Synthèse de nouveaux polymères pour l'élaboration d'un papier semi-conducteur

Jihane Ismaili

▶ **To cite this version:**

Jihane Ismaili. Synthèse de nouveaux polymères pour l'élaboration d'un papier semi-conducteur. Chimie organique. Université de Limoges; Université du Québec à Trois-Rivières, 2016. Français. NNT : 2016LIMO0097 . tel-01508509

HAL Id: tel-01508509

https://theses.hal.science/tel-01508509

Submitted on 14 Apr 2017

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

Université de Limoges

Université de Limoges et **Université du Québec à Trois-Rivières**

École Doctorale Gay Lussac
Sciences pour l'Environnement (ED 523)

Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles / Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosique

Thèse pour obtenir des grades de
Docteur de l'Université de Limoges
Discipline / Spécialité : Chimie/Chimie Appliquée – Chimie des Substances Naturelles
Et
Docteur de l'Université du Québec à Trois-Rivières
Discipline / Spécialité : Sciences et génie des matériaux lignocellulosiques

Présentée et soutenue par
Jihane ISMAILI

Le 19 décembre 2016

Synthèse de nouveaux polymères pour l'élaboration d'un papier semi-conducteur.

Thèse dirigée par Pr. Rachida ZERROUKI et Pr. Daniel MONTPLAISIR

JURY :

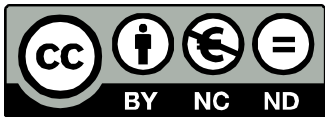
Président du jury
M. Bruno Chabot, Professeur, Univesité du Québec à Trois-Rivières

Rapporteurs
M^{me}. Sandrine Bouquillon, Professeur, Université de Reims
M. Chouki Zerrouki, Maître de conférences, CNAM, Paris

Examinateurs
M. Bruno Chabot, Professeur, Université du Québec à Trois-Rivières
M. Daniel Montplaisir, Professeur, Université du Québec à Trois-Rivières
M^{me}. Rachida Zerrouki, Professeur, Université de Limoges

Droits d’auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :
« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »
disponible en ligne : *http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/*



Avant-propos

L'utilisation de semi-conducteurs organiques dans les dispositifs électroniques offre d'intéressantes perspectives. En effet, ils permettent d'alléger le poids de ces dispositifs en plus de diminuer grandement le coût de leur fabrication. Cependant, une des principales problématiques associées à ces semi-conducteurs organiques est leur procédé de fabrication qui requiert des solvants organiques toxiques et de multiples étapes de synthèse. Une seconde problématique est reliée à l'utilisation de dispositifs non recyclables, ce qui a un impact environnemental majeur. L'utilisation d'une matrice lignocellulosique (papier et/ou filaments de cellulose) comme support de semi-conducteurs organiques permettrait la mise en place d'éco-matériaux biodégradables.

Remerciements

J'aimerais exprimer mes sincères remerciements et ma reconnaissance à mes deux directeurs Pr. Daniel Monplaisir (UQTR) Canada et Pr. Rachida Zerrouki (Université de Limoges) France, de m'avoir permis de réaliser ce doctorat en cotutelle Canada-France.

Pr. Daniel Montplaisir, grand merci pour votre soutien pour ce projet, vos précieux conseils, et votre disponibilité. Pr. Rachida Zerrouki, grand merci pour votre incontestable support, votre encadrement légendaire et d'avoir cru en moi.

Aussi, mes sincères remerciements aux professeurs du CNAM à Paris, Dr. Chouki Zerrouki, Dr. Najla Fourati, Dr. Nadia Ktari, pour leur contribution au volet physique de ce projet. Je remercie particulièrement Dr. Chouki Zerrouki pour ses précieux conseils et son aide incontournable.

Un grand merci au Pr. Mathieu Linares et Dr. Florent Di Meo de l'Université de Linköping en Suède concernant le volet modélisation.

Merci au Dr. Amel Hadj Bourrasa de l'UQTR pour sa précieuse collaboration, et au Dr. Stéphanie Leroy-lhez de l'Université de Limoges pour son aide précieuse en spectroscopie UV visible.

Pour l'appui financier, je tiens à remercier le CRMR, l'université de Limoges, Kruger, MITACS et CRIBIQ pour leurs financements au cours de ces quatre années de thèse, ce qui m'a permis de travailler dans des conditions optimales.

Je tiens à remercier tous les employés et techniciens du centre du CRML et du LCSN qui m'ont prodigué des conseils scientifiques ou fourni une aide matérielle et technique.

Mes sincères remerciements pour tous mes amis qui m'ont soutenue, ont su me motiver ou apporter leur aide, Nathalie, Amandine, Adeline, Olivier et Shihong, Benjamin, Chloé et Jean-Maxime, Eya, Shahriyar, Nina et mon fréro Anass.

Finalement, un merci chaleureux à ma famille, source inépuisable de courage et d'amour. De la Belgique, je remercie ma seconde famille lors de mon séjour en Europe, tante Zineb Mama, Pierre Leclerque, Abder Mama, Larry, Malika et fathe Chakouri.

Du Maroc, un grand merci à ma grand-mère Lalla, l'incarnation même de la bonté, le reste de la famille pour leur chaleureux accueil.

Du Canada, Anass et Amine, mes chers frères je vous remercie pour tout l'amour que vous me portez. Je ne saurais terminer sans remercier profondément mes parents Malika et Slimane, entre autres par leurs encouragements et leur soutien inconditionnel. Je vous remercie d'être des parents extraordinaires. Vous êtes et resterez toujours ma plus grande source d'inspiration. Je vous aime fort.

Octobre 2016

Je dédie ce travail à ma famille
que j'aime plus que tout.

Résumé

Au cours des dernières décennies, les chimistes ont synthétisé un grand nombre de polymères permettant le déplacement de charges électriques, créant ainsi des matériaux organiques conducteurs ou semi-conducteurs. Ce qui laisse penser que l'électronique organique prendra dans un avenir proche, une place importante dans l'économie mondiale. Cependant, la plupart des procédés de synthèse de ces polymères nécessitent l'utilisation de solvants organiques toxiques et de multiples étapes.

Dans ce travail, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour modéliser les caractéristiques conformationnelles et les propriétés électroniques des polymères envisagés préalablement à leur synthèse. Une fois le choix des types de polymère validé par cette approche théorique, un nouveau procédé de synthèse respectueux de l'environnement a été mis au point. Une seule étape était nécessaire en utilisant la réaction de polycondensation entre une diamine et un dialdéhyde. Cette réaction a été réalisée à température ambiante, dans un solvant vert, l'éthanol, et sans utilisation de catalyseurs, minimisant ainsi la consommation énergétique et utilisant un milieu réactionnel de source renouvelable et peu toxique.

Une caractérisation complète des nouveaux semi-conducteurs organiques synthétisés a été effectuée avant de s'intéresser à leurs propriétés de conduction. À cet effet, diverses techniques et méthodes ont été utilisées : spectroscopie UV/Visible, chromatographie en phase liquide (GPC), spectroscopie par résonance magnétique nucléaire en solution et solide (RMN), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie de photoélectrons X (XPS), microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X (MEB-EDS), diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique (ATG), analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ces analyses ont notamment montré que les conditions de réaction conduisaient à la formation d'oligomères (DP moyen de 12).

La conductivité des semi-conducteurs, qu'ils soient organiques ou pas, étant fortement augmentée par la quantité de charges extrinsèques rajoutée, une étude de différents types de dopages a été menée. Parmi les différents dopants utilisés, l'acide chlorhydrique est celui qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats, avec une augmentation de la conductivité des oligomères synthétisés de cinq ordres de grandeur.

La deuxième partie de cette thèse a été consacrée à l'étude de l'utilisation du papier comme support pour les dispositifs d'électronique organique; s'affranchissant ainsi de l'utilisation de substrats généralement non biodégradables et/ou de sources non renouvelables (plastique ou verre). A cet effet, une matrice lignocellulosique (papier ou filaments de cellulose) a été utilisée en tant que substrat afin d'élaborer des papiers semi-conducteurs. Deux stratégies ont été utilisées à cette fin. La première consistait en un dépôt direct des polymères semi-conducteurs à la surface de filaments de cellulose. La deuxième est basée sur la création d'un lien covalent entre les semi-conducteurs et la pâte Kraft, en utilisant la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre (CuAAc). Pour chaque stratégie, les conductivités des nouveaux matériaux élaborés ont été mesurées et comparées aux valeurs après dopage des polymères synthétisés. La première stratégie a donné des résultats très prometteurs, qui permettent d'envisager la réalisation de composants imprimés sur des substrats naturels tels que le papier. Pour la deuxième stratégie, les résultats étaient moins concluants à cause, d'une part, de la déprotonation des polymères dans le milieu réactionnel au cours du greffage et, d'autre part, du faible taux de greffage de ces polymères. Mais la possibilité d'agir sur ces deux facteurs limitants pour augmenter la conductivité après greffage laisse entrevoir de réelles avancées.

Octobre 2016

Mots Clés

Polyazométhines, semi-conducteurs organiques, chimie verte, click chemistry, modélisation moléculaire, papier semi-conducteur, pâte Kraft, filaments de cellulose.

Table des Matières

Avant-propos ii

Remerciements iii

Résumé iii

Mots Clés vi

Table des Matières vii

Liste des Figures xii

Liste des Tableaux xviii

Liste des Équations xix

Liste des Abréviations xx

Chapitre 1 - Introduction 1

Chapitre 2 - Objectifs 5

Chapitre 3 - Revue de la littérature 9

3.1 Les semi-conducteurs organiques 9

3.2 La structure électronique des polymères conjugués 10

3.2.1 Choix de l'aromatique monomère 13

3.2.2 Introduction de charge 14

3.3 Le concept de Click Chemistry 16

3.4 Les polyimines 17

3.4.1 Modification structurelle : fonctionnalisation des polymères 19

3.4.2 Le dopage 23

3.5 Propriétés électriques des polyazométhines 25

3.6 Utilisation de la modélisation moléculaire 27

3.7 Chimie Verte 28
3.7.1 Les nouveaux modes de réactions et de synthèse chimiques 31
3.7.2 Les solvants alternatifs 31
3.7.3 L'ingénierie des procédés et microréacteurs (ingénierie chimique) 32
3.7.4 Les matières premières renouvelables alternatives aux ressources fossiles 33
3.8 Quelques domaines d'applications des polyazométhines 34
3.8.1 Les diodes électroluminescentes organiques 34
3.8.2 Les matériaux électrochromes 35
3.8.3 Les mémoires électroniques organiques 38
3.8.4 Les cellules photovoltaïques organiques à base de polymères 40
3.9 Utilisation du papier comme support pour l'électronique organique 43
3.9.1 Les matériaux lignocellulosiques 43
3.9.2 La pâte à papier 44
3.9.2.1 Les pâtes mécaniques 45
3.9.2.2 Les pâtes chimiques 45
3.9.3 La cellulose 46
3.9.4 Le papier et l'électronique organique 47

Chapitre 4 - Matériels et méthodes 53

4.1 Spectroscopie moléculaire 53
4.1.1 Spectres d'émission/absorption 54
4.1.2 Types de transitions électroniques 55
4.1.3 Effets de l'environnement sur les transitions 56
4.1.3.1 Effet de l'introduction d'un groupement auxochrome 57
4.1.3.2 Effet du solvant 58
4.1.3.3 Effet de la conjugaison 59
4.1.4 Énergie de la bande interdite (Eg) 59
4.1.5 Protocole expérimental 60
4.2 Mesure de la conductivité 60

4.3 Modélisation moléculaire 61
4.3.1 La chimie quantique 62
4.3.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 63
4.3.3 Les bases 65
4.3.4 Protocole expérimental 67
4.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) 68
4.5 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 68
4.6 La chromatographie sur gel perméable (GPC) 70
4.7 La diffraction des rayons X (DRX) 72
4.7.1 Instrumentation 73
4.7.2 Protocole expérimental 75
4.8 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) 75
4.9 Microscopie électronique à balayage (MEB) 76
4.9.1 La microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X (MEB-EDS) 78
4.9.2 Protocole expérimental 80
4.10 Stéréoscopie 80
4.11 La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) en solution et solide 81
4.11.1 Cas particulier de la RMN solide 82
4.11.2 Protocole expérimental 84
4.12 Spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR) 84
4.13 Synthèse 85
4.13.1 Polymérisation 85
4.13.2 Dopage 86
4.13.2.1 Dopage à l'acide chlorhydrique (HCl)[116] 86
4.13.2.2 Dopage à l'acide paratoluènesulfonique (p-TsOH)[117] 87
4.13.2.3 Dopage à l'acide camphorsulfonique (ACS)[118] 87
4.13.2.4 Dopage à l'iode (I_2)[116] 87
4.13.3 Azidation 87
4.13.4 Propargylation de la pâte Kraft 88

4.13.5 Élaboration de nouveaux matériaux semi-conducteur à base de papier 89
4.13.5.1 Dépôt des polymères dopés sur les filaments de cellulose. 89
4.13.5.2 Greffage des polymères semi-conducteurs azidés dopés sur la pâte Kraft propargylée 89

Chapitre 5 - Étude, synthèse, caractérisation et propriétés des nouvelles polyazométhines 91

5.1 Caractéristiques conformationnelles théoriques et propriétés électroniques de deux nouvelles polyazométhines 92
5.2 Synthèse et caractérisation 98
5.2.1 Synthèse 98
5.2.2 Analyse des polymères P1 et P2 99
5.2.2.1 Analyse FTIR 99
5.2.2.2 Analyse RMN ^{1}H 100
5.2.2.3 Analyse GPC 102
5.2.2.4 Solubilité 103
5.2.2.5 Analyse DRX 104
5.2.2.6 Propriétés thermiques 105
5.2.2.7 Propriétés optiques 106
5.2.3 Étude cinétique de la polymérisation 111
5.2.4 Mesure de conductivité 115
5.3 Étude de l'influence de la longueur du domaine de conjugaison sur les propriétés électriques 117
5.3.1 Synthèse 117
5.3.2 Analyse des composés P3 et P4 118
5.3.2.1 Analyse FTIR 118
5.3.2.2 Analyse RMN ^{13}C du solide 119
5.3.3 Mesure de conductivité 121
5.4 Récapitulation 122

Chapitre 6 - Élaboration de papier semi-conducteur 123

6.1 Élaboration d'un matériau semi-conducteur par dépôt des polymères P1 à P4 dopés 123
6.1.1 Utilisation de la pâte Kraft comme support 123
6.1.2 Utilisation de filaments de cellulose comme support 124
6.1.2.1 Les filaments de cellulose 124
6.1.2.2 Préparation des échantillons 124
6.1.2.3 Mesure de conductivité 126
6.2 Élaboration d'un matériau conducteur par greffage de semi-conducteurs sur des fibres lignocellulosiques de pâte Kraft 127
6.2.1 Élaboration d'un matériau conducteur par greffage de la polyaniline sur des fibres lignocellulosiques de pâte Kraft 128
6.2.1.1 Synthèse de la polyaniline 129
6.2.1.2 Azidation de la polyaniline dopée 131
6.2.1.3 Préparation de la pâte Kraft propargylée 132
6.2.1.4 Réaction de cycloaddition entre la pâte Kraft propargylée et la polyaniline dopée azidée 136
6.2.2 Élaboration d'un matériau semi-conducteur par greffage de P1, P2, P3 et P4 sur des fibres lignocellulosiques de pâte Kraft 141
6.2.2.1 Azidation des polymères P1-P4 141
6.2.2.2 Réaction de cycloaddition entre la pâte Kraft propargylée et l'oligomère P1 azidé dopé 143
6.3 Récapitulation 148

Chapitre 7 - Conclusions 150

Bibliographie 154

Liste des Figures

Figure 1.1 Évolution des différents segments de marché de l'électronique organique. 3

Figure 1.2 Évolution du marché de l'électronique imprimée par filière (en %). 4

Figure 3.1 Structures chimiques des principales familles de polymères conjugués. 10

Figure 3.2 Diagramme des orbitales moléculaires en fonction du nombre d'unités de monomères. 11

Figure 3.3 Formes mésomères du polyacétylène. 12

Figure 3.4 Formes mésomères du polythiophène. 13

Figure 3.5 Structure chimique du poly(p-phenylenevinylene) (PPV) et du polyazométhine aromatique le plus simple (PA). 16

Figure 3.6 Critères définissant une réaction de « Click Chemistry » 17

Figure 3.7 Les différentes structures de polyimines. 18

Figure 3.8 Exemple de réaction de monomères possédant des groupements imines et équipés d'autres groupes fonctionnels capables de polyréactions 19

Figure 3.9 Polyazométhines solubles par l'introduction de liaison souple. 20

Figure 3.10 Polyazométhines solubles. 20

Figure 3.11 Polyazométhines (aliphatique-aromatique) soluble. 21

Figure 3.12 Exemples de polyazométhines modifiées par l'introduction de chaine latérale. 22

Figure 3.13 Exemple de polyazométhine ayant une architecture rotaxane. 23

Figure 3.14 Exemple d'auto-organisation supramoléculaire en forme de peigne d'une polyimine dopée. 24

Figure 3.15 Polyazomethines synthétisé par Iwan *et al.* 25

Figure 3.16 Polyazomethines PPpP PPmP non dopées synthétisées par Wan *et al* 26

Figure 3.17 Polyazométhines possédant des acides carboxyliques comme chaine latérale synthétisés par Ozaytekin. 26

Figure 3.18 Poly(azomethines)esters synthétisés par Gul *et al.* 27

Figure 3.19 Polyazométhines étudiées par Tsai *et al.* 28

Figure 3.20 Les secteurs d'application potentielle de la chimie verte. 34

Figure 3.21 Polyazométhines synthétisées par Niu *et al.* 35

Figure 3.22 Polyazométhines synthétisées par Ma *et al* 36
Figure 3.23 Photographies de la photoluminescence de PAM3 et PAM6 sur des plaques de gel de silice lors de l'exposition aux UV (excité à 365 nm). 37
Figure 3.24 Polymérisation sur substrat de la polyazométhine 3 37
Figure 3.25 Polyazométhines linéaire et hyperbranché synthétisé par Zhang *et al.* 39
Figure 3.26 Polyazométhine dopée synthétisée par Hu *et al.* 40
Figure 3.27 Polyazométhines synthétisées par Iwan *et al.* 41
Figure 3.28 Architecture des cellules solaires polymères construites par Iwan *et al.* 42
Figure 3.29 Polyazométhines (TPA-3B et PPV-3B) synthétisées par Iwa *et al.*[87] ainsi que la configuration des cellules solaires polymères (PAZ représente les polyazométhines). 43
Figure 3.30 Différents procédés de mises en pâte 44
Figure 3.31 Procédé Kraft 46
Figure 3.32 Structure de la cellulose 47
Figure 3.33 Liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires au sein de la cellulose. 47
Figure 3.34 Les applications potentielles du papier dans le domaine de l'électronique 48
Figure 3.35 Test de pliage du OLED-Nanopapier : des photos du dispositif (a) à plat et (b) plié. (c) La courbe J-V de l'OLED souple à plat (noir) et courbée (rouge), avec un rayon de courbure de 1,5 mm. 49
Figure 3.36 (a) Représentation schématique de la fabrication de papier revêtu de polypyrrole. (b-f) Images de microscopie électronique à balayage du papier couché par le polypyrrole à différents temps de polymérisation de 0, 5, 20, 60 et 180 minutes, respectivement. (g) Image de microscopie électronique à balayage en coupe du composite polypyrrole/papier à 180 minutes. L'élargissement montre une fibre de cellulose revêtue de polypyrrole. (h) Le composite polypyrrole/papier (i) Spectre IR du papier et du composite polypyrrole/papier 50
Figure 3.37 Schéma de la cellulose estérifié avec les nanotubes de carbones à parois multiples. 51
Figure 3.38 (a) Le schéma du papier transistor (papier-MWCNT). (b) La configuration des électrodes de la grille, la source et le drain. (c) Le transistor de papier préfabriqué souple. (d) Image de microscopie électronique à balayage de la structure de l'électrode sur le papier composite 51

Figure 4.1 Les régions du spectre électromagnétique et les méthodes spectroscopiques usuelles associées. 53
Figure 4.2 Structure fine vibrationnelle des spectres d'absorption électronique et effet du solvant. 54
Figure 4.3 Les quatre différentes transitions électroniques possibles pour des orbitales de type σ, π et n. 56
Figure 4.4 Les effets de l'environnement sur les transitions électroniques d'une molécule. 57
Figure 4.5 Exemple d'incorporation d'un groupement auxochrome 58
Figure 4.6 Variation de couleurs des indicateurs pH par la présence d'un groupement auxochrome. 58
Figure 4.7 Représentation schématique de la sonde à 4 pointes alignées 60
Figure 4.8 Exemple de thermogramme du polytéréphtalate d'éthylène (PET). 69
Figure 4.9 Principe d'un chromatographe en phase liquide. 70
Figure 4.10 Éluogramme type d'un échantillon de polymère 71
Figure 4.11 Courbes de calibration classique (A) et universelle (B) 72
Figure 4.12 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices 73
Figure 4.13 Vue d'ensemble du réflectomètre X utilisé 74
Figure 4.14 Schéma de principe du réflectomètre X et notations angulaires (θ angle d'incidence et α angle d'observation ou de diffusion) 75
Figure 4.15 Principe de fonctionnement de la spectroscopie de photoélectron X. 76
Figure 4.16 L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon dans le MEB. 77
Figure 4.17 Spectre par dispersion d'énergie des rayons X (EDS) de la zone indiquée dans l'encadré rouge sur le grossissement en microscopie électronique à balayage (MEB) du nanocomposite MWCNT/Al_2O_3. Le tableau présente le rapport atomique et le pourcentage des composants dans le nanocomposite. 79
Figure 4.18 Images EDS de cartographie élémentaire de nanopiliers de silicium dopé au dioxyde de titane (TiO_2). 80
Figure 4.19 Vue d'ensemble du Microscope stéréo Nikon SMZ745T trinoculaire utilisé. 81
Figure 4.20 Échantillon à l'angle magique par rapport au champ magnétique (54,7 ° Magic Angle Spinning, MAS) 83

Figure 4.21 Spectre RMN ^{13}C solide de la glycine (a) sans rotation et (b) avec une rotation à l'angle magique de 4 kHz 84

Figure 4.22 Schéma général pour le développement d'un papier semi-conducteur..... 85

Figure 4.23 Synthèse des polyazométhines. 86

Figure 4.24 Dopage des polyazométhines par protonation..... 86

Figure 4.25 Dopage par la formation du complexe polyazométines-iode 87

Figure 4.27 Propargylation de la pâte Kraft..... 88

Figure 4.28 Greffage des polymères azidés dopés sur la pâte Kraft propargylée..... 89

Figure 5.1 Voie de synthèse et la structure des polyazométhines synthétisées. 92

Figure 5.2 La surface d'énergie potentielle de l'angle dièdre de l'éther de la diamine 2..... 93

Figure 5.3 Simulation par DFT des niveaux énergétiques de la HOMO et de la LUMO calculée à un niveau théorique de B3LYP 6-31+G(d,p) et représentations oligomériques des monomère, dimère et trimère pour P1 (a) et P2 (b)..... 94

Figure 5.4 Orbitales moléculaires frontière des niveaux d'énergie de la HOMO, HOMO-1, LUMO et LUMO+1 pour les représentations oligomériques du P2 calculés à un niveau de théorie B3LYP 6-31+G(d,p)..... 96

Figure 5.5 Orbitales moléculaires frontière des niveaux d'énergie de la HOMO, HOMO-1, LUMO et LUMO+1 pour les représentations oligomèriques du P1 calculés à un niveau de théorie B3LYP 6-31+G(d,p)..... 97

Figure 5.6 Schéma de synthèse des polyazométhines P1 et P2. 98

Figure 5.7 Spectres FTIR (a) du polymère P1 (rouge), de la diamine 2 (vert) et du terephtalaldéhyde 1 (bleu) et (b) du polymère P2 (rouge), de la diamine 3 (vert) et du terephtalaldéhyde 1 (bleu)..... 100

Figure 5.8 Spectre RMN ^{1}H (a) du polymère P1 (rouge), de la diamine 2 (vert) et du terephtalaldéhyde 1 (bleu) et (b) du polymère P2 (rouge), de la diamine 3 (vert) et du terephtalaldéhyde 1 (bleu)..... 102

