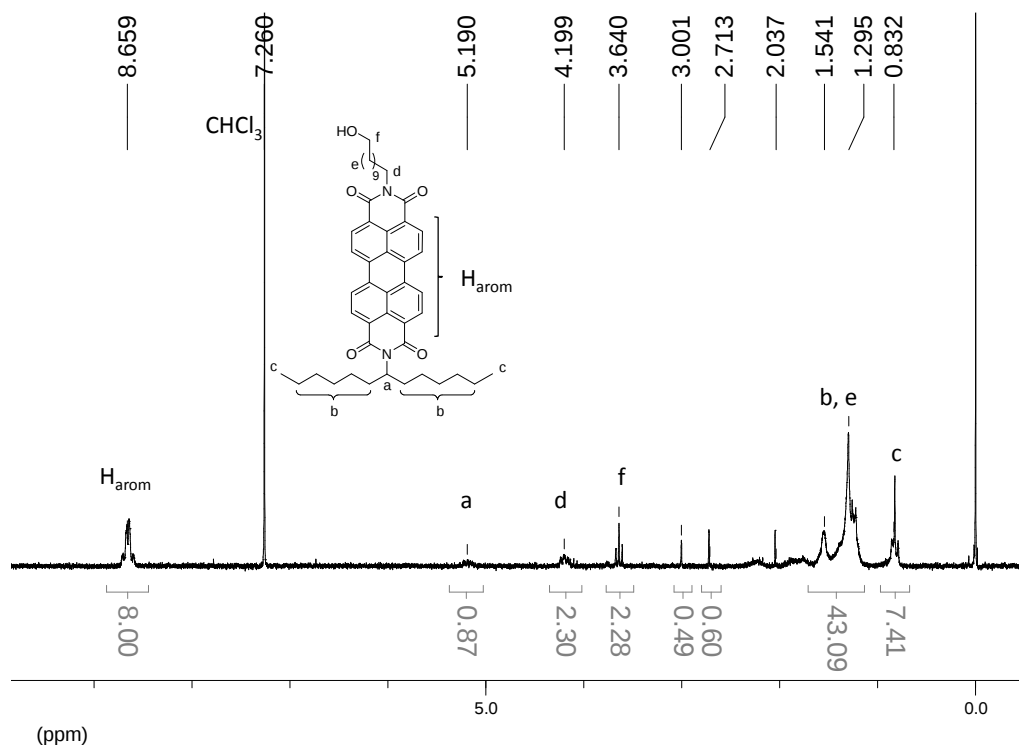


Figure II. 10 : Spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 du pérylène diimide dissymétrique (Etape 3 ; Schéma II. 6).

L'estérification a été effectuée directement sur le produit brut obtenu lors de l'étape 3. Ce dernier est mis en solution dans le dichlorométhane en présence de 2 équivalents de triéthylamine. Une solution de chlorure d'acryloyle (1,3 équivalents) dans le dichlorométhane est ensuite ajoutée donnant lieu à une addition nucléophile de l'alcool dérivé du PDI de l'étape 3 sur le chlorure d'acryloyle puis à la formation de chlorhydrate de triéthylammonium. Le produit issu de l'estérification est extrait, séché et analysé par spectrométrie RMN ^1H .

La spectrométrie RMN ^1H du produit obtenu montre la présence des signaux des protons vinyliques (g et h) entre 5,83 ppm et 6,35 ppm (Figure II. 11). La comparaison entre l'intégration des signaux des protons vinyliques et l'intégration du signal des protons aromatiques montre que la conversion est de 75%. Malgré plusieurs étapes de recristallisation, le spectre RMN ^1H du produit montre que ce dernier n'est pas totalement pur. La faible solubilisation des précurseurs de l'APDI dans les solvants usuels augmente les difficultés de purification des produits.

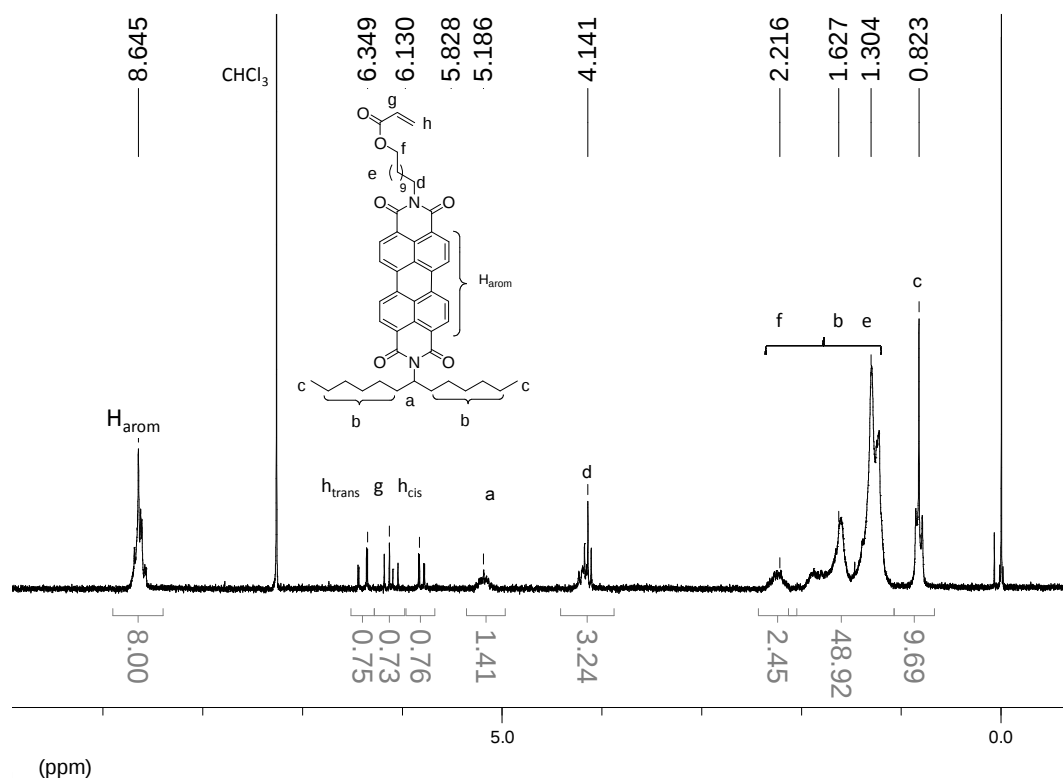


Figure II. 11 : Spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 du produit brut obtenu lors de l'étape 4 (Schéma II. 6).

L'APDI brut obtenu a ensuite été utilisé en tant que monomère lors de la polymérisation radicalaire contrôlée RAFT en présence de CTA1.

II.2. Polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de l'APDI

La polymérisation RAFT de l'APDI a été étudiée en présence de l'ACPA utilisé comme amorceur et du CTA1 utilisé comme agent de transfert dans le 1,4-dioxane à 70°C (Schéma II. 8). L'homopolymérisation de l'APDI s'est déroulée dans les conditions expérimentales suivantes : $[\text{APDI}]_0 : [\text{CTA1}]_0 : [\text{ACPA}]_0 = 200 : 1 : 0,1$ avec une concentration initiale en APDI de $0,072 \text{ mol.L}^{-1}$.

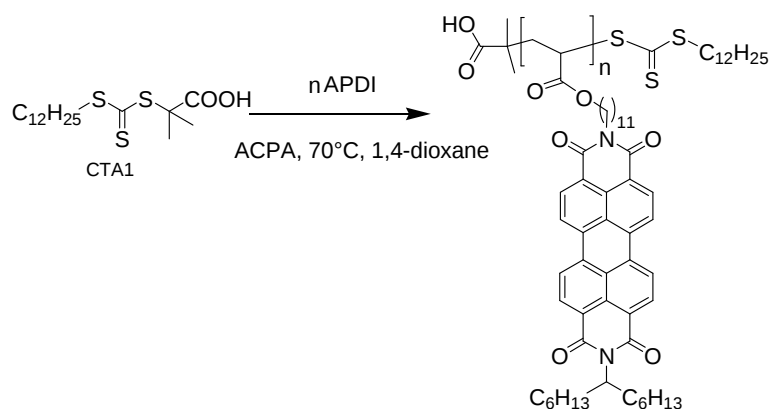


Schéma II. 8 : Polymérisation RAFT de l'APDI en utilisant le CTA1 en tant qu'agent de transfert et l'ACPA en tant qu'amorceur à 70°C dans le 1,4-dioxane.

Après 48 heures de réaction, le produit brut obtenu a été analysé par spectrométrie RMN ^1H . L'intégration des signaux des protons vinyliques de l'APDI non consommés a été comparée à l'intégration des signaux des protons aromatiques correspondants à l'APDI non consommé et au PAPDI. Le taux de conversion de l'APDI en PAPDI est estimé à 25%. Le produit brut obtenu a ensuite été précipité dans le méthanol puis dans l'hexane et analysé par SEC. La Figure II. 12 montre un déplacement du chromatogramme du produit précipité vers les fortes masses molaires en comparaison avec le chromatogramme de l'APDI. Ceci montre qu'il y a homopolymérisation de l'APDI. La masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_{n,SEC}$ est de 850 g.mol $^{-1}$ et la $\mathcal{D}_M$ de 1,09 (Figure II. 12).

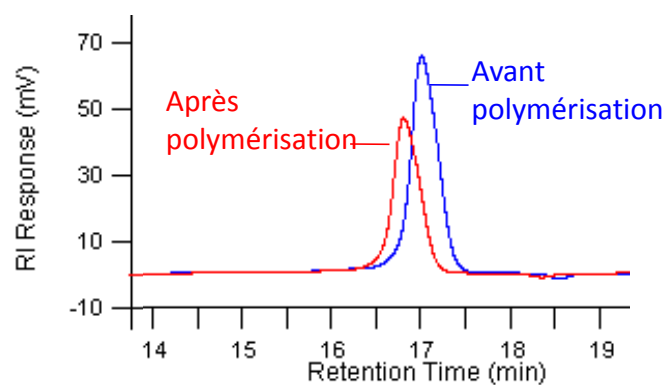


Figure II. 12 : Superposition des chromatogrammes obtenus par SEC en détection RI de l'APDI et du produit précipité issu de l'homopolymérisation RAFT de l'APDI. ($\overline{M}_{n,SEC} = 850 \text{ g.mol}^{-1}$; $\mathcal{D}_M = 1,09$).

La polymérisation RAFT de l'APDI brut en présence de CTA1 et d'ACPA dans le 1,4-dioxane à 70°C a donné lieu à de faibles taux de conversion dans ces conditions expérimentales après 48 h de réaction et aussi à des masses molaires $\overline{M}_{n,SEC}$ faibles.

Conclusion

Dans un premier temps, le monomère donneur d'électrons vTPA a été synthétisé et polymérisé avec succès par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT en présence de CTA1.

Dans un deuxième temps, la synthèse du monomère accepteur APDI a été effectuée donnant lieu à de très faibles rendements. Sa polymérisation radicalaire contrôlée RAFT a été effectuée en présence de CTA1 sur l'APDI brut. Cette dernière donne un taux de conversion de monomère en polymère de 25% ce qui conduit à une faible quantité de PAPDI.

Face aux difficultés de synthèse du monomère accepteur dérivés du pérylène dues à la faible solubilité du précurseur dans les solvants organiques, une deuxième stratégie de synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons a été envisagée.

Cette deuxième stratégie est la synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons par modification chimique.

1. Lindner, S. M.; Thelakkat, M., *Macromolecules* **2004**, 37 (24), 8832-8835.
2. Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O.; Frère, P.; Roncali, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (10), 3459-3466.
3. Ning, Z.; Tian, H., *Chem. Commun.* **2009**, (37), 5483-5495.
4. Williams, P. E.; Moughton, A. O.; Patterson, J. P.; Khodabakhsh, S.; O'Reilly, R. K., *Polym. Chem.* **2011**, 2 (3), 720-729.
5. Behl, M.; Hattemer, E.; Brehmer, M.; Zentel, R., *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203 (3), 503-510.
6. Mastroianni, S. E.; Patterson, J. P.; O'Reilly, R. K.; Epps, I. I. I. T. H., *Soft Matter* **2013**, 9 (42), 10146-10154.
7. Rajaram, S.; Armstrong, P. B.; Kim, B. J.; Fréchet, J. M. J., *Chem. Mat.* **2009**, 21 (9), 1775-1777.

Chapitre III :
Synthèse de copolymères à blocs donneur
et accepteur d'électrons par modification chimique

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BLOCS DONNEUR ET ACCEPTEUR D'ELECTRONS PAR MODIFICATION CHIMIQUE	93
INTRODUCTION	93
I. SYNTHÈSE DU COPOLYMÈRE P(MMA- <i>stat</i> -HEMA)	94
II. EXTENSION DU COPOLYMÈRE STATISTIQUE P(MMA- <i>stat</i> -HEMA)	98
II.1. Extension du copolymère P(MMA- <i>stat</i> -HEMA) par du PS	98
II.2. Extension du copolymère statistique P(MMA- <i>stat</i> -HEMA) par du PvTPA	100
II.3. Extension du copolymère statistique P(MMA- <i>stat</i> -HEMA) par un copolymère statistique P(vTPA- <i>stat</i> -S)	102
II.4. Conclusion	105
III. MODIFICATION CHIMIQUE DES COPOLYMERES	105
III.1. Modification chimique des copolymères à l'aide d'une molécule modèle	106
III.2. Modification chimique des copolymères en utilisant le PCBA	109
III.3. Modification chimique des copolymères en utilisant l'acide carboxylique dérivé du PDI	119
III.4. Conclusion	130
CONCLUSION	132

Chapitre III : Synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons par modification chimique

Introduction

La stratégie visée dans ce chapitre est la synthèse de copolymères à blocs donneur et neutre possédant des groupements fonctionnels pour l'ancrage des molécules accepteur d'électrons par modification chimique (Schéma III. 1).



Schéma III. 1 : Synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons par modification chimique.

Dans la littérature, les copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons synthétisés par modification chimique sont principalement des copolymères à base de PPV ou P3HT pour le bloc donneur d'électrons associé au C₆₀ comme matériau accepteur. Le C₆₀ est incorporé par modification chimique dans les copolymères. Les méthodes de modification chimique rapportées dans la littérature sont : l'ATRA faisant intervenir des unités monomères fonctionnalisées par un Cl¹, la cycloaddition faisant intervenir des unités monomères fonctionnalisées par un N₃² et l'estérification faisant intervenir le plus souvent des unités monomères fonctionnalisées par un OH.³ Un copolymère associant le P3HT à un dérivé du PDI a également été élaboré *via* la modification par chimie « click » entre un acrylate possédant une extrémité alcyne et un azoture dérivé du PDI.⁴

Hormis l'estérification, les méthodes de modification chimique précédentes présentent des inconvénients. En effet, la chimie « click » par exemple, fait intervenir des étapes de synthèse supplémentaires pour l'ancrage des groupements alcyne et/ou azoture à la fois sur les unités monomères et sur l'accepteur d'électrons. L'ATRA quant à elle, fait intervenir des catalyseurs métalliques coûteux et difficiles à éliminer.

La stratégie choisie ici, pour la synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons, est l'estérification. La synthèse des copolymères se divise donc en trois étapes : la synthèse par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT du premier bloc neutre contenant des groupements fonctionnels modifiables, l'extension de ce bloc par un bloc donneur d'électrons et la modification de ce copolymère par les groupements accepteurs d'électrons par estérification. Les parties suivantes relatent successivement ces trois étapes de synthèse de copolymères à blocs donneur et accepteur d'électrons par modification chimique.

I. Synthèse du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA)

La synthèse d'un copolymère statistique avec des groupements hydroxyles permettant la modification chimique ultérieure du copolymère par estérification avec des acides dérivés du PDI et du C₆₀ a été choisie. Dans un premier temps, le méthacrylate modifiable visé était un méthacrylate dérivé d'un poly(oxyde d'éthylène) (POE) puis, le choix s'est porté sur l'HEMA. Ce dernier a une viscosité moins importante que le méthacrylate de POE ce qui facilite son utilisation en synthèse. L'HEMA a été copolymérisé avec le MMA afin de diluer les fonctions modifiables, permettant ainsi d'apporter les propriétés de l'accepteur d'électrons tout en limitant son encombrement et diminuant le coût final du copolymère. De plus, ces méthacrylates ont des propriétés filmogènes facilitant leur utilisation en cellules solaires.

La copolymérisation statistique du MMA et de l'HEMA a été effectuée par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT. Deux agents de transfert ont été testés : l'acide 4-benzodithioyl-4-cyanopentanoïque (CTA2) et le benzodithioate de 2-phénylpropan-2-yle (CTA3) (Figure III. 1). Dans la littérature, le CTA2 a permis les homopolymérisations RAFT du MMA et de l'HEMA⁵ et le CTA3 est connu pour sa capacité à contrôler la polymérisation contrôlée des méthacrylates⁶, de la vTPA et de ses dérivés.⁷ Chiefari *et al.*⁸ ont effectué la copolymérisation RAFT de l'HEMA et du MMA à 60°C dans l'acétate d'éthyle avec l'AIBN utilisé comme amorceur ($6,1 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) et le CTA2 utilisé comme agent RAFT ($1,11 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹). Les masses molaires des copolymères obtenus sont de l'ordre de 28000 g.mol⁻¹ avec une $\bar{M}_n$ de 1,21 au bout de 16 h de réaction. Les rapports de réactivité de l'HEMA et du MMA recensés dans la littérature. Mathew-Krotz *et al.*⁹ ont déterminé, par la méthode de

Fineman-Ross, un rapport de réactivité de l'HEMA inférieur au rapport de réactivité du MMA ($r_{\text{HEMA}} = 0,67$ et $r_{\text{MMA}} = 1,08$) lors de leur copolymérisation dans le DMF. Varma *et al.*¹⁰ ont déterminé les rapports de réactivité de l'HEMA et du MMA lors de leur copolymérisation en masse à 60°C avec le peroxyde de benzoyle utilisé comme amorceur. Par la méthode de Fineman-Ross, ils obtiennent les rapports de réactivité : $r_{\text{HEMA}} = 1,054$ et $r_{\text{MMA}} = 0,296$. Ces rapports de réactivité sont du même ordre que ceux obtenus par Fink¹¹ lors de la copolymérisation en masse de l'HEMA et du MMA à 80°C en présence d'AIBN ($r_{\text{HEMA}} = 1,059$ et $r_{\text{MMA}} = 0,741$).

Le Tableau III. 1 répertorie les conditions expérimentales et les résultats obtenus suite à la copolymérisation RAFT du MMA et de l'HEMA en présence de l'agent de transfert CTA2 et de l'agent de transfert CTA3.

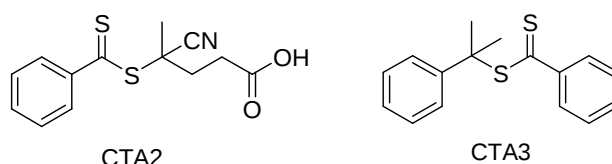


Figure III. 1 : Structures des agents de transfert testés pour la copolymérisation statistique du MMA et de l'HEMA.

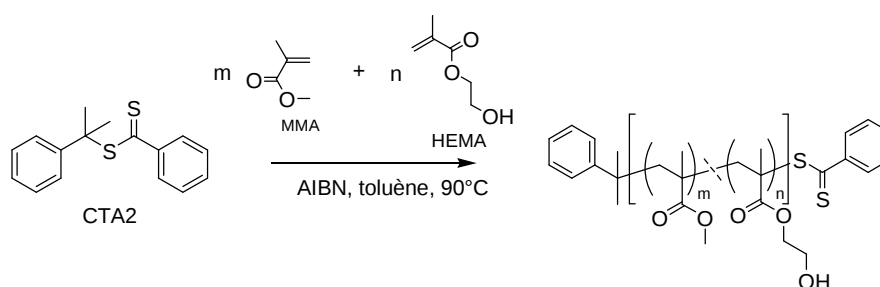


Schéma III. 2 : Synthèse par polymérisation RAFT du copolymère statistique P(MMA-*stat*-HEMA) avec le CTA2 comme agent de transfert.

Tableau III. 1 : Résultats des différentes copolymérisations RAFT statistiques du MMA et de l'HEMA.^a

Exp.	CTA	[MMA] ₀ : [HEMA] ₀ : [CTA] ₀ : [AIBN] ₀	[HEMA] ₀ (mol.L ⁻¹)	ρHEMA ^b (%)	$\overline{DP}_{n,calc\ PHEMA}^c$	ρMMA ^b (%)	$\overline{DP}_{n,calc\ PMMA}^c$	$\overline{M}_{n,cal}^d$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n,SEC}^e$ (g.mol ⁻¹)	D _M ^e	Rapport molaire ^f PHEMA : PMMA théorique dans le copolymère	Rapport molaire ^g PHEMA : PMMA expérimental dans le copolymère
1	2	630 : 12,6 : 1 : 0,20	0,048	37,74	4,8	56,7	357	36400	23800	1,17	1,3 : 98,7	3,5 : 96,5
2	3	630 : 12,6 : 1 : 0,20	0,048	26,81	3,4	41,0	258	26300	13300	1,13	1,3 : 98,7	2,0 : 98,0
3	2	630 : 80 : 1 : 0,05	0,59	16,60	13,3	19,0	120	13500	13400	1,17	10,0 : 90,0	14,6 : 85,4
4	3	630 : 80 : 1 : 0,05	0,59	11,08	8,9	14,2	89	10100	14800	1,17	9,0 : 91,0	15,7 : 84,3
5	3	630 : 80 : 1 : 0,05	0,59	29,10	23	19,0	144	17500	18500	1,18	13,7 : 86,3	13,6 : 86,4
6	3	630 : 80 : 1 : 0,05	0,59	20,00	32	43,0	271	31200	15800	1,25	10,0 : 90,0	29,8 : 70,2
7	3	630 : 160 : 1 : 0,05	0,59	26,60	21	32	202	23000	20700	1,18	9,5 : 90,5	15,3 : 84,7

^a Solvant : toluène, température = 90°C, durée = 2h, concentration initiale en MMA : [MMA]₀ = 4,09 mol.L⁻¹.

^b calculés par spectrométrie RMN ¹H, en comparant les intégrations des signaux des protons OCH₂ de l'HEMA et du PHEMA, et en comparant les intégrations des signaux des protons OCH₃ du MMA et du PMMA sur les spectres des produits bruts $\rho_{HEMA} = \frac{IOCH2(PHEMA)}{IOCH2(PHEMA)+IOCH2(HEMA)} \times 100$ et $\rho_{MMA} = \frac{IOCH3(PMMA)}{IOCH3(PHEMA)+IOCH3(MMA)} \times 100$

^c calculés selon les équations : $\overline{DP}_{n,calc\ PHEMA} = \frac{[vTPA]_0}{[CTA]_0} \times \rho_{HEMA}$ et $\overline{DP}_{n,calc\ PMMA} = \frac{[MMA]_0}{[CTA]_0} \times \rho_{MMA}$.

^d calculées à partir des conversions du MMA et de l'HEMA obtenues par spectrométrie RMN ¹H des produits bruts: $\overline{M}_{n,cal} = \rho_{HEMA} \times \frac{[HEMA]_0}{[CTA]_0} \times M_{HEMA} + \rho_{MMA} \times \frac{[MMA]_0}{[CTA]_0} \times M_{MMA} + M_{CTA}$.

^e déterminés par la chromatographie d'exclusion stérique (SEC), solvant THF, étalonnage PS.

^f calculés selon les équations : $\%molPHEMA = \frac{(\overline{DP}_{n,PHEMA})}{(\overline{DP}_{n,PHEMA} + \overline{DP}_{n,PMMA})} \times 100$ et $\%molPMMA = \frac{(\overline{DP}_{n,calc\ PMMA})}{(\overline{DP}_{n,calc\ PHEMA} + \overline{DP}_{n,calc\ PMMA})} \times 100 = 1 - \%molPHEMA$.

^g déterminés par spectrométrie RMN ¹H (400MHz) des produits précipités, en comparant les intégrations des signaux des protons OCH₂ du PHEMA avec les intégrations des signaux des protons OCH₃ du PMMA : $\%molPHEMA = \frac{IOCH2(PHEMA)/2}{IOCH2(PHEMA)/2 + IOCH3(PMMA)/3} \times 100$ et $\%molPMMA = 100 - \%molPHEMA$.

Les résultats du Tableau III. 1 montrent que la copolymérisation statistique des MMA et HEMA a bien eu lieu. Néanmoins, expérimentalement, le milieu réactionnel devient visqueux très rapidement, ce qui limite le taux de conversion des monomères : $\rho_{\text{HEMA}} < 40\%$ et $\rho_{\text{MMA}} < 40\%$.

Dans un premier temps, les polymérisations RAFT du MMA et de l'HEMA en présence de CTA2 montrent des taux de conversion des monomères MMA et HEMA plus élevés comparés à ceux obtenus pour les polymérisations RAFT avec le CTA3 dans des conditions initiales similaires (Exp. 1-2 et 3-4, Tableau III. 1). Ceci se traduit par un milieu réactionnel plus visqueux après deux heures de polymérisation pour la polymérisation *via* le CTA2. Toutefois, les $\bar{M}_n$ restent faibles et du même ordre de grandeur que les $\bar{M}_n$ obtenues sur les polymères issus de la polymérisation RAFT en présence de CTA3. La viscosité du milieu réactionnel augmentant en présence de CTA2, l'étape de purification des copolymères par précipitation en est compliquée, c'est la raison pour laquelle, les copolymères P(MMA-*stat*-HEMA) étudiés ci-après, seront issus de polymérisation RAFT du MMA et de l'HEMA en présence de CTA3.

De manière générale, les copolymères obtenus ont des $\bar{M}_n$ relativement faibles, de l'ordre de 1,17. Le chromatogramme SEC du copolymère précipité (Exp. 3, Tableau III. 1) en détection UV à 309 nm (Figure III. 2) confirment la présence des extrémités dithioester.

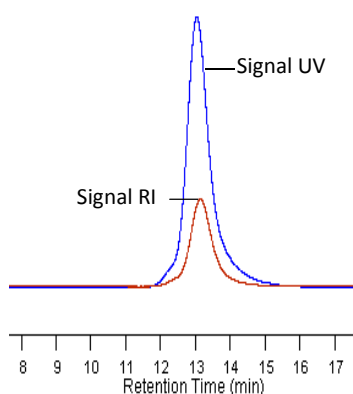


Figure III. 2 : Superposition des chromatogrammes SEC du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) (Exp. 3, Tableau III. 1) en détections RI (rouge) et UV (bleu).

Suite à l'obtention du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) à extrémités dithioester, son extension a été effectuée afin d'obtenir un copolymère à blocs.

II. Extension du copolymère statistique P(MMA-*stat*-HEMA)

Dans un premier temps, l'extension des copolymères statistiques P(MMA-*stat*-HEMA) avec du polystyrène a été effectuée afin de vérifier la possibilité d'obtenir des copolymères à blocs de manière contrôlée à partir des P(MMA-*stat*-HEMA)s. Puis, l'extension du copolymère statistique P(MMA-*stat*-HEMA) a été effectuée avec du PvTPA et enfin avec du P(S-*stat*-vTPA) conduisant à des copolymères à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-PvTPA et P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA), respectivement.

II.1. Extension du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) par du PS

La polymérisation radicalaire contrôlée RAFT du styrène a été effectuée à 90°C dans le DMF en présence de copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) de $\overline{M}_{n,SEC} = 18500 \text{ g.mol}^{-1}$ (Exp. 5, Tableau III. 1) utilisé comme macro-CTA et de l'amorceur AIBN (Schéma III. 3). Les concentrations en macro-CTA et en styrène étant respectivement de $7.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 1,40 ou 3,50 mol.L^{-1} pour des rapports molaires respectifs en styrène, macro-CTA, AIBN de 200 : 1 : 0,10 et 500 : 1 : 0,10.

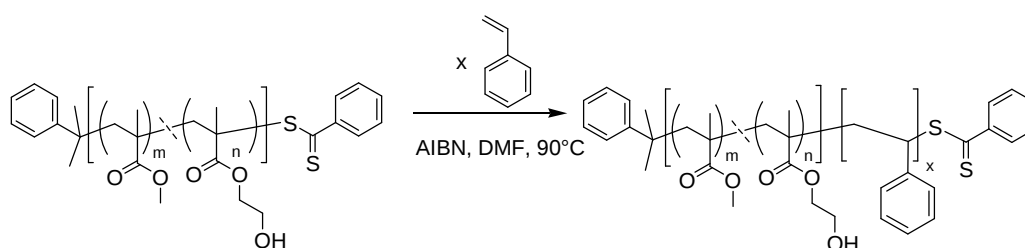


Schéma III. 3 : Polymérisation radicalaire contrôlée RAFT du styrène en présence d'AIBN et de P(MMA-*stat*-HEMA) dans le DMF à 90°C.

Le taux de conversion du styrène ($p(\text{styrène})$) a été déterminé à partir de la spectrométrie RMN ^1H par comparaison des intégrations des signaux des protons vinyliques du styrène à 5,20 et 5,72 ppm avec l'intégration des signaux des protons CH_2 en α et β de la fonction hydroxyle des motifs HEMA du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) ayant des déplacements chimiques respectifs de 3,83 et 4,10 ppm. Les masses molaires $\overline{M}_{n,calc}$ des copolymères

après extension par le polystyrène ont été déterminées à partir de ce taux de conversion du styrène à l'aide de l'équation suivante :

$$\overline{M}_{n,calc} = \frac{(n_{styrène})_0}{(n_{macro-CTA})_0} \times \rho(styrène) \times M_{styrène} + M_{macro-CTA} \quad (\text{Equation III. 1})$$

Les résultats obtenus lors de ces polymérisations du styrène ont été répertoriés dans le Tableau III. 2. Les masses molaires $\overline{M}_{n,calc}$ montrent une augmentation de la masse molaire de 4000 et 6000 g.mol⁻¹ après polymérisation du styrène. Les $\overline{M}_w$ obtenues sont de 1,49 et 2,38. La Figure III. 3 montre un déplacement du chromatogramme du polymère précipité vers des temps de rétention plus élevés en comparaison avec le chromatogramme de copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) utilisé comme macro-CTA. Ceci montre que le copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) est un macro-CTA efficace pour contrôler la polymérisation du styrène et qu'il peut être utilisé pour la synthèse de copolymères à blocs avec un bloc donneur d'électrons.

Tableau III. 2 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales et des résultats obtenus par SEC et spectrométrie RMN ¹H des polymérisations RAFT du styrène en utilisant le P(MMA-*stat*-HEMA) comme macro-CTA .^a

Exp.	[S] ₀ : [macro-CTA] ₀ : [AIBN] ₀	[macro-CTA] ₀ (mol.L ⁻¹)	[S] ₀ (mol.L ⁻¹)	$\overline{M}_{n,calc}^b$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n,SEC}^c$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_w^c$	Rapport molaire ^d PS : PHEMA : PMMA
1	200 : 1 : 0,10	0,007	1,39	22600	23000	1,49	20,3 : 10,8 : 68,9
2	500 : 1 : 0,10	0,007	3,47	24000	12700	2,38	25 : 10,2 : 64,8

^a solvant : DMF, température : 90°C, durée : 72h.

^b déterminées par spectrométrie RMN ¹H selon l'Equation III.1.

^c déterminés par la chromatographie d'exclusion stérique (SEC), solvant THF, étalonnage PS.