Figure 5.9 Diffractogrammes DRX d'oligomères P1 et P2. Les deux motifs sont décalés le long de l'axe des ordonnées pour une meilleure clarté..... 105

Figure 5.10 Courbes thermogravimétriques des oligomères P1 et P2. 106

Figure 5.11 Les spectres UV/Vis expérimentaux de (a) P1 et (b) P2 en solution dans le THF (0,02 g/L) ainsi que leurs précurseurs respectifs..... 107

Figure 5.12 Les spectres UV/Vis théoriques des représentations oligomériques (monomères, dimères et trimères) de (a) P1 et (b) P2 respectivement calculés à un niveau théorique CAM-B3LYP 6-31+G (d, p)..... 109

Figure 5.13 Transitions S0-S1 des modèles (monomères, dimères et trimères) de P1 et P2 calculées à un niveau théorique CAM-B3LYP 6-31+G (d, p)..... 111

Figure 5.14 Structure de la paraphénylènediamine (4) et du 4,4'-diaminodiphénylméthane (5) 117

Figure 5.15 Schéma de synthèse des polyazométhines P3 et P4. 117

Figure 5.16 Spectres FTIR (a) du polymère P3 (rouge), de la diamine 4 (noir) et du terephtalaldéhyde 1 (bleu) et (b) du polymère P4 (rouge), de la diamine 5 (noir) et du terephtalaldéhyde 1 (bleu)..... 118

Figure 5.17 Spectre RMN ^{13}C du solide (a) du polymère P3 et (b) du polymère P4 120

Figure 5.18 Pastilles des polymères P1 à P4 avant et après leur dopage au HCl 121

Figure 6.1 Photos du dépôt du polymère P2 (à gauche) et P3 (à droite) dopés, sur la pâte Kraft..... 123

Figure 6.2 Du bois aux filaments de cellulose..... 124

Figure 6.3 Photos de la pastille de filaments de cellulose à gauche et des pastilles après le dépôt des polymères P1 à P4 sur les filaments..... 125

Figure 6.4 Images au stéréoscope des pastilles Filaments/Polymères avec un grossissement de 20X (à gauche) et 50X (à droite). 126

Figure 6.5 Schéma général de la réaction de CuAAC. 128

Figure 6.6 Stratégie de greffage de la polyaniline sur les fibres lignocellulosiques. 129

Figure 6.7 Synthèse de la polyaniline par oxydation chimique de l'aniline en milieu acide aqueux. 129

Figure 6.8 Spectre IR de la polyaniline dopée au HCl (PANI-HCl) 130

Figure 6.9 Azidation de la polyaniline dopée 131

Figure 6.10 Spectre IR de la polyaniline azidée et dopée..... 132

Figure 6.11 Propargylation de la pâte Kraft..... 133

Figure 6.12 Spectre IR de la pâte Kraft avant et après modification..... 133

Figure 6.13 Spectre XPS de la pâte Kraft propargylée..... 134

Figure 6.14 Clichés MEB des fibres cellulosiques de pâte Kraft : avant (à gauche) et après modification (à droite) 135

Figure 6.15 Analyse élémentaire de la surface de la pâte propargylée par MEB-EDX. 136
Figure 6.16 Greffage de la polyaniline dopée azidée sur la pâte kraft propargylée par la réaction de CuAAC. 137
Figure 6.17 Pâte propargylée avant (à gauche) et après (à droite) greffage de la polyaniline azidée dopée 137
Figure 6.18 Spectre XPS du matériau issu du greffage de la polyaniline dopée azidée sur la pâte Kraft propargylée. 138
Tableau 6.3 Pourcentage atomique de carbone, d'oxygène et d'azote donné par XPS pour la pâte Kraft, la pâte Kraft propargylée et le composite pâte/polyaniline 138
Figure 6.19 Cliché MEB de la pâte propargylée avant (à gauche) et après le greffage (à droite) 139
Figure 6.20 L'analyse élémentaire sur la surface du matériau pâte Kraft/PANI-HCl issue du greffage par MEB-EDX. 140
Figure 6.21 Pastille de polyaniline dopée gréffée sur la pâte Kraft 141
Figure 6.22 Azidation des polymères P1 à P4. 142
Figure 6.23 Spectre IR des polymères (a) P1, (b) P2, (c) P3 et (d) P4 avant et après l'azidation. 143
Figure 6.24 Dopage au HCl du polymère P1 azidé 144
Figure 6.25 Oligomère P1 azidé avant dopage (gauche) et après dopage (droite) 144
Figure 6.26 Spectre IR de P1 azidé dopé 145
Figure 6.27 Greffage de P1 azidé dopé sur la pâte kraft propargylée par la réaction de CuAAC. 145
Figure 6.28 Pâte propargylée avant greffage (à gauche) et après greffage de P1 azidé dopé (à droite) 146
Figure 6.29 Spectre IR de la pâte propargylée, du polymère P1 dopé azidé et du matériau Pâte/P1 dopé. 146
Figure 6.30 Cliché MEB de la pâte propargylée avant (à gauche) et après le greffage du polymère P1 azidé dopé (à droite) 147

Liste des Tableaux

Tableau 3.1 Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués. 12

Tableau 5.1 Calculs théoriques des gaps énergétiques HOMO-LUMO, des niveaux énergétiques de la HOMO et la LUMO pour les représentations oligomériques de P1 et P2. 94

Tableau 5.2 Poids moléculaire moyen des oligoazométhines synthétisés. 103

Tableau 5.3 Comportement solubilité des oligoazomethines synthétisés. 104

Tableau 5.4 Les λ_{max}, λ_G et les gaps énergétiques (Eg) expérimentaux de P1 et P2 obtenus par spectroscopie UV/Visible dans le THF. 108

Tableau 5.5 Transition électronique S_0-S_1, leurs attributions (OM), les absorptions maximales et les forces d'oscillateurs (*f*) des représentations oligomériques de P1 et P2 calculées à un niveau théorique CAM-B3LYP 6-31+G (d, p) 110

Tableau 5.6 Cinétique de polymérisation dans l'éthanol dans le cas de P1 112

Tableau 5.7 Cinétique de formation de P1 dans le 1-butanol 113

Tableau 5.8 Cinétique de la polymérisation du polymère P2 dans l'éthanol 114

Tableau 5.9 Polymérisation dans l'éthanol en utilisant le tamis moléculaire. 115

Tableau 5.10 Mesure de conductivité des polymères P1 et P2 non-dopé et dopé. 116

Tableau 5.11 Mesure de conductivité des polymères P1 à P4 dopé au HCl. 121

Tableau 6.1 Mesure de conductivité des pastilles des polymères P1 à P4 dopé et des pastilles Filaments/polymères P1 à P4. 127

Tableau 6.2 Pourcentage atomique de carbone et d'oxygène avant et après modification de la pâte Kraft analysée par XPS. 134

Tableau 6.4 Mesure des conductivités des nouveaux matériaux obtenus après greffage de P1, P2, P3 et P4..... 148

Liste des Équations

$Eg(eV) = \frac{hc}{\lambda_G(nm)}$ Équation 4.1 59

$\rho = \frac{\pi}{\ln 2}\frac{\mathrm{V}}{I}\ \mathrm{t\ k} = 4.532\ \frac{\mathrm{V}}{I}\ \mathrm{t\ k}$ Équation 4.2 61

$\hat{H}\psi = E\psi$ Équation 4.3 62

$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne}$ Équation 4.4 62

$\hat{H}_{él}\psi_{él} = E_{él}\psi_{él}$ Équation 4.5 63

$[\eta] = KM^a$ Équation 4.6 71

$[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2$ Équation 4.7 71

$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$ Équation 4.8 73

$Eg(eV) = \frac{hc}{\lambda_G(nm)}$ Équation 5.1 107

Liste des Abréviations

λ	Longueur d'onde
ε	Coefficient d'extinction molaire
σ	Conductivité
ρ	Résistivité
A	Absorbance
ACS	Acide camphorsulfonique
AE	Affinité électronique
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATRP	Atom transfert radical polymerization
BC	Bande de conduction
BLA	Bond length alternation
BV	Bande de valence
CNT	Carbon nanotubes
CSA	Chemical shift anisotrypy
CuAAC	Copper(I)-catalysed azide-alkyne cycloaddition
DELOs	Diodes électroluminescentes organiques
DFT	Density functional theory
DMAc	N,N-diméthylacétamide
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DP	Degré de polymérisation
DRX	Diffraction des rayons X
DS	Degré de substitution
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EDS	Dispersion d'énergie des rayons X
Eg	Gap énergétique ou bade interdite
EPA	Environmental protection agency
EtOH	Éthanol
ESS	Environnement, Santé et Sécurité
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier
GGA	Generalized gradient approximations
GPC	Chromatographie sur gel perméable
GTO	Gaussian type orbitals
HOMO	Highest occupied molecular orbital
hυ	Photon
ICTAC	International confederation for thermal analysis calorimetry
Ip	Indice de polydispersion
ITO	Indium tin oxide
LDA	Local density approximations
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
LSDA	Local spin density approximations
MAS	Magic-angle spinning
MEB	Microscope électronique à balayage

MEB-EDS	Microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X
Mw	Poids moléculaires moyens en masses
MWCNT	Multiwall carbon nanotubes
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
NMP*	Nitroxide mediated polymerization
NTO	Natural transition orbitals
OFET	Organic field effect transistor
OM	Orbitales moléculaires
OMF	Orbitales moléculaires frontière
PA	Polyazomethines aromatiques
PAMs	Polyazométhines
PANI	Polyaniline
PAZs	Polyazines
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
PI	Potentiel d'ionisation
PKMs	Polyketamines
PKZs	Polyketazines
PLED	Diodes électroluminescentes à polymère
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PPV	Poly(p-phénylènevinylène)
PPy	Polypyrrole
PPP	Poly(para-phénylène)
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
PS	Polystyrène
PT	Polythiophène
p-TsOH	Acide paratoluènesulfonique
RAFT	Reversible addition-fragmentation chain transfer
RCF	Regenerated cellulose film
RFID	Radio fréquence identification
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
TD-DFT	Time-dependent density functional theory
Tg	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Tétraméthylsilane
STO	Slater type orbitals
U.V.	Ultraviolet
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X

Chapitre 1 - Introduction

L'électronique dite « organique » désigne le domaine dans lequel les composants et circuits électroniques sont réalisés avec des matériaux organiques plutôt qu'avec des matériaux inorganiques, comme le silicium ou l'arséniure de gallium. L'électronique organique a fait son apparition à la fin des années 1970 avec la découverte du premier « polymère conducteur » (Heeger, MacDiarmid et Shirakawa, prix Nobel de chimie 2000) [1]. Après être restée pendant près de dix ans un domaine de recherche très confidentiel, l'électronique organique connaît depuis le début du 21ème siècle un formidable essor.

L'électronique organique offre deux avantages majeurs par rapport à l'électronique « classique » à base de silicium. D'une part, elle permet de concevoir des dispositifs sur substrats souples offrant ainsi un large éventail de nouvelles applications exigeant une flexibilité des supports. D'autre part, les coûts sont plus faibles que ceux de la filière du silicium. Alors que le coût d'investissement d'une usine basé sur le silicium en technologie 65 nm se chiffre à plusieurs milliards de dollars, le coût d'une usine d'électronique organique peut être estimé entre 100 et 200 millions de dollars (Plastic Logic à Dresde) [2]. Même si la performance d'un transistor organique ne peut égaler celle d'une puce silicium, le rapport coût/performance rend néanmoins l'option organique très intéressante, expliquant ainsi les recherches soutenues de nouveaux matériaux à propriétés électriques remarquables.

Les matériaux conducteurs et semi-conducteurs organiques sont en voie de s'imposer comme les matériaux clefs de l'électronique à faible coût (Figure 1.1)[3]. Les diodes électroluminescentes organiques (DELOs) sont l'une des applications phares de ces matériaux (Figure 1.1)[3]. Commercialisées dès 1999, elles équipent aujourd'hui de nombreux baladeurs MP3. Les écrans plats sont le domaine d'application le plus mature actuellement ce qui démontre bien l'intérêt pour la filière organique. Un autre type de composant électronique organique est le transistor à effet de champ (OFET : **O**rganic

Field **E**ffect **T**ransistor), dont on envisage l'utilisation par exemple pour la réalisation d'étiquettes électroniques à radio fréquence (les RFID : **R**adio **F**réquence **Id**entification) directement imprimée sur les emballages.

Outre les produits tels que diodes et transistors organiques, déjà disponibles sur le marché, beaucoup d'autres applications sont à l'étude (Figure 1.1) : écrans couleur flexibles enroulables sur une feuille de plastique, biocapteurs, capteurs de gaz, puces tout organique, etc. Enfin, l'activité dans le domaine des cellules solaires organiques ne fléchit pas. Cette nouvelle technologie permettant de convertir l'énergie solaire en électricité est très prometteuse notamment pour sa production d'énergie à coût moindre, ainsi que le développement d'énergie renouvelable.

Figure 1.1 Évolution des différents segments de marché de l'électronique organique.

Depuis 1999, le groupe IDTechEx a fourni des études de marché indépendantes et des évènements sur les technologies émergentes à des clients dans plus de 80 pays. Selon une étude de marché fournie par ce groupe, le marché de l'électronique organique, au sens large du terme, passera de 26,54 milliards de dollars en 2016 à 69,03 milliards de dollars en 2026 [4]. Ceci devrait se réaliser principalement par le développement de nouvelles applications dans des secteurs non traditionnels tels que la santé, l'édition, l'éclairage et l'emballage. En d'autres termes, les trillions de dollars que représente le marché de la santé, les 430 milliards de dollars du marché de l'emballage, les 200 milliards de dollars du marché de l'édition ou encore les 100 milliards du marché de

l'éclairage vont permettre la croissance fulgurante de l'électronique imprimée (Figure 1.2).

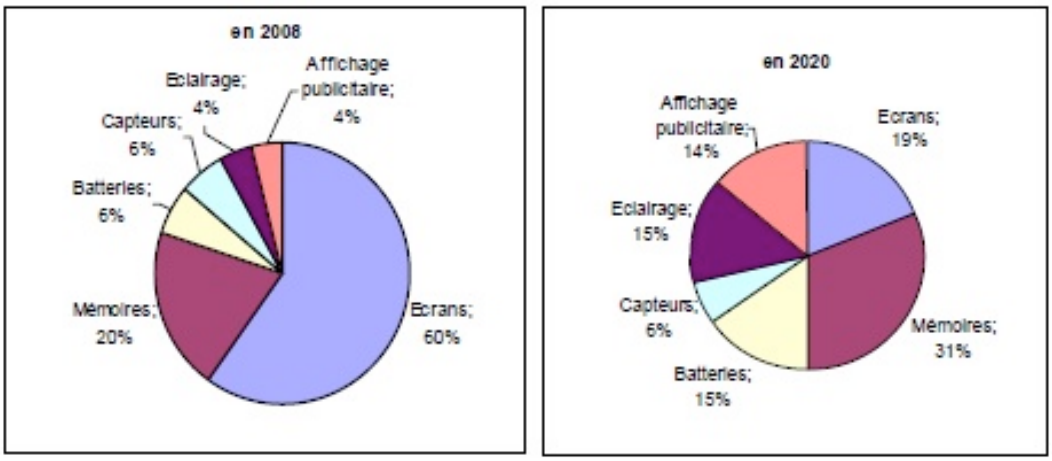


Figure 1.2 Évolution du marché de l'électronique imprimée par filière (en %).

Chapitre 2 - Objectifs

Aujourd'hui, la recherche dans le domaine de l'électronique organique se répartit majoritairement selon deux axes : le développement des nouveaux matériaux d'une part et celui des technologies de fabrication d'autre part. La recherche sur les matériaux organiques a pour but de développer de nouvelles molécules ayant de meilleures propriétés intrinsèques, comme la mobilité électronique ou l'absorption de la lumière. Cet axe de recherche a aussi pour but d'améliorer la stabilité de ces matériaux afin d'augmenter la durée de vie des dispositifs finaux.

L'axe de recherche sur les technologies de fabrication s'intéresse, quant à lui, à l'optimisation des procédés de dépôt des différentes couches qui composent les dispositifs, afin d'augmenter la résolution des motifs et d'améliorer leur fonctionnement. Cet axe compte aussi le développement de la passivation des dispositifs en déposant des couches agissant comme barrière avec l'environnement extérieur afin d'augmenter la durée de vie des dispositifs.

Depuis l'émergence des polymères conducteurs, de nombreuses perspectives d'applications font de l'électronique organique un champ de recherche majeur. Bien que l'engouement du secteur de la microélectronique envers ces nouveaux matériaux soit principalement économique, on peut les considérer comme des alternatives aux matériaux classiques pour d'autres raisons. Ils possèdent notamment des propriétés uniques telles qu'une structure flexible et souple et une solubilité accrue, les rendant particulièrement intéressants pour un large éventail d'applications comme par exemple les batteries flexibles, ou encore les capteurs de gaz intégrés aux tenues des soldats.

Bien que les polymères soient aujourd'hui les matériaux les plus utilisés dans le domaine de l'électronique organique, ils possèdent plusieurs inconvénients. Ils sont généralement difficiles à synthétiser, à purifier, et ils présentent des problèmes de reproductibilité. Les réactions hautement sélectives et reproductibles comme la polymérisation

radicalaire contrôlée (PRC) et le concept de la chimie click ont été alors élaborées afin de pallier ces problèmes.

Il existe différents types de PRC : la polymérisation radicalaire en présence de nitroxydes (NMP* : **N**itroxide **M**ediated **P**olymerization), la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP : **A**tom **T**ransfert **R**adical **P**olymerization) et la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT : Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer). Elles offrent une bonne maitrise du poids moléculaire et un indice de polydispersion (Ip) étroit.[5] L'indice de polydispersion représente la masse molaire moyenne en masse divisée par la masse molaire moyenne en nombre. Pour un polymère parfait, où toutes les macromolécules auraient la même longueur (et donc la même masse molaire), l'Ip serait égal à 1.

Les PRC présentent cependant quelques inconvénients, puisque le contrôle du poids moléculaire et de l'Ip sont généralement limités. De plus, ces réactions peuvent générer des sous-produits toxiques, et sont également dépendantes du type de monomères utilisés. En effet, dans le cas des monomères de hauts poids moléculaires, ou des monomères dont les polymères correspondants ne sont pas solubles dans des solvants organiques, les réactions sont souvent incomplètes. Des réactions de couplage conduisant à des conversions quantitatives dans des conditions réactionnelles modérées, dans un délai raisonnable, sans produits secondaires et d'une manière simple, ont été résumées par Sharpless *et al*.[6] en 2001 sous le terme de « click chemistry ». Parmi ces réactions, la polycondensation entre une diamine et un dialdéhyde a particulièrement attiré l'attention en raison de ses caractéristiques telles que la génération exclusive des produits désirés, l'absence de sous-produits toxiques (le seul sous-produit formé est l'eau), et son applicabilité dans des conditions réactionnelles douces. Cette réaction semble donc adéquate pour pallier le problème de synthèse des polymères par PRC. Les polymères synthétisés sont ensuite déposés sur des supports en verre ou en d'autres polymères, afin de fabriquer les dispositifs envisagés.

Vu l'engouement croissant du domaine de l'électronique organique, ceci soulève d'autres problématiques d'ordre écologique, principalement à cause des matériaux

utilisés en tant que supports. L'utilisation des éco-matériaux, produits biodégradables ou issus de ressources renouvelables, comme support pour les dispositifs d'électronique organique constitue de ce fait un enjeu majeur, aussi bien sociétal qu'économique.

L'utilisation du papier comme support offre plusieurs avantages : il est biodégradable, son coût est relativement faible et permet d'avoir de grandes surfaces d'impression. Les performances de dispositifs OFETs, imprimés sur du papier, sont ainsi comparables à celles des dispositifs flexibles utilisant des supports plus traditionnels.[7] Le papier a également été utilisé comme support dans le domaine des cellules solaires organiques. Récemment, des dispositifs papier-photovoltaïques [8] ont été réalisés à partir de l'impression en continu de rouleaux de papier en utilisant des techniques d'héliogravure et de flexographie.

Les applications de l'électronique organique devraient, dans le futur, tenir une place importante dans la vie quotidienne. Il serait donc primordial de changer la vision actuelle quant à la synthèse de ces polymères conducteurs ainsi qu'aux dispositifs utilisés afin de minimiser les impacts environnementaux reliés à leur fabrication.

Ce projet de recherche s'inscrit dans une nouvelle perspective durable quant à la synthèse de nouvelles molécules en utilisant des réactions respectueuses de l'environnement (objectif à court terme), l'élaboration d'un procédé de synthèse respectant le plus possible les principes de la chimie verte (projet à moyen terme) et éventuellement l'utilisation d'éco-matériaux comme support pour ces dispositifs (projet à long terme).

Nous ferons, sur la base de la bibliographie, le choix de nouveaux polymères semi-conducteurs dont la synthèse se fera sous des conditions douces respectueuses de l'environnement.[9] Nous éliminerons ainsi l'utilisation et la génération de substances dangereuses.

Préalablement à la synthèse, nous nous attacherons à modéliser les caractéristiques conformationnelles théoriques ainsi que les propriétés électroniques des polymères retenus. Cette étape de calcul, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT), nous permettra de valider le choix des types de polymères avant leur synthèse. Cette dernière devrait privilégier un procédé simple en un minimum d'étapes.

Enfin, nous étudierons les propriétés physico-chimiques et électroniques (conductivité) de ces nouveaux semi-conducteurs, et ce en vue de leur utilisation dans le domaine de l'électronique organique, avec le papier comme support.

Chapitre 3 - Revue de la littérature

Ce chapitre est consacré à la littérature scientifique concernant les semi-conducteurs organique et leurs domaines d'application dans un contexte de chimie verte et de développement durable.

3.1 Les semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques peuvent être classés selon leur architecture moléculaire en deux familles. La première famille englobe les petites molécules et les oligomères. La deuxième famille comprend les macromolécules linéaires et dendrimériques. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux macromolécules linéaires semi-conductrices.

Le premier polymère semi-conducteur, le polyacétylène, découvert en 1977 [10] par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa a déclenché un véritable engouement pour ce matériau. Ce dernier possédait une conductivité de type métallique de l'ordre de 10^3 S/cm, par dopage (au Br_2, I_2 ou AsF_5), cependant, il présentait une faible stabilité environnementale et thermique limitant son utilisation technique. À la suite de ces observations, de nombreux polymères conjugués aromatiques ont été étudiés tels le poly(*para*-phénylène) (PPP),[11] le polythiophène (PT) [10] ou le polypyrrole [12] (Figure 3.1).

Actuellement, de nombreux polymères conjugués inspirés de ces structures sont synthétisés et commercialisés tel le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). [13] Ce polymère présente une haute conductivité (200 S/cm), une quasi-transparence sous la forme de film et une très grande stabilité à l'état oxydé. [13] Il fut commercialisé par la société Bayer dans les années 80. C'est le premier conducteur organique fabriqué à la tonne, à avoir de réelles applications industrielles.

Dans les années 1990, les polymères conjugués ont montré un énorme potentiel dans le domaine des diodes électroluminescentes organiques grâce à la découverte du poly(*p*-phénylènevinylène) (PPV) à l'état non-dopé [14] par Friend et ses associés en 1990, suivis une année plus tard par la fabrication des premières diodes électroluminescentes bleues à polymère (DELP), constituées de poly(9,9'-di-*n*hexylfluorène). [15]

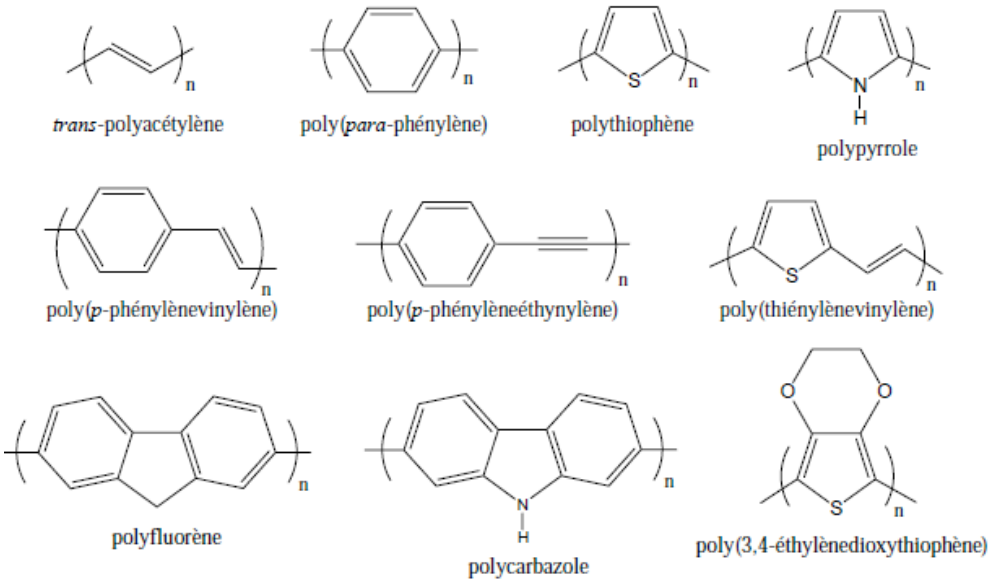


Figure 3.1 Structures chimiques des principales familles de polymères conjugués.

3.2 La structure électronique des polymères conjugués

Les polymères conjugués sont des systèmes π conjugués constitués d'une alternance de simples et doubles liaisons permettant une délocalisation des électrons le long du squelette et ainsi le transport des charges au sein de ces matériaux. Dans le cas idéal, le recouvrement des orbitales π est maximal lorsque le système π conjugué est plan. Par ailleurs, tout écart de planéité entraine une diminution de la conjugaison.

La structure électronique de ces systèmes dépend des différents niveaux de leurs orbitales moléculaires et particulièrement des niveaux énergétiques de leur plus haute orbitale moléculaire occupée HOMO (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) et de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée LUMO (**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital), comme schématisé sur la Figure 3.2.

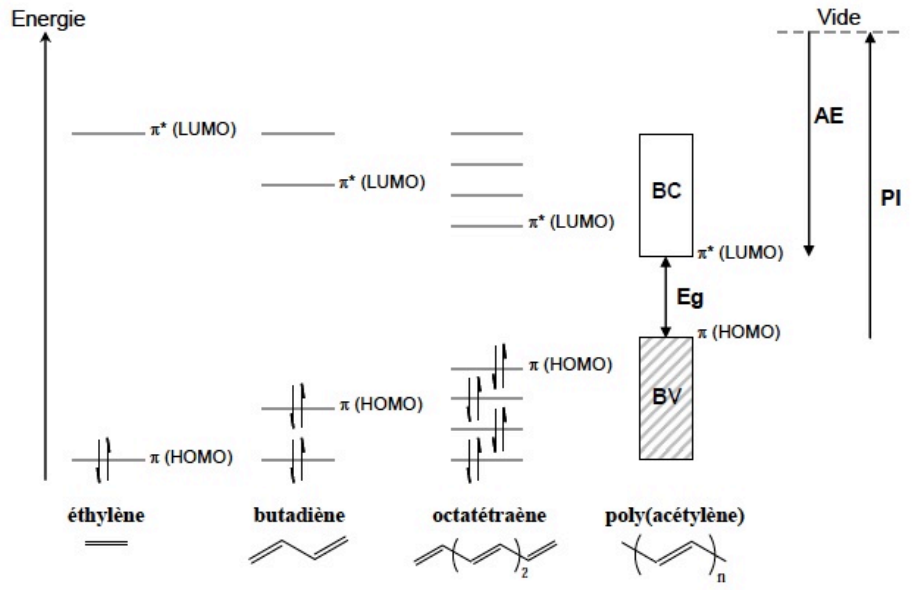


Figure 3.2 Diagramme des orbitales moléculaires en fonction du nombre d'unités de monomères. [16]

Cependant, lorsque le nombre d'unités répétitives devient important, on passe d'une suite discrète de valeurs d'énergie à une situation de quasi continuum des niveaux d'énergie qui sont regroupés en deux bandes (Figure 3.2). Les nombreuses orbitales moléculaires liantes aux niveaux énergétiques semblables (les états HOMO) mènent à la formation d'un continuum d'énergie appelé bande de valence (BV). Quant aux orbitales moléculaires anti-liantes (les états LUMO), elles forment également un continuum d'énergie appelée bande de conduction (BC). La zone énergétique comprise entre ces deux niveaux est appelée la bande interdite. Elle est caractérisée par sa valeur de gap énergétique (Eg) qui détermine les propriétés optoélectroniques des polymères conjugués. [16] La largeur de cette bande interdite (Eg) peut être aussi calculée à partir de la différence entre le potentiel d'ionisation (PI : énergie nécessaire pour céder un électron du plus haut état HOMO) et l'affinité électronique (AE : énergie nécessaire pour l'injection d'un électron dans le plus bas état LUMO).

D'après la théorie des bandes, c'est la valeur de ce gap qui fixe les propriétés électriques du matériau. Il est ainsi possible de faire une distinction qualitative entre les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs, selon la valeur de leur gap Eg.

Pour les **conducteurs**, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent c'est-à-dire la valeur du gap est nul. Les électrons peuvent donc passer directement dans la bande de conduction et circuler dans tout le matériau.

Les **isolants** possèdent une bande interdite trop importante (supérieure à 4 eV) pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

Les **semi-conducteurs** ont une bande interdite suffisamment petite comprise entre 0 et 3 eV pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction.

La plupart des polymères conjugués se situent à la frontière entre les isolants et les semi-conducteurs (Tableau 3.1).

Tableau 3.1 Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués.

Polymères conjugués	Bande interdite (eV)
trans-polyacétylène (PA)	1,4-1,5 [17]
polythiophène (PT)	2,0-2,1 [18]
poly(p-phénylène) (PPP)	2,7 [19]
poly(p-phénylènevinylène) (PPV)	2,5 [20]
polypyrrole (PPy)	3,2 [21]
poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT)	1,6 [22]
polyaniline (PANI)	3,9 [23]

La conjugaison entraîne également l'existence de deux formes mésomères extrêmes comme dans le cas des polymères présentés ci-dessus. Les deux formes peuvent être équivalentes en ce qui concerne leurs stabilités thermodynamiques et le système est alors dit dégénéré. C'est le cas du trans-polyacétylène (Figure 3.3).

Figure 3.3 Formes mésomères du polyacétylène.

Si les formes mésomères sont d'énergies différentes, le système est alors dit non dégénéré (Figure 3.4). C'est le cas des polymères conjugués aromatiques. En effet ces polymères présentent deux formes résonantes d'énergies différentes soit la forme fondamentale aromatique et la forme quinonique qui est la moins stable énergétiquement (Figure 3.4).

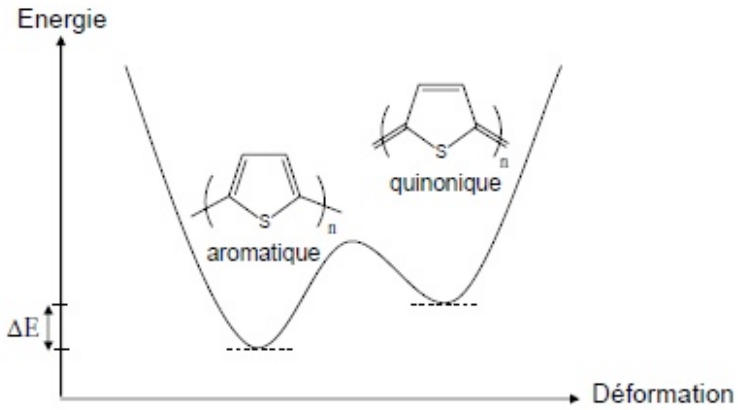


Figure 3.4 Formes mésomères du polythiophène.

3.2.1 Choix de l'aromatique monomère

Comme nous venons de le voir, les propriétés électroniques des polymères et oligomères conjugués ont pour origine une délocalisation d'électrons π sur un grand nombre d'unités récurrentes. Dans le cas idéal d'une délocalisation électronique π parfaite le long d'un semi-conducteur linéaire très étendu, toutes les distances carbone-carbone auraient la même longueur. Le système devrait donc présenter un caractère métallique du fait d'un rapprochement des bandes de valence et de conduction. Pourtant, ils sont semi-conducteurs à l'état neutre. Les travaux théoriques de Peierls sur les polymères organiques conducteurs ont démontré que le couplage de l'onde électronique avec les vibrations du squelette carboné conduit à une localisation des électrons π et à l'ouverture d'une bande interdite. [24] À l'état neutre, les semi-conducteurs linéaires présentent des gaps souvent supérieurs à 1,5 eV caractéristiques des semi-conducteurs. [25], [26] L'alternance entre simples et doubles liaisons est caractérisée par une différence de longueur (BLA : Bond Length Alternation) plus ou moins importante qui permet d'apprécier la délocalisation effective des électrons π le long du système conjugué.

Ainsi, le BLA des systèmes polyaromatiques est supérieur à celui des systèmes polyèniques, indiquant une moins bonne conjugaison effective. [26], [27]

3.2.2 Introduction de charge

La théorie des bandes n'est qu'un modèle approximatif, mais il permet d'aborder de manière qualitative la plupart des phénomènes observés dans les matériaux organiques. Ces matériaux ne sont pas des semi-conducteurs au vrai sens du terme, car présentant très peu de charges libres et des gaps d'énergie assez larges, entre 1,5 et 4 eV, ils sont placés dans la catégorie des semi-conducteurs à large gap. Ils deviennent conducteurs grâce à l'introduction de charges. On parle alors de dopage qui est possible par un processus redox, et qui se traduit par des déformations locales du réseau (polarons), créant un état localisé dans la bande interdite. Il existe deux principaux types de dopage, le dopage de type n et le dopage de type p.

Le dopage de type n correspond à une réduction chimique ou électrochimique d'un matériau. Dans ce cas, un ou plusieurs électrons sont ajoutés ; il y a donc création de charges négatives (électron par analogie au semi-conducteur inorganique) dans le matériau. L'utilisation d'agents réducteurs tels que les métaux alcalins et l'hydrazine permet d'effectuer une réduction chimique. De façon électrochimique, une réduction est effectuée en chargeant une électrode négativement.

Le dopage de type p correspond à une oxydation chimique ou électrochimique d'un matériau. Dans ce cas, un ou plusieurs électrons sont enlevés ; il y a donc création de charges positives (trou par analogie au semi-conducteur inorganique) dans le matériau. L'utilisation d'agents oxydants tels I_2, $FeCl_3$ et $NOPF_6$ permet d'effectuer une oxydation chimique. De façon électrochimique, une oxydation est effectuée en chargeant une électrode positivement.

Le dopage provoque l'apparition de nouveaux niveaux énergétiques localisés dans la bande interdite, soit près de la bande de conduction pour un donneur (dopage n), ou près de la bande de valence pour un accepteur (dopage p) diminuant ainsi l'énergie nécessaire aux charges pour passer dans la bande de conduction ou la bande de valence selon la

nature du dopage. Ainsi, soit des électrons passent dans la bande de conduction (dopage n), soit des trous apparaissent dans la bande de valence (dopage p). Une conduction est alors possible grâce aux porteurs introduits dans les bandes respectives.

Les polymères conjugués ont trouvé un vaste champ d'applications selon leur forme neutre ou dopée. À l'état dopé, ces polymères conjugués trouvent leur application dans des domaines tels que la réalisation d'électrodes pour les batteries, [28] des dispositifs électrochromes, [29]-[31] ou encore les revêtements antistatiques. [32] Parallèlement au développement des propriétés conductrices des polymères dopés, l'intérêt des propriétés des semi-conducteurs à l'état neutre est lié à leurs applications dans les domaines de l'affichage (diodes électroluminescentes), [33] de l'éclairage basse tension (émission de lumière blanche), [34] de la microélectronique (transistors à effet de champ) [35] ou encore de la conversion de l'énergie solaire (cellules photovoltaïques). [36], [37]

En fonction des applications recherchées, les matériaux dérivés des semi-conducteurs organiques doivent satisfaire à des exigences bien précises. Ces exigences nécessitent l'optimisation de certaines de leurs propriétés spécifiques comme la mobilité des porteurs de charges, les potentiels d'oxydation et de réduction, l'adaptation aux spectres solaires ou une luminescence efficace. La plupart de ces propriétés dépendent plus ou moins de l'écart HOMO-LUMO de la molécule qui est directement relié à la structure du système conjugué. Actuellement, les structures développées se regroupent essentiellement autour de systèmes polyaromatiques comme des oligoalcènes ou des polymères ou oligomères construits à partir de cycles benzènes ou d'hétérocycles comme le pyrrole ou le thiophène. Parmi ces polymères π-conjugués, ceux impliquant une alternance de liaison C=C et C-C sont prédominants tel que le poly(p-phénylènevinylène). Néanmoins, il existe une autre classe de polymères conjugués contenant un groupe -CH=N- dans l'unité structurale. Les polymères faisant partie de cette classe sont appelés polyimines ou poly (bases de Schiff). Ces derniers ont reçu un intérêt croissant durant les dernières années. [38]-[42]

Le premier polymère de cette classe a été synthétisé en 1923 par Adams *et al.* [43] En 1938, Steinkopf et Eger [44] ont obtenu un produit insoluble et infusible par la réaction entre l'hydrazine et le terephtalaldéhyde ou isophthalaldéhyde. Cependant, les

polyimines ont été réellement considérées après les travaux pionniers D'Alelio *et al.* au cours des années 60. [45]-[49] Les polyimines ont alors été étudiées pour des applications potentielles dans la fabrication d'aéronefs sur la base de leur stabilité thermique. Durant ces dernières années, les scientifiques ont renouvelé leurs intérêts à cette classe de polymères en raison des polyazomethines aromatiques (PA) qui sont iso-électroniques avec le poly(p-phénylènevinylène) (PPV), le premier polymère électroluminescent (Figure 3.5). [14] De plus, le remplacement du carbone par de l'azote permet souvent d'augmenter la stabilité thermique de ces polymères. [42] Une grande variété de polyazométhines conjugués a été synthétisée en utilisant différents squelettes aromatiques et leurs propriétés électroniques et optiques ont été étudiées.

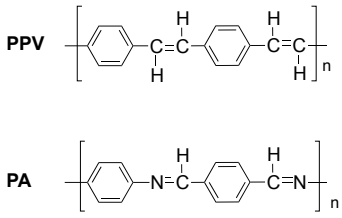


Figure 3.5 Structure chimique du poly(p-phenylenevinylene) (PPV) et du polyazométhine aromatique le plus simple (PA).

La synthèse de ces polyimines résulte de la polycondensation d'une diamine et d'un dialdéhyde. Cette réaction assure la formation d'azométhine. Elle ne nécessite pas de protocoles de synthèse et de purification aussi complexes que ceux utilisés dans le couplage aryle-aryle conventionnel. [50] De plus, l'eau et le seul sous-produit formé. Cette réaction s'inscrit dans le concept de « Click Chemistry ».

3.3 Le concept de Click Chemistry

La recherche de réactions chimiques à la fois modulables et efficaces a longtemps fait partie des priorités de la communauté scientifique. Forts de cette idée, Sharpless *et al.* introduisent en 2001 le concept de la « Click Chemistry », ayant pour objectif de développer une large gamme de blocs sélectifs, modulables et facilement assemblables pour un vaste champ d'applications.[6] Selon cette première définition, le concept de la

Click Chemistry englobe toutes les réactions répondant à une série de critères précis (Figure 3.6).

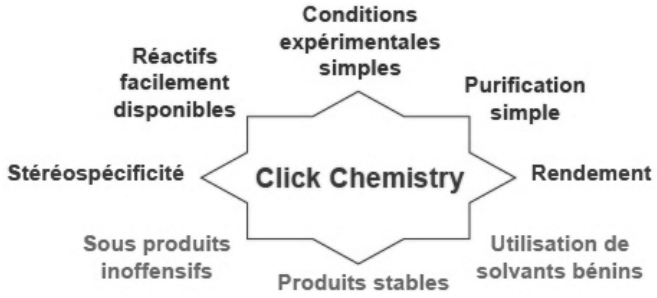


Figure 3.6 Critères définissant une réaction de « Click Chemistry »

Les réactions remplissant ces critères nécessitent généralement une forte enthalpie de réaction (> 20 kcal.mol^{-1}), afin de conduire rapidement à un produit unique. Ainsi, selon Sharpless, plusieurs classes de transformations chimiques peuvent être considérées comme réactions de Click Chemistry : des cycloadditions d'espèces insaturées (1,3-dipolaire, Diels-Alder), certaines substitutions nucléophiles (ouverture d'hétérocycles électrophiles), ou additions sur liaisons C-C (époxydation, dihydroxylation, aziridination, additions de Michael).

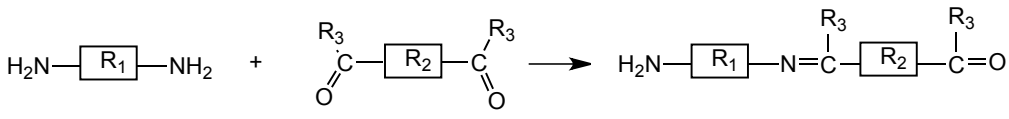
3.4 Les polyimines

La réaction de synthèse des polyimines, connues sous le nom de poly (bases de Schiff), [51] a été décrite pour la première fois par Schiff en 1864. La polycondensation entre les azotes nucléophiles et les composés carbonylés a lieu en deux étapes, qui sont la formation d'un carbinolamine intermédiaire suivie de la déshydratation de ce dernier conduisant à l'imine. [52]

Les polyimines regroupent quatre catégories de polymères qui diffèrent selon le type de diamines utilisées (diamine ou hydrazine) et selon le type de carbonyle utilisé (dialdéhyde ou dicétones). [42] Les différentes structures de polyimines sont présentées dans la Figure 3.7.

1- Polyazométhines (PAMs, Figure 3.7 **1a**) : polymère résultant de la polycondensation d'une diamine et d'un dialdéhyde.

2- Polyazines (PAZs, Figure 3.7 **1b**) : polymère résultant de la polycondensation de l'hydrazine et d'un dialdéhyde.
3- Polyketamines (PKMs, Figure 3.7 **1c**) : polymère résultant de la polycondensation d'une diamine et d'une dicétone.
4- Polyketazines (PKZs, Figure 3.7 **1d**) : polymère résultant de la polycondensation de l'hydrazine et d'une dicétone.



R_1, R_2 et R_3 peuvent être :

R_1	R_2	R_3	Polymères
Aryle ou Alkyle	Aryle ou Alkyle	H	1a
hydrazine	Aryle ou Alkyle	H	1b
Aryle ou Alkyle	Aryle ou Alkyle	Aryle ou Alkyle	1c
hydrazine	Aryle ou Alkyle	Aryle ou Alkyle	1d

Figure 3.7 Les différentes structures de polyimines.

L'introduction de la structure d'imine dans une chaîne de polymère peut être réalisée de deux façons :

- soit par la réaction de monomères possédant des groupes fonctionnels conduisant à la formation du groupe imine. Dans ce cas, les groupes réagissant sont un aldéhyde ou une cétone et une amine (Figure 3.7) ;
- soit par la réaction de monomères contenant des groupes imines (préalablement introduits) et possédant d'autres groupes fonctionnels capables de conduire à une polyréactions (Figure 3.8).

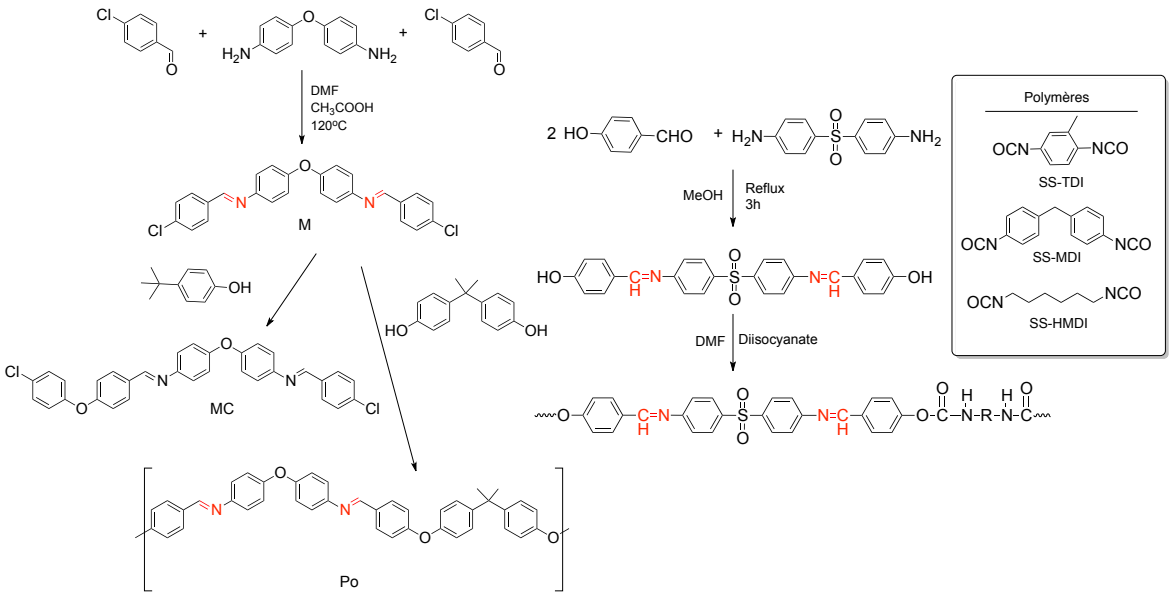


Figure 3.8 **Exemple de réaction de monomères possédant des groupements imines et équipés d'autres groupes fonctionnels capables de polyréactions [38], [53]**

L'inconvénient majeur des polyazométhines est leur solubilité limitée dans la plupart des solvants organiques en raison de leur structure rigide. [42] Par conséquent, plusieurs stratégies ont été développées afin de pallier ce problème, dont les deux principales utilisées [41] :

- La modification structurelle : fonctionnalisation des polymères ou greffage de groupements hydrophobes.
- Le dopage, dont l'effet sur la solubilisation vient s'ajouter au rôle principal d'introduire des charges extrinsèques.

3.4.1 Modification structurelle : fonctionnalisation des polymères

Les premières tentatives pour obtenir des polyazométhines solubles ont été basées sur l'introduction de liaisons souples (-O-, -CH_2-, -S-, -SO_2-, etc.) entre les cycles aromatiques, l'introduction de cycles aromatiques encombrants dans la chaîne principale et l'introduction de monomères asymétriques. [42]

Par exemple, Ravikumar *et al.* [54] ont obtenu des polyazométhines solubles en introduisant des liaisons souples (Figure 3.9). Ils ont noté que l'inclusion de groupement

thiocarbamide (thiourée) dans la chaine principale permettait d'augmenter la solubilité de ces polymères, mais diminuait leur stabilité thermique.

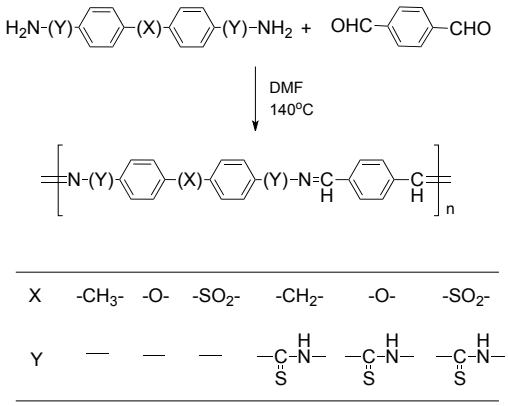


Figure 3.9 Polyazométhines solubles par l'introduction de liaison souple. [54]

Des polymères présentant d'excellentes propriétés filmogènes et une bonne solubilité dans divers solvants ont été obtenus par Hao *et al.* [39] grâce à l'introduction à la fois de diamines contenant la triphénylamine (cycles aromatiques encombrants) et de structures d'uréthane (liaison souple) (Figure 3.10).