^d déterminés par spectrométrie RMN ¹H des produits précipités, en comparant les intégrations des signaux des protons aromatiques du PS avec les intégrations des protons OCH₂ du PHEMA et les intégrations des protons OCH₃ du PMMA :

$$\%molPS = \frac{I_{Harom}(PS)/5}{\frac{IOCH_2(PHEMA)}{2} + \frac{I_{Harom}(PS)}{5} + \frac{IOCH_3(PMMA)}{3}} \times 100 \quad , \quad \%molPHEMA = \frac{\frac{IOCH_2(PHEMA)}{2}}{\frac{IOCH_2(PHEMA)}{2} + \frac{I_{Harom}(PS)}{5} + \frac{IOCH_3(PMMA)}{3}} \times 100 \quad \text{et}$$

$$\%molPMMA = \frac{\frac{IOCH_3(PMMA)}{3}}{\frac{IOCH_2(PHEMA)}{2} + \frac{I_{Harom}(PS)}{5} + \frac{IOCH_3(PMMA)}{3}} \times 100.$$

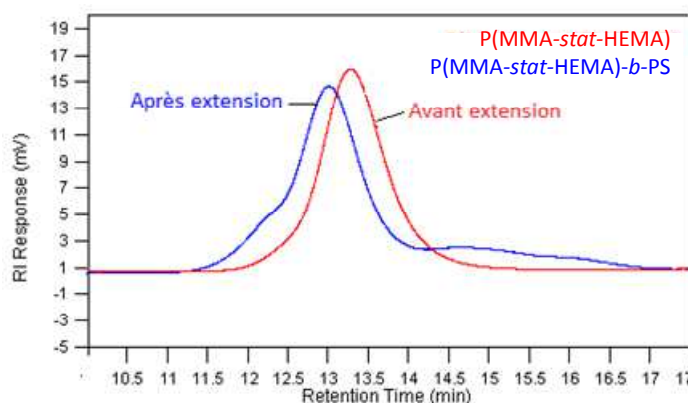


Figure III. 3 Comparaison des chromatogrammes SEC du copolymère statistique précurseur P(MMA-*stat*-HEMA) ($\overline{M}_{n,SEC} = 18500 \text{ g.mol}^{-1}$; $\mathcal{D}_M = 1,18$) et du copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-PS après extension ($\overline{M}_{n,SEC} = 22600 \text{ g.mol}^{-1}$; $\mathcal{D}_M = 1,49$).

II.2. Extension du copolymère statistique P(MMA-*stat*-HEMA) par du PvTPA

La polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de la vTPA a été effectuée à 90°C dans le DMF en présence de P(MMA-*stat*-HEMA) ($\overline{M}_{n,SEC} = 18500 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\mathcal{D}_M = 1,18$; Exp. 5, Tableau III. 1) et d'AIBN (Schéma III. 4) dans les conditions expérimentales suivantes : $[\text{vTPA}]_0 : [\text{macro-CTA}]_0 : [\text{AIBN}]_0 = 200 : 1 : 0,10$.

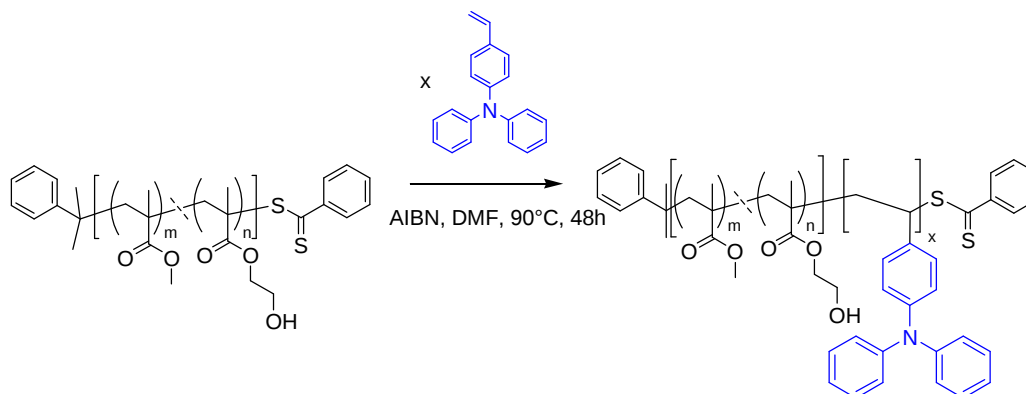


Schéma III. 4 : Polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de la vTPA en présence d'AIBN et de P(MMA-*stat*-HEMA) dans le DMF à 90°C.

Les chromatogrammes SEC avant et après extension par le PvTPA montrent un déplacement du chromatogramme vers les fortes masses molaires après extension (Figure III. 4). Ce résultat montre qu'il y a bien formation d'un copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-

PvTPA. La masse molaire moyenne en nombre déterminée par SEC en équivalent PS est de 25000 g.mol⁻¹ et la $\bar{D}_M$ est de 1,44 (Figure III. 4)

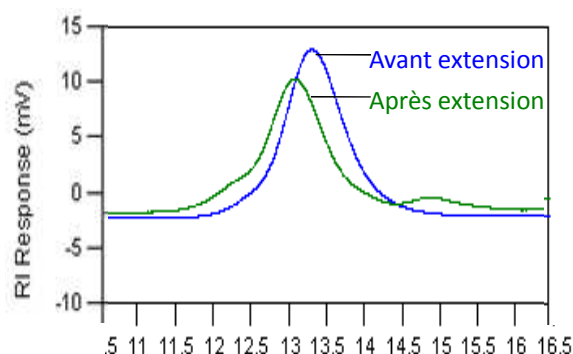


Figure III. 4 : Superposition des chromatogrammes SEC du copolymère statistique précurseur P(MMA-*stat*-HEMA) ($\bar{M}_{n,SEC} = 18500$ g.mol⁻¹ ; $\bar{D}_M = 1,18$) et du copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-PvTPA après extension ($\bar{M}_{n,SEC} = 25000$ g.mol⁻¹ ; $\bar{D}_M = 1,44$).

Les rapports molaires en PvTPA, PHEMA et PMMA dans le copolymère final, sont déterminés par spectrométrie RMN ¹H du copolymère final précipité (Figure III. 5), par comparaison des intégrations des signaux des protons aromatiques du PvTPA entre 6,11 et 7,18 ppm, des signaux des protons en α et β de la fonction hydroxyle du P(MMA-*stat*-HEMA) à 3,86 et 4,12 ppm et des signaux des protons OCH₃ du P(MMA-*stat*-HEMA) à 3,60 ppm, respectivement. Les rapports molaires en PvTPA, PHEMA et PMMA sont calculés d'après les équations suivantes :

$$\%molPvTPA = \frac{I_{Harom,PvTPA}/14}{\frac{I_{OCH2,PHEMA} + I_{CH2,PHEMA}}{4} + I_{OCH3,PMMA}/3 + I_{Harom,PvTPA}/14} \times 100 \quad \text{Equation III. 2}$$

$$\%molPHEMA = \frac{\frac{I_{OCH2,PHEMA} + I_{CH2,PHEMA}}{4}}{\frac{I_{OCH2,PHEMA} + I_{CH2,PHEMA}}{4} + I_{OCH3,PMMA}/3 + I_{Harom,PvTPA}/14} \times 100 \quad \text{Equation III. 3}$$

$$\%molPMMA = \frac{I_{OCH3,PMMA}/3}{\frac{I_{OCH2,PHEMA} + I_{CH2,PHEMA}}{4} + I_{OCH3,PMMA}/3 + I_{Harom,PvTPA}/14} \times 100 \quad \text{Equation III. 4}$$

Les rapports molaires en PvTPA, PHEMA et PMMA dans le copolymère P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(vTPA) final sont PvTPA : PHEMA : PMMA = 17,8 : 11,2 : 71.

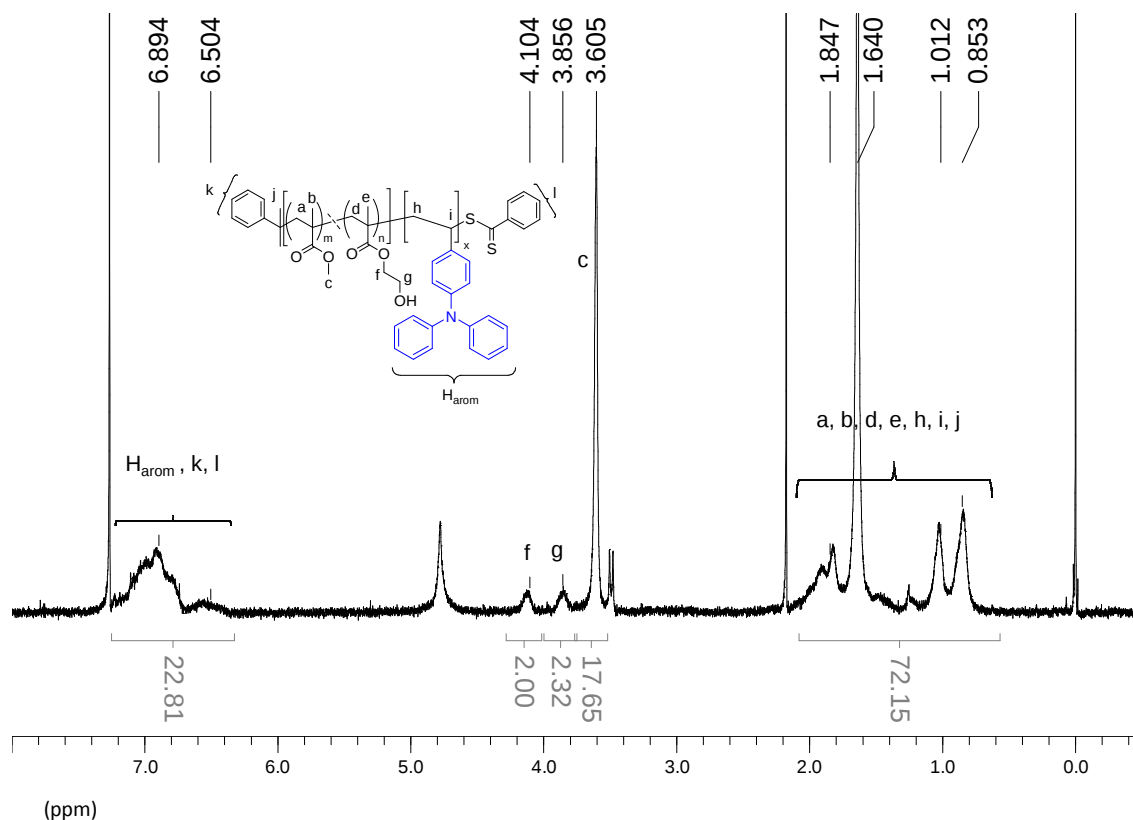


Figure III. 5 : Spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 du copolymère à blocs $\text{P(MMA-}i\text{stat-HEMA)-}b\text{-PvTPA}$.

Suite à l'obtention d'un copolymère à blocs $\text{P(MMA-}i\text{stat-HEMA)-}b\text{-PvTPA}$, l'extension du copolymère $\text{P(MMA-}i\text{stat-HEMA)}$ a été effectuée par le copolymère $\text{P(vTPA-}i\text{stat-S)}$. L'ajout d'unités monomères styrène permettrait de diluer les groupements donneurs d'électrons au sein du copolymère à blocs. Le styrène a été choisi pour sa structure aromatique de même nature que la vTPA, sa disponibilité et son faible coût.

II.3. Extension du copolymère statistique $\text{P(MMA-}i\text{stat-HEMA)}$ par un copolymère statistique $\text{P(vTPA-}i\text{stat-S)}$

La copolymérisation statistique de la vTPA et du styrène a été effectuée à 90°C dans le DMF en présence de $\text{P(MMA-}i\text{stat-HEMA)}$ (Exp.7, Tableau III. 1 $\overline{M}_{n,SEC}$; = 20700 g.mol^{-1} et $\mathcal{D}_M$ = 1,18) et d'AIBN (Schéma III. 5) selon les conditions expérimentales suivantes : $[\text{vTPA}]_0 : [\text{S}]_0 : [\text{macro-CTA}]_0 : [\text{AIBN}]_0 = 50 : 100 : 1 : 0,10$ (Schéma III. 5).

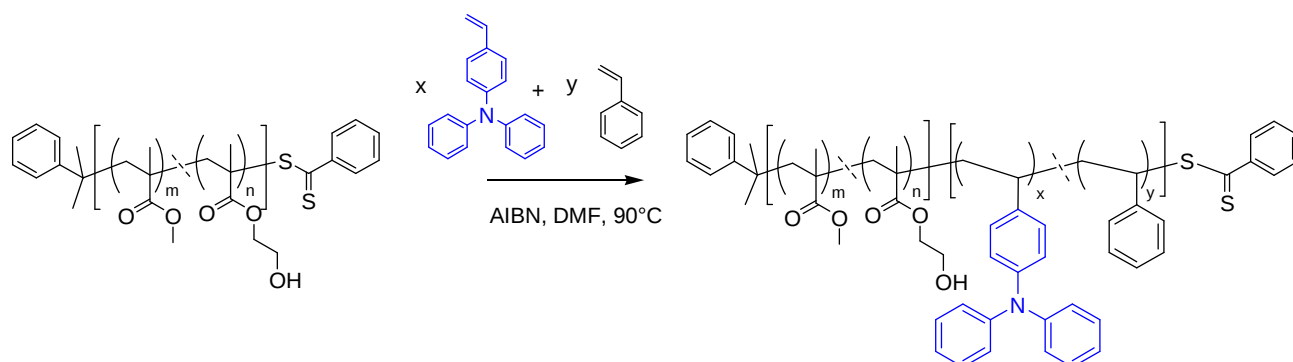


Schéma III. 5 : Copolymérisation radicalaire contrôlée RAFT de la vTPA et du styrène en présence d'AIBN et de P(MMA-*stat*-HEMA) dans le DMF à 90°C.

La superposition des chromatogrammes SEC du P(MMA-*stat*-HEMA) avant et après copolymérisation montre le déplacement du chromatogramme SEC après extension vers des temps de rétention faibles, caractéristique d'une augmentation de la masse molaire du copolymère final P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) (Figure III. 6). Ceci montre qu'il y a formation du copolymère à blocs de $\overline{M_{n,SEC}}$ est de 23000 g.mol⁻¹ et de $\overline{D_M}$ de 1,49.

Les taux de conversion du styrène et de la vTPA sont calculés par spectrométrie RMN ¹H du mélange réactionnel au temps t. Le taux de conversion du styrène ($\rho(\text{styrène})$) est obtenu comme indiqué dans le paragraphe II. 1 par comparaison de l'intégration des signaux des protons vinyliques du styrène à 5,20 et 5,72 ppm avec les signaux des protons CH₂ en α et β des unités HEMA du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) à 3,83 ppm et 4,20 ppm au temps t comparé au temps t₀. La conversion du styrène calculée est égale à 88% après 48h de réaction. De la même manière, $\rho(\text{vTPA})$ est obtenue par comparaison de l'intégration des signaux des protons vinyliques de vTPA à 5,15 et 5,65 ppm avec les signaux des protons CH₂ en α et β des unités HEMA du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA). La conversion de la vTPA est égale à 45,5% au bout de 48h de réaction.

Les taux de conversion du styrène et de la vTPA permettent de déterminer le degré de polymérisation moyen en nombre ($\overline{DP_n}$) de chacun des monomères au sein du copolymère final P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) à l'aide des équations suivantes :

$$\overline{DP_{n,calc PS}} = \rho(styrène) \times \frac{(n_{styrène})_0}{(n_{macro-CTA})_0} \quad (\text{Equation III. 5})$$

$$\overline{DP_{n,calc PvTPA}} = \rho(vTPA) \times \frac{(n_{vTPA})_0}{(n_{macro-CTA})_0} \quad (\text{Equation III. 6})$$

La masse molaire $\overline{M_{n,calc}}$ du copolymère final est déterminée à l'aide de l'Equation III.7. La masse molaire $\overline{M_{n,calc}}$ est estimée à 32000 g.mol⁻¹. Cette valeur est supérieure à celle obtenue expérimentalement par SEC ($\overline{M_{n,SEC}} = 23000$ g.mol⁻¹) ; ceci est probablement dû à la différence de volume hydrodynamique du copolymère dans le THF et celui du polystyrène (utilisé pour étalonner la SEC) dans le THF.

$$\overline{M_{n,calc}} = \overline{DP_{n,calc PvTPA}} \times M_{vTPA} + \overline{DP_{n,calc PS}} \times M_{styrène} + M_{macro-CTA} \quad (\text{Equation III. 7})$$

Les rapports molaires de chacun des composants sont déterminés à partir des $\overline{DP_{n,calc}}$ en PS et PvTPA obtenus ci-dessus et des $\overline{DP_n}$ en PMMA et PHEMA correspondants au macro-CTA (Exp.7, Tableau III. 1 ; $\overline{DP_{n,calc PHEMA}} = 21$ et $\overline{DP_{n,calc PMMA}} = 202$). Les rapports molaires sont : PvTPA : PS : PHEMA : PMMA = 21 : 13,7 : 7,8 : 57,5.

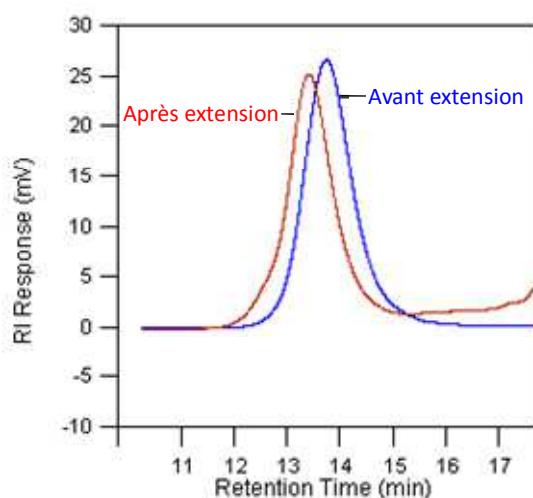


Figure III. 6 : Superposition des chromatogrammes SEC du copolymère statistique précurseur P(MMA-*stat*-HEMA) ($\overline{M_{n,SEC}} = 20700$ g.mol⁻¹ ; $\overline{D_M} = 1,18$) et du copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) après extension ($\overline{M_{n,SEC}} = 23000$ g.mol⁻¹ ; $\overline{D_M} = 1,49$).

II.4. Conclusion

Suite à l'obtention du copolymère statistique P(MMA-*stat*-HEMA), les extensions de ce copolymère par le styrène, la vTPA et le mélange styrène/vTPA ont été étudiées.

La polymérisation RAFT de la vTPA en présence de P(MMA-*stat*-HEMA) en tant que macro-CTA a donné lieu à un copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(vTPA) avec des rapports molaires en bloc PvTPA de 17,8% et en fonctions modifiables PHEMA de 11,2%.

La polymérisation RAFT du styrène avec le copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) comme macro-CTA étant efficace, la copolymérisation statistique du styrène et de la vTPA par polymérisation RAFT a été effectuée afin de diluer les groupements donneur d'électrons au sein du copolymère à blocs. Cette dernière a conduit à des copolymères P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) de masses molaires moyennes en nombre $\overline{M}_{n,SEC}$ de 23000 g.mol⁻¹ avec des rapports molaires en groupements donneur d'électrons PvTPA de 21% et en fonctions modifiables PHEMA de 7,8%.

La partie suivante va porter sur la modification chimique des copolymères P(MMA-*stat*-HEMA) dans un premier temps, puis des copolymères à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) dans un second temps.

III. Modification chimique des copolymères

Les tests de modification chimique des copolymères P(MMA-*stat*-HEMA) ont tout d'abord été effectués à l'aide d'un acide carboxylique modèle : l'acide phénylacétique (APA). Deux méthodes de modification chimique par estérification ont été étudiées afin de déterminer quelle était la plus appropriée pour l'ancrage de molécules aromatiques sur les copolymères P(MMA-*stat*-HEMA).

Les copolymères P(MMA-*stat*-HEMA) et P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(vTPA-*stat*-S) ont ensuite été modifiés par les accepteurs d'électrons : l'acide de PDI et le PCBA.

III.1. Modification chimique des copolymères à l'aide d'une molécule modèle

Deux stratégies de modifications chimiques par estérification ont été effectuées sur les copolymères à l'aide de l'APA : l'estérification de Steglich en présence de DCC et de DMAP, et l'estérification *via* la formation d'un chlorure d'acyle en présence de chlorure d'oxalyle.

III.1.a. Modification chimique par estérification de Steglich

Dans un premier temps, l'estérification de Steglich en présence de DCC, DMAP a été effectuée (Schéma III. 6). La réaction a mis en jeu 1,50 équivalents d'APA pour un équivalent de fonction hydroxyle d'HEMA, 1,20 équivalents de DCC et 0,55 équivalent de DMAP. La réaction a lieu dans le DCM à température ambiante ou à 30°C. Le copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) utilisé pour la modification a un rapport molaire en PHEMA de 15% une masse molaire $\overline{M}_{n,SEC}$ de 13400 g.mol⁻¹ et une $\Phi_M = 1,17$ (Exp.3 ; Tableau III. 1).

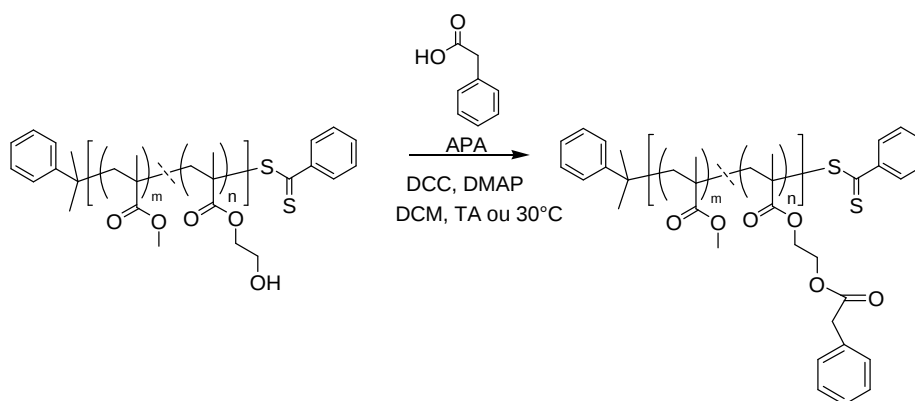


Schéma III. 6 : Estérification du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) en présence d'APA, de DCC et de DMAP dans le DCM.

Le polymère a ensuite été précipité dans le méthanol et analysé par spectrométrie RMN ¹H. Le spectre RMN ¹H ne montre pas de changement de structure du copolymère après modification et ce, quelque soit la température de réaction. L'intégration des signaux des protons aromatiques n'a pas augmenté et les signaux des protons CH₂ en α et β de la fonction hydroxyle ont le même déplacement chimique avant et après modification. La modification chimique du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) par l'APA en présence de DCC, DMAP ne peut être vérifiée par spectrométrie RMN ¹H.

III.1.b. Modification chimique par estérification *via* le chlorure d'acyle

Une deuxième méthode d'estérification *via* la formation *in-situ* d'un chlorure d'acyle a été choisie (Schéma III. 7). Cette méthode utilisée au sein de l'équipe MSP a conduit à des résultats satisfaisants lors de la fonctionnalisation en position ω de chaînes macromoléculaires de POE allant jusqu'à des masses molaires de 5000 g.mol^{-1} .¹²

Dans un premier temps, 2 équivalents d'APA dissous dans le DCM ont été mis en présence de 10 équivalents de chlorure d'oxalyle pendant 4h afin de former le chlorure d'acyle. L'excès de chlorure d'oxalyle est évaporé sous vide. Au chlorure d'acyle est ajouté le copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) ($\overline{M}_{n,SEC} = 13400 \text{ g.mol}^{-1}$; $\overline{D}_M = 1,17$; Exp.3; Tableau III. 1) en solution dans le DCM. La réaction a lieu à 30°C pendant 72h. Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol et analysé par spectrométrie RMN ^1H .

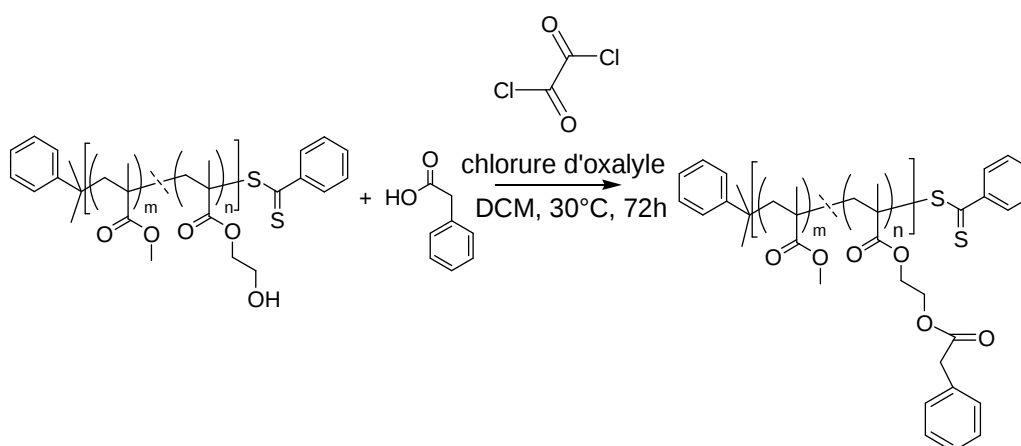


Schéma III. 7 : Estérification du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) en présence d'APA et de chlorure d'oxalyle dans le DCM à 30°C .

La comparaison des spectres entre 3 ppm et 5 ppm du copolymère statistique avant et après modification chimique (Figure III. 7) montre que le signal des protons CH_2 en α et β de la fonction hydroxyle des unités HEMA (notés respectivement f et g) sont déblindés : de 4,11 à 4,51 ppm pour f et f', et de 3,80 à 4,26 ppm pour g et g'.

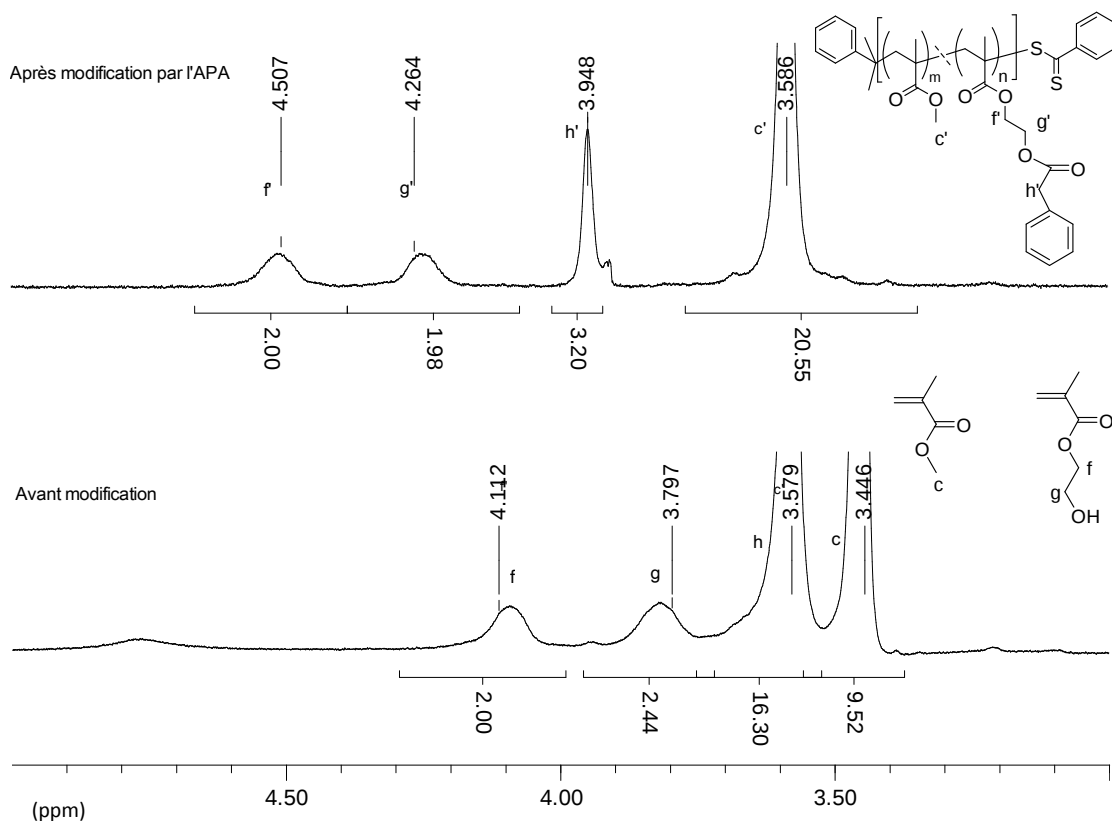


Figure III. 7 : Superposition des spectres RMN ^1H entre 3 et 5 ppm dans le CDCl_3 des copolymères P(MMA-*stat*-HEMA) avant et après modification chimique par estérification avec l'APA en présence de chlorure d'oxalyle.

Cette dernière méthode permet de modifier les fonctions hydroxyles des copolymères statistiques P(MMA-*stat*-HEMA) de manière quantitative car il y a disparition complète des signaux des protons CH_2 en position α et en position β de la fonction hydroxyle des unités HEMA. C'est pourquoi, cette méthode a été utilisée pour introduire le groupement accepteur d'électrons.

III.2. Modification chimique des copolymères en utilisant le PCBA

Le PCBA a été choisi pour l'introduction de fonctions accepteur d'électrons dans les copolymères. Le PCBA a été préalablement synthétisé par hydrolyse du PCBM à l'aide de d'un excès d'acide acétique et d'HCl dans le toluène au reflux pendant une nuit (Schéma III. 8). Le produit a été isolé par centrifugations successives dans le méthanol, le toluène et l'éther éthylique. Le rendement de cette réaction est de 65%.

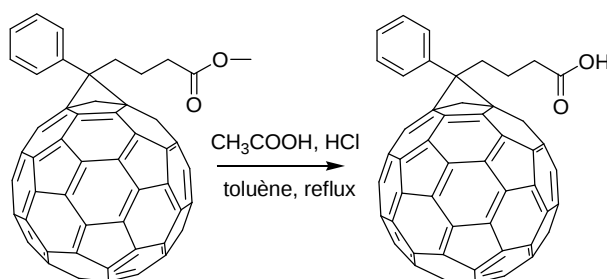


Schéma III. 8 : Synthèse du PCBA à partir de l'hydrolyse du PCBM.

La modification chimique a été effectuée sur le copolymère statistique P(MMA-*stat*-HEMA) puis sur le copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(vTPA-*stat*-S).

III.2.a. Modification chimique des copolymères P(MMA-*stat*-HEMA)

Dans un premier temps, 5 équivalents de chlorure d'oxalyde ont été ajoutés à une solution de 2 équivalents de PCBA dissous dans un mélange DCM/disulfure de carbone portée à 30°C pendant 4h. L'excès de chlorure d'oxalyde est évaporé sous vide. Le copolymère statistique P(MMA-*stat*-HEMA) ($\overline{M}_{n,SEC} = 20700 \text{ g.mol}^{-1}$; $\overline{D}_M = 1,18$; Exp.7 ; Tableau III. 1) dissous dans le DCM est ensuite ajouté au chlorure d'acyle dérivé du PCBA formé. Le milieu réactionnel est porté à 30°C pendant 72h (Schéma III. 9). Ce copolymère est ensuite purifié par précipitation.