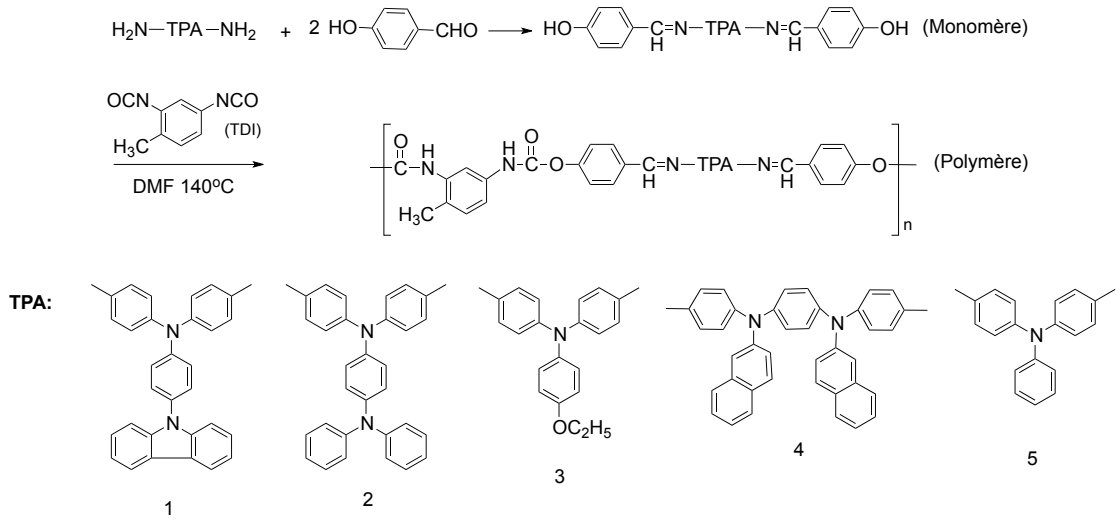


Figure 3.10 Polyazométhines solubles. [39]

L'introduction de chaines aliphatiques dans la chaine principale a permis à Iwan *et al.* [55] d'obtenir des polymères montrant une bonne solubilité dans les solvants courants tels que le chloroforme, le dichlorométhane ou le DMAc (Figure 3.11).

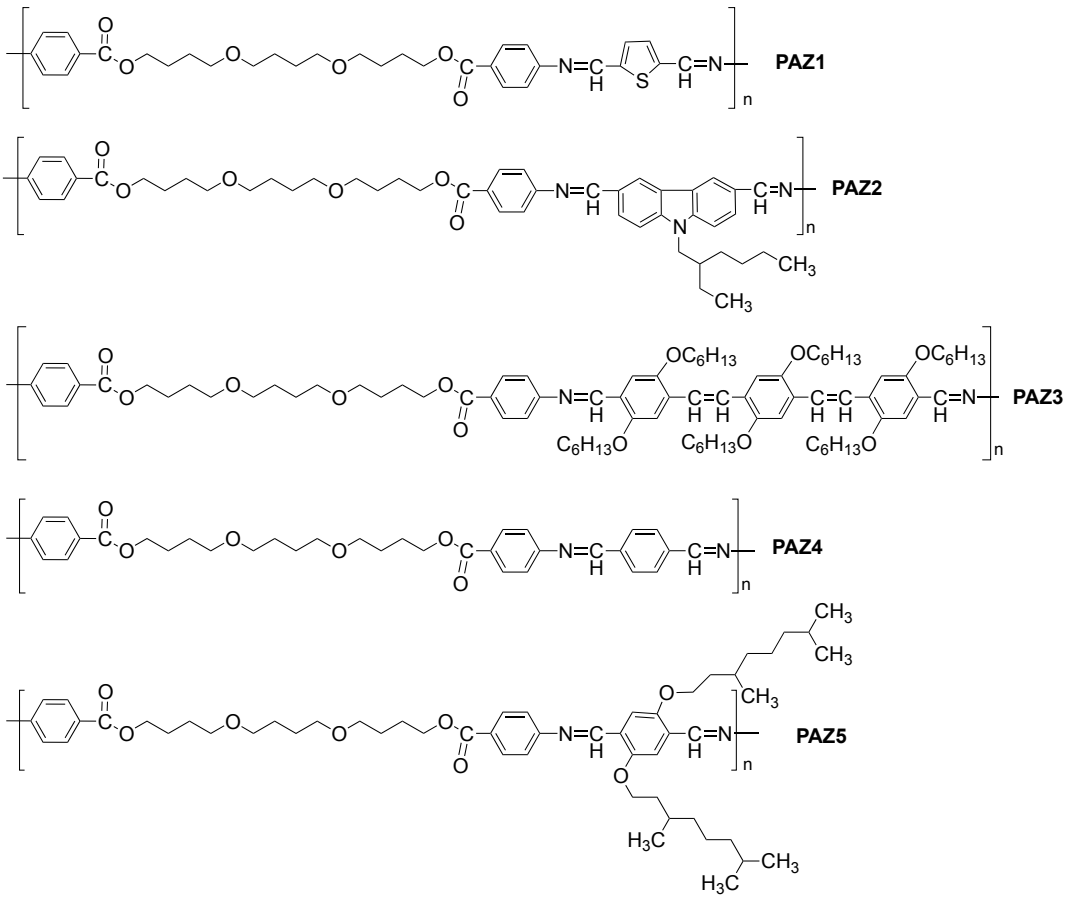


Figure 3.11 Polyazométhines (aliphatique-aromatique) soluble. [55]

Une deuxième stratégie consiste à introduire des groupements latéraux susceptibles d'affaiblir les interactions interchaînes, provoquant ainsi une diminution des températures de fusion et de transition vitreuse, ce qui permet d'améliorer la solubilité. [41]

Kim *et al.* [56] ont obtenu des polyazométhines présentant une bonne solubilité dans divers solvants grâce à la présence de groupements latéraux sur les chaines de polymères (Figure 3.12a). De plus, toutes les polyazométhines présentaient une grande stabilité thermique. Thomas *et al.* [57] quant à eux ont obtenu une polyazométhine aromatique conjuguée de haut poids moléculaire, soluble, en substituant chaque deuxième cycle phénolique par une chaîne latérale contenant un groupe alkoxy ramifié et un groupe méthoxy (Figure 3.12b). Ce polymère affiche une très bonne photostabilité, mais présente une faible efficacité de photoluminescence.

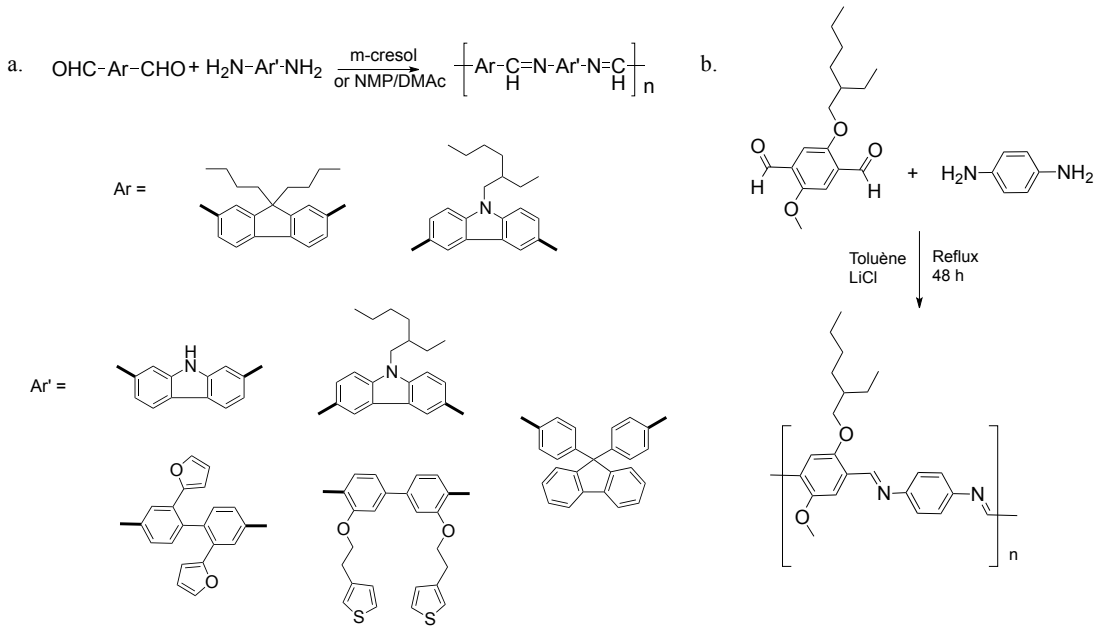


Figure 3.12 Exemples de polyazométhines modifiées par l'introduction de chaine latérale. [56], [57]

L'introduction de substituants volumineux, de longues chaines aliphatiques ou ramifiées comme groupes latéraux et l'incorporation de liaisons souples entre les cycles aromatiques des polyazométhines constituent les principales modifications permettant d'influencer les interactions entre les chaines de polymères et donc leur solubilité. Néanmoins, une autre méthode a été utilisée pour améliorer la solubilité des polyimines. Celle-ci consiste à synthétiser des polyazométhines ayant une architecture rotaxane. Un rotaxane est une molécule constituée d'un macrocycle lié mécaniquement à un fragment moléculaire linéaire qui le traverse de part en part. Cette méthode consiste à utiliser une diamine ou un dialdéhyde sous la forme de produits d'addition en présence d'un macrocycle tel que la β-cyclodextrine (Figure 3.13). Les cyclodextrines sont une classe de macrocycles contenant une cavité possédant la capacité de former des complexes d'inclusion moléculaire. Les polyazométhines ayant une architecture de rotaxane sont solubles dans de nombreux solvants organiques polaires y compris dans le méthanol et sont plus hygroscopiques que les autres polyazométhines comme démontré par Horvath *et al.* [58]

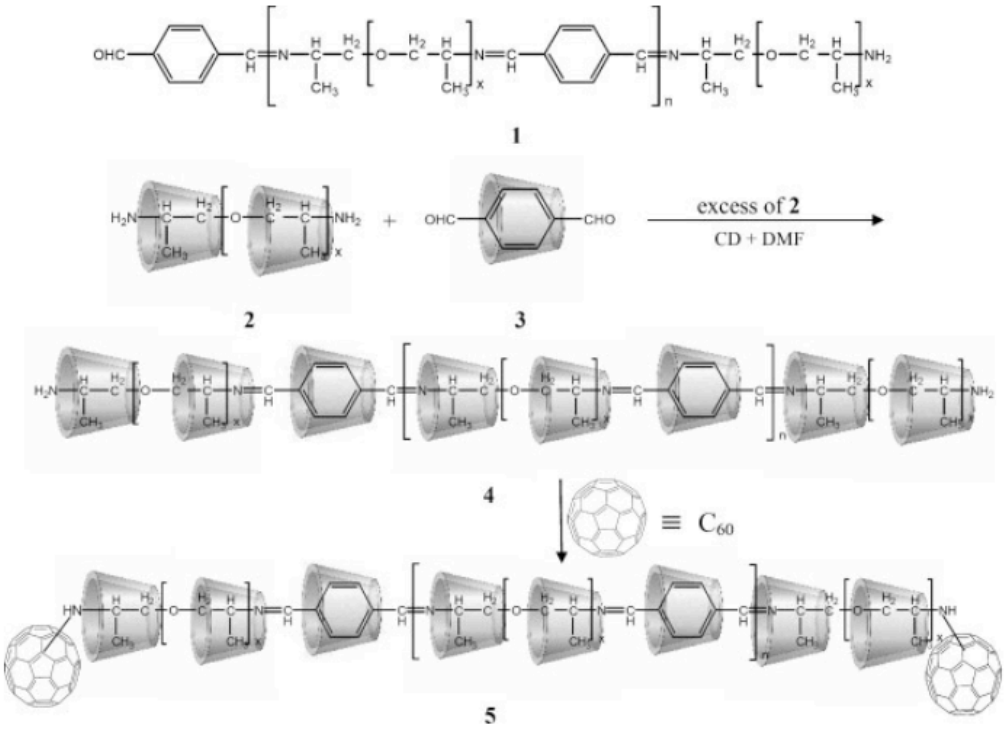


Figure 3.13 Exemple de polyazométhine ayant une architecture rotaxane. [58]

3.4.2 Le dopage

En raison de la présence de l'atome d'azote, les propriétés des polyazométhines peuvent être modifiées suite au processus de dopage. La paire d'électrons libres de l'atome d'azote dans le groupe imine est en mesure de présenter des interactions supramoléculaires avec de nombreux électrophiles (par exemple les acides de Lewis et de Bronsted). Les interactions spécifiques entre les chaînes polymériques et les dopants engendrent la formation de supramolécules en forme de peigne, où des chaînes latérales interagissent électrostatiquement avec un milieu hydrophobe environnant créant ainsi une auto-organisation supramoléculaire des polyazométhines. Les interactions entre les chaînes de polymères et les dopants influencent grandement les propriétés électriques, optiques, thermiques, mécaniques, ainsi que la solubilité.

Dans le cas du dopage avec un atome d'hydrogène acide, comme c'est le cas dans divers acides de Bronsted ou de phénols pouvant former des ponts hydrogènes, un transfert de

protons se produit entre le dopant et l'imine du polymère formant ainsi une liaison de type anionique et/ou des ponts hydrogènes (Figure 3.14). [59], [60]

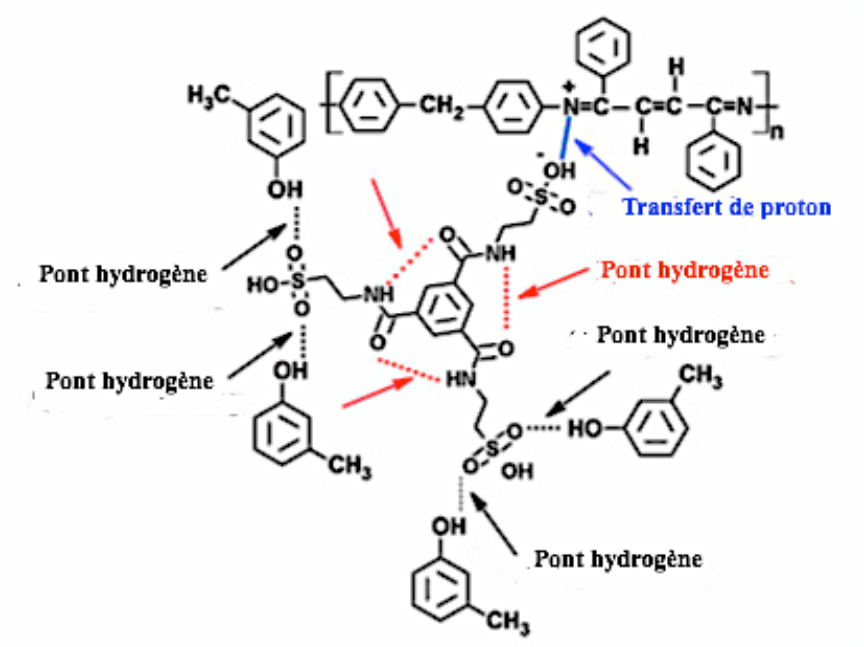


Figure 3.14 Exemple d'auto-organisation supramoléculaire en forme de peigne d'une polyimine dopée. [60]

Dans la plupart des cas, les dopants utilisés peuvent être des acides sulfoniques organiques, des esters d'acide phosphorique ou sulfophtalique, des phénols substitués, ou des acides minéraux. [41], [61], [62] Certains acides organiques bifonctionnels spécifiques présentent des avantages supplémentaires comme dopants, car ils peuvent également agir en tant que plastifiants. [41] Ces dopants influencent non seulement la solubilité des polyimines, mais aussi leurs propriétés mécaniques en particulier, la flexibilité des films. [41]

Grâce à leur remarquable stabilité thermique, leurs propriétés semi-conductrices, optiques non linéaires, et la capacité de former des chélates, les polyimines sont considérées comme matériaux particulièrement prometteurs dans le domaine de l'électronique et l'optoélectronique.

3.5 Propriétés électriques des polyazométhines

Les polyazométhines conjuguées non dopées peuvent être semi-conducteurs ou isolants et sont utilisées dans des applications aussi diverses que les diodes électroluminescentes organiques, les lasers à base de polymères et les cellules photovoltaïques organiques. [63], [64]

Iwan *et al*. [55] ont obtenu une polyazométhine soluble avec des propriétés optoélectroniques prometteuses (Figure 3.15a). En 2013 Iwan *et al.* [65] ont synthétisé un nouveau polymère présentant une conductivité de l'ordre de 10^{-} [10] S/cm (Figure 3.15b). Lorsque ce dernier subit un traitement thermique (2 h à 130°C) sa conductivité augmente rapidement passant de 10^{-10} à 10^{-6}S/cm. Selon les auteurs, ce comportement peut être expliqué par le fait que lorsque la température augmente, la viscosité du polymère diminue et par conséquent, les ions deviendraient plus mobiles ce qui explique l'augmentation de sa conductivité.

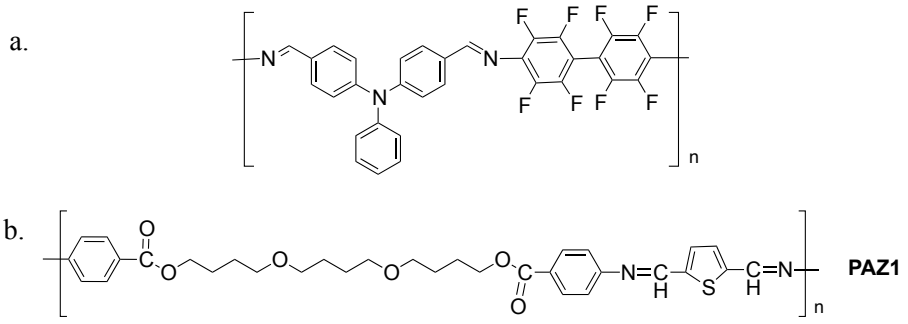


Figure 3.15 Polyazomethines synthétisé par Iwan *et al.*[55], [65]

Grâce à la présence de l'atome d'azote, les polyazométhines peuvent donc être dopées. En effet, en plus d'influencer leurs propriétés optiques et leur solubilité, le dopage de ces derniers provoque généralement une augmentation drastique de leurs propriétés conductrices.

À température ambiante, les deux polyazomethines PPpP et PPmP synthétisées par Li et Wan[66] (Figure 3.16) présentaient une conductivité de l'ordre de 10^{-10} et 10^{-11} S/cm respectivement. Après un dopage à l'iode (I_2) leur conductivité a augmenté de 3 à 4 ordres de grandeur passant à 10^{-6}-10^{-8} S/cm.

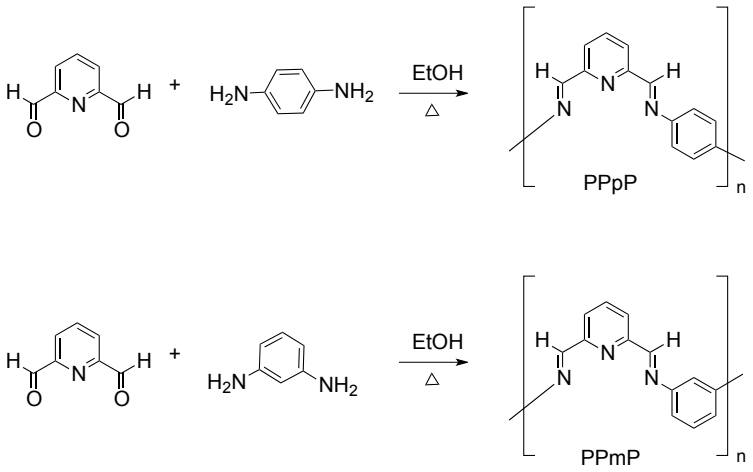


Figure 3.16 Polyazomethines PPpP PPmP non dopées synthétisées par Wan *et al*.[66]

Ozaytekin[67] a synthétisé des polyazométhines possédant des acides carboxyliques comme chaine latérale (Figure 3.17). Les conductivités des polymères non dopés étaient comprises entre 10^{-4} et 10^{-1} S/cm. Lorsque ces derniers furent dopés avec l'iode (I_2) leurs conductivités ont atteint des valeurs comprises entre 5 et 10^2 S/cm. Il attribue cette nette augmentation à l'incorporation du groupement COOH au sein des polyazométhines. Selon les auteurs, le groupe acide carboxylique augmente la flexibilité de la chaîne permettant un déplacement des porteurs de charge plus facilement le long de la chaîne.

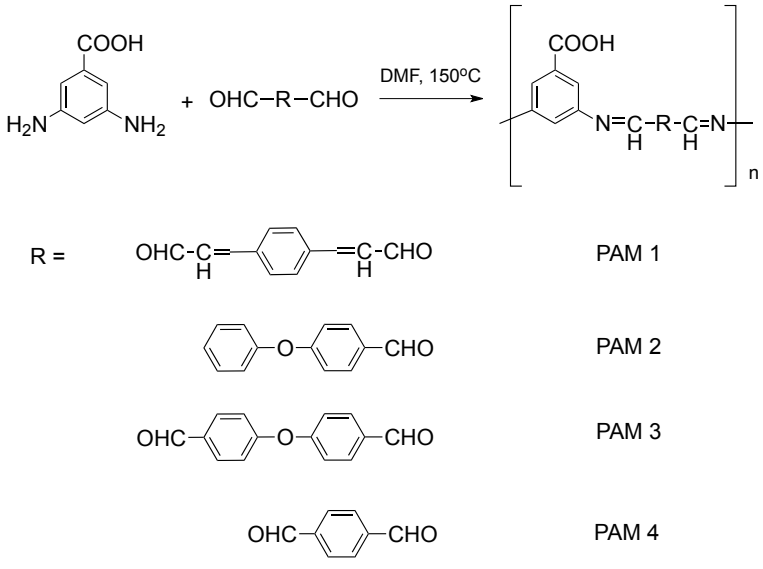


Figure 3.17 Polyazométhines possédant des acides carboxyliques comme chaine latérale synthétisés par Ozaytekin[67]

Gul *et al.*[68] ont obtenu des poly(azométhines)esters possédant une bonne stabilité thermique (Figure 3.18). Non dopés, ces polymères avaient des propriétés isolantes (10^{-14} à 10^{-12} S/cm). Leur dopage à l'argent (Ag) a cependant permis d'augmenter considérablement leur conductivité (entre 10^{-6} et 10^{-2} S/cm). Ils ont noté que même dans le cas de polymère ayant une rupture de conjugaison (ex groupement CF_3 et CH_3), cette augmentation est drastique passant de 10^{-12} à 10^{-2} S/cm et de 10^{-11} à 10^{-2} S/cm pour les polymères contenant un groupement CF_3 et CH_3 respectivement.

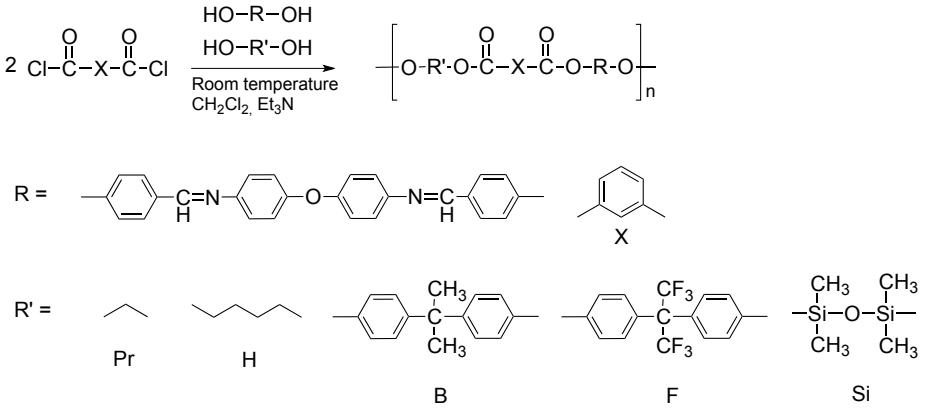


Figure 3.18 Poly(azomethines)esters synthétisés par Gul *et al.*[68]

3.6 Utilisation de la modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire peut être utilisée comme outil permettant d'interpréter et de comprendre la structure électronique des polymères conjugués. L'analyse théorique de leur structure électronique permet d'établir les relations entre la structure des polymères et leurs propriétés électroniques et optoélectroniques.[69] De nombreuses études confrontant expérience et théorie ont ainsi été menées afin de mieux comprendre les structures électroniques des polymères synthétisés et prédire leurs comportements.[69]-[74]

Tsai *et al.*[69], par exemple, ont effectué une étude théorique et expérimentale de plusieurs polyazométhines (Figure 3.19). La méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour calculer la géométrie optimisée de la structure électronique de ces polyazométhines (cette théorie sera abordée dans le chapitre 4).

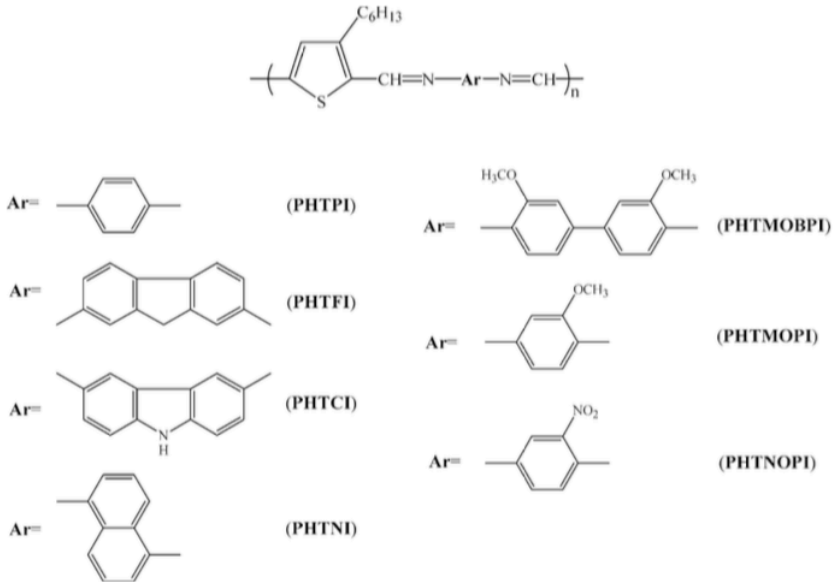


Figure 3.19 Polyazométhines étudiées par Tsai *et al*.[69]

Les auteurs ont démontré que la variation du monomère (fluorène, carbazole et naphtalène) ou l'utilisation de groupement latéraux donneur/accepteur sur les chaines de polymères affectaient de manière significative les angles dièdres de la liaison C=N ce qui aboutit à une variation importante des propriétés électroniques (potentiel d'ionisation, affinité électronique et le gap énergétique) des polyazométhines.[69]

Comme nous l'avons décrit précédemment, la réaction entre un aldéhyde et une amine conduit à la formation d'une imine et d'une molécule d'eau. Cette réaction s'inscrit parfaitement dans le concept de la « Click Chemistry » et s'inspire de la chimie verte.

Mais que veut-on signifier par une chimie verte ?

3.7 Chimie Verte

Lancé dans les années 90, le concept de la chimie verte est introduit en 1998 par les chimistes américains Paul Anastas et John C. Warner, appartenant à l'agence américaine pour la protection de l'environnement (EPA : Environmental Protection Agency). Cette dernière lance alors la première initiative de recherche en chimie verte en proposant la définition suivante[75] :

« **La chimie verte »** a pour but de concevoir des produits et des procédés de synthèse permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la génération de substances dangereuses. »

Dans cette définition, le terme « dangereuses » est pris au sens le plus large : le danger peut être physique (substance inflammable, explosive...), toxicologique (cancérigène, mutagène...) ou global (destruction de la couche d'ozone, changement climatique...). Cette définition a été développée en douze principes par les deux chimistes américains, qui ont contribué à faire naître et à populariser ce concept. Ces 12 principes sont :

1- **Prévenir** : limiter la pollution à la source plutôt que de devoir investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.

2- **Économiser les atomes** : lors des synthèses, le produit final doit contenir le maximum de fonctionnalités pour le minimum d'atomes.

3- **Concevoir des synthèses chimiques moins dangereuses** : nouveaux procédés utilisant et créant des substances faiblement toxiques (voire non toxiques) pour les humains et sans conséquence sur l'environnement.

4- **Concevoir des produits chimiques plus sûrs** : conjuguer efficacité maximale et toxicité minimale.

5- **Réduire l'utilisation de solvants organiques et d'auxiliaires** : choisir des substances alternatives et peu volatiles.

6- **Améliorer l'efficacité énergétique** : minimiser les besoins énergétiques des procédés chimiques par la mise au point de méthodes de synthèse à température et pression ambiantes ou dans d'autres milieux réactionnels de synthèse.

7- **Utiliser des matières premières renouvelables** : privilégier les matières premières renouvelables (non fossiles).

8- **Réduire les produits dérivés** : privilégier des voies de synthèse qui ne génèrent pas de coproduits, ceux-ci pouvant notamment générer des déchets.

9- **Utiliser la catalyse** : favoriser l'utilisation de réactifs catalytiques permettant à très faible concentration d'accélérer les réactions chimiques et de limiter le nombre d'étapes dans les processus réactionnels.

10- **Concevoir des substances à dégradation finale dans des conditions naturelles** : tenir compte dès leur conception du mode de dégradation finale des produits chimiques.

11- **Mettre au point des méthodes d'analyse en temps réel** : permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production pour prévenir les pollutions.

12- **Développer une chimie toujours plus sûre** : choix de substances moins dangereuses pour réduire les risques d'accident chimiques (rejets, explosions et incendies).

Les douze principes de la chimie verte offrent une définition pratique de cette nouvelle chimie, qui se focalise sur la prévention de la pollution. Elle se distingue de la chimie environnementale, qui tend à comprendre et modéliser les substances chimiques dans les écosystèmes.

Les douze principes de la chimie verte donnent des directions de recherche plutôt que des normes à respecter impérativement. La chimie verte évolue et s'organise aujourd'hui autour de différentes communautés de recherche donnant lieu à différentes trajectoires technologiques et scientifiques. Appréhender ces trajectoires nécessite, dans un premier temps, d'identifier les grands domaines de recherche de la chimie verte. Dans le monde académique, il existe quatre principaux thèmes de recherche dans la chimie verte :

- Les nouveaux modes de réactions et de synthèse chimiques,
- Les solvants alternatifs,
- L'ingénierie des procédés et microréacteurs (ingénierie chimique),
- Les matières premières renouvelables alternatives aux ressources fossiles.

3.7.1 Les nouveaux modes de réactions et de synthèse chimiques

Les principes fondamentaux de la chimie verte, en particulier les principes 2 et 9 conduisent à une remise en question des modes de réaction classiques, et en particulier des procédés stœchiométriques, pour le développement de nouveaux modes de réaction plus sélectifs et de l'utilisation de procédés catalytiques. Le principe 9 porte clairement sur « *l'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stœchiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en terme de manipulation et de toxicité* ».

Dans cette optique, il s'agit notamment de développer de nouvelles réactions chimiques à la fois modulables et efficaces en utilisant des procédés catalytiques. Comme nous l'avons précédemment vu, le concept de la « Click Chemistry » a pour objectif de développer une large gamme de blocs sélectifs, modulables et facilement assemblables pour un vaste champ d'applications. Par conséquent, l'utilisation de réaction faisant partie de ce concept tel que la polycondensation des amines et aldéhydes semble un mode de réaction adéquat pour l'élaboration d'une synthèse verte.

3.7.2 Les solvants alternatifs

La question des solvants est cruciale dans la chimie verte, tant au niveau scientifique qu'industriel. Les solvants utilisés, soit comme milieu réactionnel dans la recherche scientifique, soit comme adjuvant, dégraissant, diluant ou décapant dans les applications industrielles, sont généralement des solvants halogénés. Compte tenu de la toxicité avérée de nombreux solvants, il est devenu primordial de développer des réactions sans solvant, des solvants plus sûrs et moins toxiques et des procédés de recyclage des solvants.

L'idée de solvant « vert » exprime un objectif global visant à minimiser l'impact environnemental et sanitaire résultant de l'utilisation de solvants dans la production chimique. Récemment, quatre voies visant l'obtention de solvants verts ont été explorées :

1) la substitution des solvants dangereux et toxique par des solvants qui montrent de bonnes propriétés ESS (environnement, santé et sécurité), telles que l'augmentation de la biodégradabilité ou la réduction du potentiel de destruction de l'ozone ;

2) l'utilisation de liquides ioniques qui présentent une pression de vapeur faible, et donc moins d'émissions dans l'air ;

3) la substitution des solvants organiques par des fluides supercritiques qui sont inoffensifs pour l'environnement, par exemple l'utilisation de CO_2 supercritique dans la transformation des polymères évite l'utilisation des chlorofluorocarbones, et réduit ainsi la diminution de la couche d'ozone ;

4) l'utilisation de « bio-solvants », c'est-à-dire des solvants qui sont produits à partir de ressources renouvelables tel que l'éthanol produit par la fermentation des aliments contenant du sucre, des matières premières féculents ou des matériaux lignocellulosiques.

Des améliorations environnementales sont atteintes de différentes manières avec toutes ces alternatives.

3.7.3 L'ingénierie des procédés et microréacteurs (ingénierie chimique)

L'évolution des procédés industriels et de l'ingénierie chimique joue un rôle essentiel dans le développement de la chimie verte. Le but est de mettre en place des procédés éco-efficients, c'est-à-dire des procédés plus fiables, plus efficaces, moins toxiques moins coûteux et moins énergivores. Dans cette optique, le principe d'intensification des procédés est crucial : il s'agit de diminuer le ratio entre la taille des réacteurs et la capacité de production. Ce principe conduit donc à une miniaturisation des équipements, largement favorisée par les progrès considérables effectués ces vingt dernières années dans les domaines de la miniaturisation et des microsystèmes. L'accumulation de connaissances et de compétences technologiques liées aux microsystèmes a stimulé le développement des microréacteurs qui permettent d'améliorer le rendement et la sélectivité des réactions. Ces développements sont porteurs de nombreuses applications industrielles dans les domaines de la chimie et de la pharmacie.

Le développement de procédés éco-efficients ouvre également d'autres opportunités technologiques liées à l'utilisation des micro-ondes, des ultrasons (sonochimie), des fluides supercritiques et des procédés de photochimie.

3.7.4 Les matières premières renouvelables alternatives aux ressources fossiles

Les matières premières renouvelables et en particulier la biomasse, représentent une alternative aux ressources fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel). L'enjeu est de pouvoir couvrir les demandes futures d'énergie, de faire face à l'épuisement des réserves de pétrole et de limiter les impacts environnementaux liés à l'utilisation du pétrole et du charbon. Les matières premières renouvelables peuvent être d'origines agricoles ou issues d'autres procédés industriels (déchets issus de l'agriculture, lignocelluloses, lignine, chitine). Ce thème de recherche comprend notamment les recherches dans le domaine des biocarburants, des bioraffineries, des biopolymères et des plastiques biodégradables.

Cette présentation synthétique en quatre grands thèmes de recherche scientifique et technologique met en évidence l'ampleur du programme de recherche lié à la chimie verte. Il apparait clairement que la chimie verte ouvre un espace extrêmement vaste d'opportunités technologiques, dans lequel plusieurs trajectoires technologiques peuvent se déployer. Ces opportunités concernent non seulement l'ensemble des domaines de recherche scientifique de la chimie, mais ouvrent également un potentiel d'innovation qui va bien au-delà des seuls secteurs industriels de la chimie. En effet, comme le montrent les données d'Oséo sur l'innovation dans les entreprises de la chimie en 2010 (Oséo, 2011), les développements technologiques de la chimie verte concernent de nombreux secteurs d'application (Figure 3.20). Les applications industrielles de la chimie verte dépassent donc largement le seul champ des industries chimiques.

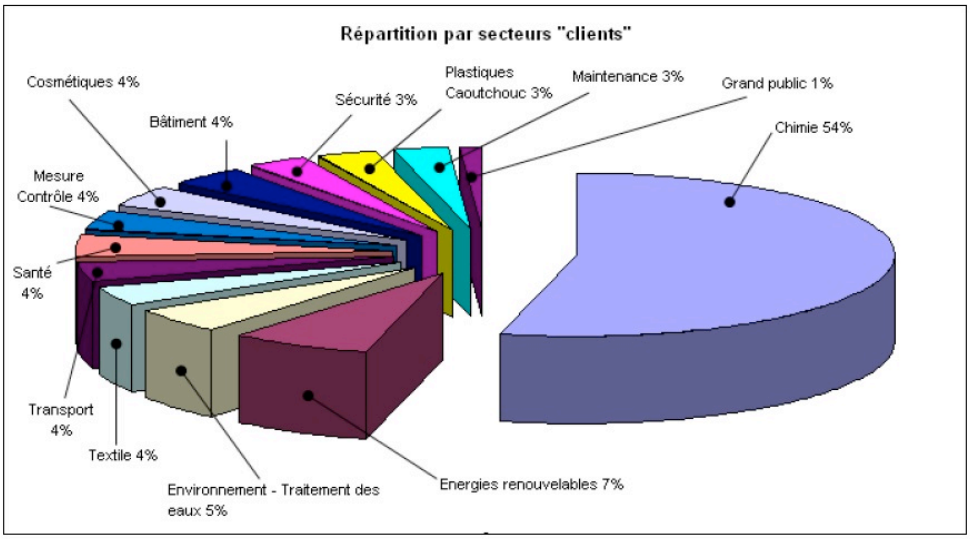


Figure 3.20 Les secteurs d'application potentielle de la chimie verte.

3.8 Quelques domaines d'applications des polyazométhines

3.8.1 Les diodes électroluminescentes organiques

Au cours des dernières années, les diodes électroluminescentes organiques (DELOs) ont attiré une attention considérable en raison de leur application éventuelle dans le domaine de l'affichage multicolore à grands écrans. Les matériaux utilisés pour la fabrication de cellules DELOs doivent présenter des propriétés de transport de charge ainsi que de bonnes propriétés de luminescence. De plus, ils doivent résister à des températures élevées et avoir un caractère plutôt amorphe. Cela permet d'améliorer la stabilité thermique et la durée de vie de l'appareil.[76], [77] C'est le cas de certaines polyazométhines. En plus d'être bien connues pour leur stabilité thermique, elles présentent également des propriétés de luminescence et de bonnes mobilités de charge.[76], [77]

Niu *et al.*[77], [78] ont obtenu des polyazométhines PSB1 et PSB2 par polycondensation entre le 4,4′-diaminotriphenylamine et le terephtalaldéhyde (PSB1) ou le glyoxal (PSB2) (Figure 3.21). Les auteurs ont constaté qu'une photoluminescence bleue était présente dans le cas du polymère synthétisé à partir du terephtalaldéhyde (PSB1) avec une mobilité de charge μ de $1{,}68\times10^{-4}$ cm^2 V^{-1} S^{-1}. Les mesures courant-tension du dispositif

DELO fabriqué à partir du PSB1 ont montré une électroluminescence verte à une tension de 5.4 V avec une luminosité maximale à 1,8 cd/m^2 à 36 V.

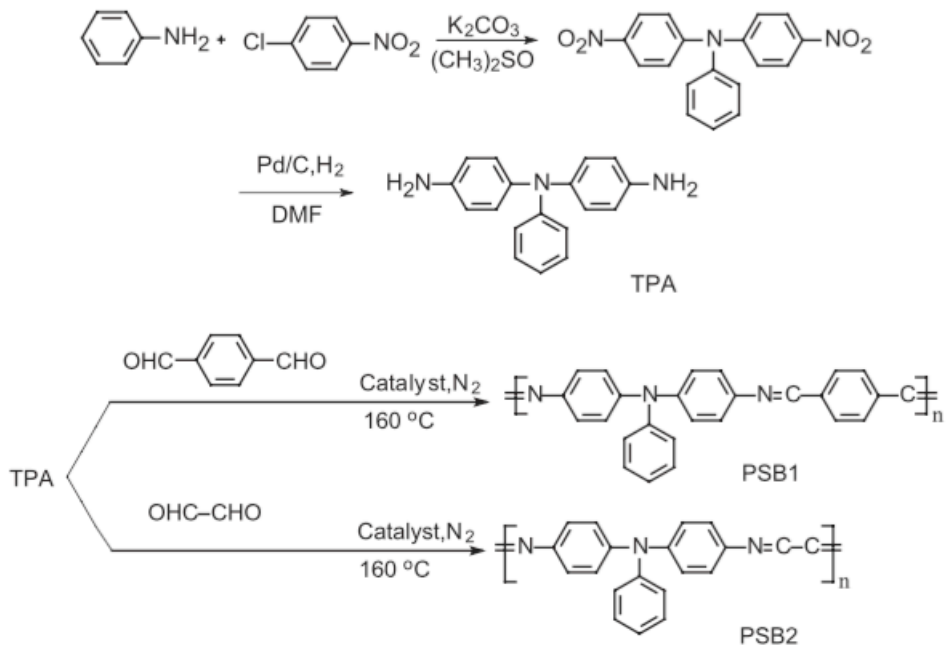


Figure 3.21 Polyazométhines synthétisées par Niu *et al.*[77], [78]

3.8.2 Les matériaux électrochromes

Les matériaux électrochromes sont des matériaux qui peuvent changer de couleur de manière réversible lorsqu'une charge électrique leur est appliquée. Ces matériaux doivent donc posséder des sites facilement et rapidement protonable et déprotonable. La faible consommation énergétique de ces derniers (quelques Volts suffisent à provoquer le changement de couleur) les rend particulièrement attractifs pour un grand nombre d'applications. Ils peuvent être employés dans des dispositifs en plastique à faible coût, les fenêtres sans rideaux « smart windows », les toits ouvrants, les lunettes de soleil, les emballages imprimés, etc.[79], [80]

Ma *et al.*[81] ont synthétisé une série de polyazométhines aromatiques (PAMs) via la polycondensation directe du 9-(2-éthylhexyl)-carbazole-3,6-dicarboxaldehyde et des six différentes diamines présentées dans la Figure 3.22.

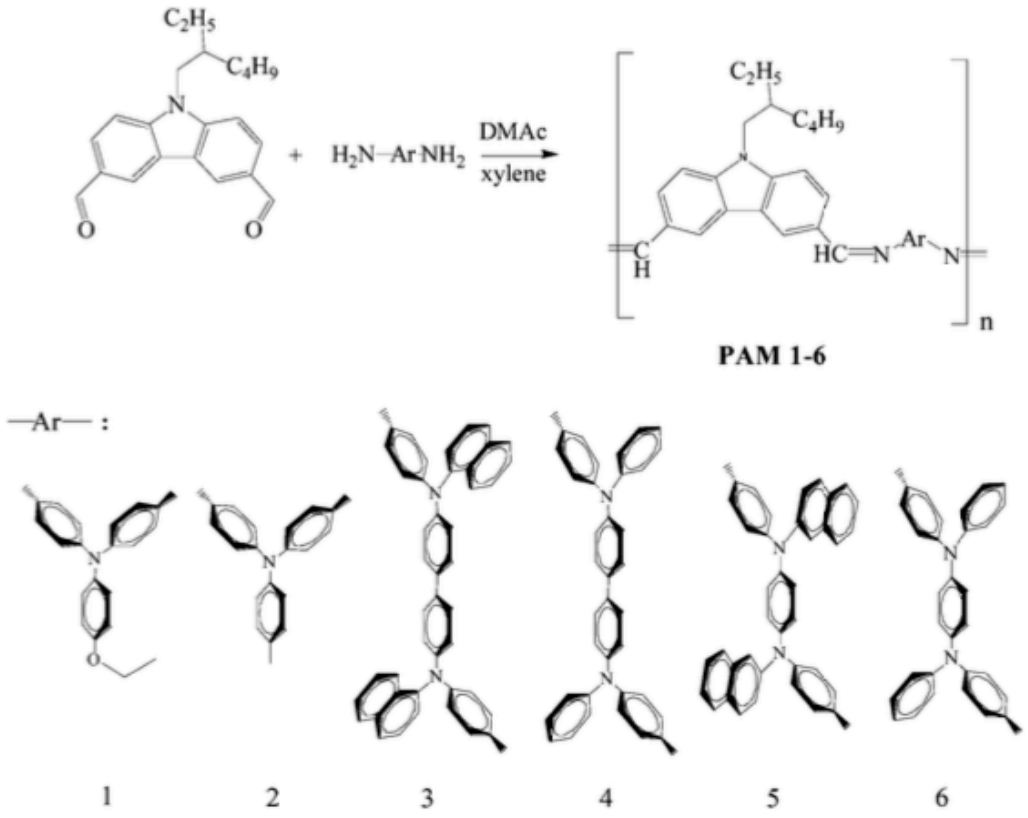


Figure 3.22 Polyazométhines synthétisées par Ma *et al*.[81]

Ces PAMs présentent une photoluminescence bleu-vert autour de 405-520 nm avec un rendement quantique allant jusqu'à 48 % dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2) ainsi que des propriétés halochromique avec un changement de couleur passant du jaune au rouge après dopage au HCl. De plus, les films de PAMs non seulement ont de bonnes propriétés électrochromes avec une efficacité élevée de coloration, mais génèrent également un photovoltage et photocourant sous rayonnement solaire simulée comme on peut le voir dans la Figure 3.23 pour les polymères PAM3 et PAM6.[81]

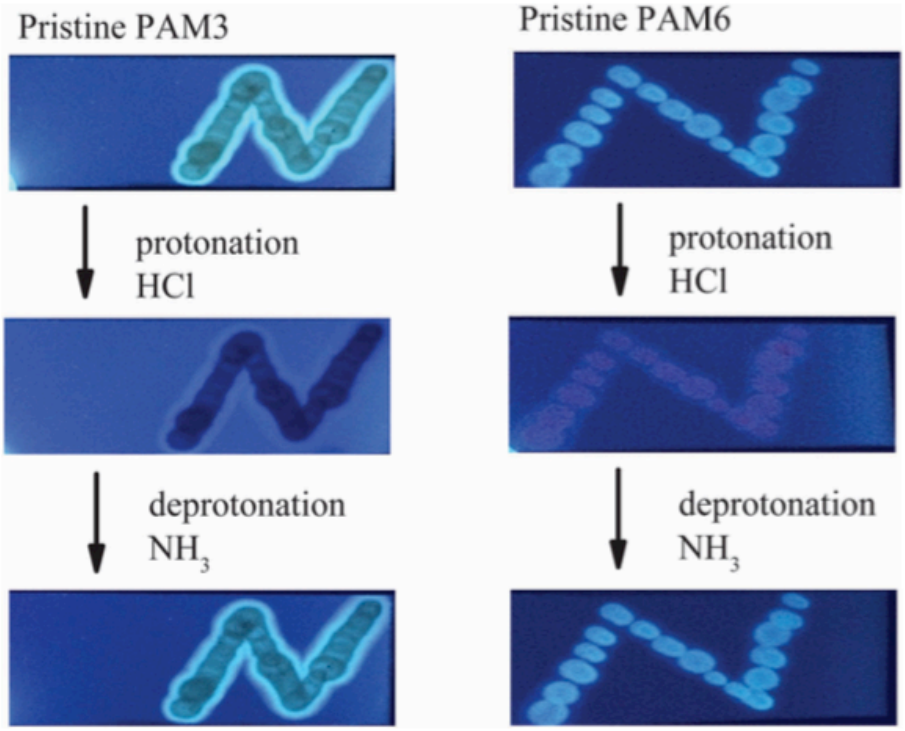


Figure 3.23 Photographies de la photoluminescence de PAM3 et PAM6 sur des plaques de gel de silice lors de l'exposition aux UV (excité à 365 nm).[81]

Une polyazométhine électroactive a été préparée par Sicard *et al*.[50] à partir d'une solution d'un dérivé du 2,5-diaminothiophene et du 4,4′-diformyltriphenylamine par enduction par pulvérisation des monomères sur des lames de verre comprenant l'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Le polymère conjugué **3** est rapidement formé in situ par chauffage des substrats à 120 °C pendant 30 min dans une atmosphère saturée d'acide (Figure 3.24).