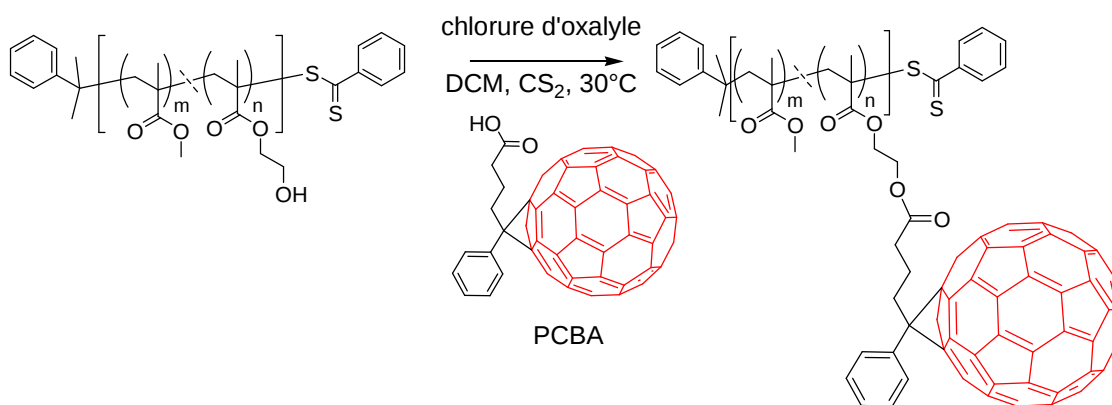


Schéma III. 9 : Estérification du copolymère $P(MMA-stat-HEMA)$ avec le PCBA en présence de chlorure d'oxalyle dans le DCM et le CS_2 .

La composition molaire du copolymère $P(MMA-stat-HEMA)$ après modification chimique a été étudiée par spectrométrie RMN 1H , par comparaison des intégrations des signaux des protons aromatiques correspondant au PCBA et aux extrémités des chaînes macromoléculaires et des signaux des protons f' et g' correspondant à l'unité HEMA après modification (Figure III. 8). Les résultats sont indiqués dans le Tableau III. 3. Le PCBA représente 8% de la composition massique du copolymère modifié pour les copolymères de plus faible masse. Pour le copolymère ayant une proportion molaire d'HEMA de 29,8%, le taux de modification de l'HEMA est plus faible que pour le copolymère ayant une proportion molaire en HEMA de 13,6%. Le taux d'HEMA augmentant dans la composition du copolymère, ce dernier devient plus visqueux en solution donc les unités HEMA sont plus difficiles à atteindre.

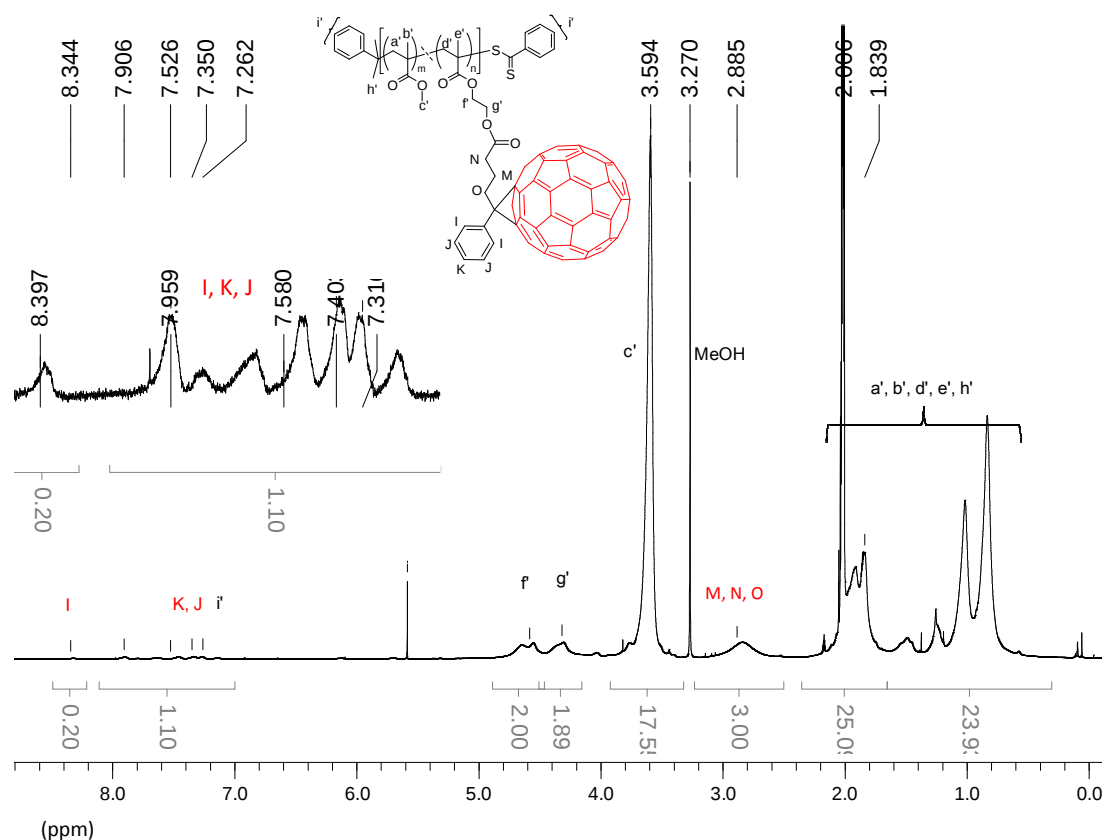


Figure III. 8 : Spectre RMN ^1H dans l'acétone D_6 du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) après modification chimique par estérification avec le PCBA en présence de chlorure d'oxalyle.

Tableau III. 3 : Résultats de la modification chimique du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) par le PCBA en présence de chlorure d'oxalyle.

Exp.	P(MMA- <i>stat</i> -HEMA) avant modification				P(MMA- <i>stat</i> -HEMA)PCBA après modification					
	$\overline{M}_{n,calc}^a$ (g.mol $^{-1}$)	$\overline{M}_{n,SEC}^b$ (g.mol $^{-1}$)	$\overline{D}_M^b$	Rapport molaire ^c PHEMA : PMMA	τ_{modif} (HEMA) ^d (%)	Rapport molaire ^e PCBA : PHEMA : PMMA	Rapport massique ^f PCBA : PHEMA : PMMA	$\overline{M}_{n,calc}^g$ (g.mol $^{-1}$)	$\overline{M}_{n,SEC}^b$ (g.mol $^{-1}$)	$\overline{D}_M^b$
1	17500	18500	1,18	13,6 : 86,4	6,2	4,2 : 14,5 : 81,3	27,0 : 13,7 : 59,3	19800	23000	1,92
2	17500	18500	1,18	13,6 : 86,4	5,0	1 : 15 : 84	8 : 17,3 : 74,7	19600	23900	1,91
3	23000	20700	1,18	15,3 : 84,7	22	2,6 : 11,9 : 85,5	18,8 : 12,4 : 69,6	28200	17000	1,89

^a calculées à partir des conversions du MMA et de l'HEMA obtenues par spectrométrie RMN ^1H des produits bruts: $\overline{M}_{n,calc} = \rho(\text{HEMA}) \times \frac{[\text{HEMA}]_0}{[\text{CTA}]_0} \times M_{\text{HEMA}} + \rho(\text{MMA}) \times \frac{[\text{MMA}]_0}{[\text{CTA}]_0} \times M_{\text{MMA}} + M_{\text{CTA}3}$.

^b déterminés par la chromatographie d'exclusion stérique (SEC), solvant THF, étalonnage PS.

^c calculées par spectrométrie RMN ^1H (400MHz) des produits précipités, par comparaison des intégrations des signaux des protons OCH_2 du PHEMA avec les signaux des protons OCH_3 du PMMA :

$$\%molPHEMA = \frac{IOCH2(PHEMA)/2}{IOCH2(PHEMA)/2 + IOCH3(PMMA)/3} \times 100 \quad \text{et} \quad \%molPMMA = \frac{IOCH3(PMMA)/3}{IOCH2(PHEMA)/2 + IOCH3(PMMA)/3} \times 100$$

^d déterminés par spectrométrie RMN ^1H (400MHz) des produits précipités, en comparant les intégrations des signaux des protons CH_2 f' et g' du PHEMA avec l'intégration des signaux des protons aromatiques avant et après modification par le PCBA.

^e calculés par spectrométrie RMN ^1H (400MHz) des produits précipités, en comparant les intégrations des signaux des protons CH_2 f' et g' du PHEMA avec l'intégration des signaux des protons aromatiques du PCBA et avec celle des signaux des protons CH_3 du PMMA et en négligeant la perte d' H_2O :

$$\% \text{molPCBA} = \frac{I_{\text{Harom}}(\text{PCBA})/5}{I_{\text{Harom}}(\text{PCBA})/5 + I_{\text{OCH}_2}(\text{PHEMA})/2 + I_{\text{OCH}_3}(\text{PMMA})/3}$$

$$\% \text{molPHEMA} = \frac{I_{\text{OCH}_2}(\text{PHEMA})/2}{I_{\text{Harom}}(\text{PCBA})/5 + I_{\text{OCH}_2}(\text{PHEMA})/2 + I_{\text{OCH}_3}(\text{PMMA})/3} \text{ et}$$

$$\% \text{molPMMA} = 100 - (\% \text{molPCBA} + \% \text{molPHEMA})$$

^f calculés par spectrométrie RMN ^1H (400MHz) des produits précipités à partir des masses molaires des composés MMA, HEMA et PCBA et de leur rapport molaire dans le copolymère:

$$\% \text{massePCBA} = \frac{\% \text{molPCBA} \cdot M_{\text{PCBA}}}{\% \text{molPCBA} \cdot M_{\text{PCBA}} + \% \text{molPHEMA} \cdot M_{\text{PHEMA}} + \% \text{molPMMA} \cdot M_{\text{PMMA}}}$$

$$\% \text{massePHEMA} = \frac{\% \text{molPHEMA} \cdot M_{\text{PHEMA}}}{\% \text{molPCBA} \cdot M_{\text{PCBA}} + \% \text{molPHEMA} \cdot M_{\text{PHEMA}} + \% \text{molPMMA} \cdot M_{\text{PMMA}}}$$

$$\% \text{massePMMA} = 100 - (\% \text{massePCBA} + \% \text{massePHEMA})$$

^g calculées à partir de la spectrométrie RMN ^1H (400 MHz) du copolymère modifié précipité et de $\overline{M}_{n,\text{cal}}$ du copolymère statistique P(MMA-stat-HEMA) :

$$\overline{M}_{n,\text{cal}} = \tau_{\text{modif}}(\text{HEMA}) \times M_{\text{PCBA}} + \overline{M}_{n,\text{cal}} P(\text{MMA-stat-HEMA}).$$

L'analyse par spectrophotométrie UV-vis des copolymères après modification en solution dans le DCM montre l'apparition de pics d'absorption à 325 ; 430 et 490 nm caractéristiques du chromophore PCBA (Figure III. 9).

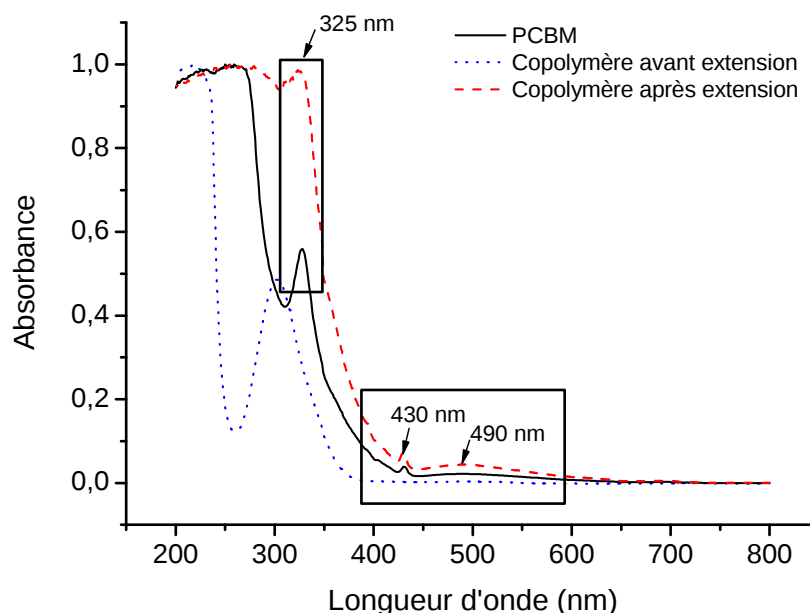


Figure III. 9 : Spectres UV-vis normalisés du PCBM (ligne noire), du copolymère P(MMA-stat-HEMA) avant modification (pointillés bleus) et après modification par le PCBA en présence de $(\text{COCl})_2$ (tirets rouges) en solution dans le DCM.

Les pics d'absorption du PCBA à 325 nm, 430 nm et 490 nm sont présents. Ces résultats associés à ceux de la spectrométrie RMN ^1H , de part le déblindage des protons OCH_2 (noté f') et CH_2OCO (noté g') montrent que la modification chimique des copolymères $\text{P}(\text{MMA-}i\text{stat-HEMA})$ s par le PCBA en présence de chlorure d'oxalyle est efficace.

La modification chimique par la PCBA est ensuite effectuée sur le copolymère diblocs $\text{P}(\text{MMA-}i\text{stat-HEMA})$ - b - $\text{P}(\text{S-}i\text{stat-vTPA})$.

III.2.b. Modification chimique du copolymère à blocs $\text{P}(\text{MMA-}i\text{stat-HEMA})$ - b - $\text{P}(\text{vTPA-}i\text{stat-S})$

La modification chimique du copolymère à blocs $\text{P}(\text{MMA-}i\text{stat-HEMA})$ - b - $\text{P}(\text{S-}i\text{stat-vTPA})$ par le PCBA a été effectuée en présence de chlorure d'oxalyle dans un premier temps. Puis, une autre méthode de modification chimique en présence de chlorure de 4-(4,6-diméthoxy-1,3,5-triazi-2-yl)-4-méthylmorpholinium (DMTMM) a été testée afin d'améliorer l'efficacité de la modification chimique des copolymères $\text{P}(\text{MMA-}i\text{stat-HEMA})$ - b - $\text{P}(\text{vTPA-}i\text{stat-S})$.

Les modifications chimiques par le PCBA ont été effectuées sur le copolymère à blocs $\text{P}(\text{MMA-}i\text{stat-HEMA})$ - b - $\text{P}(\text{S-}i\text{stat-vTPA})$ ayant les caractéristiques suivantes : $\overline{M}_{n,SEC} = 23000 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\mathcal{D}_M = 1,49$ et $\% \text{mol}(\text{PvTPA}) : \% \text{mol}(\text{PS}) : \% \text{mol}(\text{HEMA}) : \% \text{mol}(\text{MMA}) = 21 : 13,7 : 7,8 : 57,5$.

- Modification chimique via la formation du chlorure d'acyle

La modification chimique du copolymère à blocs $\text{P}(\text{MMA-}i\text{stat-HEMA})$ - b - $\text{P}(\text{vTPA-}i\text{stat-S})$ en présence de chlorure d'oxalyle (Schéma III. 10) a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que pour la modification chimique du copolymère statistique $\text{P}(\text{MMA-}i\text{stat-HEMA})$ (Partie III.2.a.).

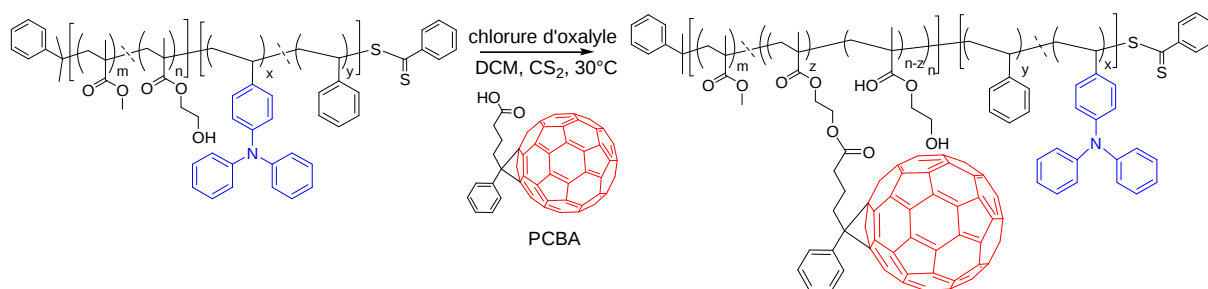


Schéma III. 10 : Estérification du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(vTPA-*stat*-S) avec le PCBA en présence de chlorure d'oxalyle dans le DCM et le CS₂.

La composition du copolymère précipité après modification chimique a été étudiée par spectrométrie RMN ¹H (Figure III. 10). Dans un premier temps, les signaux correspondants aux protons CH₂ en α et β de la fonction hydroxyle modifiable ne montrent pas de déblindage après modification chimique du polymère (f à 3,80 ppm et g à 4,06 ppm). Les protons CH₂ du groupement accepteur notés M,N,O (Figure III. 10) ne paraissent pas sur la spectrométrie RMN ¹H du copolymère après modification. Ces derniers doivent avoir des déplacements chimiques entre 2,35 et 2,94 ppm (2,94 ppm pour O, 2,58 ppm pour M et 2,35 ppm pour N).

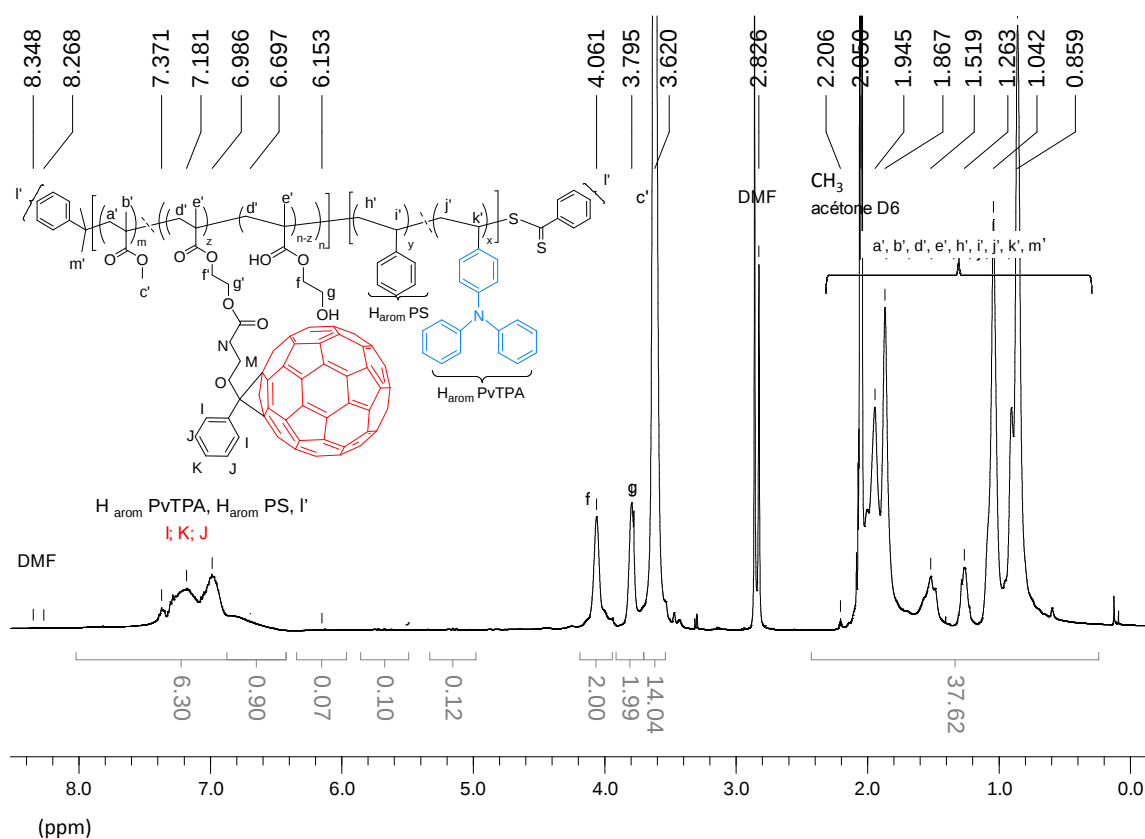


Figure III. 10 : Spectre RMN ¹H dans l'acétone D₆ du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) après modification chimique par estérification avec le PCBA en présence de chlorure d'oxalyle.

De plus, la spectrophotométrie UV-vis des copolymères en solution dans le DCM (Figure III. 10) ne montre pas de pic d'absorption dans les gammes de longueurs d'onde du PCBA mais

seulement le pic d'absorption à 309 nm caractéristique des unités vTPA et de la fonction dithioester du copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA).

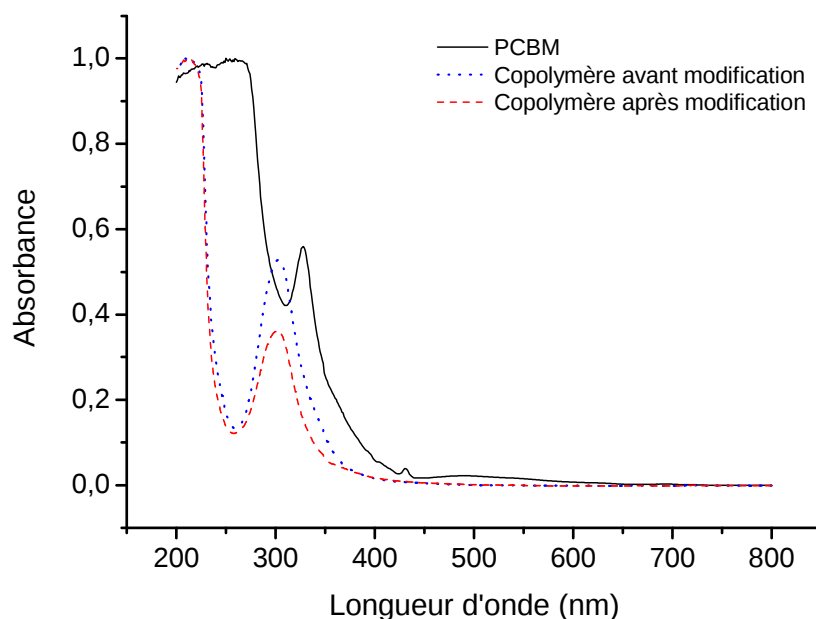


Figure III. 11 : Spectres UV-vis normalisés du PCBM (ligne noire), du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) avant modification (pointillés bleus) et du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) après modification (tirets rouges) par le PCBA en présence de (COCl)₂ en solution dans le DCM.

La spectrométrie RMN ¹H montre que la modification chimique du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) par le PCBA en présence de chlorure d'oxalyle n'a pas lieu. La spectrophotométrie UV-vis en solution du copolymère après modification prouve l'absence de l'accepteur d'électrons PCBA au sein du copolymère à blocs. Une autre méthode de modification chimique du copolymère à blocs par le PCBA a donc été effectuée.

- Modification chimique en présence de DMTMM

Une autre méthode de modification chimique des copolymères P(MMA-*stat*-HEMA) utilisant le DMTMM comme agent de couplage a été étudiée. Cette méthode a été éprouvée, lors de la modification de polymères hyper-ramifiés à base de TPA possédant des groupements carboxylique par un chromophore possédant un groupement hydroxyle.¹³

La synthèse du DMTMM est effectuée à partir de la 2-chloro-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine (CDMT) et de la *N*-méthylmorpholine (NMM) selon la procédure de Kunishima *et al.*¹⁴ avec un rendement de 99% (Schéma III. 11).

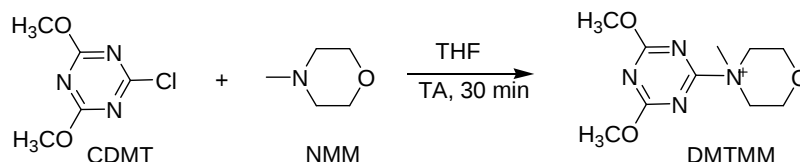


Schéma III. 11 : Synthèse du DMTMM à partir de CDMT et NMM dans le THF.

La réaction de modification chimique du copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(vTPA-*stat*-HEMA) par le PCBA en présence de DMTMM a été réalisée à température ambiante dans le mélange DMF/CS₂ et en présence de DMAP et de NMM (Schéma III. 12). Le PCBA a été introduit en quantité stœchiométrique par rapport aux unités HEMA modifiables présentes dans le copolymère à blocs. Le DMTMM et la NMM ont été introduits en excès. Les conditions expérimentales sont donc les suivantes : [OH(HEMA)]₀ : [PCBA]₀ : [DMTMM]₀ : [NMM]₀ : [DMAP]₀ = 1 : 1 : 3 : 4 : 1. Le copolymère à blocs final a été purifié par précipitation.

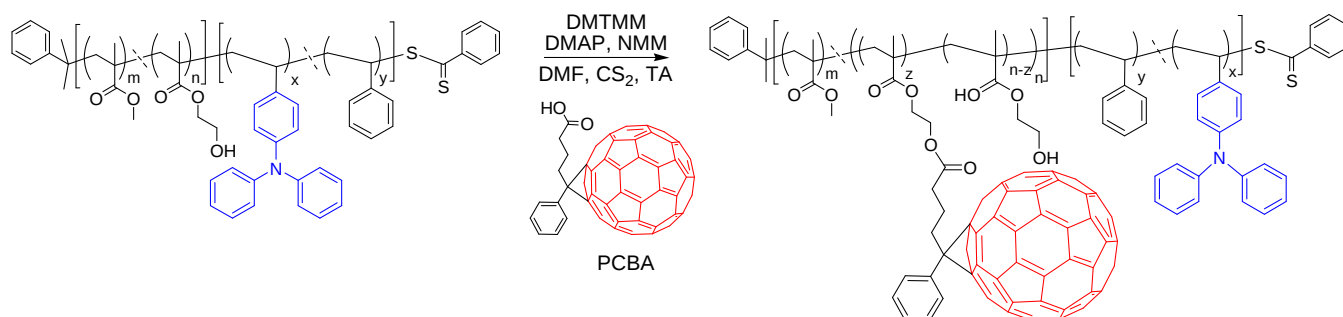


Schéma III. 12 : Modification chimique du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(vTPA-*stat*-S) avec le PCBA en présence de DMTMM, NMM et DMAP dans le DMF et le CS₂.

La superposition des spectres RMN ¹H entre 3,4 et 4,4 ppm du copolymère à blocs avant et après modification chimique ne montre pas de déblindage des protons CH₂ en α et β (g et f, Figure III. 12) de la fonction hydroxyle après modification.

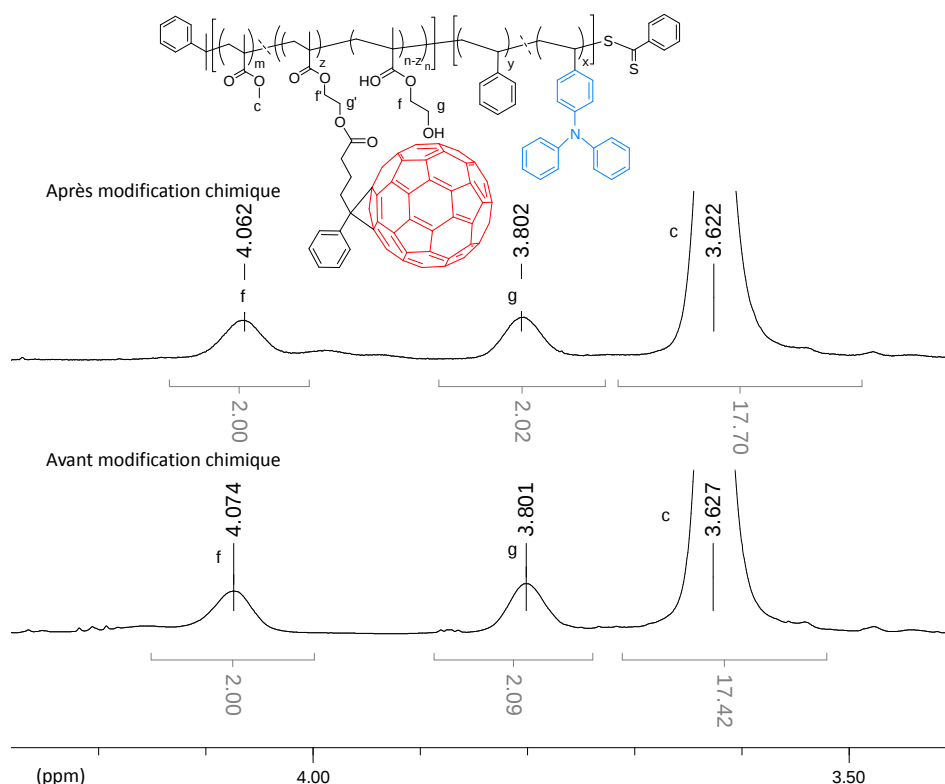


Figure III. 12 : Superposition des spectres RMN ^1H dans l'acétone D_6 entre 3,4 et 4,4 ppm du copolymère à blocs $\text{P}(\text{MMA-}stat\text{-HEMA})\text{-}b\text{-P}(\text{vTPA-}stat\text{-S})$ avant et après modification chimique en présence de DMTMM.

La spectrophotométrie UV-vis en solution du copolymère à blocs $\text{P}(\text{MMA-}stat\text{-HEMA})\text{-}b\text{-P}(\text{vTPA-}stat\text{-S})$ avant et après modification est comparée au spectre UV-vis de l'accepteur d'électrons PCBM soluble dans le DCM (Figure III. 13). La spectrophotométrie UV-vis en solution ne montre pas les pics d'absorption caractéristiques de l'accepteur d'électrons.

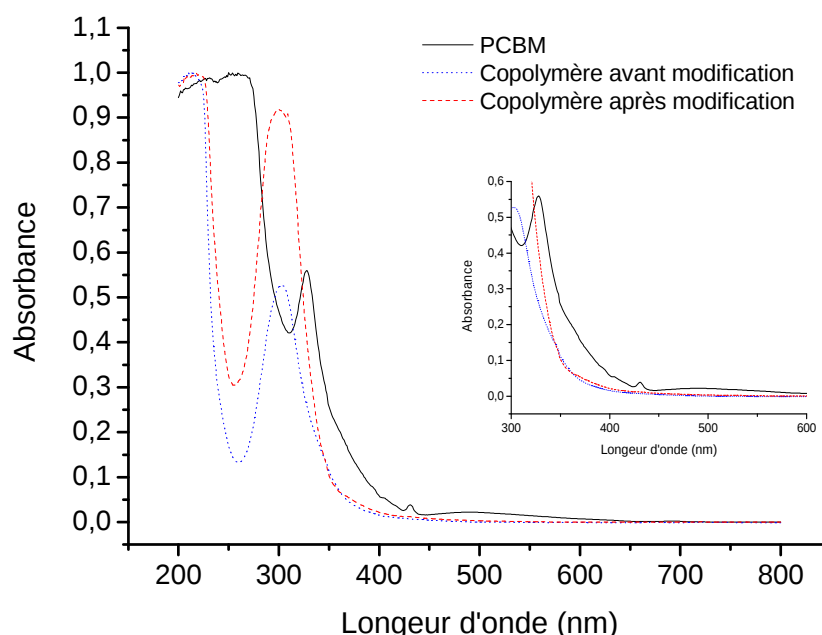


Figure III. 13 : Spectres UV-vis normalisés en solution dans le DCM de l'accepteur d'électrons PCBM (ligne noire), du copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(vTPA-*stat*-S) avant (pointillés bleus) et après modification (tirets rouges) par le PCBA en présence de DMTMM.

L'analyse par spectrométrie RMN ^1H montre qu'il n'y a pas modification du copolymère à blocs par la PCBA en présence de DMTMM. La spectrophotométrie UV-vis, de part l'absence des pics d'absorption caractéristiques du PCBA, prouve qu'il n'y a pas d'ancrage du PCBA après modification du copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(vTPA-*stat*-S) en présence de DMTMM.

Toutefois les deux méthodes de modification chimique des copolymères P(MMA-*stat*-HEMA) et P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(vTPA-*stat*-S) ont été testées afin d'ancrer les groupements accepteurs d'électrons dérivés du PDI.

III.3. Modification chimique des copolymères en utilisant l'acide carboxylique dérivé du PDI

III.3.a Modification des copolymères statistiques P(MMA-*stat*-HEMA)

L'acide carboxylique dérivé du PDI a préalablement été synthétisé en trois étapes selon la procédure rapportée par Holman *et al.*¹⁵ (Schéma III. 13). La première étape de synthèse consiste en la formation du diimide symétrique dérivé du PDI. Un équivalent du dianhydride tétracarboxylique dérivé du pérylène est mis en présence de 2 équivalents d'hexylheptylamine dans l'imidazole pendant 5h à 180°C. Le diimide est isolé par précipitation dans une solution d'HCl et par filtration. Le rendement de cette première étape de synthèse est de 95%. La deuxième étape de synthèse est la dissymétrisation du diimide. Un équivalent de diimide dérivé du pérylène est mis en suspension dans le *t*-butanol où sont ajoutés 3 équivalents d'hydroxyde de potassium. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 30 min. Le mélange réactionnel est précipité dans une solution aqueuse de mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique. Le précipité est ensuite traité et filtré successivement à l'aide d'une solution de carbonate de potassium, d'HCl, puis de triéthylamine. Le monoimide dérivé du pérylène est obtenu avec un rendement de 30%. La dernière étape de synthèse fait intervenir un équivalent de monoimide dérivé du pérylène, 1,2 équivalents d'acide 11-aminoundécanoïque dans l'imidazole. La réaction a lieu à 160°C pendant 4h. Le produit final est isolé par précipitation dans une solution d'HCl et par filtration avec un rendement de 70%.

L'acide carboxylique dérivé du PDI a ainsi été obtenu avec un rendement global de 20%.

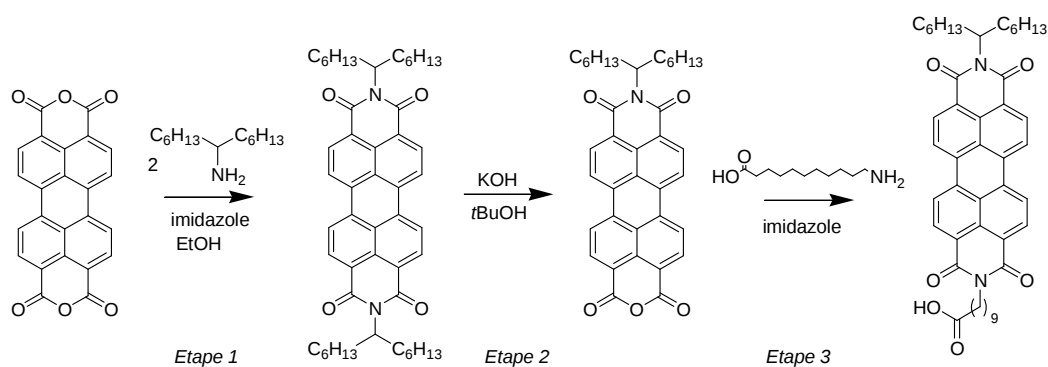


Schéma III. 13 : Synthèse de l'acide de PDI rapportée par Holman *et al.*¹⁵

- *Modification chimique via la formation du chlorure d'acyle*

La modification chimique des groupements hydroxyles permettant d'introduire l'accepteur d'électrons dérivé du PDI a été effectuée en présence de chlorure d'oxalyle.

La réaction a eu lieu dans le DCM à 30°C avec un rapport molaire en acide dérivé du PDI et fonctions OH des unités HEMA de 2 pour 1. Dans un premier temps, 5 équivalents de chlorure d'oxalyle ont été ajoutés à une solution de 2 équivalents d'acide carboxylique dérivé du PDI dissous dans un mélange DCM à 30°C pendant 4h. L'excès de chlorure d'oxalyle est évaporé sous vide. Le copolymère statistique dissous P(MMA-*stat*-HEMA) ($\overline{M}_{n,SEC} = 18500 \text{ g.mol}^{-1}$; $\overline{D}_M = 1,18$; Exp.5, Tableau III. 1) dans le DCM est ensuite ajouté au chlorure d'acyle dérivé du PCBA formé. Le milieu réactionnel est porté à 30°C pendant 72h (Schéma III. 14). Le copolymère statistique est ensuite précipité dans le méthanol.

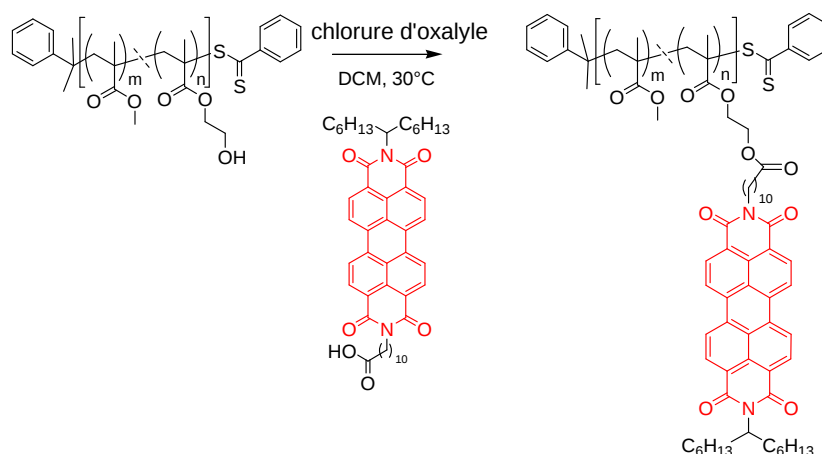


Schéma III. 14 : Estérification du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) avec l'acide de PDI en présence de chlorure d'oxalyle.

Le copolymère précipité a été analysé par spectrométrie RMN ^1H (Figure III. 14) et par spectrophotométrie UV-vis (Figure III. 15).

L'analyse par spectrométrie RMN ^1H du copolymère modifié montre des signaux sous forme de massifs à 4,33 et 4,66 ppm caractéristiques des protons en α et β de la fonction ester du copolymère modifié. Le taux de modification des fonctions hydroxyles en ester par l'acide dérivé du PDI et des extrémités de chaînes macromoléculaires a été calculé par comparaison de l'intégration des signaux des protons aromatiques du PDI (notés M, N, O et P) entre 7 et

7,82 ppm avec les intégrations des protons CH₂ en α et β de la fonction ester (notés g' et f') à 4,33 et 4,66 ppm.

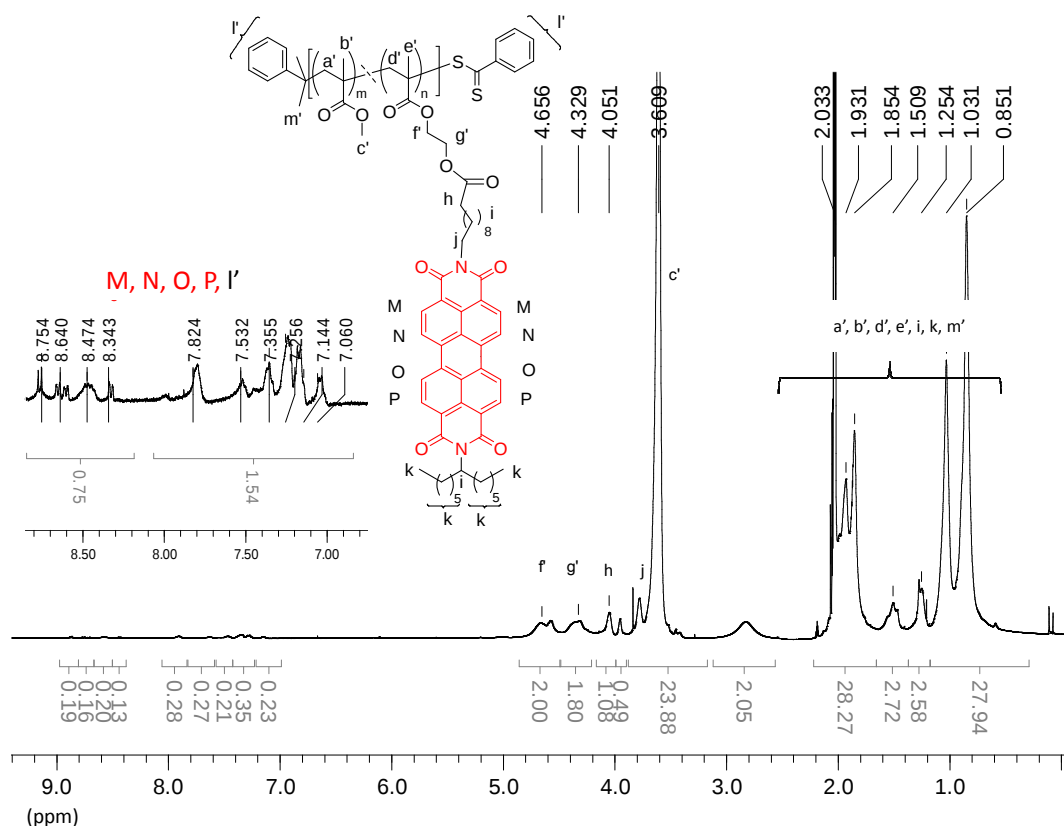


Figure III. 14 : Spectre RMN ¹H dans l'acétone D₆ du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) après modification chimique par estérification avec l'acide de PDI en présence de chlorure d'oxalyle.

L'analyse par spectrophotométrie d'absorption UV-visible des copolymères statistiques P(MMA-*stat*-HEMA) en solution dans le DCM, avant et après modification par l'acide de PDI, a été effectuée (Figure III. 14). Le copolymère avant modification absorbe vers 309 nm, ceci correspond à l'absorption de la fonction dithioester de l'extrémité de chaîne macromoléculaire. Après modification par l'acide de PDI, le copolymère présente trois pics d'absorption supplémentaires entre 450 et 540 nm. Ces pics d'absorption sont similaires à ceux du PDI seul. Le copolymère après modification par l'acide de PDI montre bien la signature de l'acide de PDI en absorption UV-visible.

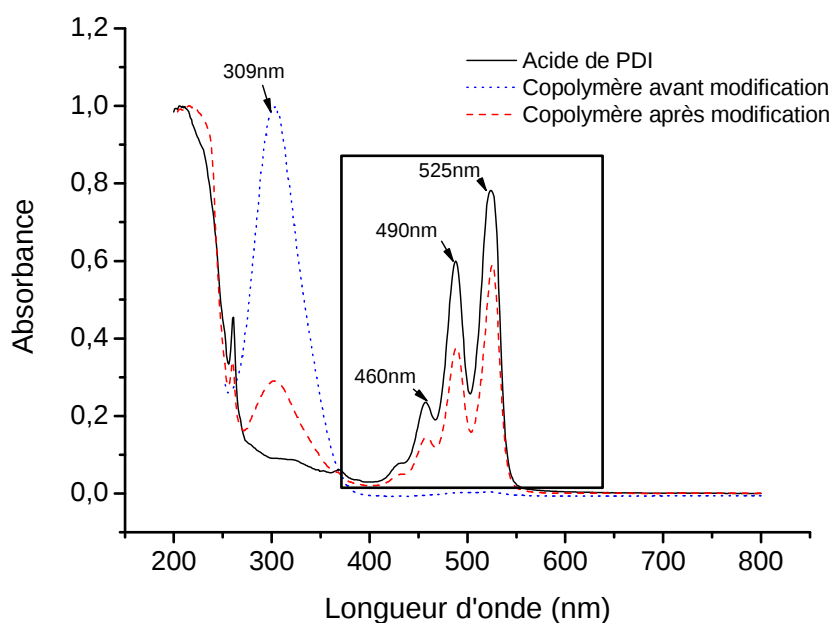


Figure III. 15 : Spectres UV-vis normalisés du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) avant modification (ligne noire), du chromophore seul acide de PDI (pointillés bleus) et du polymère P(MMA-*stat*-HEMA) après modification par l'acide de PDI en présence de $(\text{COCl})_2$ (tirets rouges) en solution dans le DCM.

- Modification chimique en présence de DMTMM

La réaction de modification chimique du copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA par l'acide dérivé du PDI en présence de DMTMM a été réalisée à température ambiante dans le DMF en présence de NMM et de DMAP. L'acide de PDI a été mis en excès par rapport aux unités HEMA présentes dans le copolymère. Le DMTMM, la NMM et la DMAP ont été également introduits en excès. Les conditions expérimentales sont donc les suivantes : $[\text{OH(HEMA)}]_0 : [\text{acide de PDI}]_0 : [\text{DMTMM}]_0 : [\text{NMM}]_0 : [\text{DMAP}]_0 = 1 : 1 : 3 : 4 : 1$.

Le copolymère à blocs a été isolé par précipitation dans le méthanol. Ce dernier a ensuite été analysé par spectrométrie RMN ^1H .

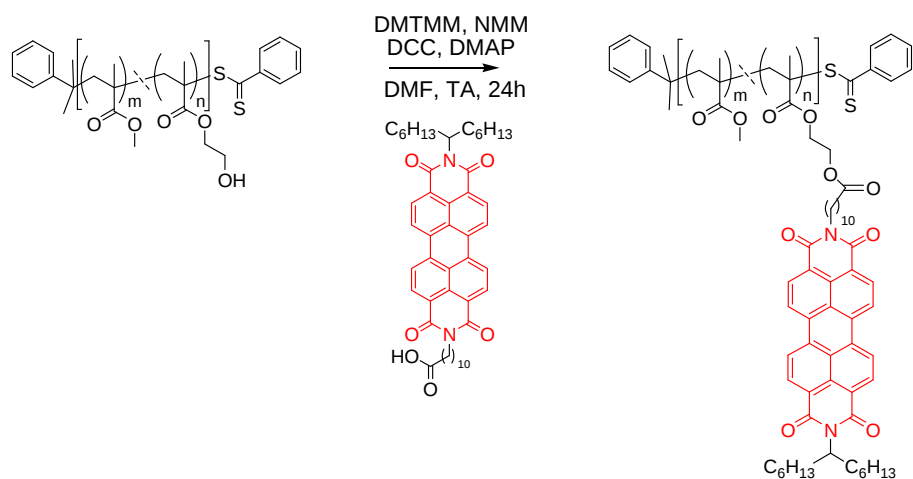


Schéma III. 15 : Estérification du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) avec l'acide de PDI en présence de DMTMM, de NMM et de DMAP dans le DMF.

D'après la spectrométrie RMN ^1H du produit précipité (Figure III. 16), les protons CH_2 et OCH_2 du PHEMA ont des déplacements chimiques respectifs de 3,80 et 4,07 ppm identiques aux déplacements chimiques avant modification chimique. La modification chimique du copolymère statistique P(MMA-*stat*-HEMA) par l'acide de PDI en présence de DMTMM n'a pas eu lieu.

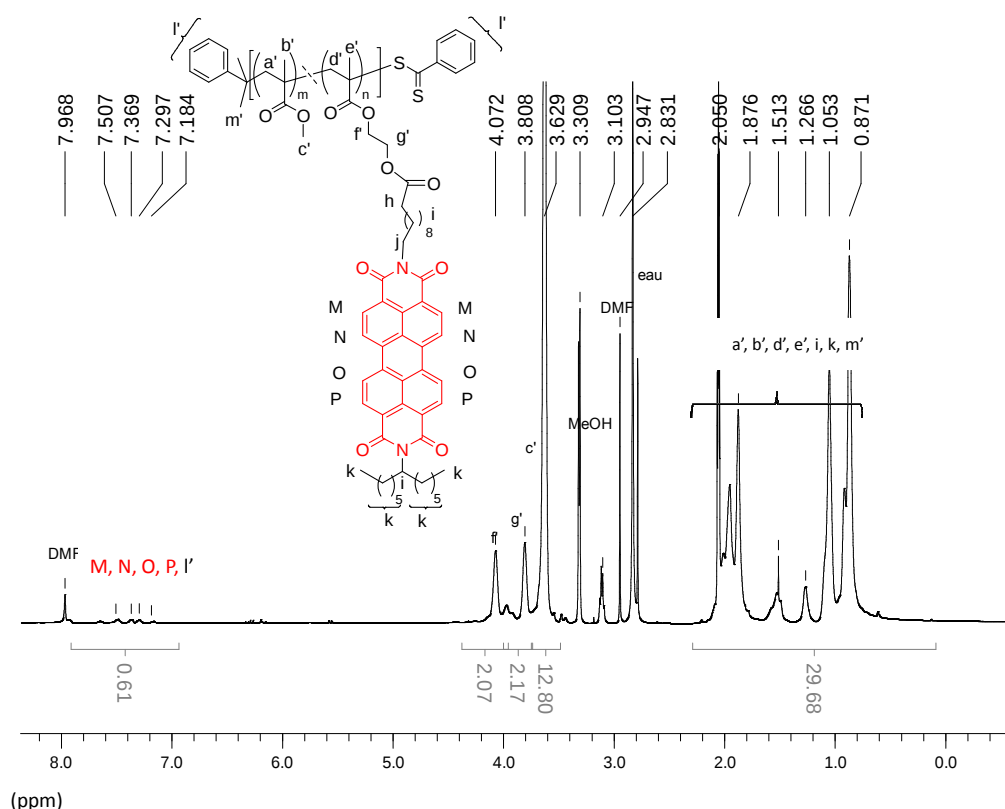


Figure III. 16 : Spectre RMN ^1H dans l'acétone D_6 du produit précipité de la modification du P(MMA-*stat*-HEMA) par l'acide de PDI en présence de DMTMM.

La modification chimique en présence de chlorure d'oxalyle est une méthode de choix pour obtenir des copolymères statistiques P(MMA-*stat*-HEMA)s modifié par l'acide de PDI.

Le Tableau III. 4 rassemble les résultats obtenus lors de la modification chimique des copolymères P(MMA-*stat*-HEMA)s en présence de chlorure d'oxalyle. Le taux de modification de l'HEMA est légèrement supérieur pour le copolymère de masse molaire $\overline{M}_{n,SEC}$ supérieure (Exp. 1 et 2, Tableau III. 4). Enfin, de très fortes masses molaires ont été détectés par SEC pour le polymère modifié de plus faible masse molaire initiale (Exp. 2, Tableau III. 4) : ceci est caractéristique de l'agrégation de l'acide de PDI. En effet, les dérivés du PDI sont connus pour s'organiser par π -stacking et ainsi former des agrégats.¹⁶

Tableau III. 4 : Résultats de la modification chimique du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA) par l'acide de PDI en présence de chlorure d'oxalyle.

Exp.	P(MMA- <i>stat</i> -HEMA) avant modification chimique				P(MMA- <i>stat</i> -HEMA) après modification chimique					
	$\overline{M}_{n,calc}^a$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n,SEC}^b$ (g.mol ⁻¹)	$\mathcal{D}_M^b$	Rapport molaire ^c PHEMA : PMMA	$\tau_{modif}^{(HEMA)^d}$ (%)	Rapport molaire ^e PDI : PHEMA : PMMA	Rapport massique ^f PDI : PHEMA : PMMA	$\overline{M}_{n,calc}^f$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n,SEC}^b$ (g.mol ⁻¹)	$\mathcal{D}_M^b$
1	17500	18500	1,18	13,6 : 86,4	18	1,5 : 13,6 : 84,9	8,9 : 15,6 : 75,5	18900	24200	1,37
2	31200	15800	1,25	29,8 : 70,2	11,6	1,2 : 10,4 : 88,4	7,8 : 12,2 : 80	33900	18000 ; 82000	-

^a calculées à partir des conversions du MMA et de l'HEMA obtenues par spectrométrie RMN ¹H des produits bruts: $\overline{M}_{n,calc} = \rho(HEMA) \times \frac{[HEMA]_0}{[CTA]_0} \times M_{HEMA} + \rho(MMA) \times \frac{[MMA]_0}{[CTA]_0} \times M_{MMA} + M_{CTA3}$

^b déterminés par la chromatographie d'exclusion stérique (SEC), solvant THF, étalonnage PS.

^c calculées par spectrométrie RMN ¹H (400MHz) des produits précipités, par comparaison des intégrations des signaux de protons OCH₂ du PHEMA avec l'intégration du signal des protons OCH₃ du PMMA :

$$\%molPHEMA = \frac{IOCH2(PHEMA)/2}{IOCH2(PHEMA)/2 + IOCH3(PMMA)/3} \times 100 \text{ et}$$

$$\%molPMMA = \frac{IOCH3(PMMA)/3}{IOCH2(PHEMA)/2 + IOCH3(PMMA)/3} \times 100$$

^d déterminés par spectrométrie RMN ¹H (400MHz) des produits précipités, en comparant les intégrations des signaux des protons CH₂ (f' et g') du PHEMA avec l'intégration des signaux des protons aromatiques avant et après modification par l'acide de PDI.

^e calculés par spectrométrie RMN ¹H (400MHz) des produits précipités, en comparant les intégrations des signaux de protons CH₂ f' et g' du PHEMA avec l'intégration des signaux des protons aromatiques de l'acide de PDI et avec l'intégration des protons OCH₃ du PMMA, en négligeant la perte d'H₂O après modification chimique :

$$\%molPDI = \frac{I_{Harom}(PDI)/8}{I_{Harom}(PDI)/8 + IOCH2(PHEMA)/2 + IOCH3(PMMA)/3} \times 100$$

$$\%molPHEMA = \frac{IOCH2(PHEMA)/2}{I_{Harom}(PDI)/8 + IOCH2(PHEMA)/2 + IOCH3(PMMA)/3} \times 100$$

$$\%molPMMA = \frac{IOCH3(PMMA)/3}{I_{Harom}(PDI)/8 + IOCH2(PHEMA)/2 + IOCH3(PMMA)/3} \times 100 .$$

^f calculés par spectrométrie RMN ¹H (400MHz) des produits précipités à partir des masses molaires de MMA, HEMA et PCBA et de leur rapport molaire dans le copolymère :

$$\%massePDI = \frac{\%molPDI \times M_{PDI}}{\%molPDI \times M_{PDI} + \%molPHEMA \times M_{HEMA} + \%molPMMA \times M_{MMA}} \times 100$$

$$\%massePHEMA = \frac{\%molPHEMA \times M_{HEMA}}{\%molPDI \times M_{PDI} + \%molPHEMA \times M_{HEMA} + \%molPMMA \times M_{MMA}} \times 100$$

$$\%massePHEMA = 100 - (\%massePDI + \%massePHEMA)$$

Suite à la modification chimique des copolymères statistiques P(MMA-*stat*-HEMA) par l'acide carboxylique dérivé du PDI, les modifications chimiques des copolymères à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) en présence de chlorure d'oxalyle et de DMTMM ont été effectuées.

III.3.b. Modification du copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA)

Les modifications chimiques par l'acide de PDI ont été effectuées sur le copolymères à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) ayant les caractéristiques suivantes : $\overline{M}_{n,SEC} = 23000$ g.mol⁻¹ et $D_M = 1,49$ et %mol(PvTPA) : %mol(PS) : %mol(HEMA) : %mol(MMA) = 21 : 13,7 : 7,8 : 57,5.

- Modification chimique via la formation du chlorure d'acyle

La modification chimique du copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) par l'acide de PDI en présence de chlorure d'oxalyle a été effectuée dans les mêmes conditions que pour la modification du copolymère statistique P(MMA-*stat*-HEMA) (Schéma III. 16).

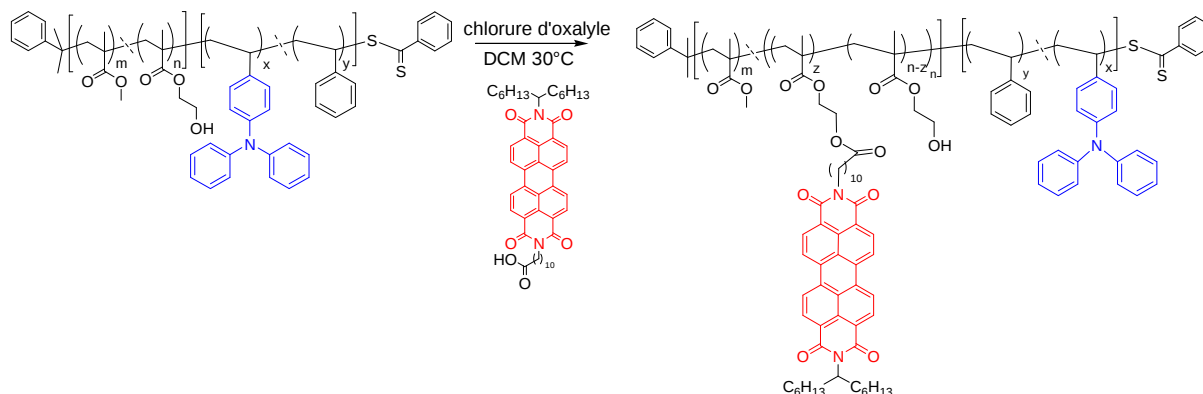


Schéma III. 16 : Estérification du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(vTPA-*stat*-S) avec l'acide de PDI en présence de chlorure d'oxalyle dans le DCM.

Après modification chimique par l'acide dérivé du PDI, le copolymère à blocs a été analysé par spectrométrie RMN ¹H (Figure III. 17). Le spectre RMN ¹H montre des signaux à 3,90 et 4,06 ppm correspondants aux protons CH₂ en α et β de la fonction hydroxyle modifiable du copolymère à blocs. Le signal typique des protons CH₂OCO (protons g') n'apparaît pas comme attendu à 4,20 ppm.

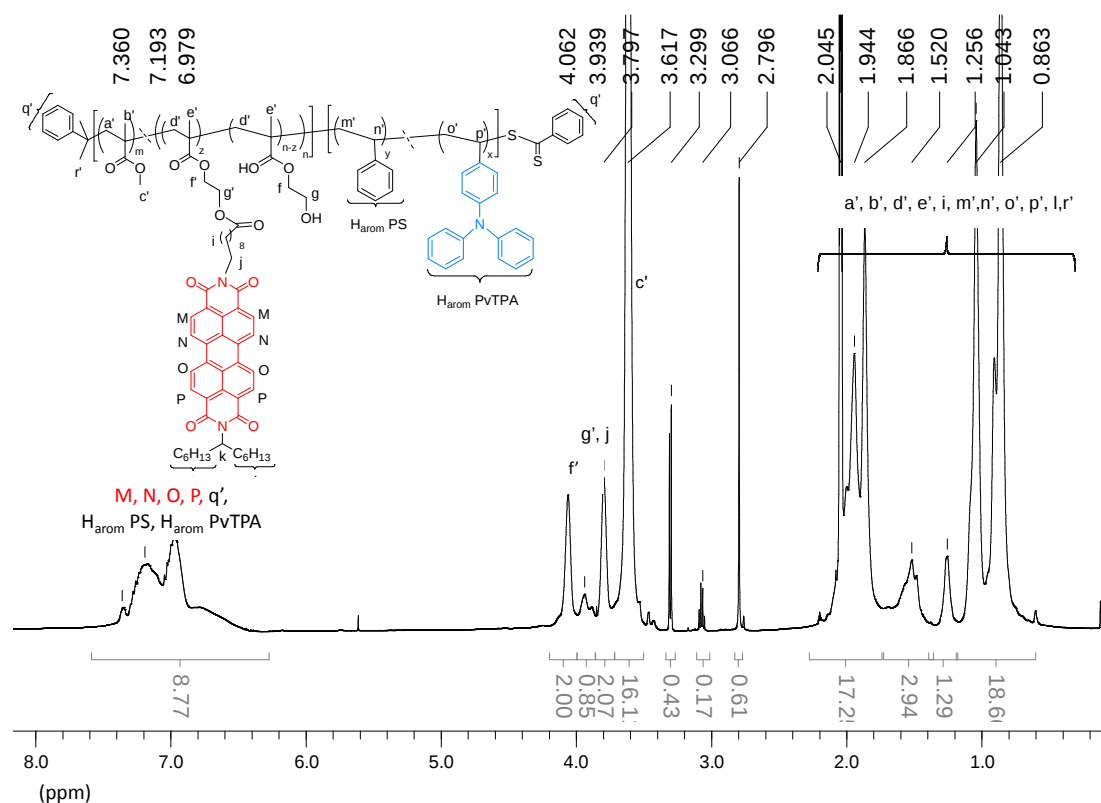


Figure III. 17 : Spectre RMN ^1H dans l'acétone D_6 du copolymère $\text{P}(\text{MMA-}stat\text{-HEMA})\text{-}b\text{-P}(\text{S-}stat\text{-vTPA})$ après modification chimique par l'acide de PDI en présence de chlorure d'oxalyle.

La spectrophotométrie UV-vis en solution du copolymère $\text{P}(\text{MMA-}stat\text{-HEMA})\text{-}b\text{-P}(\text{S-}stat\text{-vTPA})$ après modification chimique par l'acide de PDI en présence de chlorure d'oxalyle (Figure III. 18) montre un pic d'absorption à 309 nm caractéristique des unités vTPA et de la fonction dithioester du copolymère à blocs. Le copolymère n'absorbe pas aux longueurs d'onde caractéristiques de l'acide de PDI (460, 490 et 520 nm). Ceci prouve que la modification du copolymère à blocs par l'acide de PDI en présence de chlorure d'oxalyle est inefficace.

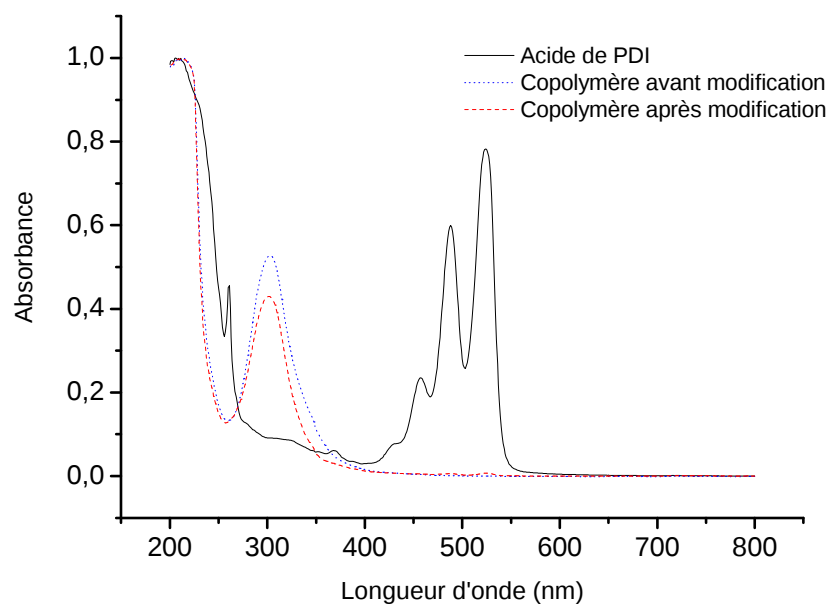


Figure III. 18 : Spectres UV-vis normalisés de l'acide dérivé du PDI (ligne noire), du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(vTPA-*stat*-S) avant modification (pointillés bleus), et après modification par l'acide de PDI en présence de chlorure d'oxalyde (tirets rouges) en solution dans le DCM.

- Modification chimique en présence de DMTMM

La modification chimique du copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) par l'acide de PDI en présence de DMTMM a été effectuée dans les mêmes conditions que pour la modification du copolymère statistique P(MMA-*stat*-HEMA) (Schéma III. 17).