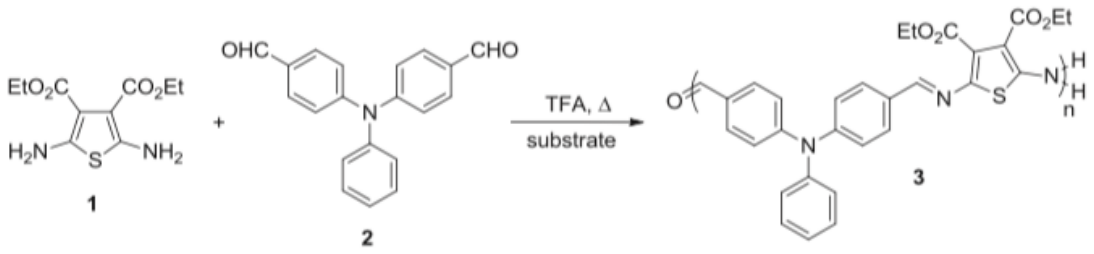


Figure 3.24 Polymérisation sur substrat de la polyazométhine 3.[50]

Les auteurs ont démontré que la polyazométhine résultante est réversible entre ses états neutres et oxydés à la fois par voie électrochimique et chimique pour 150 cycles sans dégradation. De plus, un dispositif électrochrome stable à l'air et résistant à l'humidité a été préparé avec succès à partir de cette polyazométhine immobilisée sur une électrode ITO. Le dispositif résultant est également réversible entre son état oxydé (bleu foncé) et neutre (cyan/vert clair) avec des tensions de polarisation de +3,2 et -1,5 V sans perte de couleur ou de dégradation importante du polymère.

3.8.3 Les mémoires électroniques organiques

En fournissant des modules compatibles peu coûteux, optiquement transparents, flexibles et légers, les mémoires électroniques à base de polymères ont démontré un grand potentiel en tant que composants du stockage d'informations dans les dispositifs numériques à grand public.[82] Au lieu de stockage de l'information et de la récupération par le codage "0" et "1" comme la quantité de charges stockée dans les dispositifs actuels de mémoire à base de silicium, les nouvelles technologies sont basées sur la bistabilité électrique des matériaux. Ces derniers résultent des variations de certaines propriétés intrinsèques, tels que le magnétisme, la polarité, la conformation et de la conductivité, en réponse au champ électrique appliqué.[83]

Des polyazométhines (PAMs) linéaires et hyperbranchées ont été synthétisées par Zhang *et al*.[82] (Figure 3.25) pour une application dans les mémoires organiques résistives à deux contacts. Ces PAMs ont une structure chimique identique, mais différentes géométries moléculaires et qualités cristallines.

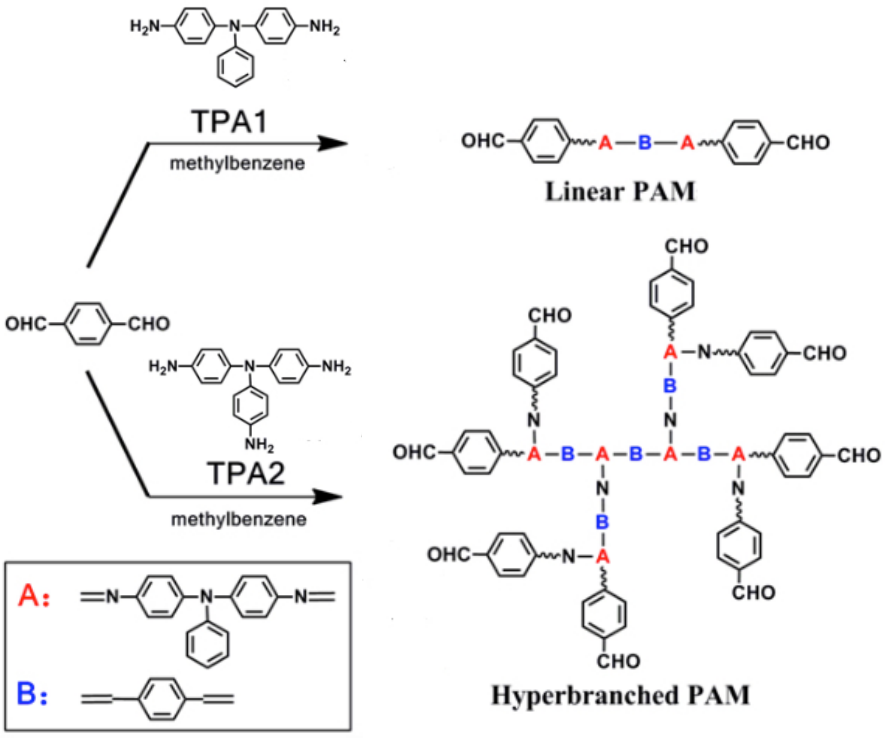


Figure 3.25 Polyazométhines linéaire et hyperbranché synthétisé par Zhang *et al*.[82]

Selon les auteurs, les deux polymères présentent une tension de commutation similaire avec des ratios ON/OFF de 0,41 V/1,4 V et 0,53 V/1,73 V pour plus de 100 cycles. Ils présentent également une capacité d'endurance pour plus de 5000 cycles et un temps de rétention dépassant 10^4 s.[82]

Comme nous l'avons mentionné à la section 3.4, une des propriétés intéressantes des polyazométhines est la présence des groupes imine. Dans le cas des mémoires électroniques organiques, les groupes imine peuvent servir de sites d'ancrage atomiques ou moléculaires efficaces pour les agents dopants d'acide protonique, tandis que le dopage réversible du squelette du polymère conjugué peut être contrôlé de façon consécutive en appliquant un champ électrique.[84] Par conséquent la résistance peut être affinée en modifiant le niveau de dopage du polymère.

Hu *et al*.[84] ont fabriqué un dispositif de mémoire organique à base d'une polyazométhine dopée avec l'acide paratoluènesulfonique (Figure 3.26).

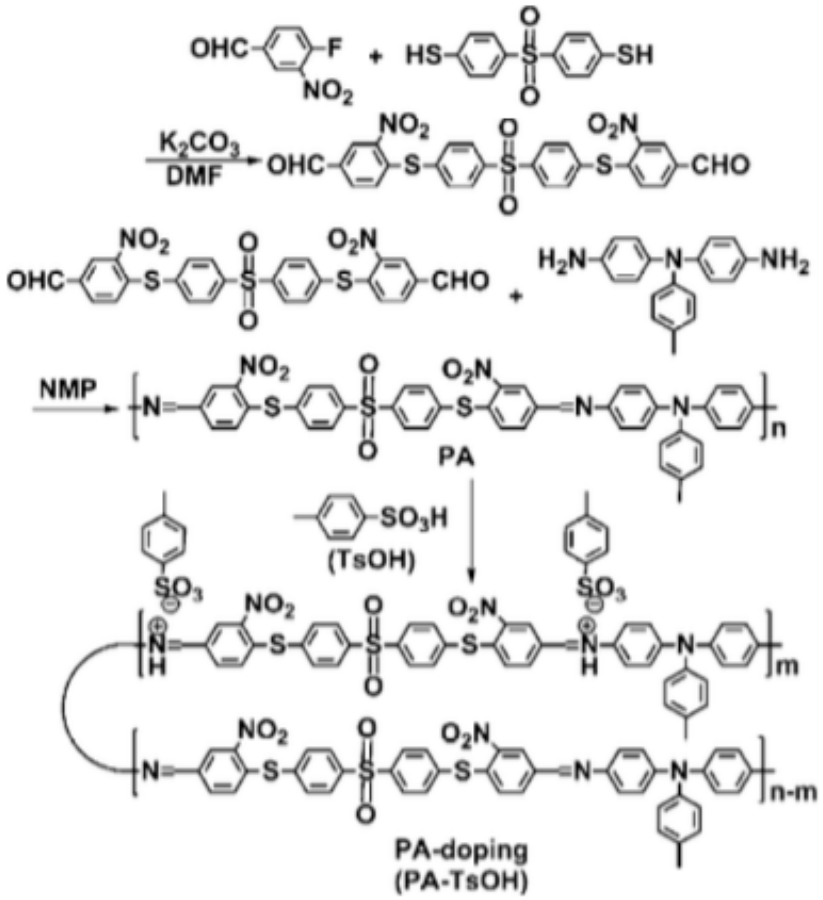


Figure 3.26 Polyazométhine dopée synthétisée par Hu *et al.*[84]

Cette polyazométhine présente une excellente uniformité de ses paramètres de fonctionnement, une bonne endurance, et la capacité de stocker l'information à plusieurs niveaux. Selon les auteurs, les propriétés de commutation résistive prometteuses du dispositif seraient attribuées à la capacité de dopage/dédopage de la polyazométhine contrôlable par un champ électrique.

3.8.4 Les cellules photovoltaïques organiques à base de polymères

Une cellule photovoltaïque organique à base de polymères communément appelée cellule solaire polymère, est un dispositif qui produit de l'électricité directement à partir de l'énergie solaire. De ce fait, ces semi-conducteurs doivent présenter une bande d'absorption optique dans la région visible ainsi que des propriétés de transport de charge. Un rendement typique d'une cellule photovoltaïque organique est aujourd'hui de l'ordre d'une dizaine de pour cent. Le record d'efficacité dans le domaine de la recherche

est de 11,5 %, ce qui est déjà prometteur pour certaines applications. Cependant, il reste un problème important qui affecte la majorité des matériaux organiques soit leur sensibilité face à l'humidité et à l'oxygène. Par conséquent, il est important de développer de nouveaux polymères présentant de meilleures propriétés de stabilité par rapport aux facteurs mentionnés ci-dessus.[85]À cette fin, les polyazométhines se révèlent être des matériaux stables très prometteurs.[40], [86], [87]

Iwan *et al*.[86] ont synthétisé deux polyazométhines stables à l'air (25th-DMB et 2252Th-DMB). Ces derniers ont été utilisés en tant que polymère de type p (molécules servant de donneurs d'électrons) dans la couche active des cellules solaires polymères (Figure 3.27).

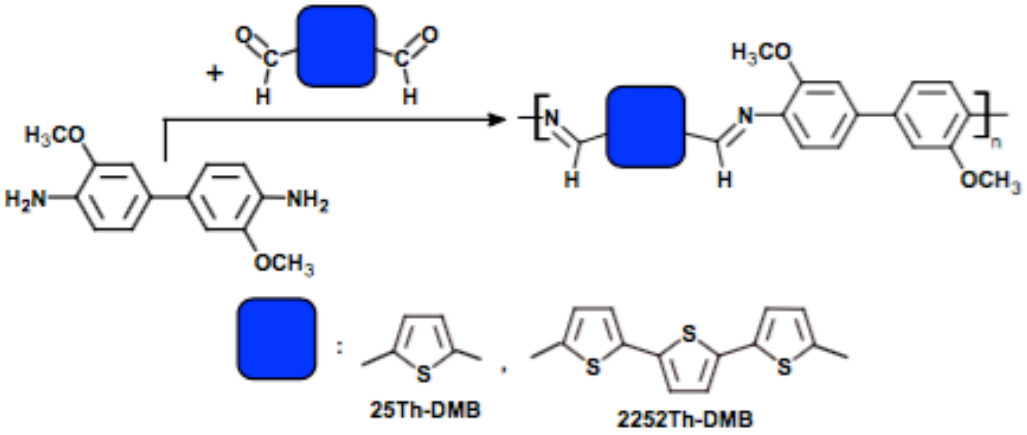


Figure 3.27 Polyazométhines synthétisées par Iwan *et al*.[86]

Les cellules solaires polymères à hétérojonction volumique ont été fabriquées et étudiées, en tenant compte de l'architecture des dispositifs (à savoir, LiF, TiO_2 et TiO_2:Ag) et les conditions de fabrication (par exemple, l'air, un gaz inerte, et le recuit) comme montré dans la Figure 3.28. Les résultats obtenus indiquent que les meilleures performances au niveau des dispositifs ont été obtenues sans l'utilisation de TiO_2, TiO_2:Ag, LiF et DBO et ce pour les deux polymères, ce qui est cohérent avec la tendance actuelle à réduire le coût des cellules solaires fabriquées. Par ailleurs, le rendement de conversion de puissance le plus élevé (0,52 %) a été enregistré à l'air libre en utilisant le 2252Th-DMB et le $PC_{71}BM$ avec l'architecture suivante l'ITO/PEDOT:PSS/2252Th-DMB:PC71BM (1:2).[86]

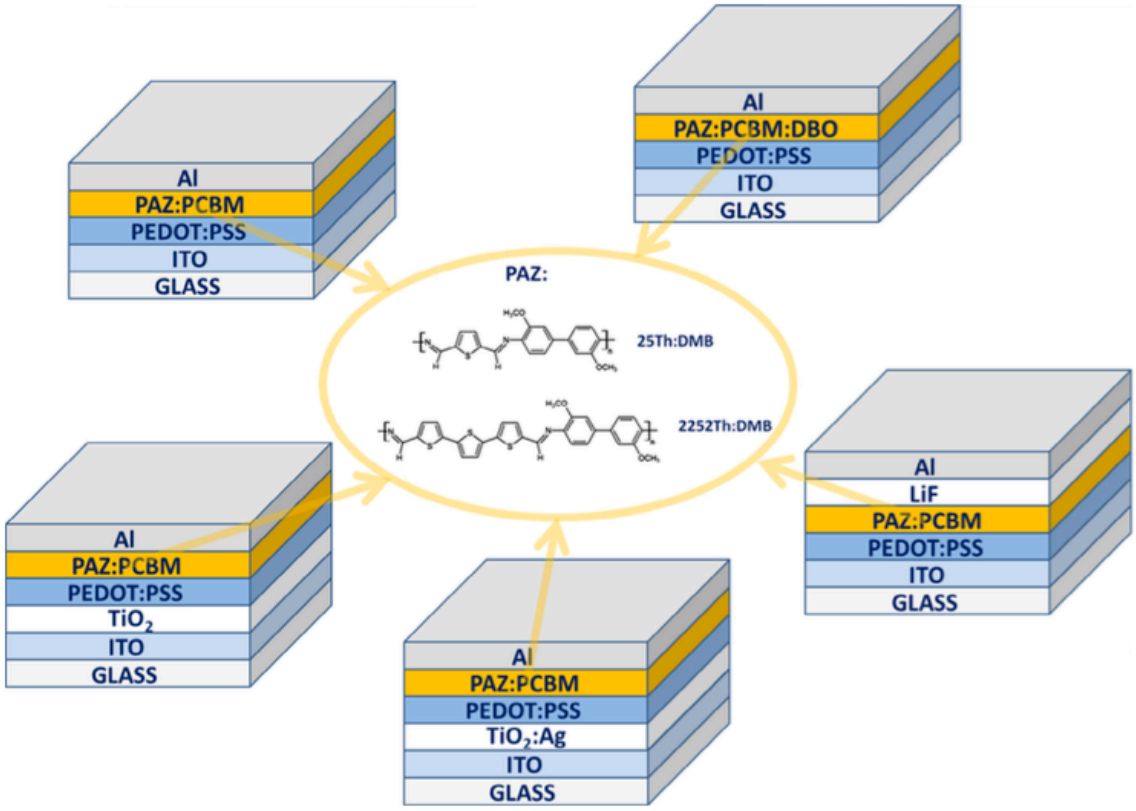


Figure 3.28 Architecture des cellules solaires polymères construites par Iwan *et al.*[86]

Iwan *et al.*[87] ont synthétisé deux polyazométhines stables à l'air comptant un motif triphénylamine (TPA-3B) ou un motif phénylènevinylène (Figure 3.29) par polycondensation à haute température. La cellule photovoltaïque à base de TPA-3B et de fullerène $PC_{71}BM$ a montré la meilleure efficacité de conversion de puissance (0,56 %). De plus, les auteurs ont confirmé qu'à la fois le polymère et le fullerène jouent un rôle important dans le développement des cellules solaires polymères stables à l'air.

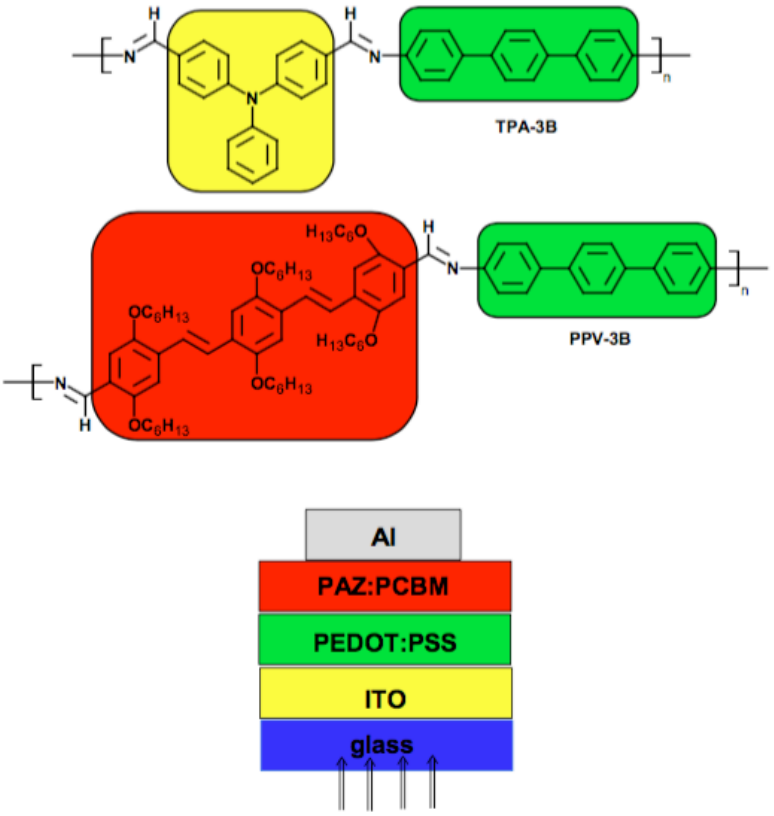


Figure 3.29 Polyazométhines (TPA-3B et PPV-3B) synthétisées par Iwa *et al.*[87] ainsi que la configuration des cellules solaires polymères (PAZ représente les polyazométhines).

Toutefois, la majorité des supports utilisés pour la fabrication des dispositifs illustrés sont en verre ou en plastique, ce qui soulève des problèmes écologique. Il faudrait donc envisager l'utilisation de support biodégradable ou recyclable.

3.9 Utilisation du papier comme support pour l'électronique organique

L'utilisation de matériaux à base de fibres lignocellulosiques comme support pour l'électronique organique est une approche des plus prometteuses. En effet, ces matériaux sont des sources inépuisables de matières premières, respectueuses de l'environnement et biocompatibles.

3.9.1 Les matériaux lignocellulosiques

Les matériaux lignocellulosiques sont des matériaux d'origine végétale, composés principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignines. Des pectines, des pigments

et des extractibles peuvent également s'y trouver en petite quantité. Les propriétés des fibres lignocellulosiques varient fortement sous l'influence de différents paramètres tels que : la composition chimique, la structure intérieure des fibres, l'angle des microfibrilles, les dimensions des cellules, ainsi que leurs défauts. Ces paramètres dépendent aussi bien des espèces de plantes, que des différentes parties de la plante.[88] L'un des matériaux lignocellulosiques le plus ancien et le plus utilisé est le papier.

3.9.2 La pâte à papier

La préparation de la pâte à papier consiste à isoler les fibres cellulosiques du bois tout en conservant au mieux leurs propriétés. Pour cela il existe deux voies, une mécanique et une chimique ce qui donne lieu aux deux grandes familles des pâtes papetières : les pâtes mécaniques et les pâtes chimiques comme illustrées dans la Figure 3.30. Chacune des deux familles présente aussi bien des avantages que des inconvénients.

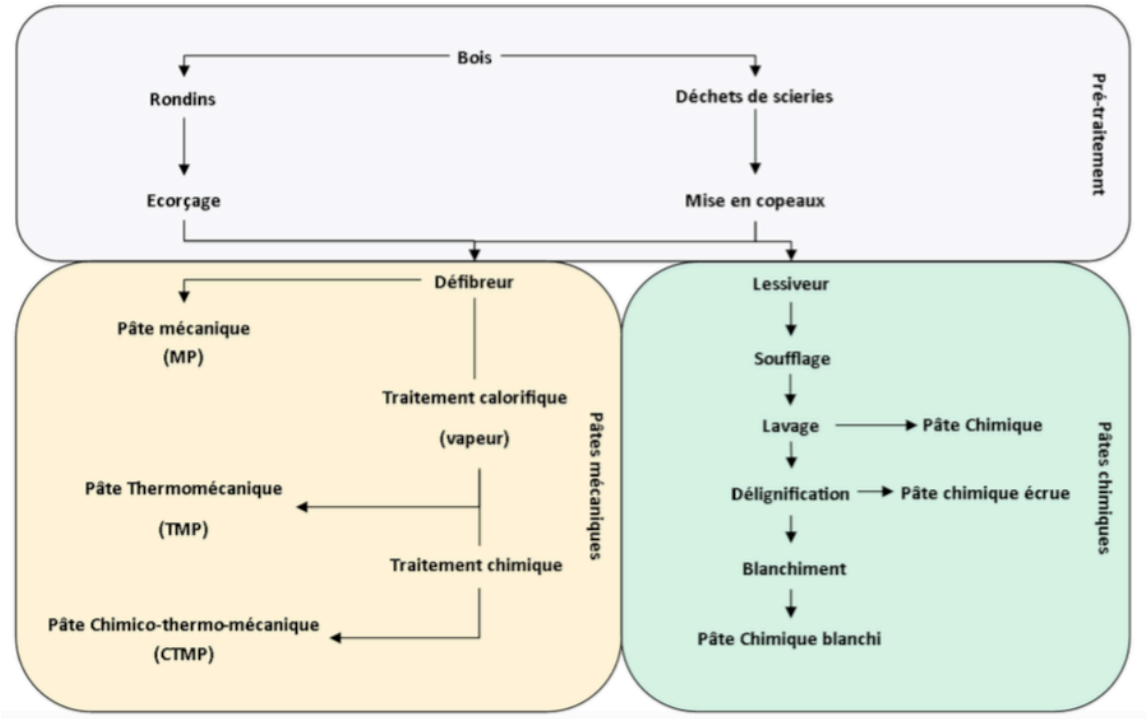


Figure 3.30 Différents procédés de mises en pâte.[89]

3.9.2.1 Les pâtes mécaniques

Dans la fabrication de la pâte à papier par le procédé mécanique, les fibres de bois sont séparées l'une de l'autre par l'énergie mécanique appliquée à la matrice du bois. L'objectif étant de conserver la majeure partie de la lignine pour atteindre un rendement élevé (90 à 95 %) et un degré de blancheur acceptable. Les pâtes mécaniques ont une faible résistance au vieillissement, ce qui a pour résultat une tendance au jaunissement.

3.9.2.2 Les pâtes chimiques

La pâte chimique subit de nombreux traitements chimiques avant d'être utilisée. Il existe deux types de procédés chimiques qui ont pour but de dissoudre la lamelle moyenne (essentiellement composé de lignine et d'hémicellulose), afin de libérer les fibres sans les endommager. Le premier procédé repose sur l'action du dioxyde de soufre (SO_2) qui transforme les lignines en matière soluble en milieu acide. Le second procédé, quant à lui, met en jeu un processus basique aux sulfates permettant de dissoudre les lignines et une partie des hémicelluloses, on parle alors de pâte Kraft.[90]

Les pâtes chimiques sont obtenues avec un rendement plus faible que les pâtes mécaniques (50-55%), elles ont une très bonne résistance mécanique et supportent beaucoup mieux le passage du temps puisqu'il n'y a pas ou peu de jaunissement dû à la lumière. Ce sont de très bons supports pour des réactions chimiques, en particulier pour leur très forte concentration en cellulose (environ 95%).

Parmi les pâtes chimiques, le procédé Kraft est le plus important des procédés pour la fabrication de pâte dans le monde, représentant 84% de la production mondiale de pâte chimique, et 63% de la production totale de pâte chimique et mécanique.

La pâte Kraft

Le procédé kraft est la méthode de production la plus employée parmi les procédés de fabrication de pâtes chimiques, et ce en raison des propriétés de résistance élevée de la pâte, mais également en raison de la mise en place de systèmes efficaces de récupération

des produits chimiques. De plus, ce procédé est applicable à toutes les espèces de bois. La Figure 3.31 décrit le procédé Kraft.