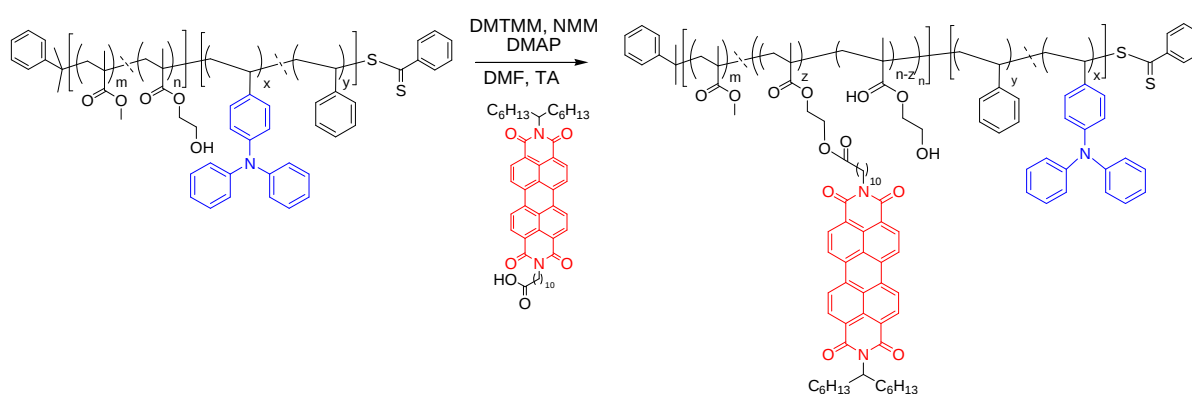


Schéma III. 17 : Estérification du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(vTPA-*stat*-S) avec l'acide de PDI en présence de DMTMM, de NMM et de DMAP dans le DMF.

Le copolymère précipité après modification chimique a été analysé par spectrophotométrie UV-vis en solution et par spectrométrie RMN ^1H .

Le spectre UV-vis en solution dans le DCM du copolymère après modification chimique en présence de DMTMM (Figure III. 19), montre l'apparition de pics d'absorption caractéristiques de l'accepteur dérivé du PDI entre 420 et 530 nm.

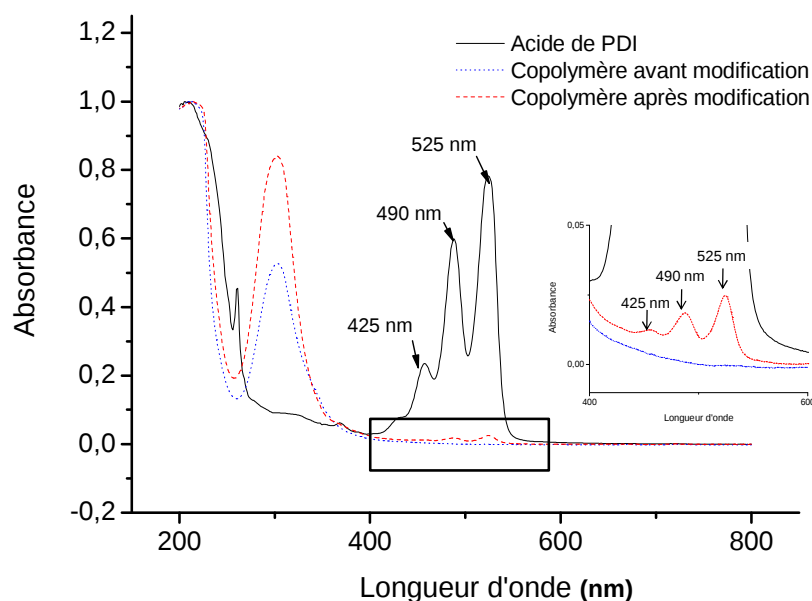


Figure III. 19 : Spectres UV-vis normalisés de l'acide de PDI (ligne noire), du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) avant modification (pointillés bleus) et du copolymère P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) après modification par l'acide de PDI en présence de DMTMM (tirets rouges) en solution dans le DCM.

Le spectre RMN ^1H (Figure III. 20) du copolymère à blocs après modification chimique en présence de DMTMM est similaire à celui obtenu lors de la modification du copolymère à blocs lors de la modification chimique en présence de chlorure d'oxalyle. Les signaux des protons CH_2 en α et β de la fonction hydroxyle modifiable du copolymère à blocs apparaissent à nouveau après modification chimique du copolymère à blocs en présence de DMTMM. De plus, les intégrations des signaux des protons aromatiques caractéristiques du PvTPA, du PS et du pérylène, s'il intervient, ne varient pas après la réaction de modification chimique du copolymère à blocs. La modification chimique par l'acide carboxylique dérivé du PDI en présence de DMTMM n'est pas visible par spectrométrie RMN ^1H .

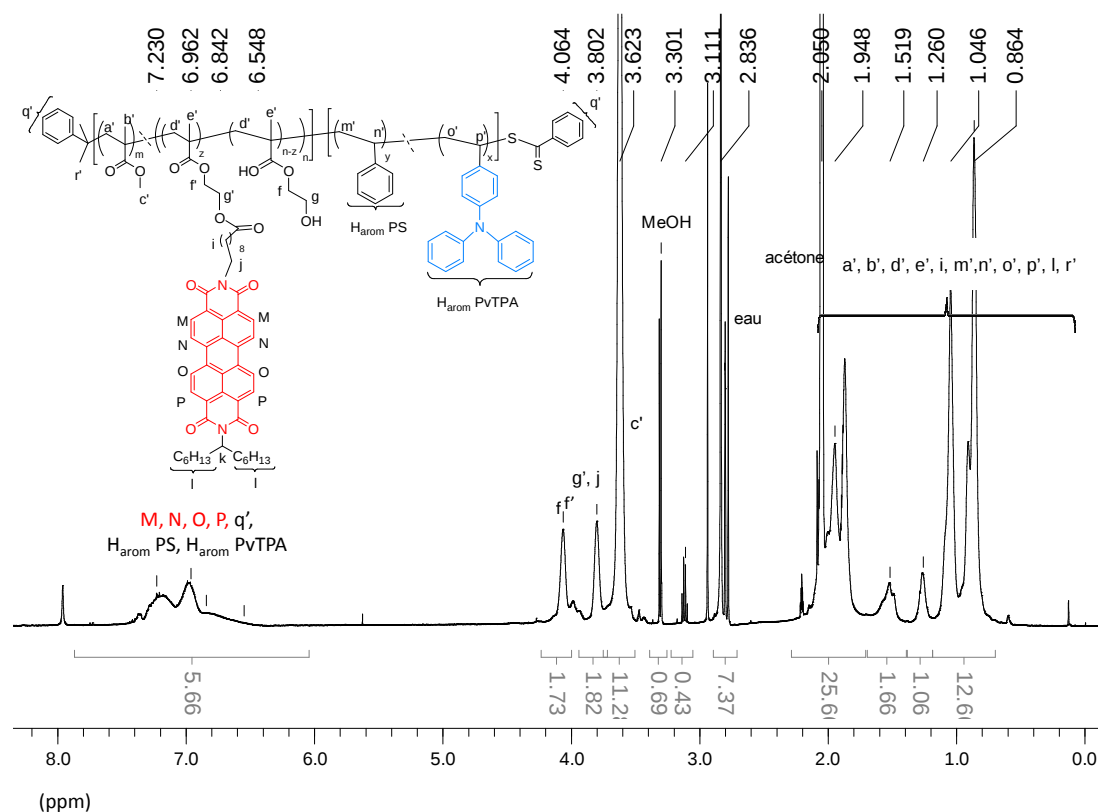


Figure III. 20 : Spectre RMN ^1H dans l'acétone D_6 du copolymère $\text{P}(\text{MMA-}stat\text{-HEMA})\text{-}b\text{-P}(\text{S-}stat\text{-vTPA})$ après modification chimique par estérification avec l'acide de PDI en présence de DMTMM.

L'efficacité de la modification chimique du copolymère à blocs $\text{P}(\text{MMA-}stat\text{-HEMA})\text{-}b\text{-P}(\text{S-}stat\text{-vTPA})$ par l'acide de PDI en présence de DMTMM n'est pas vérifiée par les spectrométrie RMN ^1H et spectrophotométrie UV-vis en solution. Cette dernière analyse montrant des traces de la présence de l'accepteur d'électrons, l'hypothèse de la formation d'un mélange copolymère à blocs/acide carboxylique dérivé du PDI semble probable.

III.4. Conclusion

Les modifications chimiques ont tout d'abord été effectuées sur le copolymère statistique $\text{P}(\text{MMA-}stat\text{-HEMA})$ à l'aide d'un acide modèle : l'APA, afin de valider le procédé de modification chimique. Deux types de modification par estérification ont été testées : l'estérification de Steglich en présence de DCC et de DMAP ainsi que la modification chimique *via* la formation d'un chlorure d'acyle à partir du chlorure d'oxalyle. Seule la

modification chimique en présence de chlorure d'oxalyle a été effective sur le copolymère P(MMA-*stat*-HEMA). Cette méthode a donc été utilisée pour ancrer les accepteurs d'électrons : le PCBA dans un premier temps et l'acide de PDI dans un second temps. Cette modification chimique a été effectuée sur les copolymères P(MMA-*stat*-HEMA) et P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA). Dans un premier temps, la modification chimique du copolymère statistique P(MMA-*stat*-HEMA) par le PCBA en présence de chlorure d'oxalyle permet d'ancrer de 1 à 4,2% molaire de PCBA au sein du copolymère statistique P(MMA-*stat*-HEMA). Dans un second temps, la modification chimique du copolymère blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) par le PCBA en présence de chlorure d'oxalyle n'a pas été validée par la spectrométrie RMN ^1H . Une autre modification chimique du copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) a donc été envisagée, celle-ci fait intervenir l'agent de couplage DMTMM. Les méthodes d'analyse montrent l'inefficacité de l'ancrage du PCBA au sein du copolymères à blocs par les deux méthodes de modification chimique.

Les deux méthodes de modification chimique en présence de chlorure d'oxalyle et de DMTMM ont été effectuées sur le copolymère statistique P(MMA-*stat*-HEMA) afin d'y ajouter l'accepteur d'électrons dérivé du PDI. Ces modifications chimiques ont permis d'intégrer 0,8% à 1,5% molaire d'accepteur dérivé du PDI au sein du copolymère statistique. Les modifications chimiques du copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) avec l'acide de PDI ont ensuite été testées. Comme pour le PCBA, l'analyse par spectrométrie RMN ^1H montre qu'il n'y a pas de modification chimique en présence de chlorure d'oxalyle et de DMTMM.

La non-efficacité des modifications chimiques peut être expliquée par l'alignement de la vTPA et des accepteurs d'électrons par interactions π - π entraînant l'agrégation des molécules. Une étude plus approfondie sur ce point sera réalisée lors de la caractérisation des propriétés photovoltaïques des copolymères (Chapitre IV).

Conclusion

Dans un premier temps, des copolymères statistiques P(MMA-*stat*-HEMA) dont les architectures sont bien définies, ont été synthétisés par polymérisation RAFT. Les copolymères sont à base de MMA et d'HEMA, à la fois pour permettre la modification chimique ultérieure afin d'ancrer un accepteur d'électrons et aussi pour permettre d'améliorer les propriétés filmogènes des matériaux pour l'élaboration des dispositifs de cellules solaires. Ces copolymères statistiques P(MMA-*stat*-HEMA) ont ensuite été étendus avec succès, par un autre copolymère statistique P(S-*stat*-vTPA). Le copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) final possède à la fois un site permettant l'ancrage de l'accepteur d'électrons et un groupement donneur d'électrons.

Les copolymères statistiques P(MMA-*stat*-HEMA) ont ensuite été modifiés par estérification selon deux stratégies différentes, l'une *via* la formation *in-situ* d'un chlorure d'acyle, l'autre en présence de DMTMM. Ces modifications chimiques ont permis d'ancrer les accepteurs d'électrons dérivé du PDI et le PCBA.

Ces modifications chimiques ont ensuite été utilisées pour la modification des copolymères à blocs mais celles-ci se sont révélées être inefficaces dans les conditions expérimentales utilisées.

La stratégie d'obtention de copolymères contenant des groupements accepteur d'électrons *via* la modification chimique est une bonne stratégie, notamment, pour l'ancrage d'accepteur d'électrons dont le monomère correspondant est difficile à synthétiser. Ces méthodes de modifications chimiques en présence de chlorure d'oxalyle ou de DMTMM peuvent être utilisées sur d'autres structures de copolymères afin de moduler les morphologies, les propriétés thermiques des polymères...

Une fois synthétisés, les polymères contenant les fonctions donneur ou accepteur d'électrons et leur mélange ont été caractérisés en cellules BHJ-SC afin d'étudier leurs propriétés photovoltaïques.

1. (a) de Boer, B.; Stalmach, U.; van Hutten, P. F.; Melzer, C.; Krasnikov, V. V.; Hadziioannou, G., *Polymer* **2001**, *42* (21), 9097-9109; (b) Stalmach, U.; de Boer, B.; Vidélot, C.; van Hutten, P. F.; Hadziioannou, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (23), 5464-5472.
2. (a) van der Veen, M. H.; de Boer, B.; Stalmach, U.; van de Wetering, K. I.; Hadziioannou, G., *Macromolecules* **2004**, *37* (10), 3673-3684; (b) Barrau, S.; Heiser, T.; Richard, F.; Brochon, C.; Ngov, C.; van de Wetering, K.; Hadziioannou, G.; Anokhin, D. V.; Ivanov, D. A., *Macromolecules* **2008**, *41* (7), 2701-2710; (c) Richard, F.; Brochon, C.; Leclerc, N.; Eckhardt, D.; Heiser, T.; Hadziioannou, G., *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29* (11), 885-891.
3. Lee, J. U.; Cirpan, A.; Emrick, T.; Russell, T. P.; Jo, W. H., *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (10), 1483-1489.
4. Tao, Y.; McCulloch, B.; Kim, S.; Segalman, R. A., *Soft Matter* **2009**, *5* (21), 4219-4230.
5. Vegas-Rio, A.; Licea-Claverie, A., *J. Mex. Chem. Soc.* **2011**, *55* (1), 21-32.
6. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Aust. J. Chem.* **2009**, *62* (11), 1402-1472.
7. Zorn, M.; Zentel, R., *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29* (11), 922-927.
8. 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., *Macromolecules* **1998**, *31* (16), 5559-5562.
9. Mathew-Krotz, J.; Mahadevan, V., *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198* (5), 1597-1604.
10. Varma, I. K.; Patnaik, S., *Eur. Polym. J.* **1976**, *12* (4), 259-261.
11. Fink, J. K., *Die Makromolekulare Chemie* **1981**, *182* (7), 2105-2107.
12. Ho, H. T.; Levere, M. E.; Pascual, S.; Montembault, V.; Casse, N.; Caruso, A.; Fontaine, L., *Polym. Chem.* **2013**, *4* (3), 675-685.
13. (a) Cabanetos, C.; Bentoumi, W.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Montembault, V.; Bretonnière, Y.; Andraud, C.; Mager, L.; Fontaine, L.; Odobel, F., *Polym. Advan. Technol.* **2013**, *24* (5), 473-477; (b) Cabanetos, C.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Montembault, V.; Fontaine, L.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Odobel, F., *Europ. Polym. J.* **2012**, *48* (1), 116-126; (c) Kunishima, M.; Kawachi, C.; Hioki, K.; Terao, K.; Tani, S., *Tetrahedron* **2001**, *57* (8), 1551-1558.
14. Kunishima, M.; Kawachi, C.; Monta, J.; Terao, K.; Iwasaki, F.; Tani, S., *Tetrahedron* **1999**, *55* (46), 13159-13170.
15. Holman, M. W.; Liu, R.; Adams, D. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (41), 12649-12654.
16. Shao, C.; Grüne, M.; Stolte, M.; Würthner, F., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (43), 13665-13677.

Chapitre IV :
Caractérisations des propriétés
photovoltaïques des polymères



CHAPITRE IV : CARACTERISATIONS DES PROPRIETES PHOTOVOLTAÏQUES DES POLYMERES	135
INTRODUCTION	135
I. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	135
II. CELLULE DE REFERENCE A HETEROJONCTIONS VOLUMIQUES P3HT : PCBM	137
II.1. Absorption UV-Vis des films de polymères	137
II.2. Evaluation des performances photovoltaïques	138
III. EVALUATION DU POLYMERE DONNEUR D'ELECTRONS PvTPA.....	139
III.1. Cellules solaires PvTPA : PCBM.....	139
III.2. Cellules solaires PvTPA : acide de PDI.....	141
IV. EVALUATION DES POLYMERES ACCEPTEURS D'ELECTRONS.....	143
IV.1. Cellules solaires P3HT : P(MMA-stat-HEMAPCBA)	143
IV.2. Cellules P3HT : P(MMA-stat-HEMAPDI)	145
CONCLUSION	149

Chapitre IV : Caractérisations des propriétés photovoltaïques des polymères

Introduction

Ce chapitre porte sur la caractérisation des propriétés photovoltaïques des polymères donneurs (D) et accepteurs (A) d'électrons synthétisés précédemment. Les polymères ont été étudiés par spectroscopie d'absorption UV-Vis et en dispositif photovoltaïque de type hétérojonction volumique avec le PCBM comme accepteur.

Les polymères choisis pour l'étude sont ceux contenant le plus d'unités fonctionnelles D et/ou A.

Dans un premier temps, des tests en cellules ont été réalisés à partir de matériaux connus : poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et PCBM afin de mettre au point les conditions expérimentales de mise en œuvre des cellules BHJ.

Dans un second temps, le polymère donneur PvTPA a été évalué dans des BHJ comportant l'accepteur PCBM tandis que les polymères accepteurs P(MMA-*stat*-HEMA) contenant les dérivés de pérylène diimide (PDI) et fullerène C₆₀ (PCBA) ont été utilisés comme accepteurs avec le donneur P3HT.

Enfin, le copolymère comportant à la fois des groupes donneurs TPA et des groupes accepteurs PDI : P(MMA-*stat*-HEMAPDI)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) a été utilisé d'une part, pour réaliser des cellules à matériau unique et d'autre part comme matériau compatibilisant dans des cellules à base de donneur PvTPA et d'accepteurs PDI.

I. Protocole expérimental

Les matériaux donneurs et accepteurs d'électrons ont été déposés à la tournette sous forme de films sur substrat de verre. Ces films ont ensuite été caractérisés par spectroscopie

d'absorption UV-Vis afin de déterminer le domaine d'absorption des matériaux et leur densité optique. Les matériaux ont ensuite été intégrés au dispositifs de cellules solaires BHJ afin d'obtenir la courbe caractéristique $J = f(V)$, c'est-à-dire la densité de courant obtenue en fonction de la tension imposée d'une part à l'obscurité puis sous éclairage solaire simulé. La courbe obtenue sous irradiation permet de déterminer les valeurs de tension de circuit ouvert (V_{oc}), de courant de court-circuit (J_{sc}) et de facteur de forme (FF) et le rendement de conversion photovoltaïque η . Les cellules étudiées ont une surface de $0,28 \text{ cm}^2$ et sont toutes constituées selon le schéma de la (Figure IV. 1) :

- une électrode (anode) transparente constituée d'une couche d'ITO déposée sur substrat de verre,
- une couche de PEDOT : PSS déposée à la tournette puis soumise à un recuit de 10 minutes à 110°C ,
- la couche active déposée à la tournette à partir de la solution de mélange D/A,
- une contre-électrode d'aluminium (cathode) déposées par évaporation sous vide à travers un masque circulaire permettant de définir une surface active de $0,28 \text{ cm}^2$.

Les caractéristiques $J=f(V)$ des cellules ont été mesurées dans l'obscurité et sous éclairage solaire simulé en conditions AM 1.5 avec une puissance d'irradiation de 90 mW cm^{-2} fourni un simulateur solaire. Les caractérisations ont été effectués en boîte à gant sous atmosphère inerte d'argon.

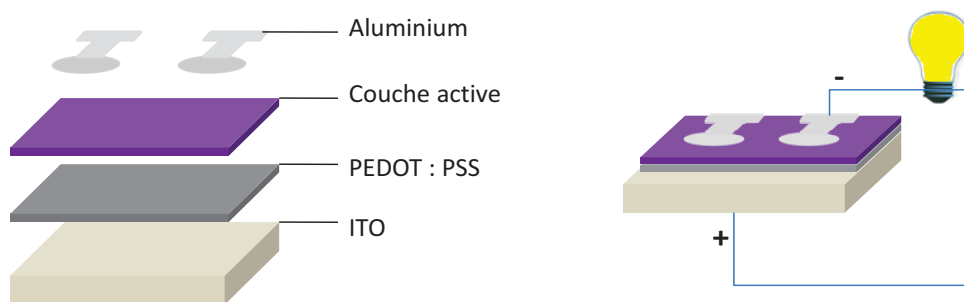


Figure IV. 1 : Composition d'une cellule solaire organique.

II. Cellule de référence à hétérojonctions volumiques P3HT : PCBM

Dans un premier temps, les tests en cellules solaires ont été effectués avec des matériaux donneur et accepteur d'électrons éprouvés : le P3HT et le PCBM (Figure IV. 2). Ces matériaux ont été mélangés en solution afin de réaliser des cellules BHJ. Les conditions expérimentales sont celles utilisées lors de travaux antérieurs du laboratoire Moltech-Anjou.¹

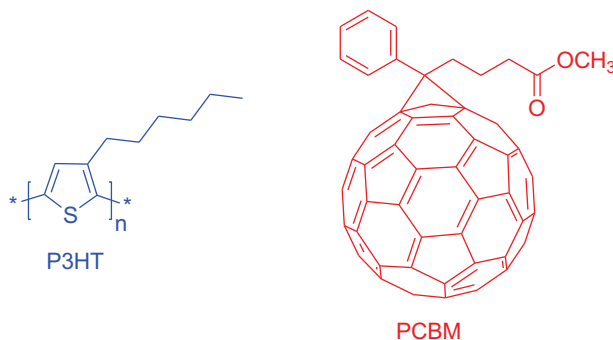


Figure IV. 2 : Structures du P3HT et du PCBM.

II.1. Absorption UV-Vis des films de polymères

Différents films ont été élaborés à partir d'une solution de mélange P3HT : PCBM avec des proportions massiques respectives de 1 : 0,8. Le P3HT utilisé a une masse molaire moyenne en masse ($\overline{M}_w$) de 66 000 g.mol⁻¹. Les solutions ont été préparées dans le chlorobenzène. Les films ont été élaborés à la tournette selon les deux programmes utilisés au laboratoire pour les BHJ-SC à base de P3HT : PCBM. Le premier programme comporte un premier palier à 300 tours/min pendant 3 secondes (s) : 300 (3), et un second à 600 tours/min pendant 9 secondes : 600 (9). Les spectres UV-Vis des films (Figure IV. 3) montrent une bande d'absorption allant de 400 à 640 nm avec deux maxima d'absorption vers 480 et 600 nm. Les absorbances maximales obtenues à 480 nm sont de 0,51 ; 0,65 et 0,83. L'absorbance maximale de 0,83 a été obtenue avec le programme de 300 tours/min pendant 60 s.

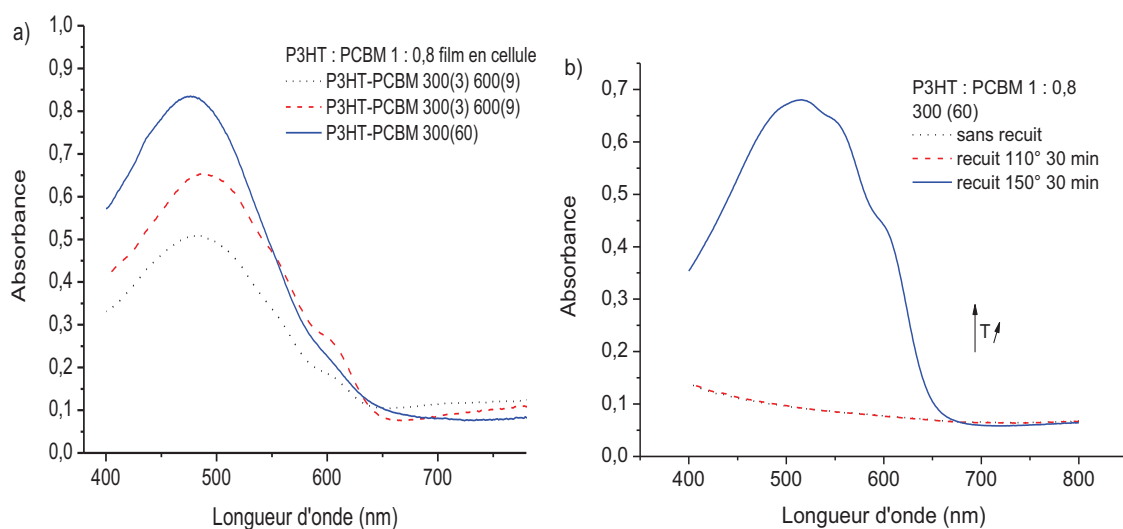


Figure IV. 3 : Spectres d'absorption UV-vis des films de mélange P3HT : PCBM en fonction des programmes de dépôt à la tournette.

II.2. Evaluation des performances photovoltaïques

Les films P3HT : PCBM étudiés précédemment, ont été caractérisés au sein de dispositifs de cellules solaires BHJ-SC (Figure IV. 4). Les V_{OC} obtenues ont des valeurs comprises entre 0,30 et 0,74 V et augmentent avec la température de traitements thermiques (recuits successifs à 110°C pendant 10 min puis pendant 60 min et à 150°C pendant 30 min, avec entre chaque recuit, un temps de refroidissement à température ambiante de 10 min). La J_{SC} varie d'une centaine de $\mu A.cm^{-2}$ sans recuit, à 10 $mA.cm^{-2}$ après recuit. Le facteur de forme reste constant à 0,30. Les rendements de conversion photovoltaïque varient ainsi de 0,30 à 2,42%. Le rendement de conversion photovoltaïque maximal a été obtenu à partir d'un film de polymère de densité optique de 0,65. La cellule a subi des recuits successifs, le rendement de 2,42% a été obtenu après traitement thermique à 150°C pendant 30 min. Le traitement thermique permet une meilleure organisation de la couche active liée en particulier à la cristallisation partielle du P3HT.

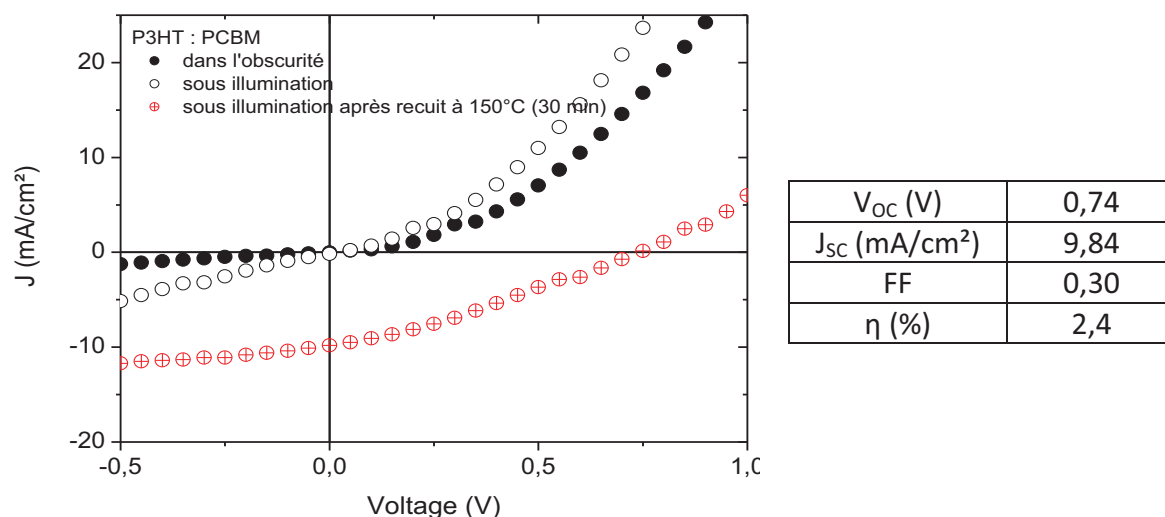


Figure IV. 4 : Caractéristiques $J = f(V)$ d'une cellule BHJ-SC P3HT : PCBM dans l'obscurité (●), sous éclairage avant (○) et après traitement thermique (⊕).

Cette cellule BHJ de caractéristiques convenables, permet de valider le processus de fabrication et de caractérisation des dispositifs qui va être ensuite utilisé pour l'évaluation des nouveaux (co)polymères.

III. Evaluation du polymère donneur d'électrons PvTPA

III.1. Cellules solaires PvTPA : PCBM

L'évaluation des performances photovoltaïques du polymère PvTPA a été effectuée sur des cellules solaires BHJ-SC en association avec le PCBM (Figure IV. 5).

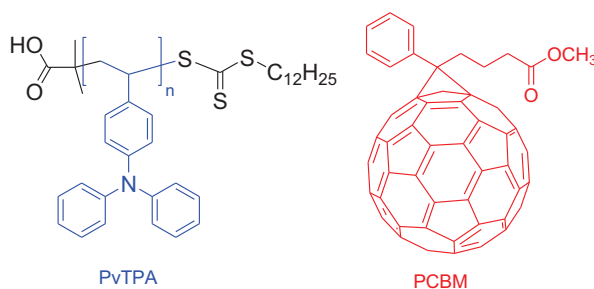


Figure IV. 5 : Structures du PvTPA et du PCBM étudiés en BHJ-SC.

III.1.a. Absorption UV-vis des films de mélange D : A

Pour l'élaboration des films de PvTPA : PCBM, les proportions massiques en groupements donneurs D et accepteurs A ont été fixées à 1 : 0,8. La vTPA ayant un pic d'absorption à 310 nm, celui-ci n'est pas visible sur le spectre d'absorption du film sur substrat de verre car ce dernier absorbe à 350 nm. Néanmoins, le film de mélange PvTPA : PCBM absorbe entre 400 et 550 nm (Figure IV. 6). Le film ayant l'absorbance la plus importante, donc le plus épais, a été élaboré à 400 tours/min pendant 4 minutes. Ces conditions de dépôts ont été choisies pour l'élaboration de la couche active des cellules BHJ.

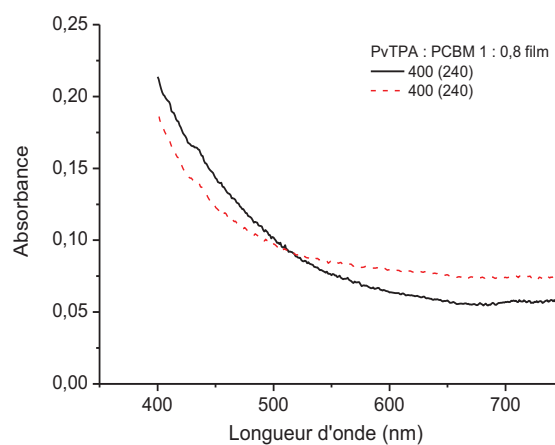


Figure IV. 6 : Spectres d'absorption UV-Vis des films PvTPA : PCBM en fonction des programmes de dépôt à la tournette

III.1.b. Evaluation des performances photovoltaïques

La figure IV. 7 représente les courbes J vs V d'une cellule PvTPA : PCBM à l'obscurité et sous éclairage avant et après traitement thermique. Les courbes enregistrées à l'obscurité ou sous irradiation montrent un comportement totalement bloquant. Le comportement semi-conducteur attendu et donc la formation d'une diode avec passage du courant au delà d'une tension de seuil ne sont pas observées. Le film de mélange PvTPA : PCBM se comporte comme un isolant.