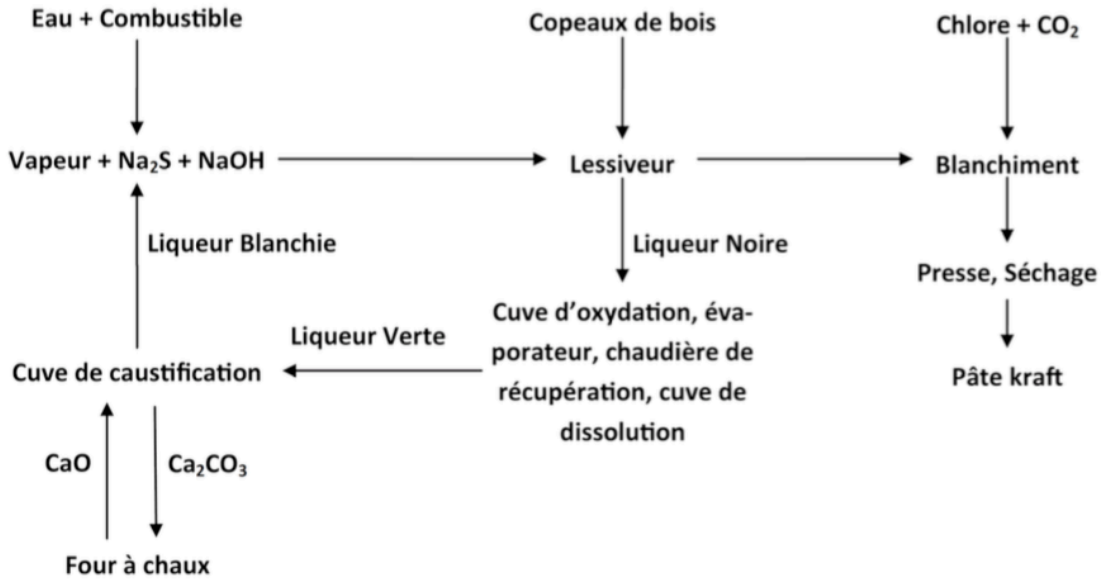


Figure 3.31 Procédé Kraft.[89]

La pâte Kraft contient plus de 85% de cellulose, c'est donc sur ce polymère que nous nous baserons pour l'étude de l'élaboration de papier semi-conducteur par la création de liaison covalente. Pour cela, nous commencerons par donner quelques généralités sur la cellulose ainsi que quelques exemples sur l'utilisation du papier dans le domaine de l'électronique organique.

3.9.3 La cellulose

La cellulose est la matière organique renouvelable la plus abondante produite dans la biosphère, avec environ 5 × 10[11] tonnes métriques générées chaque année.[91] Cependant, seulement 2% de ce matériau est récupéré industriellement.[91] La cellulose est un

homopolymère linéaire, composé uniquement de D-glucopyranoses reliés par des liaisons glycosidiques β-1, 4. L'unité répétitive, composée de deux glucoses, est appelée cellobiose. Les extrémités d'une chaîne de cellulose sont de deux natures différentes : l'une est réductrice, l'autre ne l'est pas. La structure chimique de la cellulose est présentée sur la Figure 3.32.

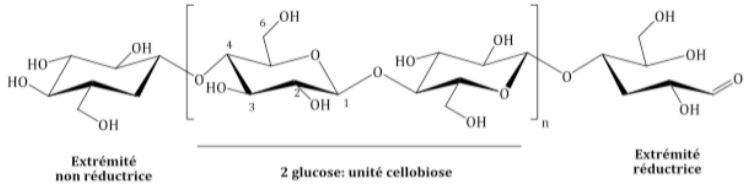


Figure 3.32 Structure de la cellulose

Dans le cas des fibres lignocellulosiques provenant du bois, cet enchaînement d'unités anhydroglucose est généralement compris entre 300 et 1700 unités. En raison de la forte intensité de groupes hydroxyle le long du squelette, un réseau étendu de liaisons hydrogènes intra- et inter-moléculaires est formé (Figure 3.33).

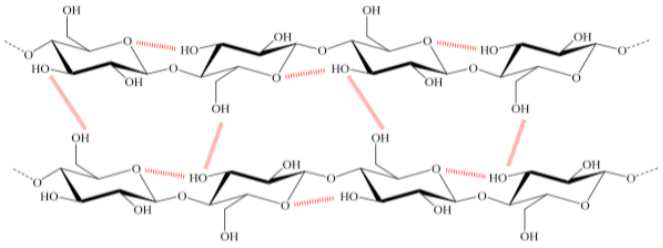


Figure 3.33 Liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires au sein de la cellulose.

Ce sont toutes ces liaisons hydrogènes qui confèrent à la cellulose ses principales propriétés, la rendant notamment insoluble dans l'eau et lui conférant sa structure fibrillaire et partiellement cristalline.

La cellulose est un polymère qui possède une grande résistance mécanique et une capacité de sorption élevée. Cependant ses propriétés optiques sont altérables.[91] La cellulose est utilisée dans un vaste éventail de domaines, dont l'électronique organique, domaine en plein essor.[91]-[93]

3.9.4 Le papier et l'électronique organique

La demande croissante de produits électroniques flexibles, durables et légers a augmenté au cours des dernières décennies en raison de la prolifération des nouvelles technologies de communication et de capteurs ainsi que la nécessité de développer des dispositifs de stockage d'énergie adaptable. En plus de l'objectif d'améliorer les propriétés des

produits et de réduire le coût de production de matériaux, la discussion générale sur l'effet de serre, les difficultés dans la gestion des déchets (ex. : la plaque de déchets dans l'océan Pacifique) et la prise de conscience au sujet de la limitation des carburants fossiles ont considérablement contribué au regain d'intérêt et l'augmentation de la mise en œuvre des éco-matériaux.

Un substrat recyclable et abondant, tel que le papier, offre une plate-forme unique pour les tests et la mise en œuvre à faible coût de nouvelles technologies telles que les photodiodes, les tissus intelligents, l'électronique imprimable et les écrans souples pour n'en nommer que certains. Des composites conducteurs, à base de papier, ont fait l'objet de recherches approfondies pour leur applicabilité dans ce domaine de l'électronique future (Figure 3.34).[92]

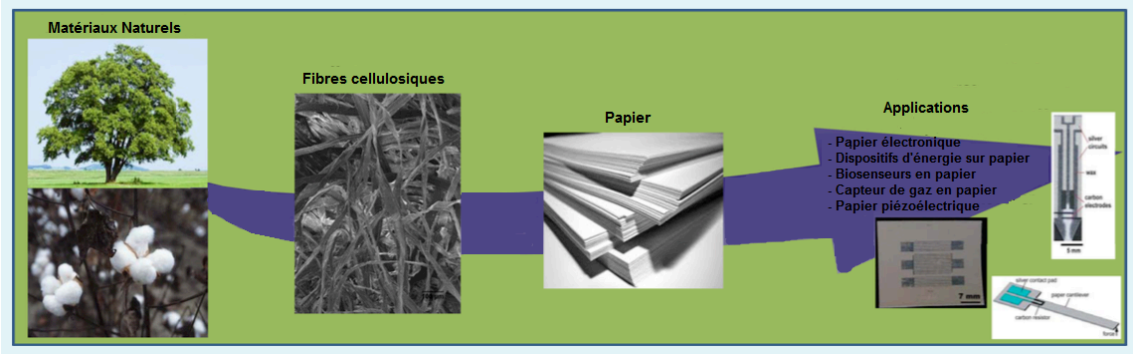


Figure 3.34 Les applications potentielles du papier dans le domaine de l'électronique.[92]

Zhu *et al.* ont réussi à obtenir des diodes électroluminescentes organiques (DELOs) sur des substrats biodégradables en utilisant des films de cellulose régénérée (RCF) ou des nanopapiers (Figure 3.35). Les nanopapiers se composent de nanofibres unidimensionnelles, alors que les RCF sont moulés à partir de cellulose complètement dissoute.[94] Les auteurs ont constaté que les deux types de nanofibres sont hautement transparents dans la plage spectrale du visible et du proche infrarouge (UV/Vis). De plus, ils possèdent tous deux une rugosité de surface inférieure à 20 nm, donc appropriée pour les dispositifs électroniques imprimés. Finalement, les performances de la densité de courant vs la tension (J-V) du dispositif DELO fabriqué sur nanopapier ont été jugées comparables, que ce dernier soit à plat ou plié (Figure 3.35c).

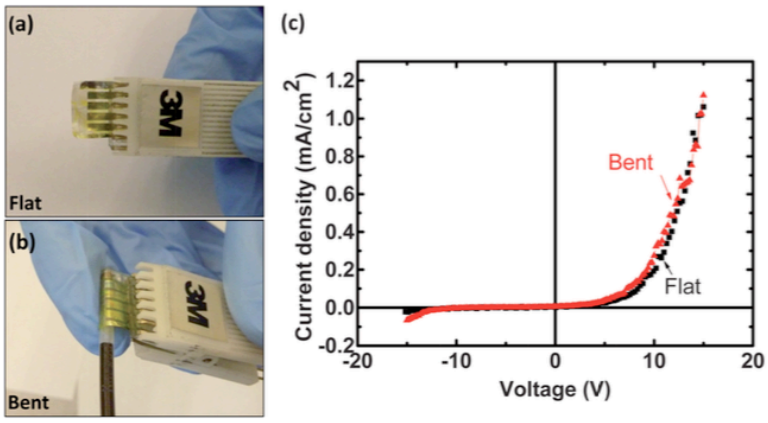


Figure 3.35 Test de pliage du OLED-Nanopapier : des photos du dispositif (a) à plat et (b) plié. (c) La courbe J-V de l'OLED souple à plat (noir) et courbée (rouge), avec un rayon de courbure de 1,5 mm.[94]

En ce qui concerne les dispositifs de stockage d'énergie, Hu *et al.* ont démontré que la conductivité du papier conventionnel peut être augmentée drastiquement par le dépôt de nanotubes de carbone (CNT).[95] Ce nouveau supraconducteur papier-CNT présente d'excellente performance. Lorsque seule la masse des nanotubes de carbones (CNT) est considérée, une capacité spécifique de 200 F/g, une énergie spécifique de 30 à 47 Watt.heures/kg (Wh/kg) et une puissance spécifique de 200 000 W/kg sont obtenues. Ces valeurs sont bien meilleures que celles de dispositifs sur d'autres supports plats, tels que les plastiques. Le cycle de vie, l'un des paramètres les plus critiques dans les activités de supraconducteurs, se révèle être stable et ce pour 40 000 cycles avec une perte de capacité de 0,6 % en utilisant un électrolyte organique.

Une autre façon d'introduire une « matière conductrice » dans le papier a été développée par Yuan *et al*.,[96] Elle consiste à tremper le papier dans un monomère pour une durée déterminée et ensuite à le transférer dans une solution contenant un dopant et un agent oxydant pour activer le processus de polymérisation (Figure 3.36). Le papier conducteur à base de cellulose de cladophora et polypyrrole (PPy) renforcé avec des brins de carbone a été fabriqué, comme un dispositif de stockage d'énergie, en utilisant cette méthode.

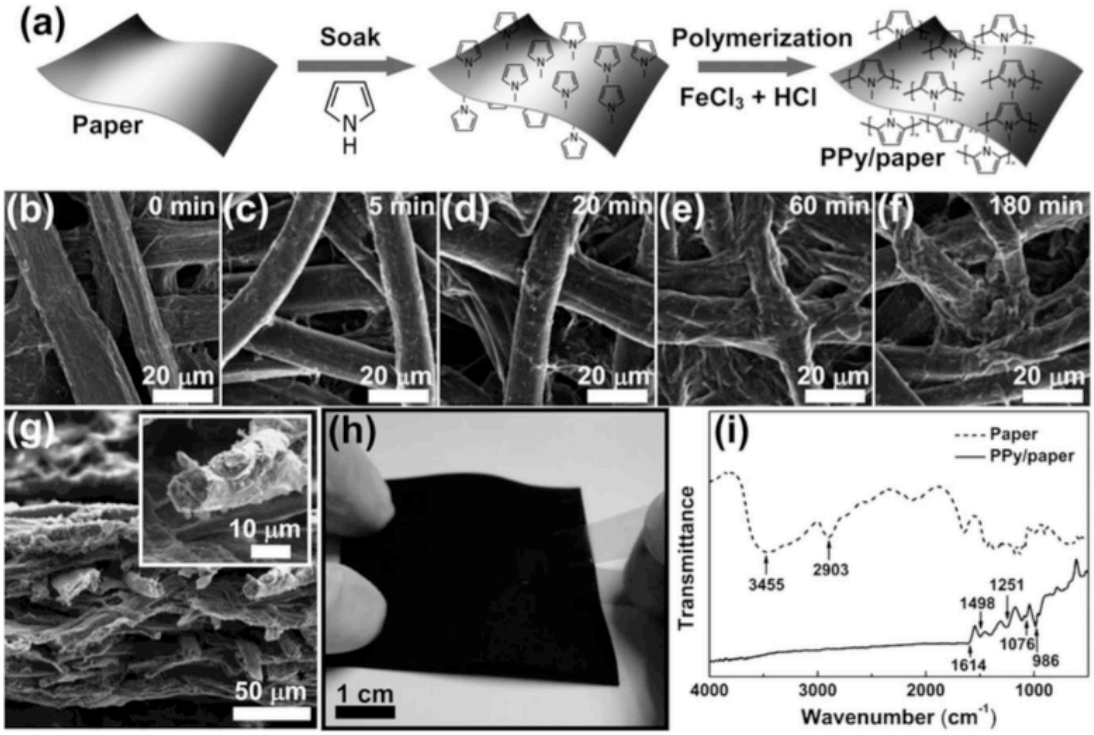


Figure 3.36 **(a) Représentation schématique de la fabrication de papier revêtu de polypyrrole. (b-f) Images de microscopie électronique à balayage du papier couché par le polypyrrole à différents temps de polymérisation de 0, 5, 20, 60 et 180 minutes, respectivement. (g) Image de microscopie électronique à balayage en coupe du composite polypyrrole/papier à 180 minutes. L'élargissement montre une fibre de cellulose revêtue de polypyrrole. (h) Le composite polypyrrole/papier (i) Spectre IR du papier et du composite polypyrrole/papier.[96]**

Yun *et al.*[97], [98] ont obtenu un transistor flexible à partir de cellulose régénérée et de nanotubes de carbone à parois multiple (figure 3.37).[97]

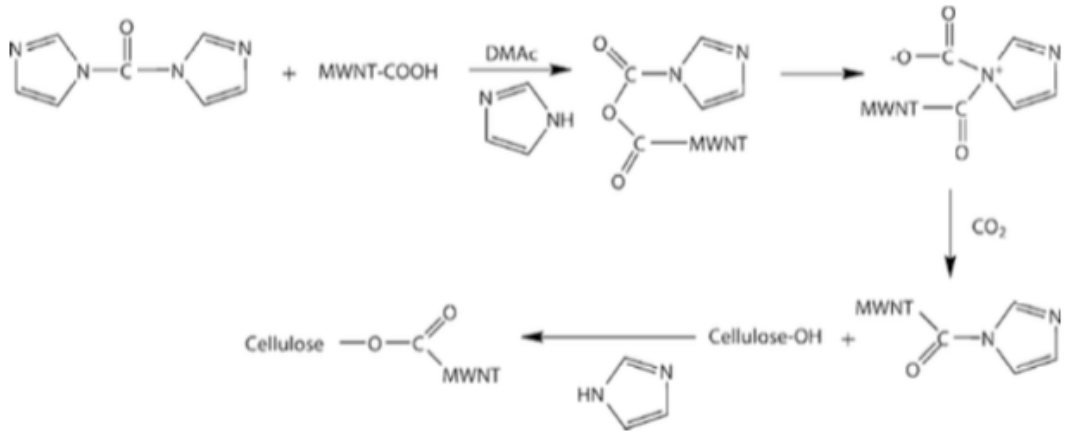


Figure 3.37 Schéma de la cellulose estérifié avec les nanotubes de carbones à parois multiples.[97]

Les auteurs ont noté que les MWCNT peuvent agir comme canaux de transport d'électrons (canaux de conduction) lorsqu'ils sont liés d'une manière covalente aux couches de cellulose. La mobilité des électrons de ce nouveau transistor-papier de 5,8 $x10^{-3}$ à 7,8 $x10^{-3}$ $cm^2/V.s$ est comparable aux transistors organiques conventionnels déposés sur substrat organique. De plus, le transistor est directement fabriqué sur ce composite sans la nécessité d'une couche semi-conductrice ou isolante (figure 3.38).[98]

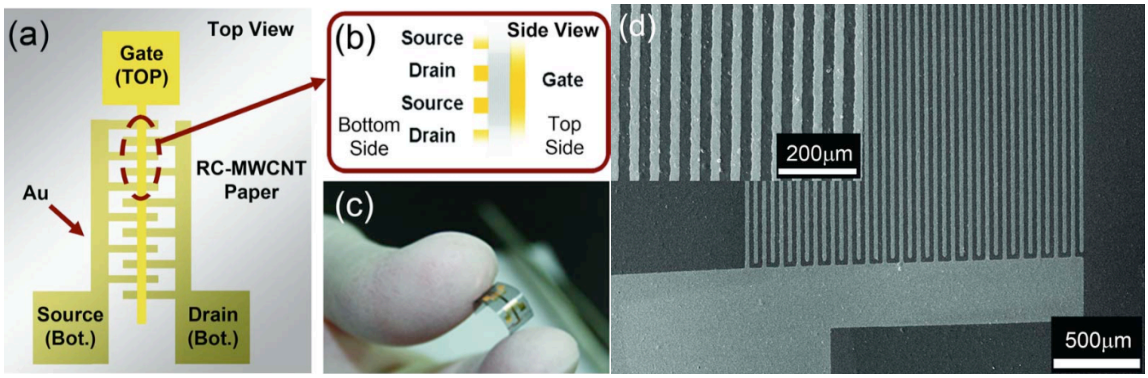


Figure 3.38 (a) Le schéma du papier transistor (papier-MWCNT). (b) La configuration des électrodes de la grille, la source et le drain. (c) Le transistor de papier préfabriqué souple. (d) Image de microscopie électronique à balayage de la structure de l'électrode sur le papier composite.[98]

Tel qu'il a été souligné, l'utilisation du papier comme matériau fonctionnel dans le domaine de l'électronique est de plus en plus répandue.[92], [93], [99] Comparés aux

matières plastiques, les substrats papier peuvent considérablement améliorer l'adhérence des films, simplifier le processus de couchage, et réduire considérablement le coût de fabrication des dispositifs.[95] Ces nouveaux matériaux permettent d'ouvrir la voie à la prochaine génération de produits électroniques verts et flexibles.

Chapitre 4 - Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes de synthèses ainsi que les techniques utilisées pour l'analyse des polymères synthétisés.

4.1 Spectroscopie moléculaire

La spectroscopie moléculaire étudie les radiations électromagnétiques qui peuvent être émises, absorbées ou diffusées par les molécules. La Figure 4.1 présente le spectre électromagnétique associé aux différentes techniques de spectroscopie moléculaire ainsi que les propriétés exploitées. Dans cette thèse, nous nous attarderons sur la spectroscopie d'absorption électronique, c'est-à-dire la spectroscopie UV/Visible (200-700 nm). Outre des informations sur les propriétés optoélectroniques des polymères synthétisés, les spectres UV-Visible nous permettront d'estimer la largeur de leur bande interdite.

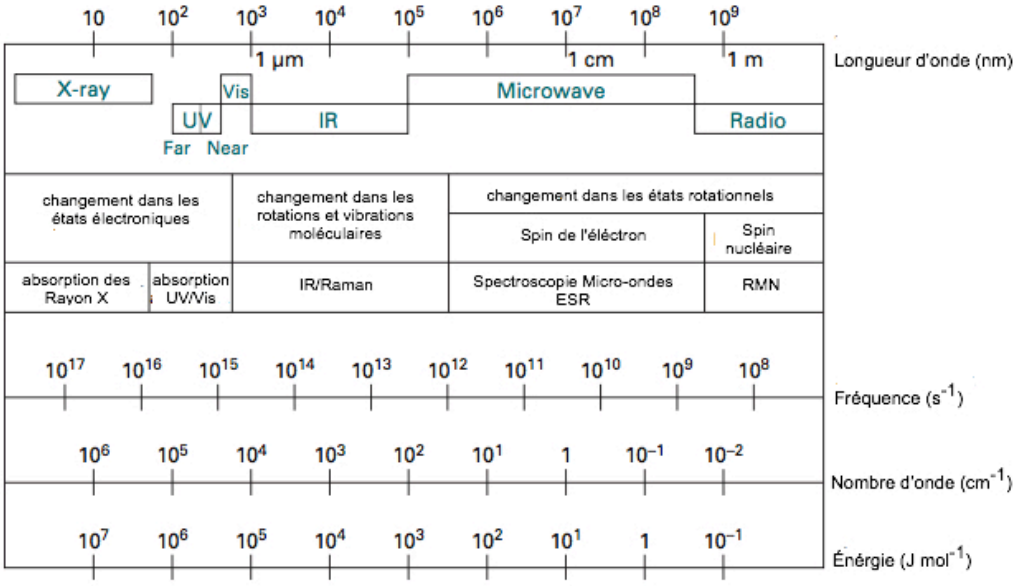


Figure 4.1 Les régions du spectre électromagnétique et les méthodes spectroscopiques usuelles associées.

Ce type de spectroscopie repose principalement, pour les molécules organiques, sur des interactions entre les rayonnements électromagnétiques et les électrons des orbitales moléculaires, et plus spécifiquement des électrons π et des paires d'électrons libres des chromophores (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N). Les spectres UV-vis sont en général représentés en absorbance en fonction de la longueur d'onde (A vs λ).

4.1.1 Spectres d'émission/absorption

Dans le cas des atomes, les niveaux énergétiques sont très bien définis et les transitions électroniques ne peuvent s'accompagner de variation d'énergie rotationnelle ou vibrationnelle. Les signaux d'absorption ou d'émission, même de largeur non nulle, sont suffisamment fins pour donner naissance à des spectres de raies.

Pour les molécules, les signaux sont beaucoup plus larges (on parle de bandes), du fait que la transition électronique s'accompagne de transitions vibrationnelles et rotationnelles (Figure 4.2).

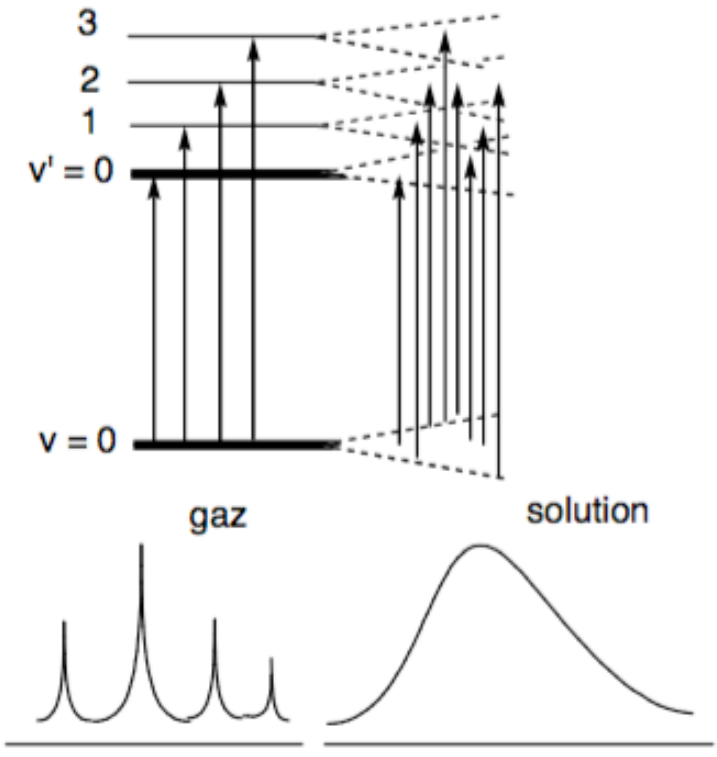


Figure 4.2 Structure fine vibrationnelle des spectres d'absorption électronique et effet du solvant.

En phase gazeuse, les transitions du niveau vibrationnel fondamental (v = 0) de l'état électronique fondamental vers divers niveaux vibrationnels (v' = 0, 1, 2, etc.) de l'état électronique excité donnent lieu à une structure fine vibrationnelle. Les règles de sélection ne sont dans ce cas pas très strictes, car les constantes de forces et les fonctions propres de vibration diffèrent entre l'état excité et l'état fondamental. En solution, les molécules sont solvatées avec des énergies variables, provoquant un élargissement jusqu'à disparition de cette structure fine (Figure 4.2).