En revanche, la courbe J vs V obtenue après application d'un traitement thermique est proche de celle d'un comportement ohmique ce qui suggère que l'on a affaire à un matériau devenu faiblement conducteur. Mais il semble plus vraisemblable que le chauffage ait provoqué la formation d'un court circuit.

Cette absence de comportement semi-conducteur pourrait être attribué à une très faible mobilité des charges dans le matériau

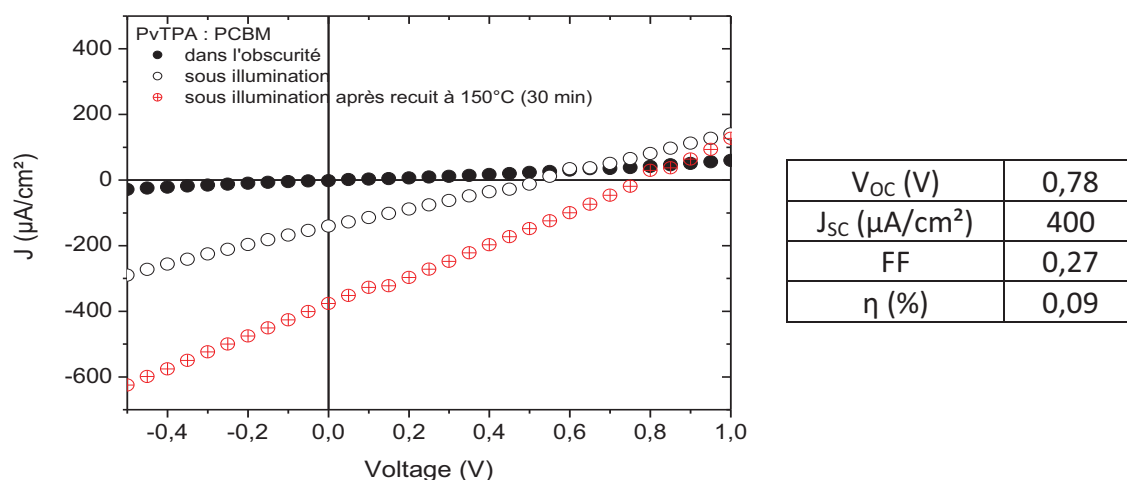


Figure IV. 7 : Caractéristiques $J = f(V)$ d'une cellule BHJ-SC PvTPA : PCBM à l'obscurité (●), sous éclairage avant (○) et après traitement thermique (⊕).

III.2. Cellules solaires PvTPA : acide de PDI

Des cellules BHJ associant la PvTPA et l'acide de PDI ont été également étudiées (Figure IV. 8).

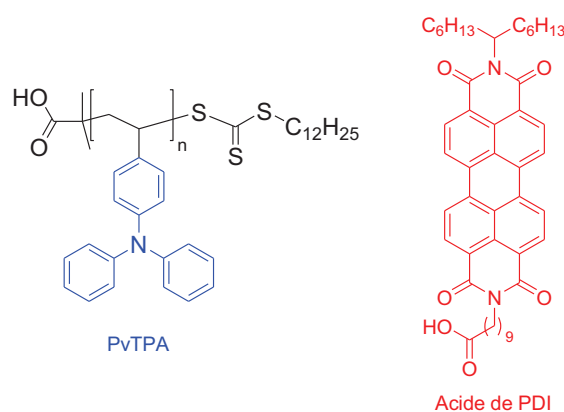


Figure IV. 8 : Structures du PvTPA et de l'acide de PDI étudiés en cellules solaire BHJ.

III.2.a. Spectres UV-vis des films de mélange D : A

Les films du mélange PvTPA : PDI déposés sur substrats de verre ont été étudiés par spectrophotométrie UV-Vis. Selon les programmes d'élaboration, les films sur verre montrent une absorbance maximale de 0,19 et 0,34 à longueur d'onde de 491 nm (Figure IV.

9a). Lorsque le dérivé du PDI est en solution dans le dichlorométhane, le spectre UV-vis de ce dernier montre un pic d'absorption maximal à 525 nm et non à 491 nm. La diminution de l'intensité du pic d'absorption à 525 nm de l'acide de PDI à l'état solide montre que l'accepteur d'électrons est agrégé.² Cette agrégation par π -stacking du pérylène peut entraîner une baisse des performances photovoltaïques. L'application d'un recuit sur un film déposé sur substrat de verre + PEDOT :PSS, produit une légère baisse de l'absorbance du film de PvTPA : PDI (Figure IV. 9b).

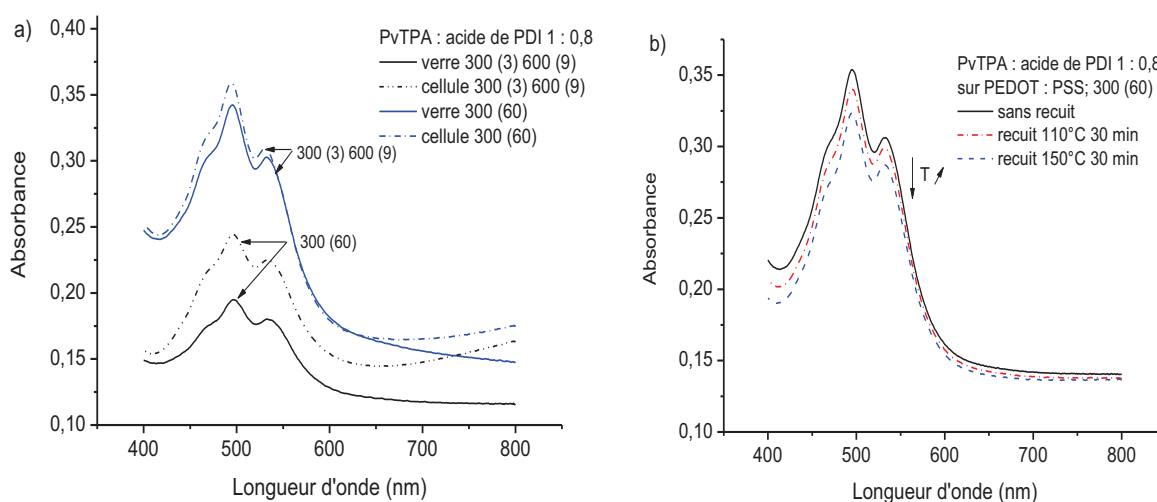


Figure IV. 9 : a) Spectres d'absorption UV-vis des films de mélange PvTPA : acide de PDI en cellules et sur verre en fonction des programmes de dépôt à la tournette . b) Spectres d'absorption UV-vis des films de mélange PvTPA : acide de PDI sur verre et couche de PEDOT : PSS en fonction de la température de recuit.

III.2.b Evaluation des performances photovoltaïques

Sous éclairage, les cellules BHJ-SC à base de PvTPA /PDI fournissent une V_{OC} de 0,160 V et une J_{SC} $2,4 \mu A.cm^{-2}$. L'application d'un traitement thermique à $150^{\circ}C$ pendant 10 min conduit à un léger accroissement du voltage avec une augmentation de plus de deux ordres de grandeurs de J_{SC} à $330 \mu A.cm^{-2}$, associé à un FF de 0,26. Ces données conduisent à un rendement de conversion de près de 0,02%. Ces résultats montrent un faible effet photovoltaïque cependant les performances restent très faibles. Il est probable qu'en dépit de propriétés d'absorption intéressantes, l'agrégation du pérylène et la formation de macro-domaines accepteurs d'électrons, ne permettent pas d'assurer un transport de charges efficace, ce qui est en accord avec les faibles valeurs de FF.

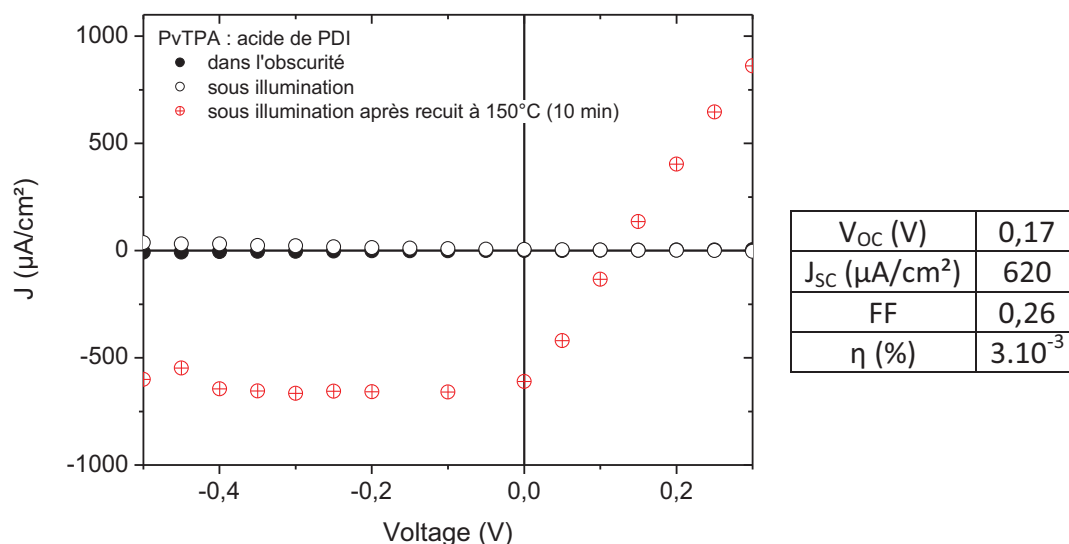


Figure IV. 10 : Caractéristiques $J = f(V)$ d'une cellule BHJ-SC PvTPA : acide de PDI dans l'obscurité (●), sous éclairement avant (○) et après traitement thermique (⊕).

IV. Evaluation des polymères accepteurs d'électrons

Les polymères accepteurs d'électrons à base de PCBA et de PDI ont été utilisés comme matériau accepteur dans des cellules BHJ avec le P3HT comme matériau donneur. Les conditions expérimentales utilisées précédemment ont été conservées. Les films ont été préparés à partir d'une solution de mélange D : A avec des proportions massiques de D et A de 1 et 0,8. Les films ont tout d'abord été étudiés par spectroscopie d'absorption UV-Vis puis les cellules BHJ ont été caractérisées sous éclairement.

IV.1. Cellules solaires P3HT : P(MMA-*stat*-HEMAPCBA)

Dans un premier temps, le polymère accepteur d'électrons P(MMA-*stat*-HEMAPCBA) a été étudié en association avec le P3HT en cellules solaires (Figure IV. 11).

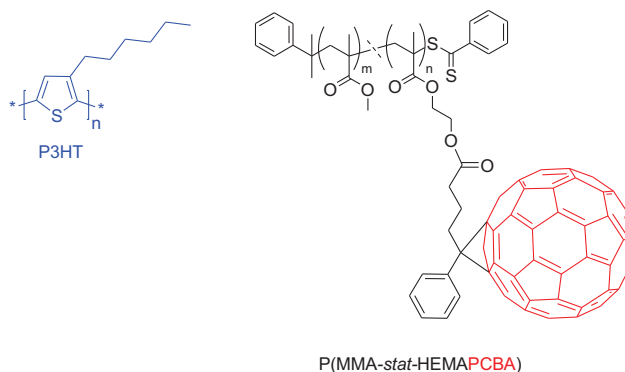


Figure IV. 11 : Structures du P3HT et du P(MMA-*stat*-HEMA)PCBA étudiés en cellules BHJ.

IV.1.a. Absorption UV-vis des films de polymères

Les spectres UV-Vis ont été enregistrés sur les films obtenus à partir du mélange P3HT : P(MMA-*stat*-HEMA)PCBA 1 : 0,8 déposés sur substrat de verre et en cellule (Figure IV. 12a). Le film sur verre atteint une densité optique de 0,35. Les films de mélange D : A absorbent entre 400 et 650 nm. Les traitements thermiques montrent une légère diminution de l'absorbance du film avec l'augmentation de la température de recuit (Figure IV. 12b).

Contrairement à ce qui généralement observé avec le P3HT, le traitement thermique ne produit pas de modification du spectre d'absorption du P3HT (exaltation de la structure vibrationnelle, extension vers le rouge)³. Ce résultat suggère que le P(MMA-*stat*-HEMA)PCBA est capable de figer la structure du mélange D : A.

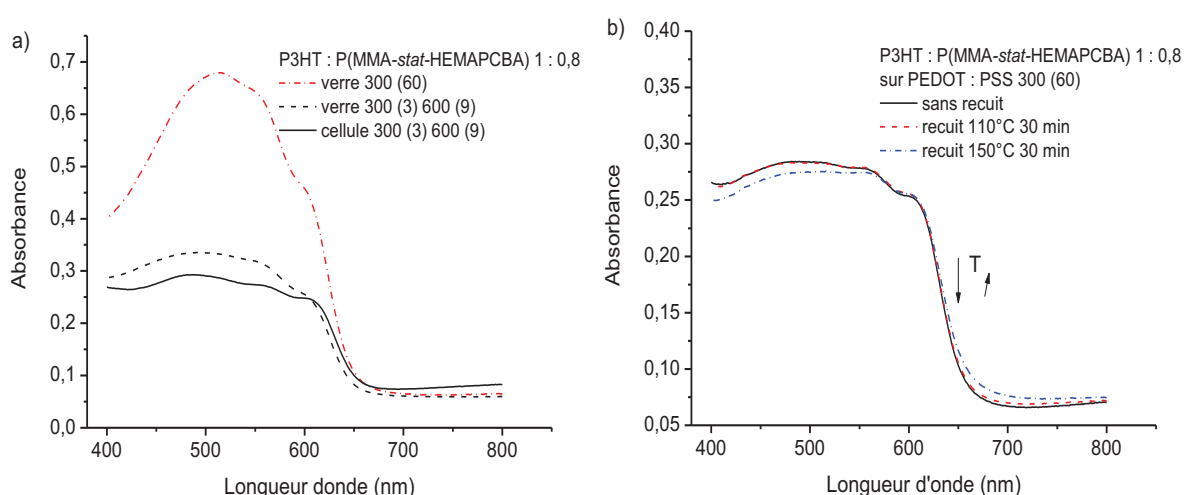


Figure IV. 12 : a) Spectres d'absorption UV-vis des films de mélange P3HT : P(MMA-*stat*-HEMA)PCBA en cellules et sur verre en fonction des programmes de dépôt à la tournette . b) Spectres d'absorption UV-vis des films de mélange P3HT : P(MMA-*stat*-HEMA)PCBA sur verre et couche de PEDOT : PSS en fonction de la température de recuit.

IV.1.b. Evaluation des performances photovoltaïques

La couche active de la cellule a été déposée avec une vitesse de 300 tours/min pendant 3 s et 600 tours/min pendant 9 s. La densité optique des films correspondants est de 0,29. Sous éclairement les cellules fournissent une V_{OC} de 0,36 V et un courant de $1,5 \mu A cm^{-2}$. l'application d'un traitement thermique à $120^{\circ}C$ pendant 10 min conduit à une baisse de la V_{OC} à 0,24 V et à un accroissement de J_{SC} de $1,5$ à $6,3 \mu A.cm^{-2}$, et le FF varie entre 0,22 et 0,24. Ces résultats ne permettent pas de conclure quant à l'apparition d'un effet photovoltaïque significatif. (Figure IV. 12).

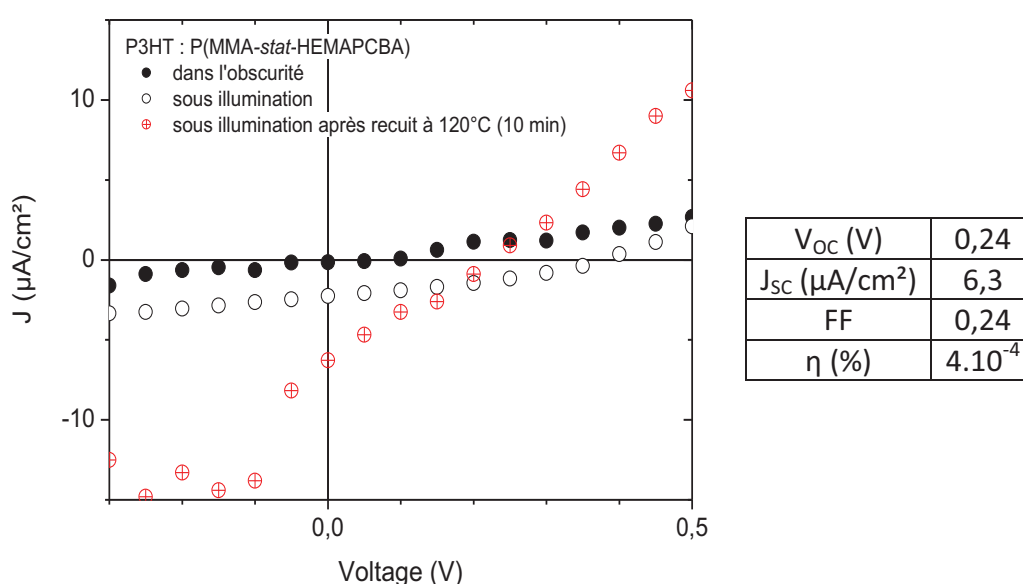


Figure IV. 13 : Caractéristiques $J = f(V)$ d'une cellule BHJ-SC P3HT : P(MMA-*stat*-HEMAPCBA) dans l'obscurité (●), sous éclairement avant (○) et après traitement thermique (⊕).

IV.2. Cellules P3HT : P(MMA-*stat*-HEMAPDI)

Dans un second temps, le polymère accepteur d'électrons P(MMA-*stat*-HEMAPDI) a été étudié en association avec le P3HT en cellules solaires (Figure IV. 14).



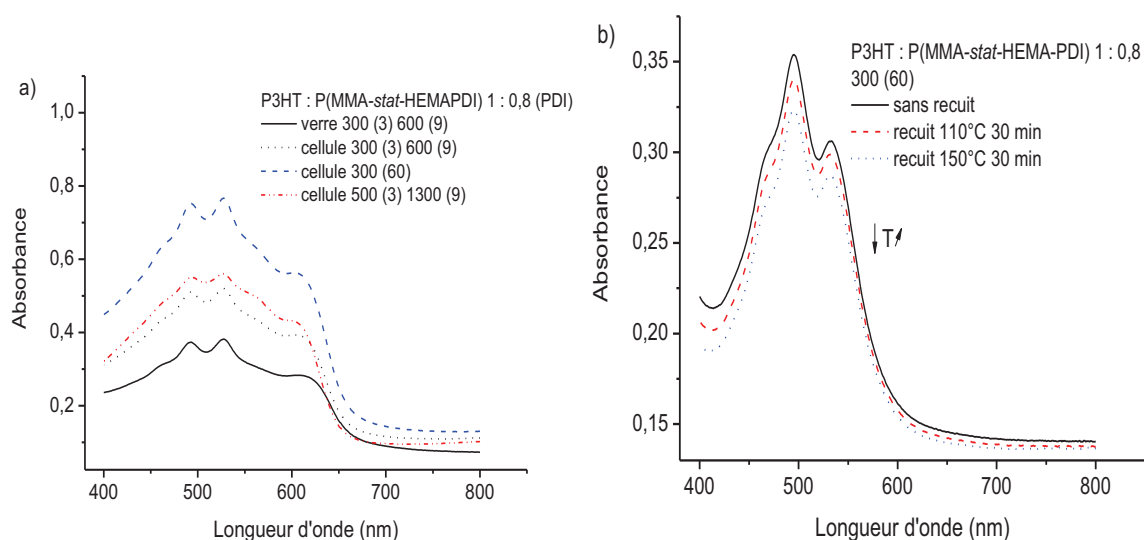


Figure IV. 15 : a) Spectres d'absorption UV-vis des films de mélange P3HT : P(MMA-stat-HEMAPDI) en cellules et sur verre en fonction des programmes de dépôt à la tournette. b) Spectres d'absorption UV-vis des films de mélange P3HT : P(MMA-stat-HEMAPDI) sur verre en fonctions de la température de recuit.

IV.2.b. Evaluation des performances photovoltaïques

Les films de matériaux D : A P3HT et P(MMA-stat-HEMAPDI) de différentes épaisseurs ont été caractérisés en cellules solaires. Les courbes J vs V des cellules montrent un comportement de diode. Les valeurs très faibles des densités de photocourant ($J_{SC} < 1 \mu A cm^{-2}$) ne permettent pas de mettre en évidence un effet photovoltaïque du mélange de matériaux P3HT et P(MMA-stat-HEMAPDI) en BHJ-SC.

Par ailleurs, les courbes obtenues après traitements thermiques montrent que ces derniers entraînent une dégradation de la couche active de la cellule, et la rendent isolante.

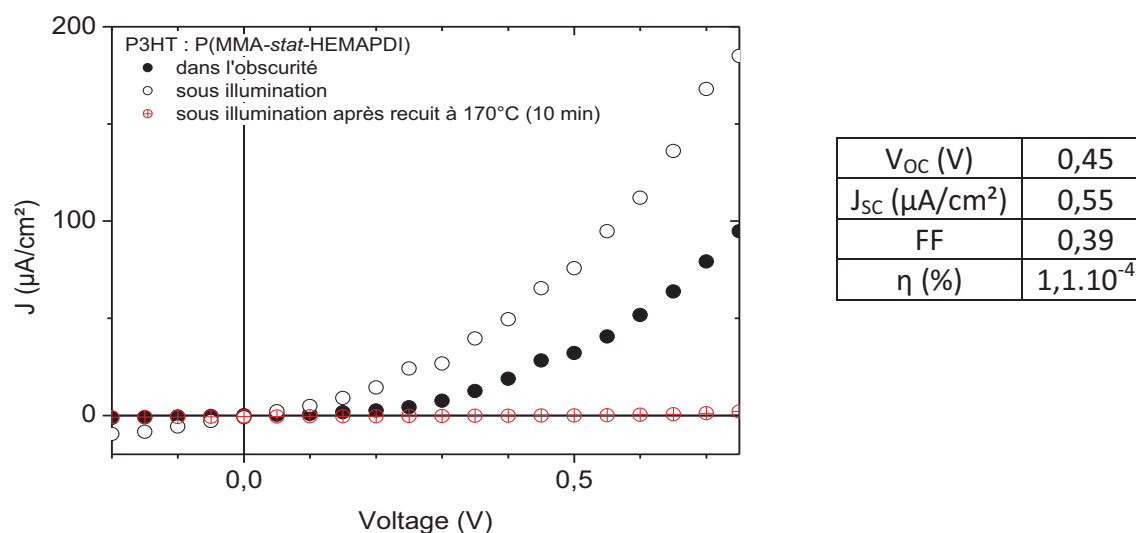


Figure IV. 16 : Caractéristiques $J = f(V)$ d'une cellule BHJ-SC P3HT : P(MMA-*stat*-HEMAPDI) dans l'obscurité (●), sous éclairciment avant (○) et après traitement thermique (⊕).

Les polymères accepteurs d'électrons à base de PDI et de PCBA ont été étudiés en cellules BHJ-SC en association avec le P3HT. Le protocole utilisé a permis d'obtenir des rendements de l'ordre de 2,50 % sur une cellule de référence à base de P3HT. Cependant, les résultats obtenus sur des cellules réalisées à partir des nouveaux polymères n'ont pas permis de mettre en évidence un effet photovoltaïque notable.

Conclusion

Dans un premier temps, des cellules BHJ modèles de mélange P3HT : PCBM ont été conçues afin de poser les conditions expérimentales de mise en œuvre des autres cellules BHJ de mélange D : A. Avec les proportions massiques de mélange P3HT : PCBM de 1 : 0,8, un rendement maximal convenable de 2,7% a été obtenu.

Ensuite, le polymère donneur PvTPA a été testé en cellule avec les accepteurs PCBM et acide de PDI dans les mêmes conditions expérimentales que celles choisies pour la cellule modèle. Le mélange PvTPA : PCBM donne lieu à des films montrant de faibles intensités d'absorption et isolant. Les films de mélange PvTPA : acide de PDI ont quant à eux, de meilleures propriétés d'absorption dues à la présence de PDI et montrent de faibles effets photovoltaïques.

Les polymères accepteur à base de P(MMA-*stat*-HEMA)s modifiés par le PCBA ou l'acide de PDI ont été testés en BHJ-SC dans le mélange P3HT : P(MMA-*stat*-HEMA). Dans un premier temps le mélange P3HT : P(MMA-*stat*-HEMAPDI) a donné des films qui se dégradent après traitements thermiques. De plus, l'effet photovoltaïque de ces films de mélange n'est pas notable. Enfin, les films de mélange P3HT : P(MMA-*stat*-HEMAPCBA) ne montrent pas d'effet photovoltaïque significatif en cellules. L'effet photovoltaïque des mélanges à base de P3HT : P(MMA-*stat*-HEMA) modifié pourrait être vérifié par une augmentation des groupements accepteurs au sein du copolymère statistique modifié. Les films P3HT : P(MMA-*stat*-HEMAPCBA) montrent une insensibilité aux traitements thermiques, contrairement aux films de mélange P3HT : PCBM. A l'image du copolymère à blocs P3HT-*b*-poly(4-vinylpyridine) (P3HT-*b*-P4VP) utilisé par Renaud *et al.*,⁴ le copolymère statistique P(MMA-*stat*-HEMAPCBA) peut être utilisé comme additif au sein du mélange P3HT : PCBM afin de stabiliser la morphologie de la couche active. La couche active étant figée à l'aide du copolymère, l'agrégation et la formation de macro-domaines donneur et accepteur d'électrons sont inhibées.

1. Rousseau, T. Elaboration et caractérisation de cellules solaires organiques à base de nouvelles classes de matériaux actifs. Université d'Angers, Angers, 2011.
2. Lindner, S. M.; Thelakkat, M., Fluorescent Dye-Labeled Polymers Carrying Triphenylamine, Styrene, or Acrylate Pendant Groups. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207 (22), 2084-2092.
3. Li, G.; Shrotriya, V.; Yao, Y.; Yang, Y., Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). *J. Appl. Phys.* **2005**, 98 (4), 043704.
4. Renaud, C.; Mognier, S.-J.; Pavlopoulou, E.; Brochon, C.; Fleury, G.; Deribew, D.; Portale, G.; Cloutet, E.; Chambon, S.; Vignau, L.; Hadziioannou, G., Block Copolymer as a Nanostructuring Agent for High-Efficiency and Annealing-Free Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Advanced Materials* **2012**, 24 (16), 2196-2201.

Conclusion générale



Conclusion générale

Ce travail a porté sur la synthèse de polymères fonctionnels donneurs et accepteurs d'électrons par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT et sur la caractérisation des propriétés photovoltaïques de ces polymères.

Dans un premier temps, la synthèse par polymérisation RAFT de monomères fonctionnels donneur et accepteur d'électrons a été étudiée. Le monomère vTPA a été synthétisé puis polymérisé par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT donnant des polymères de masses molaires $\overline{M}_{n,SEC}$ comprises entre 1700 et 22300 g.mol⁻¹ et des $\mathcal{D}_M$ comprises entre 1,10 et 1,43. Le monomère accepteur d'électrons APDI a été synthétisé avec de très faibles rendements (rendement global de 5%) à cause des difficultés de purification. La polymérisation radicalaire contrôlée RAFT de l'APDI brut conduit à un taux de conversion de l'APDI en PAPDI de 25%. Le PAPDI obtenu a une masse molaire $\overline{M}_{n,SEC}$ de 850 g.mol⁻¹ et une $\mathcal{D}_M$ de 1,09. Face aux difficultés de synthèse et de purification de l'APDI dues à la faible solubilité des précurseurs dans les solvants organiques, une deuxième stratégie de synthèse de polymères donneur et accepteur d'électrons a été envisagée.

Cette deuxième stratégie est la synthèse de polymères donneur et accepteur d'électrons par modification chimique. Dans un premier temps, des copolymères statistiques P(MMA-*stat*-HEMA) ont été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT. L'unité HEMA permet d'ancrer les groupements accepteurs d'électrons. Les copolymères statistiques ont été synthétisés de manière contrôlée avec des architectures bien définies et des masses molaires $\overline{M}_{n,SEC}$ comprises entre 13300 et 23800 g.mol⁻¹ et des $\mathcal{D}_M$ variant de 1,13 à 1,25. Ces copolymères statistiques P(MMA-*stat*-HEMA) ont ensuite été utilisés comme agents de transfert macromoléculaire pour la copolymérisation statistique du styrène et de la vTPA. Le copolymère à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA) obtenu, de masse molaire $\overline{M}_{n,SEC}$ de 23000 g.mol⁻¹ et de $\mathcal{D}_M$ de 1,49, possède à la fois un site permettant l'ancrage de l'accepteur d'électrons et un groupement donneur d'électrons. Les copolymères statistiques P(MMA-*stat*-HEMA) ont ensuite été modifiés par deux méthodes d'estérification : l'une *via* la formation *in-situ* d'un chlorure d'acyle et l'autre en présence de DMTMM. Ces modifications chimiques ont permis d'ancrer les accepteurs d'électrons dérivé du PDI et le

PCBA. Les modifications chimiques ont ensuite été testées sur les copolymères à blocs P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-P(S-*stat*-vTPA), mais les conditions expérimentales utilisées n'ont pas permis d'ancrer les fonctions accepteur d'électrons au sein des copolymères à blocs.

La stratégie d'obtention de copolymères contenant des groupements accepteurs d'électrons *via* la modification chimique est une stratégie intéressante pour l'insertion de groupements fonctionnels. Cette méthode permet de contourner les difficultés de synthèse de monomères rencontrées dans le cas des accepteurs d'électrons.

Enfin, les propriétés photovoltaïques des polymères contenant les fonctions donneur ou accepteur d'électrons et leur mélange ont été caractérisés en cellules BHJ-SC.

Dans un premier temps, des cellules BHJ modèles de mélange P3HT : PCBM ont été conçues afin de poser les conditions expérimentales optimales de mise en œuvre des autres cellules BHJ de mélange D : A. Ensuite, le polymère donneur PvTPA a été testé en cellule avec les accepteurs PCBM et l'acide carboxylique dérivé du PDI. Le mélange PvTPA : PCBM donne lieu à des films isolants. Les films de mélange PvTPA : acide carboxylique dérivé du PDI ont quant à eux, de meilleures propriétés d'absorption dues à la présence de PDI et montrent de faibles effets photovoltaïques qui peuvent être expliqués par l'aggrégation du PDI à l'état solide. Les polymères accepteurs d'électrons à base de P(MMA-*stat*-HEMA)s modifiés par le PCBA ou l'acide carboxylique dérivé du PDI ont été testés en BHJ-SC en utilisant le P3HT : comme donneur d'électrons. Dans le cas des deux accepteurs d'électrons, l'effet photovoltaïque n'est pas notable. Pour le polymère à base de PDI, le traitement thermique entraîne la dégradation du film de mélange. Le film de mélange de polymère à base de PCBA et de P3HT reste quant à lui stable après recuit. Cet effet du polymère à base de PCBA sur la stabilité des films de mélange à base de P3HT et de PCBA rend ce copolymère intéressant pour son utilisation en tant que compatibilisant de mélange P3HT : PCBM. L'effet photovoltaïque des mélanges à base de P3HT : P(MMA-*stat*-HEMA) modifié pourrait être amélioré par une augmentation du nombre de groupements accepteurs d'électrons au sein du copolymère statistique modifié.

Partie expérimentale



PARTIE EXPERIMENTALE	154
I. INSTRUMENTATION	154
II. REACTIFS.....	156
III. SYNTHESE.....	158
III.1. Synthèse du bloc donneur d'électrons PvTPA.....	158
III.2. Synthèse de l'accepteur d'électrons APDI et de ses précurseurs	161
III.3. Synthèse de polymères à base de P(MMA-stat-HEMA).....	166
III.4. Modifications chimiques des copolymères.....	170
IV. EVALUATION DES PROPRIETES PHOTOVOLTAÏQUES DES POLYMERES	182
IV.1. Préparation des cellules solaires	182
IV.2. Mesure des caractéristiques J vs V	183

Partie expérimentale

I. Instrumentation

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ^1H (200 MHz ou 400MHz), du carbone ^{13}C (50 MHz ou 100 MHz) ont été enregistrés à l'aide d'appareils Bruker Avance 200 et DPX 400, utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne. Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en partie par million (ppm). Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz) et les multiplicités sont désignées par singulet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q), et multiplet (m).

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les analyses SEC ont été effectuées sur un appareil équipé d'un injecteur automatique SpectraSYSTEM AS1000, d'une pré-colonne (Polymer Laboratories, PL gel 5 μm Guard, 50 x 7,5 mm), de deux colonnes (Polymer Laboratories, 2 PL gel 5 μm MIXED-D columns, 2 x 300 x 7,5), d'un détecteur RI (SpectraSYSTEM RI-150) et d'un détecteur UV (SpectraPhysics UV 1000, $\lambda = 309 \text{ nm}$). Le THF est utilisé comme éluant avec un débit de 1 mL/min à 35°C. L'étalonnage est assuré par des standards polystyrène dont la gamme de masses molaires au pic s'étend de 580 g.mol⁻¹ à 483 000 g.mol⁻¹.

Mesure de la température de fusion

La détermination du point de fusion se fait à l'aide du Büchi melting-point B540. La gamme de température va de la température ambiante jusqu'à 400°C. L'incertitude sur la mesure est de 0,3 °C pour une température inférieure à 100°C et de 0,5°C pour des températures comprises entre 100 et 250°C. La calibration de l'appareil est faite à l'aide d'un kit de calibration composé de vanilline (81°C), de phénacétine (134,6°C) et de caféine (236°C).

Spectrophotométrie UV-vis

La spectrophotométrie UV-vis a été effectuée en solution et sur les films de polymères à l'aide des appareils UV-visible Perkin Elmer Lambda 950 et Varian Cary Win UV Bio 100. Les films ont été déposés sur substrat de verre de dimensions 20*25 mm², les solutions ont été analysées à l'aide de cuve en quartz de 1 cm de largeur. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm.

Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées à Angers par Cécile Mézière, Ingénieur d'Etudes, à l'aide de l'appareil de microanalyse FLASH 2000 de Thermo Scientific.

Les éléments C, H, N et S sont dosés lors d'une même analyse où la température du four est de 950°C, le flux d'hélium est de 140 mL/min, le flux d'oxygène de 90 mL/min.

Le dosage de l'oxygène se fait séparément. La température du four est de 1000°C et le flux d'hélium est de 120 mL/min. La sensibilité de l'appareil est de 0,5%.

Spectroscopie de masse MALDI-TOF

Les analyses par spectroscopie de masse à temps de vol avec désorption-ionisation par laser assistée par matrice (MALDI-TOF) ont été réalisées par Emmanuelle Mebold, Ingénieur d'Etudes, à l'aide d'un appareil Bruker Biflex III. Les analyses ont été effectuées avec ou sans matrice de *trans*-2-3-(4-*tert*-butylphényl)-2-méthyl-2-propénylidène C₁₇H₁₈N₂ (DCTB).

Dépôt à la tournette

Les films de polymères ont été élaborés par spin-coating à l'aide de l'appareil G3P-8 Spincoat.

Mesure des caractéristiques $J=f(V)$ des cellules solaires

Les caractérisations photovoltaïques des cellules solaires ont été effectuées en boîte à gants sous atmosphère inerte d'Argon à l'aide de l'appareillage suivant : un simulateur solaire Solar Konstant 575 PV (Steuernagel Lichttechnik GmbH KHS), une unité de mesure Keithley 236 et un logiciel d'acquisition et de traitement de données Labview permettant de moduler les tensions et les puissances incidentes appliquées.

II. Réactifs

Monomères et précurseurs

Acrylate d'éthyle (AEt, 98%, Aldrich), dianhydride d'acide de pérylène 3,4,9,10-tétracarboxylique (PDA, 97%, Aldrich), méthacrylate de 2-hydroxy-éthyle (HEMA, 97%, Aldrich), méthacrylate de méthyle (MMA, 99%, Acros), [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PCBM, 98%, Nano-C), styrène (99%, Sigma-Aldrich), triphénylamine (TPA, 98% Aldrich).

Les monomères contenant un inhibiteur ont été purifiés sur colonne d'alumine neutre pour le MMA et le styrène et sur colonne d'alumine basique pour l'AEt et l'HEMA avant réaction.

Agents de transfert

Acide de 2-(dodécylthiocarbonothioylthio)-2-méthylpropionique (CTA1, 98%, Aldrich), acide 4-benzodithiol-4-cyanopentanoïque (CTA2, 98%, Aldrich), benzodithioate de 2-phénylpropan-2-yl (CTA3, 98%, Aldrich).

Amorceurs

Azobisisobutyronitrile (AIBN, 98% Aldrich), acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque) (ACPA, 98%, Aldrich). L'AIBN a été recristallisé dans le méthanol avant utilisation

Autres

Acétate d'ammonium (Merck), acide acétique (99%, Sigma-Aldrich), acide 11-aminoundécanoïque (97%, Alfa Aesar), acide chlorhydrique concentré (37%, Sigma-Aldrich), alumine (100%, Fluka), acide phénylacétique (APA, 97%, Prolabo), borohydrure de sodium (98%, Aldrich), bromure de triphénylphosphonium (97%, Aldrich), 2-chloro-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine (CDMT, 97%, Aldrich), chlorure d'acryloyle (97%, Aldrich), chlorure d'oxalyde (98%, Aldrich), *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC, 99%, Aldrich), 4-(diméthylamino)pyridine (DMAP, 99%, Aldrich), hydroxyde de potassium (85%, Acros), hydroxyde de sodium (98,5%, Acros), imidazole (99%, Aldrich), *N*-méthylmorpholine (NMM, 99%, Aldrich), silice (0,035-0,070 mm, 60 Å, Acros), *tert*-butylate de potassium (98%, Aldrich),

triéthylamine (99%, Sigma-Aldrich), trichlorure de phosphore (99%, Aldrich), 7-tridécanone (97%, Aldrich), triphénylphosphine (99%, Aldrich).

Solvants

Acétate d'éthyle (100%, Quaron), acétone (100% Quaron), chloroforme (98,5%, Aldrich), dichlorométhane (DCM, 100%, Ineos), *N,N*-diméthylformamide (DMF, 99%, Sigma-Aldrich), 1,4-dioxane (99,5%, Janssen), éthanol (75%, Quaron), éther éthylique (100%, Carlo-Erba), hexane (97%, Sigma-Aldrich), méthanol (100%, Quaron), tétrahydrofurane (THF, 99,9%, Sigma-Aldrich), toluène (99,8%, Sigma-Aldrich).

Les solvants anhydres tels que le THF et le DCM ont été séchés sur colonne d'alumine activée à l'aide de l'appareil DRY STATION, Glass Technology GT S100.

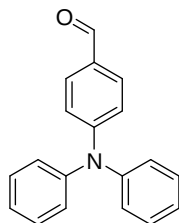
Les solvants utilisés lors des synthèses DMF et 1,4-dioxane ont été distillés sous vide au plus tard 48 h avant les expériences. Le méthanol a été distillé et conservé sur tamis moléculaire.

III. Synthèse

III.1. Synthèse du bloc donneur d'électrons PvTPA

III.1.a. Synthèse du monomère vTPA

Synthèse du 4-(diphénylamino)benzaldéhyde :

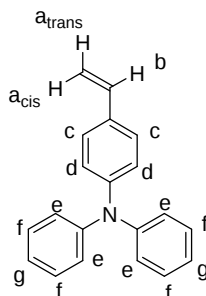


Dans un bicol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule à addition, sont introduits 15 g de triphénylamine (0,061 mol ; 1éq) dans 120 mL de DMF fraîchement distillé. 18 mL (0,070 mol ; 1,20 éq) de trichlorure de phosphore sont ajoutés au milieu doucement réactionnel à l'aide d'une ampoule à addition. Le milieu réactionnel est maintenu à 0°C à l'aide d'un bain eau/glace durant l'addition du POCl₃. Le mélange réactionnel est rouge-marron. Lorsque tout le POCl₃ est introduit, le mélange réactionnel est porté à 60°C pendant 5h ou 153°C pendant 1h. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi et plongé dans 10 g de glace et 30 mL d'eau sont ensuite ajoutés. La solution est ensuite neutralisée par ajout de solution d'hydroxyde de sodium à 10% en masse. Il se forme un précipité jaune qui est filtré sur Büchner, séché et purifié par chromatographie sur colonne de silice avec comme éluant un mélange éther de pétrole : DCM (1 : 1). 15,7 g de 4-(diphénylamino)benzaldéhyde sont récupérés.

Rendement : 90%

Aspect : solide jaune

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,00 - 7,35 (m, 12H, 12H_{arom}), 7,65 (dt, 2H, 2CH_{arom}CHO), 9,80 (s, 1H, CHO).

Synthèse de la *N*-phényl-*N*-(4-vinylphényl)benzènamine (vTPA) :

Une solution de 49,7 g (0,14 mol; 1,2 éq) de bromure de méthyltriphosponium dans 130 mL de THF anhydre est introduite dans un ballon de 250 mL. Le milieu réactionnel est porté à 0°C à l'aide d'un bain eau/glacé. 15,6 g (0,14 mol ; 1,2 éq) de *t*-butylate de potassium sont ajoutés. La solution initialement blanche devient jaune. Le milieu est agité à 0°C pendant 30 min. 15,7 g (0,116 mol ; 1,0 éq) de 4-(diphénylamino)benzaldéhyde sont ajoutés au milieu réactionnel. Le milieu réactionnel est mis sous atmosphère inerte et agité à température ambiante pendant 5h. Le milieu est ensuite concentré sous vide, dissous dans 200 mL d'éther de pétrole puis filtré sur papier. Le filtrat est concentré sous vide puis purifié sur colonne de silice avec l'éther de pétrole comme éluant. 9,69 g de vTPA sont obtenus.

Rendement : 65%

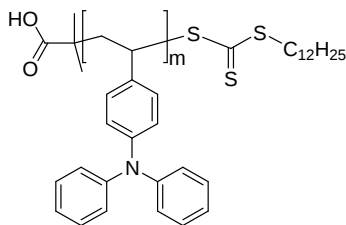
Aspect : solide blanc, cristaux

$T_f = 110^\circ\text{C}$

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6,90-7,30 (m, 14H, H_{arom} c à g), 6,73 (dd, $J = 10,9$ et $17,6$ Hz, 1H, H_b), 5,68 (d, $J = 17,6$ Hz, 1H, $\text{H}_{a,\text{trans}}$), 5,18 (d, 10,9 Hz, 1H, $\text{H}_{a,\text{cis}}$).

III.1.b. Polymères à base de vTPA

Synthèse du PvTPA :



$$[\text{vTPA}]_0 : [\text{CTA1}]_0 : [\text{AIBN}]_0 = 200 : 1 : 0,1$$

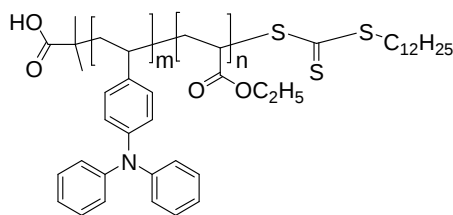
$$[\text{vTPA}]_0 = 1,85 \text{ mol.L}^{-1}$$

Dans un schlenk de 100 mL muni d'un barreau aimanté, sont introduits 2,5 mg ($1,52 \cdot 10^{-5}$ mol, 0,10 éq) d'AIBN, 5,5 mg ($1,52 \cdot 10^{-4}$ mol, 1 éq) de CTA1, 8,2 g (0,031 mol, 200 éq) de vTPA et 16 mL de 1,4-dioxane. Le mélange réactionnel est dégazé pendant 30 min avec un bullage d'argon. Le milieu réactionnel est ensuite porté à 90°C. La réaction est arrêtée au bout de 17h ($\rho\text{vTPA} = 0,77\%$) en plongeant le milieu réactionnel dans l'azote liquide. Le milieu est concentré sous vide, dissous dans du DCM puis précipité dans du méthanol. Le précipité est ensuite filtré sur Büchner. La précipitation est effectuée plusieurs fois dans le méthanol et l'éther éthylique froid afin d'éliminer les monomères résiduels.

Aspect : solide jaune

$$\text{SEC (THF, PS)} : \overline{M}_{n,SEC} = 20900 \text{ g.mol}^{-1}, \overline{M}_w = 1,17.$$

RMN ^1H (400 MHz, acétone D_6) δ (ppm) : 0,78 (2s, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2$), 1,19 (m, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$), 3,70 (t, $\text{CH}_2\text{SC}(\text{S})\text{S}$), 6,44 - 7,44 (m, H_{arom}).

Copolymérisation PvTPA-*b*-PAEt

$$[\text{AEt}]_0 : [\text{P(vTPA)}]_0 : [\text{ACPA}]_0 = 200 : 1 : 0,1$$

60 mg ($6,7 \cdot 10^{-3}$ mmol, 1 éq) de PvTPA, 0,16 g ($1,6 \cdot 10^{-3}$ mol, 200 éq), 1 mL d'une solution mère d'ACPA ($0,38 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ dans le 1,4-dioxane) et 1 mL de 1,4-dioxane fraîchement distillé sont introduits dans un schlenck de 20 mL muni d'un barreau aimanté. Le milieu réactionnel est maintenu à 0°C à l'aide d'un bain eau/glacé et dégazé à l'aide d'un bullage d'argon pendant 30 min. Le milieu réactionnel est ensuite porté à 70°C. La réaction est terminée en plongeant le schlenck dans l'azote liquide. Le milieu réactionnel est ensuite concentré sous vide, dissous dans du DCM puis précipité dans le méthanol.

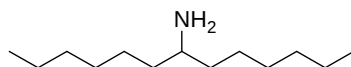
Aspect : solide blanc-jaune.

SEC (THF, PS) : $\overline{M}_{n,SEC} = 24000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\overline{D}_M = 1,24$.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0,84-1,30 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$, OCH_2CH_3 , CH_2CH_3), 1,30-2,40 (m, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$, $\text{CH}_2\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, CH_2CHTPA), 3,70 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{SC}(\text{S})\text{S}$), 4,07 (m, 2H, OCH_2CH_3), 6,15-7,10 (m, H_{arom}).

III.2. Synthèse de l'accepteur d'électrons APDI et de ses précurseurs

Synthèse de l'heptylhexylamine, tridécan-7-amine :



Dans un ballon de 250 mL sont introduits 10,51 g de tridécan-7-one (0,050 mol ; 1,4 éq), 38,86 g d'acétate d'ammonium (0,50 mol ; 10 éq) et 2,22 g de borohydrure de sodium (0,035

mol ; 1 éq) dans 150 mL de méthanol anhydre conservé sur tamis moléculaire. Le milieu est agité à température ambiante jusqu'à la disparition des réactifs suivie par CCM (environ 24h).

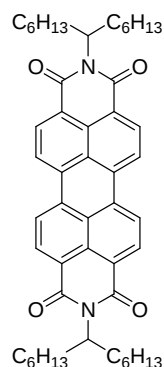
6 mL d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés lentement. Le milieu est concentré sous vide avec un évaporateur rotatif. Le solide obtenu est dissous dans de l'eau, son pH est ajusté à 10 avec de l'hydroxyde de potassium solide. Le produit est extrait avec du chloroforme et la phase organique est concentrée. 9 g d'une huile jaunâtre sont obtenus.

Rendement : 85%

Aspect : huile incolore à jaunâtre

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 2,68 (m, 1H, CHNH_2), 1,27 (s, 20H, 2 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}$), 0,87 (t, 6H, 2 CH_3)

Synthèse du N,N'-di(1-hexylheptyl)perylène-3,4,9,10-tétracarboxyldiimide



Une suspension de 6,61 g (17,0 mmol, 1 éq) de dianhydride de 3,4,9,10-perylènetétracarboxylique et de 9,7 g d'heptylhexylamine (42,6 mmol, 2,5 éq) dans 4 mL d'acide acétique glacial et 120 mL de N-méthylpyrrolidinone est mise dans un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et est portée à 100 °C pendant une nuit. Le milieu réactionnel est plongé dans 300 mL d'une solution aqueuse d'HCl à 1N. Le précipité rouge formé est filtré sur Büchner et rincé à l'eau distillée. Le précipité est dissous dans le chloroforme et filtré sur célite. Le solvant est évaporé sous vide. Le produit est purifié par chromatographie

sur colonne de silice avec pour éluant 8% d'acétate d'éthyle dans de l'hexane. 12,6 g de produit sont obtenus.

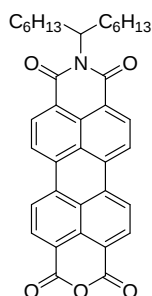
Rendement : 98%

Aspect : solide rouge sombre

Tf = 147°C

RMN ^1H (CHCl_3 , 200 MHz) δ (ppm) : 0,82 (t, 12H, CH_3), 1,10-1,40 (m, 32H, 16 CH_2), 1,89 (m, 4H, 2 CH_2CHN), 2,27 (m, 4H, 2 CH_2CHN), 5,19 (m, 2H, 2 CH_2CHN), 8,65 (m, 8H, H_{arom}).

Synthèse du N-(1-heptylhexyl)-perylène-3,4,9,10-tétracarboxylique imide

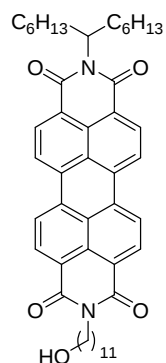


Dans un ballon de 500 mL surmonté d'un réfrigérant sont introduits 9,40 g (11,6 mmol) de perylène diimide symétrique synthétisé auparavant et 38 g d'hydroxyde de potassium mis en suspension dans 48 mL d'eau distillée et 375 mL d'isopropanol. Le tout est agité et porté au reflux pendant 1h10. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C dans un bain d'eau/glacé. 50 mL d'HCl concentré à 37% sont ensuite ajoutés, un précipité rouge se forme. Le milieu est concentré sous vide, le précipité est ensuite filtré sur Büchner. Le précipité est dissous dans un minimum de chloroforme puis plongé dans 20 mL d'une solution d'HCl à 1N dans le méthanol. Le précipité formé est filtré sur Büchner puis séché sous vide pour donner 5,40 g de produit.

Rendement : 80%

Aspect : solide rouge sombre

Synthèse du *N*-(1-heptylhexyl)-*N'*-(11-undécanol)pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique diimide



Dans un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant sont introduits 5,0 g (8,7 mmol, 1 éq) de pérylène monoimide synthétisé auparavant, 1,96 g (10,5 mmol, 1,2 éq) de 11-aminoundécanol, 1 mL (17,4 mmol, 2 éq) d'acide acétique, et 30 mL de *N*-méthylpyrrolidinone. Le milieu réactionnel est agité et porté à 100 °C pendant 6,5 h. Le milieu est ensuite refroidi à température ambiante, et plongé dans 100 mL de solution aqueuse d'HCl à 1N. Le précipité rouge formé est filtré sur Büchner et rincé à l'eau distillée. Le produit est purifié sur colonne de silice avec comme éluant un mélange de 15% d'acétate d'éthyle dans le chloroforme. Le produit est obtenu avec une masse de 0,70 g.

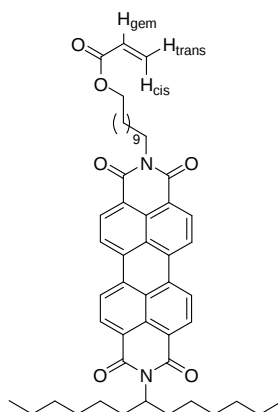
Rendement : 10%

Aspect : solide rouge sombre

Tf = 145°C

RMN ¹H (200 MHz, CHCl₃) δ (ppm) : 0,82 (m, 6H, CH₃), 1,29-1,54 (m, 42H, 21 CH₂, 2NCH₂(CH₂)₅, NCH₂(CH₂)₉, 2 CH₂CHN), 3,64 (t, 2H, CH₂OH), 4,19 (t, 2H, NCH₂), 5,19 (m, 2H, 2 CH₂CHN), 8,65 (m, 8H, H_{arom}).

Synthèse de l'APDI



Dans un bicol de 250 mL équipé d'une ampoule à addition, sont introduits 0,65 g (0,9 mmol ; 1 éq) de *N*-(1-heptylhexyl)-*N'*-(11-undécanol)perylène-3,4,9,10-tétracarboxylique diimide; 0,23 mL de triéthylamine fraîchement distillée (1,75 mmol ; 2 éq) et 30 mL de DCM anhydre. Le milieu réactionnel est porté à 0°C. Une solution de chlorure d'acryloyle (0,29 mL ; 0,004 mol ; 1,25 éq) dans le DCM (10 mL) est ajoutée à l'aide de l'ampoule à addition. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) (éluant : 1% acétate d'éthyle dans le chloroforme). Le mélange réactionnel est ensuite plongé dans de l'eau distillée. La phase organique est récupérée, séchée sur sulfate de sodium puis filtrée. Elle est ensuite évaporée sous vide. Le solide est obtenu avec une masse de 0,35 g.

Taux de conversion : 75%

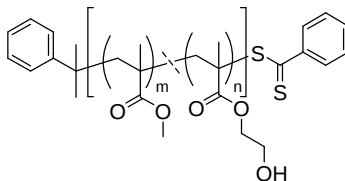
Aspect : solide rouge

RMN ^1H (200 MHz, CHCl_3) δ (ppm) : 0,82 (m, 6H, CH_3), 1,29-1,61 (m, 28H, 19 CH_2 , 2 $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_5$, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_9$), 2,22 (m, 2 $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CHCH}_2$), 4,14 (t, 2H, NCH_2), 5,19 (m, 2H, 2 CH_2CHN), 5,28 (dd, $J = 10$ et 1,5 Hz, 1H, $\text{CHCH}_{\text{trans}}\text{CHC}(\text{O})$), 6,13 (dd, $J = 17$ et 10 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHC}(\text{O})$), 6,35 (dd, $J = 17$ et 1,5 Hz, 1H, $\text{CHCH}_{\text{cis}}\text{CHC}(\text{O})$), 8,65 (m, 8H, H_{arom}).

III.3. Synthèse de polymères à base de P(MMA-*stat*-HEMA)

III.3.a Synthèse des copolymères P(MMA-*stat*-HEMA) par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT

Un protocole modèle est décrit ci-dessous :



$$[\text{MMA}]_0 : [\text{HEMA}]_0 : [\text{CTA3}]_0 : [\text{AIBN}]_0 = 630 : 80 : 1 : 0,05$$

$$[\text{MMA}]_0 = 4,09 \text{ mol.L}^{-1}, [\text{HEMA}]_0 = 0,59 \text{ mol.L}^{-1}$$

Dans un schlenck de 100 mL muni d'un barreau aimanté, sont introduits 57,6 g (0,576 mol, 630 éq) de MMA, 9,52 g (0,0731 mol, 80 éq) d'HEMA, 0,2488 g ($9,13 \cdot 10^{-4}$ mol, 1 éq) de CTA 3 et 0,015 ($9,14 \cdot 10^{-5}$, 0,01 éq) d'AIBN. 50 mL de toluène anhydre sont ajoutés. Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'argon pendant 30 min, en maintenant le milieu réactionnel dans un bain d'eau/glacé. Le milieu réactionnel est porté à 90°C et commence à être visqueux au bout de 1h. La réaction est arrêtée au bout de 2h ($\rho\text{MMA} = 19\%$ et $\rho\text{HEMA} = 29\%$) par une trempe dans l'azote liquide. Le milieu est concentré sous vide et est dissous dans du DCM puis précipité dans le méthanol. Le précipité est filtré sur papier, dissous dans du DCM, précipité à nouveau dans un mélange méthanol/hexane puis filtré sur papier. L'opération est répétée plusieurs fois afin d'éliminer les monomères résiduels. La masse du copolymère obtenue est de 9 g.

Rendement : 14%

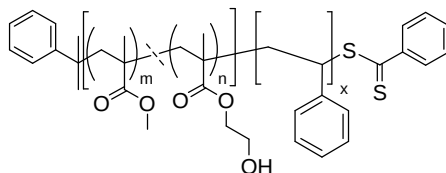
Aspect : solide rose

$$\text{SEC (THF, PS)} : \overline{M}_{n,SEC} = 18500 \text{ g.mol}^{-1} \quad \overline{M}_w = 1,18$$

RMN ^1H (acétone D_6 , 400 MHz) δ (ppm) = 0,8-2,1 (m, $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$), 3,58 (s, $\text{CH}_3\text{CC}(\text{O})\text{OCH}_3$), 3,81 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,10 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 7,13-7,50 (m, H_{arom}).

III.3.b. Synthèse des copolymères P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-PS

Un protocole modèle est décrit ci-dessous :



$[\text{styrène}]_0 : [\text{macro-CTA}]_0 : [\text{AIBN}]_0 : 200 : 1 : 0,1$

$[\text{styrène}]_0 = 1,38 \text{ mol.L}^{-1}$

macro-CTA = P(MMA-*stat*-HEMA) : $\overline{M}_{n,SEC} = 18500 \text{ g.mol}^{-1}$ $\overline{M}_w = 1,18$

Dans un schlenck de 100 mL muni d'un barreau aimanté, sont introduits 3,17 g (30,4 mmol, 200 éq) de styrène, 2,74 g (0,15 mmol, 1 éq) de macro-CTA, 0,0025 g (0,015 mmol, 0,1 éq) d'AIBN. 19,20 mL de DMF distillé sont ajoutés. Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'argon pendant 30 min et ensuite porté à 90°C. La réaction est arrêtée au bout de 48h (pstyrène = 22%) par une trempe dans l'azote liquide. Le milieu est concentré sous vide, redissous dans du DCM puis précipité dans du méthanol. Le précipité est filtré sur papier. 2,5 g de polymère sont récupérés.

Rendement : 42%

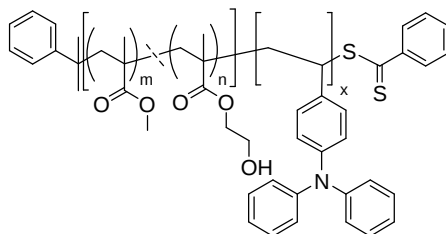
Aspect : solide jaunâtre

SEC (THF, PS) : $\overline{M}_{n,SEC} = 23000 \text{ g.mol}^{-1}$; $\overline{M}_w = 1,49$.

RMN ^1H (acétone D_6 , 400 MHz) δ (ppm) = 0,8-2,1 (m, $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, CH_2CHPh), 3,60 (s, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 3,81 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,10 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 6,20-7,50 (m, H_{arom}).

III.3.c Synthèse des copolymères P(MMA-*stat*-HEMA)-*b*-PvTPA

Un protocole expérimental modèle est décrit ci-dessous :



$$[\text{vTPA}]_0 : [\text{macro-CTA}]_0 : [\text{AIBN}]_0 = 200 : 1 : 0,1$$

$$[\text{vTPA}]_0 = 0,79 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{macro-CTA} = \text{P(MMA-}i\text{stat}\text{-HEMA)} : \overline{M}_{n,SEC} = 18500 \text{ g.mol}^{-1}, \overline{M}_w = 1,18$$

Dans un schlenck de 20 mL muni d'un barreau aimanté, sont introduits 1,5 g (5,54 mmol, 200 éq) de vTPA, 0,50 g ($2,77 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 éq) de macro-CTA, 0,45 mg ($2,77 \cdot 10^{-2}$ mmol, 0,1 éq) d'AIBN et 7 mL de DMF distillé. Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'argon pendant 30 min. Le milieu réactionnel est porté à 90°C. La réaction est arrêtée au bout de 48h (pvTPA = 13%) par une trempe dans l'azote liquide. Le milieu est concentré sous vide, dissous dans du DCM puis précipité dans du méthanol. Le précipité est filtré sur papier. 0,53 g de polymère est récupéré.

Rendement : 27%

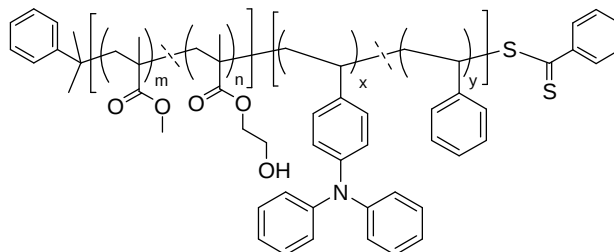
Aspect : solide jaunâtre

$$\text{SEC (THF, PS)} : \overline{M}_{n,SEC} = 25000 \text{ g.mol}^{-1} ; \overline{M}_w = 1,44.$$

RMN ^1H (acétone D_6 , 400 MHz) δ (ppm) = 0,8-2,1 (m, $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CHPhNPh}_2$), 3,60 (s, $\text{CH}_3\text{CC}(\text{O})\text{OCH}_3$), 3,84 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,10 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 6,40-7,20 (m, H_{arom}).

III.3.d. Synthèse des copolymères P(MMA-stat-HEMA)-b-P(vTPA-stat-S)

Un protocole expérimental modèle est décrit ci-dessous :



$[\text{styrène}]_0 : [\text{vTPA}]_0 : [\text{macro-CTA}]_0 : [\text{AIBN}]_0 = 100 : 50 : 1 : 0,1$

$[\text{vTPA}]_0 = 0,35 \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{styrène}]_0 = 0,70 \text{ mol.L}^{-1}$

macro-CTA = P(MMA-*stat*-HEMA) : $\overline{M}_{n,SEC} = 20700 \text{ g.mol}^{-1}$, $\overline{M}_w = 1,18$

Dans un schlenck de 100 mL muni d'un barreau aimanté, sont introduits 0,82 g (3,04 mmol, 50 éq) de vTPA, 0,63 g (6,08 mmol, 50 éq) de styrène, 1,40 g ($6,10 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 éq) de macro-CTA, 1,0 mg ($6,10 \cdot 10^{-3}$ mmol, 0,1 éq) d'AIBN et 8 mL de DMF distillé. Le milieu réactionnel est dégazé sous bullage d'argon pendant 30 min. Le milieu réactionnel est porté à 90°C. La réaction est arrêtée au bout de 48h (pvTPA = 13%) par une trempe dans l'azote liquide. Le milieu est concentré sous vide, dissous dans du DCM puis précipité dans du méthanol. Le précipité est filtré sur papier. 1,6 g de produit ont été récupérés.

Rendement : 56%

Aspect : solide jaunâtre

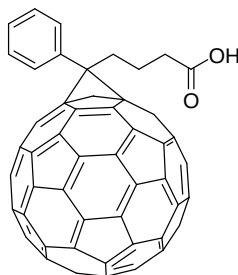
SEC (THF, PS) : $\overline{M}_{n,SEC} = 23000 \text{ g.mol}^{-1}$; $\overline{M}_w = 1,49$

RMN ^1H (acétone D_6 , 400 MHz) δ (ppm) = 0,8-2,1 (m, $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CHPhNPh}_2$, CH_2CHPh), 3,60 (s, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 3,84 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,10 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 6,40-7,20 (m, H_{arom}).

III.4. Modifications chimiques des copolymères

III.4.a. Synthèses des précurseurs accepteurs d'électrons

Synthèse de l'acide [6,6]-phényl- C_{61} -butanoïque (PCBA)



Dans un ballon de 500 mL surmonté d'un réfrigérant, sont introduits 0,2 g (0,220 mmol, 1 éq) de PCBM, 30 mL d'acide acétique glacial et 12 mL d'HCl concentré à 37% dans 30 mL de toluène. Le tout est mis sous agitation forte et porté à reflux (111°C) pendant 18h. Le milieu est refroidi à température ambiante puis évaporé sous vide. Le milieu est mis en suspension dans le méthanol puis centrifugé (10000 trs/min pendant 20 min), le surnageant est éliminé, puis la centrifugation se fait en présence d'éther éthylique puis de toluène. Ces deux dernières étapes de centrifugation sont renouvelées afin d'éliminer le PCBM de départ soluble dans ces solvants organiques. Le produit est obtenu avec une masse de 0,13 g.

Rendement : 68%

Aspect : solide marron

Maldi-Tof dans le CS₂ [M+Ag]⁺ : calculé 1002,9888 ; expérimental 1003,11

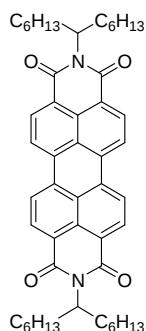
Analyse élémentaire : calculé C 95,1 ; H 1,3 ; O 3,6 ; expérimental C 92,5 ; H 1,3 ; O 6,2

Absorption UV du PCBM dans le DCM : $\lambda_{\max}(\text{nm}) = 326$ et $\epsilon_{326} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 13900$

RMN ¹H (CDCl₃ + CS₂, 400 MHz) δ (ppm) = 2,18 (m, 2H, PhCCH₂), 2,51 (t, J = 7,8 Hz, 2H, CH₂CH₂COOH), 2,94 (m, 2H, CH₂COOH), 7,47 (m, 1H, H_{arom para}), 7,56 (m, 2H, H_{arom méta}), 7,93 (d, J = 7,8 Hz, 2H, H_{arom ortho}).

RMN ^{13}C ($\text{CDCl}_3 + \text{CS}_2$, 100 MHz) δ (ppm) = 192 (CS_2), 171,8 (COOH), 148,3, 147,3, 144,3, 143,8, 143,6, 143,9, 143, 142,1, 141,5, 140,1, 137,4, 136,8, 131,4, 127,7, 127,5 (Ph C_{ortho} et para), 79,3 (PhC), 51,6 (Ph $\text{C}_{\text{méta}}$), 32,9 (CCOOH), 32,5 (PhCCH_2), 21,7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$).

Synthèse du *N,N'*-di(1-hexylheptyl)peryène-3,4,9,10-tétracarboxyldiimide



Dans un ballon de 500 mL surmonté d'un réfrigérant, 3,7 g (9,4 mmol, 1,0 éq) de dianhydride de péryène 3,4,9,10-tétracarboxylique et 4,5 g (23 mmol, 2,5 éq) d'hexylheptylamine sont introduits avec 15 g d'imidazole. Le mélange est porté sous agitation à 180°C pendant 5h. Le milieu réactionnel est refroidi et plongé dans 100 mL d'éthanol. 400 mL de solution aqueuse d'HCl 2N sont ajoutés au milieu réactionnel. Le tout est mis sous agitation pendant la nuit formant une suspension de particules rouge sombre. Le précipité est filtré sur Büchner et lavé à l'eau jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Le produit est séché à l'étuve à 110°C pour donner 6,7 g d'un solide rouge sombre.

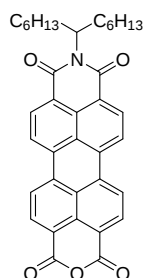
Rendement : 95%

Aspect : solide rouge sombre

$T_f = 148^\circ\text{C}$

RMN ^1H (CHCl_3 , 200 MHz) δ (ppm): 0,82 (t, 12H, CH_3), 1,10-1,40 (m, 32H, $4\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CHN}$), 1,89 (m, 4H, 2 CH_2CHN), 2,27 (m, 4H, 2 CH_2CHN), 5,19 (m, 2H, 2 CH_2CHN), 8,65 (m, 8H, H_{arom}).

Synthèse de l'anhydride de N-(1-hexylheptyl)perylène-3,4,9,10-tétracarboxyl -9,10-imide



Dans un ballon de 500 mL, 6,7 g (8,93 mmol ; 1 éq) sont mis en suspension dans 100 mL de *t*-BuOH et traité avec 1 g (18 mmol) d'hydroxyde de potassium solide. Le milieu réactionnel est porté à reflux jusqu'à ce que la solution prenne une couleur violet foncé (1 h environ). Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante, traité à l'aide de 150 mL d'acide acétique et de 80 mL d'HCl aqueux 2N (une suspension se forme) et agité pendant une nuit. Le précipité formé est filtré sur Büchner rincé à l'eau distillée puis séché dans une étuve à 110°C.

Dans un bicol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant, le solide précédent est ensuite mis en suspension dans 300 mL d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% en masse. Le milieu réactionnel est mis sous agitation forte et porté à reflux jusqu'à ce que le milieu réactionnel présente des reflets verts caractéristiques de la formation de sel de potassium. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi, filtré sur Büchner, et rincé à l'aide d'une solution chaude de carbonate de potassium à 10% jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Le solide est ensuite rincé à l'aide d'une solution aqueuse de HCl 2N puis à l'eau, et séché à l'étuve à 110°C.

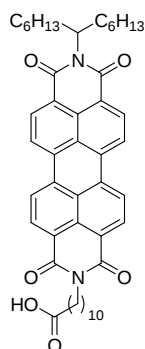
Dans un tricol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant, le solide est introduit dans 200 mL d'eau distillée portée à reflux. De la triéthylamine est ajoutée goutte à goutte jusqu'à ce que le milieu réactionnel prenne une couleur violet foncé. Les réactifs de départ sont éliminés par filtration. Le filtrat est isolé et acidifié à l'aide de 500 mL de solution d'HCl 2N et agité durant la nuit. Le précipité est filtré sur Büchner, rincé à l'eau et séché à l'étuve à 110°C. Cette étape est répétée deux fois afin d'éliminer les produits de départ. 1,54 g de produit sont obtenus.

Rendement : 30%

Aspect : solide rouge sombre

RMN ^1H (CHCl_3 , 200 MHz) : δ (ppm) = 0,82 (t, 6H, CH_3), 1,10-1,30 (m, 16H, 8 CH_2), 1,88 (m, 2H, CH_2CHN), 2,23 (m, 2H, CH_2CHN), 5,19 (m, 1H, CH_2CHN) , 8,69 (m, 8H, H_{arom}).

N-(1-hexylheptyl)-*N'*-(12-carboxyldodecyl)pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylbisimide



Dans un ballon de 100 mL surmonté d'un réfrigérant, 1,54 g (2,67 mmol, 1 éq) du pérylène monoimide, 67 mg (3,32 mmol, 1,2 éq) d'acide amino-11-undécanoïque et 3,0 g d'imidazole sont introduits, agités et portés à 160°C pendant 4h. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) (éluant : $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$: 95/5 ; $R_{\text{f, produit}} = 0,3$, $R_{\text{f, réactif}} = 0,6$). Le milieu réactionnel est refroidi et mis en suspension dans 20 mL d'éthanol et 100 mL de solution aqueuse d'HCl 2N puis agité durant une nuit. Le précipité est filtré sur Büchner, rincé à l'eau distillée, puis séché à l'étuve à 110°C pour donner 1,43 g de produit final.

Rendement : 70%

Aspect : solide rouge foncé

$T_f = 129^\circ\text{C}$

Absorption UV dans le DCM : $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}) = 455$ et $\epsilon_{455} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 5500$

$\lambda_{\text{max}}(\text{nm}) = 487$ et $\epsilon_{487} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 14300$

$\lambda_{\text{max}}(\text{nm}) = 523$ et $\epsilon_{523} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 23000$

RMN ^1H (CHCl_3 , 400 MHz, 1000 scans) δ (ppm) : 0,89 (t, 6H, 2CH_3), 1,32 (m, 32H, 16 CH_2), 1,66-1,91 (m, 4H, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2$), 2,30 (m, 2H, CH_2CHN), 2,36 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 3,85 (m, 2H, NCH_2), 5,12 (m, 1H, NCH), 7,56-8,14 (dd, $J = 7,8$ Hz, 8H, H_{arom}).

III.4.b. Modifications chimiques des polymères

Modification du P(MMA-stat-HEMA) par l'APA via la méthode de Steglich

P(MMA-stat-HEMA) : $\overline{M}_{n,SEC} = 13400 \text{ g.mol}^{-1}$ et %molPHEMA = 15%

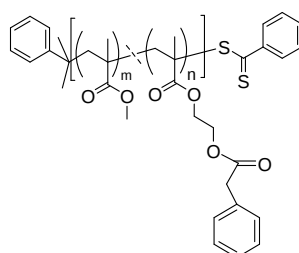
Dans un ballon de 200 mL surmonté d'un réfrigérant sont introduits 500 mg (0,05 mmol, 0,008 mmol (fonctions OH), 1 éq (fonctions OH)) de copolymère P(MMA-stat-HEMA), 2 mg (0,009 mmol, 1,5 éq) d'APA, 2 mg (0,009 mmol, 1,20 éq) de DCC et 0,6 mg (0,0050 mmol, 0,5 éq) de DMAP dans 40 mL de DCM anhydre. Le milieu réactionnel est agité et porté à 30°C. Il est ensuite concentré sous vide, dissous dans du DCM, puis précipité dans le méthanol et filtré sur papier. 500 mg de produit sont récupérés.

Aspect : solide rose

Taux de modification : $\tau_{\text{modif}} = 0\%$

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) = 0,8-2,0 (m, $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3,59 (s, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 3,84 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,11 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 7,26-7,53 (m, H_{arom}).

Modification du P(MMA-stat-HEMA) par l'APA via la formation du chlorure d'acyle



P(MMA-*stat*-HEMA) : $\overline{M}_{n,SEC} = 13400 \text{ g.mol}^{-1}$ et %molPHEMA = 15%

Dans un bicol de 20 mL surmonté d'un réfrigérant, sont introduits $9,7.10^{-2} \text{ g}$ (7.10^{-4} mol , 2 éq) d'APA et 5 mL de DCM anhydre. Le milieu est agité et porté à 0°C à l'aide d'un bain d'eau/glace. 0,30 mL (0,45 g, 3.10^{-3} mol , 10 éq) de chlorure d'oxalyle sont ajoutés doucement dans le milieu réactionnel. Le milieu est ensuite porté à 30 °C et agité pendant 3h. L'excédent de chlorure d'oxalyle est évaporé sous vide, le milieu est ensuite mis sous atmosphère inerte. 0,5 g ($3,5.10^{-4} \text{ mol}$, 1 éq (OH)) de P(MMA-*stat*-HEMA) dissous dans 5 mL de DCM anhydre sont ensuite transférés dans le bicol à l'aide d'une canule. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à 30°C pendant 72 h. Après réaction, le milieu est concentré sous vide, dissous dans du DCM, puis précipité dans du méthanol. Le précipité est filtré sur papier puis séché sous vide pour donner 0,48 g de produit.

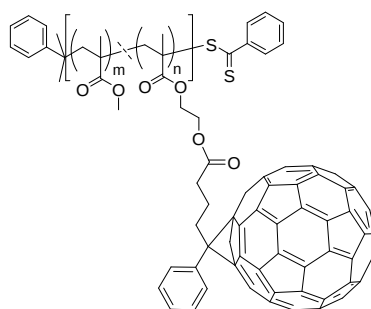
Rendement : 95%

Taux de modification : 100%

Aspect : solide rose

RMN ^1H (acétone D₆, 400 MHz) δ (ppm) = 0,82-2,10 (m, PhC(CH₃)₂, CH₂C(CH₃)CH₂COOCH₃, CH₂C(CH₃)CH₂COOCH₂CH₂OC(O)CH₂Ph), 3,58 (s, C(O)OCH₃), 3,95 (s, 2H, CH₂OC(O)CH₂Ph), 4,26 (s, 2H, C(O)OCH₂CH₂OC(O)CH₂Ph), 4,51 (s, 2H, C(O)OCH₂CH₂OC(O)CH₂Ph), 7,20-7,50 (m, H_{arom}).

Modification du P(MMA-stat-HEMA) par le PCBA via la formation du chlorure d'acyle



$$P(\text{MMA-stat-HEMA}) : \overline{M}_{n,SEC} = 18500 \text{ g.mol}^{-1} \text{ \%molPHEMA} = 14\%$$

Dans un bicol de 20 mL surmonté d'un réfrigérant, sont introduits $2,9.10^{-2}$ g ($2,8.10^{-5}$ mol, 0,5 éq) de PCBA et 5 mL de DCM anhydre. Le milieu est agité et porté à 0°C à l'aide d'un bain d'eau/glace. 47 μL ($7,05.10^{-2}$ g, $5,5.10^{-5}$ mol, 10 éq) de chlorure d'oxalyle sont ajoutés doucement dans le milieu réactionnel. Le milieu est ensuite porté à 30 °C et agité pendant 3h. L'excédent de chlorure d'oxalyle est évaporé sous vide, le milieu est ensuite mis sous atmosphère inerte. 0,5 g ($3,6.10^{-4}$ mol, 1 éq, 0,1 éq (OH)) de P(MMA-stat-HEMA) dissous dans 5 mL de DCM anhydre sont ensuite transférés dans le bicol à l'aide d'une canule. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à 30°C pendant 72 h. Après réaction, le milieu est concentré sous vide, dissous dans du DCM, puis précipité dans du méthanol. Le précipité est filtré sur papier puis séché sous vide. 0,4 g de produit est récupéré.

Rendement : 84%

Taux de modification : 5%

Aspect : solide marron

$$\text{SEC (THF, PS)} : \overline{M}_{n,SEC} = 24000 \text{ g.mol}^{-1} ; \overline{D}_M = 1,91$$

RMN ^1H (acétone D_6 , 400 MHz, 1000 scans) δ (ppm) = 0,80-2,20 (m, $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{CC}_{60}$), 2,89 (s, $\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{CC}_{60}$), 3,59 (s, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$), 4,32 (s, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{CC}_{60}$), 4,58 (s, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{CC}_{60}$), 7,20-8,34 (m, H_{arom}).

Modification du P(MMA-stat-HEMA)-b-P(vTPA-stat-S) par le PCBA via la formation du chlorure d'acyle

P(MMA-stat-HEMA)-b-P(vTPA-stat-S) : $\overline{M}_{n, RMN} = 23000 \text{ g.mol}^{-1}$ %molPHEMA = 7,2%

Dans un bicol de 20 mL surmonté d'un réfrigérant, sont introduits $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ ($4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$, 0,15 éq) de PCBA et 5 mL de DCM anhydre. Le milieu est agité et porté à 0°C à l'aide d'un bain d'eau/glacé. $4,7 \text{ }\mu\text{L}$ (0,62 mg, $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$, 0,18 éq) de chlorure d'oxalyle sont ajoutés doucement dans le milieu réactionnel. Le milieu est ensuite porté à 30 °C et agité pendant 3h. L'excédent de chlorure d'oxalyle est évaporé sous vide, le milieu est ensuite mis sous atmosphère inerte d'argon. 1 g ($2,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$, 1 éq, 0,072 éq (OH)) de P(MMA-stat-HEMA) dissous dans 5 mL de DCM anhydre sont ensuite transférés dans le bicol à l'aide d'une canule. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à 30°C pendant 72 h. Après réaction, le milieu est concentré sous vide, dissous dans le DCM puis précipité dans du méthanol. Le précipité est filtré sur papier puis séché sous vide. 1,1 g de produit sont récupérés.

Rendement : 100%

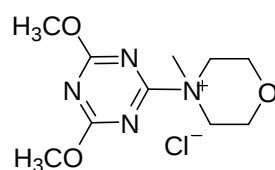
Taux de modification : 0%

Aspect : solide marron

SEC (THF, PS) : $\overline{M}_{n, SEC} = 21000 \text{ g.mol}^{-1}$; $\overline{D}_M = 1,22$

RMN ^1H (acétone D_6 , 400 MHz, 1000 scans) δ (ppm) = 0,85-2,20 (m, $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CHPhNPh}_2$, CH_2CHPh), 3,62 (s, $\text{CH}_3\text{CC}(\text{O})\text{OCH}_3$), 3,80 (s, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,06 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 7,20-8,34 (m, H_{arom}).

Synthèse de la DMTMM



Dans un ballon de 250 mL, sont introduits 3,86 g (22 mmol, 1,2 éq) de CDMT dans 60 mL de THF anhydre puis 2,40 mL (2,02 g, 20 mmol, 1 éq) de NMM. Un précipité blanc apparaît instantanément. Le milieu réactionnel est mis sous agitation à température ambiante pendant 30 min. Le précipité est ensuite filtré sur Büchner et rincé avec du THF. Le produit est séché sous vide et donne 4,7 g de produit.

Rendement : 98%

Aspect : solide blanc

$T_f = 115^\circ\text{C}$

RMN ^1H (D_2O , 200 MHz,) δ (ppm) = 3,40 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$), 3,74 (m, 4H, CH_2OCH_2), 3,98 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{Cl}^-)\text{CH}_2$) 4,02 (s, 6H, 2OCH_3), 4,48 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{Cl}^-)\text{CH}_2$).

Modification du P(MMA-stat-HEMA)-b-P(vTPA-stat-S) par le PCBA en présence de DMTMM

P(MMA-stat-HEMA)-b-P(vTPA-stat-S) : $\overline{M}_{n,SEC} = 23000 \text{ g.mol}^{-1}$ %molPHEMA = 7,2%

Dans un bicol de 20 mL, sont introduits 1,5 mg ($1,6 \cdot 10^{-6}$ mol, 0,056 éq) de PCBA, 0,5 g ($2,9 \cdot 10^{-5}$ mol, 1 éq, 0,072 éq (OH)) de P(MMA-stat-HEMA), 1,1 mg ($5,1 \cdot 10^{-6}$ mol, 0,054 éq) de DMTMM, 0,7 mg ($8 \cdot 10^{-6}$ mol, 0,15 éq) de NMM et 0,2 mg ($9,4 \cdot 10^{-5}$ mol, 3,2 éq) de DMAP, dissous dans 5 mL de DMF. Le milieu est ensuite mis sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 72 h. Après réaction, le milieu est concentré sous vide, dissous dans le DCM, puis précipité dans du méthanol. Le précipité est filtré sur papier puis séché sous vide. 0,52 g de produit est obtenu.

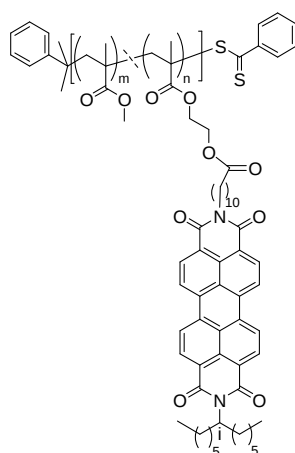
Taux de modification : 0%

Aspect : solide marron

SEC (THF, PS) : $\overline{M}_{n,SEC} = 17000 \text{ g.mol}^{-1}$; $\overline{M}_w = 1,39$

RMN ^1H (acétone D_6 , 400 MHz, 1000 scans) δ (ppm) = 0,86-1,87 (m, $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CHPhNPh}_2$, CH_2CHPh), 3,62 (s, $\text{CH}_3\text{CC}(\text{O})\text{OCH}_3$), 3,80 (s, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,06 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 6,97-7,20 (m, H_{arom}).

Modification du P(MMA-*stat*-HEMA) par l'acide de PDI via la formation du chlorure d'acyle



P(MMA-*stat*-HEMA) : $\overline{M}_{n,SEC} = 18500 \text{ g.mol}^{-1}$ %molPHEMA = 13,6%

Dans un bicol de 20 mL surmonté d'un réfrigérant, sont introduits 0,5 g (0,0139 mmol, 0,5 éq) d'acide de PDI et 5 mL de DCM anhydre. Le milieu est agité et porté à 0°C à l'aide d'un bain d'eau/glacé. 3 μL (4,9 mg, 0,0388 mmol, 10 éq) de chlorure d'oxalyle sont ajoutés doucement dans le milieu réactionnel. Le milieu est ensuite porté à 30 °C et agité pendant 3h. L'excédent de chlorure d'oxalyle est évaporé sous vide, le milieu est ensuite mis sous atmosphère inerte d'argon. 0,5 g (0,0285 mmol, 1 éq, 0,135 éq (OH)) de P(MMA-*stat*-HEMA) dissous dans 5 mL de DCM anhydre sont ensuite transférés dans le bicol à l'aide d'une canule. Des bulles apparaissent. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à 30°C pendant 72 h. Après réaction, le milieu est concentré sous vide, puis précipité dans le méthanol. Le précipité est filtré sur papier puis séché sous vide. 0,45 g de produit est obtenu.

Rendement : 90%

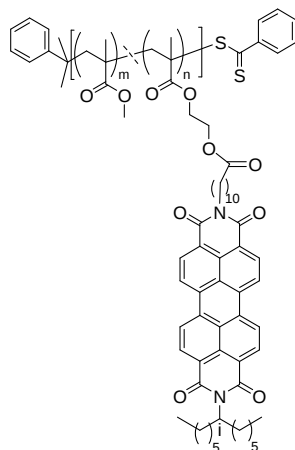
Taux de modification : 18%

Aspect : solide rouge

SEC (THF, PS) : $\overline{M}_{n,SEC} = 24200 \text{ g.mol}^{-1}$; $\overline{M}_w = 1,37$

RMN ^1H (acétone D_6 , 400 MHz, 1000 scans) δ (ppm) = 0,85-2,03 (m, $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$), 3,60 (s, $\text{CH}_3\text{CC}(\text{O})\text{OCH}_3$), 4,05 (s, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{Nperylène}$), 4,33 (s, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$), 4,66 (s, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$), 7,06-7,82 (m, H_{arom}).

Modification du P(MMA-stat-HEMA)) par l'acide de PDI en présence de DMTMM



$[\text{OH}(\text{HEMA})]_0 : [\text{acide de PDI}]_0 : [\text{DMTMM}]_0 : [\text{NMM}]_0 : [\text{DMAP}]_0 = 1,0 : 1,0 : 3 : 4 : 1$

P(MMA-stat-HEMA): $\overline{M}_{n,SEC} = 23000 \text{ g.mol}^{-1}$ %molPHEMA = 12,5%

Dans un tricol de 20 mL, sont introduits 3 mg ($3,2 \cdot 10^{-6}$ mol, 0,15 éq) d'acide de PDI, 0,5 g ($2,1 \cdot 10^{-5}$ mol, 1 éq, 0,072 éq (OH)) de P(MMA-stat-HEMA), 1,1 mg ($5,1 \cdot 10^{-6}$ mol, 0,24 éq) de DMTMM, 0,7 mg ($8 \cdot 10^{-6}$ mol, 0,24 éq) de NMM et 0,2 mg ($9,4 \cdot 10^{-5}$ mol, 4,5 éq) de DMAP, dissous dans 5 mL de DMF. Le milieu est ensuite mis sous atmosphère inerte d'argon. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 72 h. Après réaction, le milieu est concentré sous vide à l'aide de l'évaporateur rotatif puis plongé dans 10 volumes de méthanol. Le précipité est filtré sur papier puis séché sous vide. 0,5 g de produit est obtenu.

Rendement : 99%

Aspect : solide rouge

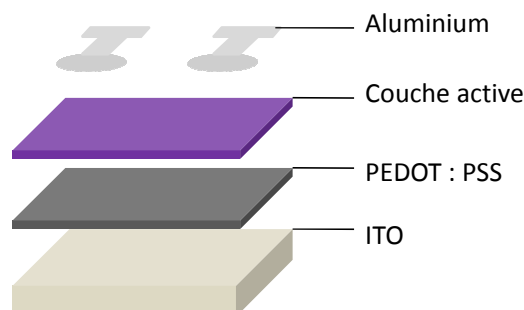
Taux de modification : 7,4%

SEC (THF, PS) : $\overline{M}_{n,SEC} = 17000 \text{ g.mol}^{-1}$; $\overline{M}_w = 1,15$

RMN ^1H (acétone D_6 , 400 MHz, 1000 scans) δ (ppm) = 0,87-1,94 ($\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$), 3,62 (s, $\text{CH}_3\text{CC}(\text{O})\text{OCH}_3$), 4,05 (s, $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{Nperylène}$), 3,80 (s, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{Nperylène}$), 4,06 (s, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{Nperylène}$), 6,84-7,23 (m, H_{arom}).

IV. Evaluation des propriétés photovoltaïques des polymères

IV.1. Préparation des cellules solaires



Tous les composés testés ont été incorporés en solution dans des cellules BHJ-SC. La cellule est composée d'une électrode transparente d'ITO déposée sur verre, puis d'une couche barrière de PEDOT : PSS de 40 nm déposée à la tournette. La couche active est donc déposée à la tournette à partir de la solution de mélange de composés D/A ou du copolymère DA seul. Les électrodes d'aluminium sont ensuite déposées par sublimation sous vide à l'aide d'un masque.

Préparation de la plaque d'ITO

Les substrats de verre où est déposé l'ITO mesurent 24*25 mm. Les substrats sont découpés à l'aide d'acide afin de graver les plots de contact de l'anode. Du ruban adhésif est posé sur la surface d'ITO afin de servir de masque. Une bande de 0,5 mm de largeur n'est pas recouverte d'adhésif. Les substrats sont ensuite découpés en frottant de l'HCl concentré à 37% et de la poudre de zinc à l'aide d'un coton-tige. Les substrats sont ensuite nettoyés à l'aide de bain d'un détergent appelé Deconex et d'eau distillée. Le ruban adhésif est retiré. Les traces de colle du ruban adhésif sont retirées à l'aide d'acétone et d'une chiffonnette de salle blanche. Les plaques subissent ensuite des bains successifs d'acétone, d'éthanol puis d'eau distillée (15 min chacun) aux ultra-sons. Les plaques d'ITO sont ensuite nettoyées par oxydation à l'aide d'UV ozone pendant au moins 10 min. Le dépôt de PEDOT : PSS doit être effectué dans les 10 minutes suivant la dernière étape de nettoyage.

Dépôt de la couche de PEDOT : PSS

La suspension aqueuse de PEDOT : PSS provient de la marque Baytron. Celle-ci est déposée sur la plaque d'ITO décapée à l'aide d'une seringue muni d'un filtre (cellulose, 0,45 μm). La couche de PEDOT : PSS est déposée à la tournette à une vitesse de 9999 trs/min pendant 9 s. L'épaisseur de la couche est alors de 40 nm. La couche de PEDOT : PSS subit ensuite un recuit à 110°C pendant 10 min.

Dépôt de la couche active

La solution de couche active est préparée en mélangeant le donneur d'électrons et l'accepteur selon des proportions massiques respectives de 1 : 0,8. Soit pour la solution de mélange P3HT : PCBM, 20 mg de P3HT et 16 mg de PCBM dans 2 mL de chlorobenzène. La concentration des solutions de composés D/A est modulée afin d'avoir une épaisseur de couche active et une densité optique optimales. Le dépôt de la solution se fait ensuite à la tournette avec une vitesse de dépôt variable selon les composés. L'épaisseur de la couche active est contrôlée à l'aide du spectrophotomètre UV-vis déterminant la densité optique de la couche. Après le dépôt de la couche active, les cellules sont décapées à une extrémité de la surface afin de découvrir une surface d'ITO permettant les mesures des caractéristiques J vs V .

Dépôt des électrodes d'aluminium

Les cellules sont posées sur un masque, puis l'aluminium est évaporé par sublimation sous vide en déposant du fil d'aluminium dans un creuset en tungstène. Les électrodes ont une épaisseur de 200 nm (minimum 100 nm).

IV.2. Mesure des caractéristiques J vs V

Les caractéristiques $J = f(V)$ sont mesurées en imposant une tension appliquée aux deux électrodes d'ITO et d'aluminium et en mesurant le photo-courant généré par la cellule. Les caractéristiques sont enregistrées dans l'obscurité et sous illumination en utilisant un Keithley 236 et une interface d'acquisition programmée sous LabViewW. La puissance incidente est mesurée. La source de lumière est un simulateur solaire «AM1,5 Solar Constant 575 PV» (Steuernagel Lichttechnik GmbH KHS, équipé d'une lampe de 575 W aux

halogénures métalliques). Le simulateur permet d'enregistrer les mesures pour une masse d'air de AM1,5 (norme ASTM E927). Un jeu de filtres (grilles métalliques) permet de varier l'éclairement de 1 mW/cm^2 à 100 mW/cm^2 .

Durant la mesure, la cellule est placée au-dessus du faisceau du simulateur solaire. La cellule est connectée par deux fiches, l'une sur la partie décapée de la cellule (ITO), et l'autre sur une électrode d'aluminium. Les données sont acquises *via* le Keithley 236 relié au programme LabviewW.

Thèse de Doctorat

Marie SORIN

Polymères donneur et accepteur d'électrons : synthèse et utilisation comme couche active de cellules solaires organiques.

Electron donor and electron acceptor polymers: synthesis and use in organic solar cells.

Résumé

L'objectif des travaux présentés est la synthèse de nouveaux copolymères donneur (D) et accepteur (A) d'électrons pour les cellules solaires organiques.

La méthode de synthèse choisie pour accéder à de tels copolymères est la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT : Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer). Cette méthode est particulièrement bien adaptée pour contrôler la polymérisation d'une grande gamme de monomères fonctionnels donneur et accepteur d'électrons.

Dans un premier temps, des monomères fonctionnels donneur et accepteur d'électrons et les polymères associés ont été synthétisés. Cette stratégie a conduit à l'obtention des polymères donneurs d'électrons poly(vinyltriphenylamine)s d'architectures contrôlées. Les difficultés de synthèse et de polymérisation du monomère accepteur d'électrons dérivé du pérylène diimide (PDI) ont conduit à étudier une deuxième stratégie de synthèse de polymères accepteurs d'électrons. Celle-ci a consisté en la modification chimique de copolymères statistiques à base de polyméthacrylates obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée RAFT. La modification chimique par estérification a permis l'ancrage d'acides dérivés du PDI et du C₆₀. Les polymères donneur et accepteur d'électrons synthétisés ont ensuite été utilisés comme matériaux actifs dans les cellules solaires à hétérojonctions volumiques (BHJ-SC). Le polymère possédant les groupements C₆₀ stabilise le mélange D/A, il pourrait être utilisé comme compatibilisant de la couche active des BHJ-SC.

Mots clés

Cellule solaire organique – Polymères donneur et accepteur d'électrons - Polymérisation RAFT - Vinyltriphenylamine - Pérylène diimide – C₆₀ – Cellule solaire à hétérojonctions volumiques

Abstract

The aim of the presented research is the synthesis of new electron donor (D) and acceptor (A) copolymers and their use in organic solar cells (OSC).

The method chosen to access to such copolymers is the controlled radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT). This method is particularly suitable to control the polymerization of a wide range of electron donor and electron acceptor monomers.

The first strategy was based on the RAFT polymerization of functional electron donor and acceptor monomers. This strategy led to the preparation of an electron donor polymer poly(vinyltriphenylamine). The difficulty of synthesis and polymerization of electron acceptor monomer based on perylene diimide (PDI) drives us to a second strategy for the synthesis of electron acceptor polymers. This second strategy is based on the chemical modification of random RAFT polymethacrylates-based copolymers. The esterification allowed us to include acids derived from C₆₀ and PDI. The synthesized polymers were then used as the active material in bulk-heterojunction solar cells (BHJ-SC). The copolymer with the C₆₀ groups blocked the thermal degradation of D/A mixture, so this copolymer could find potential application as stabilizer of the active layer of BHJ-SC.

Key Words

Organic solar cell – Electron donor and acceptor polymers - RAFT polymerization – Vinyltriphenylamine - Perylene diimide – C₆₀ – Bulk-heterojunction solar cell