4.1.2 Types de transitions électroniques

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires occupées, vers des orbitales moléculaires inoccupées. Le diagramme de la Figure 4.3 illustre les quatre différentes transitions électroniques possibles pour des orbitales de type σ, π et n. Ces transitions électroniques peuvent être classées selon les orbitales moléculaires participantes. La transition de plus basse énergie correspond à la promotion d'un électron de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) à la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO). Cette transition est donc habituellement :

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ pour les molécules ne comportant que ce type d'orbital moléculaire (hydrocarbures saturés)

$n \rightarrow \sigma^*$ pour les molécules saturées comportant des paires électroniques "libres" (alcools, amines, dérivés halogénés)

$\pi \rightarrow \pi^*$ pour les molécules insaturées sans "paire libre" (alcènes, alcynes, aromatiques)

$n \rightarrow \pi^*$ pour les molécules insaturées avec "paire libre" (aldéhydes, cétones...)

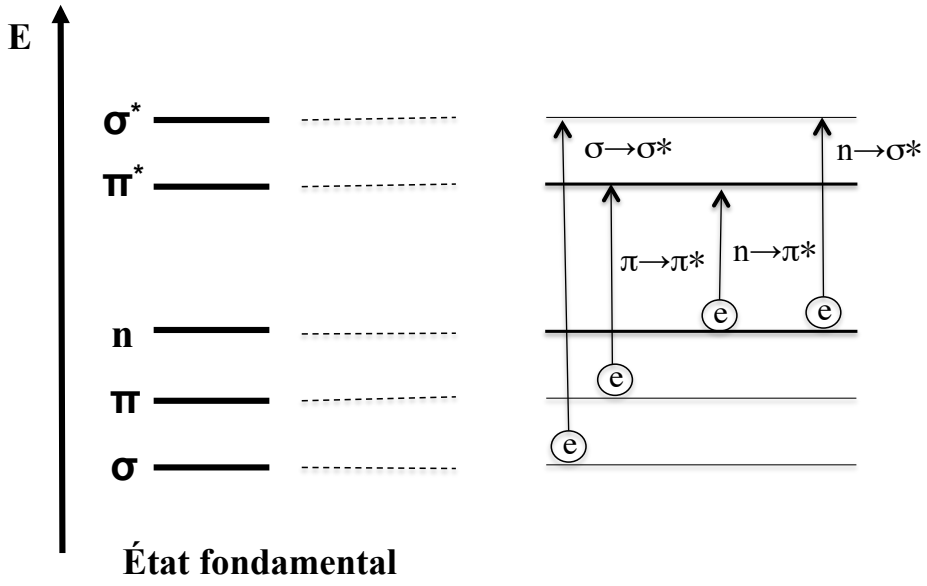


Figure 4.3 Les quatre différentes transitions électroniques possibles pour des orbitales de type σ, π et n.

Les alcanes, qui ne comportent que des niveaux σ et σ*, n'absorbent que dans l'UV lointain. Les molécules saturées comportant un hétéroatome (eau, alcools, éthers, dérivés halogénés, amines, thiols, etc.) présentent des transitions n→σ* à plus basse énergie, mais encore nettement en dehors du proche UV. Les alcènes présentent une transition intense π→π*, avec un λ_{max} vers 180-220 nm selon leur substitution, à la limite du proche UV, mais avec une « queue de bande » empiétant dans ce domaine. Les dérivés carbonylés ont une bande n→π* dans le proche UV, de 270 à 300 nm pour les aldéhydes et les cétones et de 205 à 230 nm pour les esters, acides, anhydrides.

4.1.3 Effets de l'environnement sur les transitions

Plusieurs phénomènes environnementaux ou structuraux peuvent influencer le spectre UV/visible d'une molécule tels que le solvant, la conjugaison ou l'introduction de groupements. Ces effets sont illustrés dans la Figure 4.4 où un effet bathochrome représente le déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde alors qu'un effet hypsochrome représente un déplacement vers les courtes longueurs d'onde. Les effets hyperchrome et hypochrome représentent quant à eux l'augmentation et la diminution de l'intensité d'absorption respectivement.

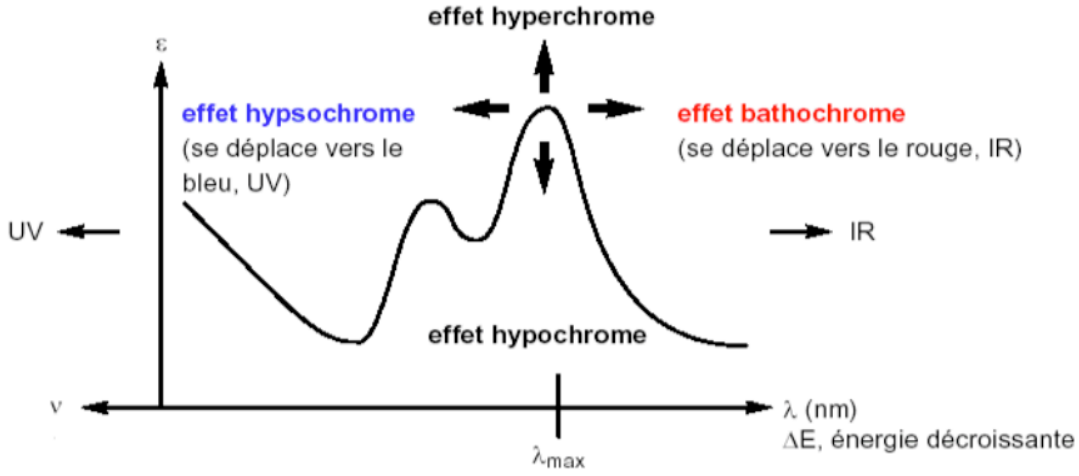
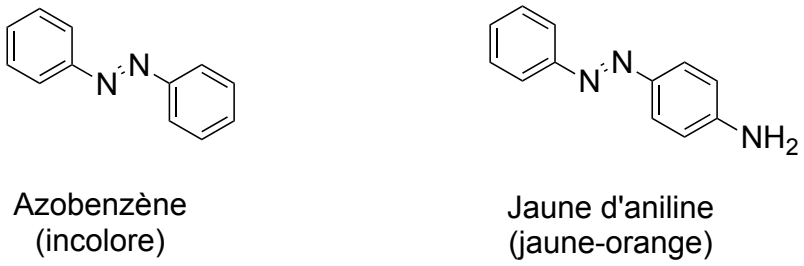


Figure 4.4 Les effets de l'environnement sur les transitions électroniques d'une molécule.

4.1.3.1 Effet de l'introduction d'un groupement auxochrome

La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituants sur le groupement chromophore. Les substituants à effet mésomère (auxochromes -OH, -OR, -X, -NH_2,…) portés par un chromophore C=C ou C=O donnent des effets bathochrome et hyperchrome. Un auxochrome est un substituant présent sur le chromophore, qui n'absorbe pas, lui-même, à une longueur d'onde supérieure à 200 nm, mais qui modifie tout de même le spectre d'absorption. Ce type de groupement possède en général une paire libre d'électrons qui va pouvoir se délocaliser sur l'ensemble des doubles liaisons conjuguées et avoir un effet bathochrome et parfois, hyperchrome.

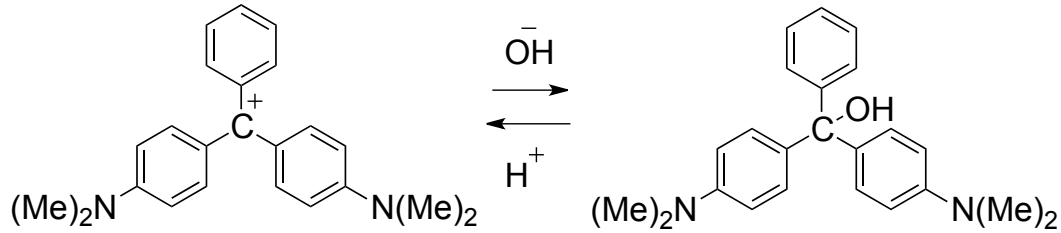
Ainsi l'azobenzène, dont le chromophore est constitué par la molécule conjuguée entière, est incolore (315 nm). Avec un NH_2, c'est le jaune d'aniline (Figure 4.5). Le doublet de l'azote participe en fait à la conjugaison et augmente l'énergie de la HOMO.



Azobenzène (incolore) — Jaune d'aniline (jaune-orange)

Figure 4.5 Exemple d'incorporation d'un groupement auxochrome

Notons également que c'est la présence d'un ou plusieurs auxochromes qui explique la variation de couleurs des indicateurs pH. Par exemple, le vert malachite est en milieu acide un carbocation de couleur verte dont la conjugaison s'étend à la molécule entière, alors qu'en milieu basique le centre cationique réagit et devient un carbone tétravalent qui interrompt la conjugaison des trois fragments aromatiques en donnant une molécule incolore (Figure 4.6).



Bleu-vert — Incolore

Figure 4.6 Variation de couleurs des indicateurs pH par la présence d'un groupement auxochrome.

4.1.3.2 Effet du solvant

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution dépendent du solvant. Ces changements traduisent les interactions physiques soluté-solvant qui modifient la différence d'énergie entre état fondamental et état excité.

L'étude du déplacement des bandes par effet de la polarité des solvants peut aider à reconnaitre la nature des transitions observées.

Dans le cas de la transition n→π* C=O : Avant l'absorption, la liaison $^{\delta+}C=O^{\delta-}$ est stabilisée par un solvant polaire. Il faut donc plus d'énergie pour provoquer la transition. La longueur d'onde (λ) diminue avec l'augmentation de la polarité du solvant.

Dans le cas de la transition π→π* : Si l'état excité est plus polaire que l'état fondamental, c'est la forme excitée qui est stabilisée par un solvant polaire. L'énergie (ΔE) diminue, donc λ augmente avec l'augmentation de la polarité du solvant.

4.1.3.3 Effet de la conjugaison

L'enchainement d'insaturations entraine la délocalisation des électrons π. Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies (voir chapitre 3, section 3.2.1). Il en découle un effet hyperchrome et un effet bathochrome. Alors que pour des liaisons non conjuguées, la valeur du coefficient d'extinction molaire (ε) est simplement proportionnelle au nombre de liaisons doubles, pour des liaisons conjuguées, on observe une augmentation importante de ε (effet hyperchrome). La délocalisation déplace le maximum d'absorbance vers des longueurs d'onde plus élevées (effet bathochrome)

4.1.4 Énergie de la bande interdite (Eg)

La largeur de la bande interdite influence directement les propriétés d'absorption des polymères semi-conducteurs. En effet, une énergie de bande interdite comprise entre 1 et 3 eV correspond à l'énergie des photons du spectre visible. Ainsi, un semi-conducteur de Eg = 2 eV absorbe les photons dont les longueurs d'onde sont inférieures à 620 nm et apparaît rouge orangé puisqu'il n'absorbe pas le rouge. En utilisant l'approximation linéaire de la limite d'absorption par rapport à l'axe de longueur d'onde, la largeur de bande interdite d'énergie (Eg) des molécules peut être estimée à partir de l'équation suivante :

$$Eg(eV) = \frac{hc}{\lambda_G(nm)} \qquad \text{Équation 4.1}$$

Où *h* est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ_G est l'approximation linéaire de la limite d'absorption par rapport à l'axe des longueurs d'onde du spectre d'absorption.

4.1.5 Protocole expérimental

Les spectres UV/Vis ont été enregistrés sur un spectrophotomètre SPECORD 210 (Analytik Jena) à double faisceau en utilisant des cellules de quartz de 10 mm. Les polymères ont été mis en solution dans le THF à une concentration de 0,02 g/L.

4.2 Mesure de la conductivité

La technique la plus couramment utilisée pour mesurer la résistivité ρ (ou son inverse, la conductivité σ) d'un matériau semi-conducteur fait appel à la méthode à quatre points ou sonde de Kelvin.

Elle consiste à amener quatre sondes alignées équidistantes en contact avec le matériau à caractériser (Figure 4.7). Un courant *I* est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, créant ainsi un gradient de potentiel (Figure 4.7 sondes 1 et 4). Une tension *V* peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre (Figure 4.7 sondes 2 et 3).

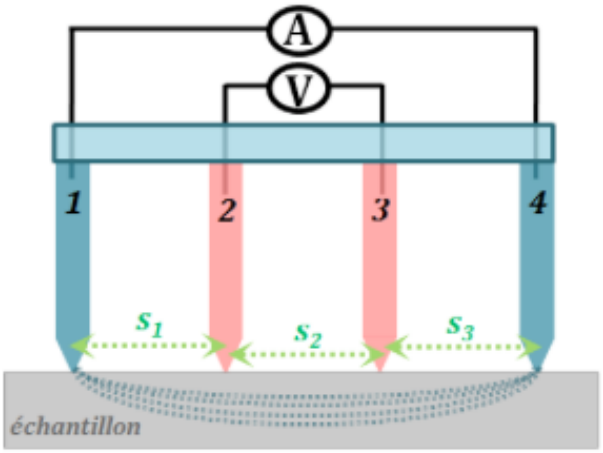


Figure 4.7 Représentation schématique de la sonde à 4 pointes alignées

La résistivité est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2}\frac{V}{I}\, t\, k = 4.532\, \frac{V}{I}\, t\, k \qquad \text{Équation 4.2}$$

Où ρ est la résistivité (Ω. cm), *V* la différence de potentiel entre les sondes 2 et 3 (V), *I* l'amplitude du courant de source (A), t l'épaisseur de l'échantillon (cm), k un facteur de correction tenant compte des dimensions des pointes par rapport à celle de l'échantillon ainsi que du rapport entre l'épaisseur de l'échantillon et la distance entre les pointes (dans notre cas k = 1).

Protocole expérimental : Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées en utilisant une tête de sonde à quatre pointes colinéaires, reliée à une source de courant (SourceMeter modèle 2601 B et/ou 2450 de chez Keithley). Des échantillons sont mis en forme de disques minces, avec des épaisseurs variant de 200 µm à 450 µm, pour pouvoir être considérées négligeables devant la distance d (2 mm) séparant les pointes équidistantes. Le diamètre des échantillons est supérieur à 2,5 cm pour minimiser les effets des bords. Plusieurs mesures (une dizaine) sont effectuées dans différents emplacements et selon différentes directions avant d'en extraire la moyenne.

4.3 Modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire constitue un ensemble de techniques permettant de déterminer les propriétés de systèmes moléculaires plus ou moins complexes. S'il existe une grande diversité de méthodes théoriques, on ne dénombre que deux formalismes principaux, basés sur les noyaux (mécanique moléculaire) ou sur les électrons (chimie quantique).

La mécanique moléculaire s'intéresse au mouvement des noyaux en appliquant les lois classiques de la physique (lois de Newton). Dans ce cas, les atomes et les liaisons sont modélisés respectivement par des « boules » et des « ressorts » chargés. Ces méthodes sont principalement appliquées aux gros systèmes (par exemple l'ADN, les protéines, les membranes et les polymères).

La chimie quantique se focalise sur les électrons en considérant l'ossature des noyaux fixe pendant le calcul de l'énergie électronique. Elle vise à résoudre l'équation de Schrödinger. À l'origine, cette dernière est dédiée aux petits systèmes moléculaires et tous les phénomènes impliquant des comportements électroniques (par exemple la réactivité, les propriétés d'absorption UV/Vis, etc.). Dans ce manuscrit, seule la chimie quantique sera décrite étant donné que nous sommes principalement en présence d'oligomère de faible poids moléculaire.

La chimie quantique nous servira d'outil pour interpréter et comprendre la structure électronique des polyazométhines synthétisées et ainsi établir les relations entre la structure de ces polymères et leurs propriétés électroniques et optoélectroniques.

4.3.1 La chimie quantique

La description théorique d'un système moléculaire indépendant du temps revient à déterminer ses états stationnaires, c'est-à-dire à obtenir les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad \text{Équation 4.3}$$

Où E est l'énergie du système et ψ la fonction d'onde qui est fonction des coordonnées d'espace et du temps ψ(x, y, z, t) des noyaux et des électrons et $\hat{H}$ l'opérateur Hamiltonien qui rend compte des interactions qui existent entre les noyaux (n) de la molécule, entre ses électrons (e) et entre les noyaux et les électrons (Équation 4.4)

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} \qquad \text{Équation 4.4}$$

Où $\hat{T}$ corresponds à l'énergie cinétique des électrons ($\hat{T}_e$) et à celle des noyaux ($\hat{T}_n$);

$\hat{V}$ corresponds à l'énergie potentielle de répulsion des électrons ($\hat{V}_{ee}$), à celle des noyaux

($\hat{V}_{nn}$) et $\hat{V}_{ne}$ à l'énergie potentielle d'attraction des électrons par les noyaux

Cependant, il y a trop de variables dans cette équation pour être résolue exactement dans le cas de systèmes à plus d'un électron (systèmes multiélectroniques). Born et Oppenheimer ont suggéré de séparer les mouvements des noyaux atomiques de ceux des électrons en considérant que les mouvements des noyaux sont négligeables par rapport à ceux des électrons : pour un état électronique donné, les noyaux sont considérés fixes. Cela signifie que la fonction d'onde électronique ne dépend que de la position des noyaux et non de leurs mouvements. Étant donné que l'on s'intéresse aux propriétés mettant en jeu les effets électroniques des molécules, on n'utilise que la partie électronique de l'équation de Schrödinger, celle-ci s'écrit alors :

$$\hat{H}_{él}\psi_{él} = E_{él}\psi_{él} \qquad \text{Équation 4.5}$$

Où la fonction d'onde électronique ($\psi_{él}$), et l'énergie électronique associée ($E_{él}$) déterminent les propriétés électroniques du système. Même avec cette formulation simplifiée, il est encore impossible de trouver des solutions, mis à part le cas très particulier des ions hydrogénoïdes. Il existe un grand nombre d'approches visant à réduire davantage la complexité du problème de la structure électronique, telles que les méthodes dites Hartree-Fock et les méthodes connexes dites post-Hartree-Fock. Dans le cadre de ce travail, tous les calculs ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT).

4.3.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue une alternative intéressante aux méthodes post-Hartree-Fock et connait un essor important. Sa popularité vient du fait que la DFT permet d'obtenir des résultats de très bonne qualité pour de nombreux systèmes à un coût de calcul relativement faible. C'est une méthode incontournable pour l'étude de systèmes de grande taille.

Dans le cas de cette méthode, le formalisme ne se base pas sur les orbitales moléculaires, mais sur la densité électronique ρ. Le terme de corrélation est intrinsèquement inclus dans le formalisme. L'ensemble des grandeurs, notamment l'énergie, sont décrites comme des fonctions de ρ, elle-même fonction des orbitales

moléculaires (une fonction de fonction étant une fonctionnelle). Une grande attention a été accordée ces dernières années à la recherche de la meilleure fonctionnelle. Il existe donc plusieurs familles de méthodes DFT qui se différencient par la fonctionnelle choisie. On distingue notamment les méthodes locales, les méthodes corrigées du gradient et les méthodes hybrides.

1) Les méthodes à approximation locale de la densité LDA (Local Density Approximations) et dans un cas général, la LSDA (Local Spin Density Approximations) dans laquelle les densités de spin sont prises en compte. La densité est dans ce cas traitée comme un gaz uniforme d'électrons. Cette approximation est justifiée pour les métaux, car le modèle de gaz uniforme d'électrons correspond bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal. Pour les molécules, où la densité d'électrons peut changer rapidement, les méthodes locales ne sont pas appropriées.

2) Les méthodes à gradient corrigé : GGA (Generalized Gradient Approximations), PW91 (Perdew-Wang 1991), LYP (Lee-Yang-Parr), etc. Les fonctionnelles GGA donnent généralement de bien meilleurs résultats que les fonctionnelles LDA pour les molécules. Elles permettent entre autres d'améliorer la précision des énergies totales, des barrières d'énergie ainsi que des énergies de liaison, ce qui tend à être surestimé avec les fonctionnelles LDA. Les différentes fonctionnelles GGA ont des forces et des faiblesses en fonction des paramètres recherchés. Néanmoins, les fonctionnelles dites pure-DFT (exemple BLYP) ne donnent généralement pas de résultats très satisfaisants. L'un des problèmes vient de la mauvaise description du terme d'échange.

3) Les méthodes hybrides ou méthode hyper-GGA : B3LYP, B3PW91 (B3 : paramètre fonctionnel Becke 3). Ce type de fonctions a été introduit par Becke,[100] qui a utilisé une partie de l'échange Hartree Fock et une partie LDA. L'inclusion de l'échange Hartree-Fock permet souvent d'obtenir des résultats plus proches des résultats expérimentaux. L'amélioration des nouvelles fonctionnelles par l'inclusion d'une fraction appropriée de l'échange

Hartree-Frock est maintenant une caractéristique standard. Le plus grand succès de ceux-ci, au moins en termes d'utilisation, est sans doute B3LYP, qui sera utilisé dans cette thèse.

Une variante de la DFT la plus utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). Il s'agit de l'analyse de la réponse linéaire de la densité de l'état fondamental d'un système à une perturbation dépendante du temps. Les fondements théoriques de la TD-DFT ne faisant pas l'objet de cette thèse, ils ne seront donc pas abordés dans cette thèse. Le calcul en TD-DFT peut être utilisé pour extraire des propriétés telles que les énergies d'excitations, les densités électroniques et les spectres de photoabsorption.

4.3.3 Les bases

Après avoir choisi la méthode théorique, il est nécessaire de choisir la base, c'est-à-dire le jeu de fonctions permettant de décrire les orbitales moléculaires. La base utilisée pour effectuer les calculs va déterminer la précision des résultats. Il est donc nécessaire d'adapter cette base en fonction du niveau de précision recherché ainsi que du temps de calcul mobilisé. Il existe deux types de fonctions de base couramment utilisés dans les calculs de structure électronique : les orbitales de type Slater (Slater Type Orbitals STO) et les orbitales de type Gaussiennes (Gaussian Type Orbitals GTO).

Les orbitales moléculaires sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Originellement, ces dernières étaient typiquement des orbitales de Slater, qui correspondent à un ensemble de fonctions qui décroissent de manière exponentielle quand la distance par rapport au noyau augmente. Cependant, ces fonctions sont relativement difficiles à traiter mathématiquement, en particulier pour le calcul des intégrales.

Plus tard, des chercheurs (dont John Pople, prix Nobel en 1998) réalisent que ces orbitales de type Slater pouvaient être à leur tour approximées comme des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes. En effet, l'intégration numérique de ces fonctions est beaucoup plus aisée que les fonctions Slater, ce qui conduit à de grandes économies en

temps de calcul. Les orbitales atomiques sont désormais décrites par des fonctions gaussiennes.

Après avoir décidé du type de fonction approprié (STO/GTO), le facteur le plus important est le nombre de fonctions qui sera utilisé. Les bases dites minimales sont représentées par le plus petit nombre de fonctions possibles, c'est-à-dire chaque orbitale atomique est décrite par une seule fonction, combinaison linéaire de gaussiennes. De plus, aucune distinction n'est faite entre orbitales de cœur et orbitales de valence, elles sont toutes décrites par la même fonction. Les bases minimales les plus courantes sont les bases STO-nG (Slater Type Orbital-n Gaussians), où n représente le nombre de fonctions primitives gaussiennes utilisées. Ces bases ne sont quasiment plus utilisées, car elles donnent des résultats peu concluants.

Les avancées technologiques en informatique ont permis le développement de nouvelles bases plus « gourmandes » en mémoire (bases étendues ou bases à valence séparée). Ceci s'est traduit par une augmentation d'un facteur deux des fonctions de bases aboutissant à la création des bases dite « double zeta » (ou double-ζ). Doubler le nombre de fonctions de base a permis une meilleure description de la distribution des électrons puisque dans ces cas on considère que cette distribution est différente selon les directions. De plus, dans les bases étendues, les orbitales atomiques de cœur sont décrites par une seule fonction (comme les bases minimales) tandis que les couches de valence sont décrites par deux foncions ou plus (double-ζ, triple-ζ, etc.). Les bases les plus utilisées sont notées X-YZ G, où X représente le nombre de fonctions gaussiennes décrivant les orbitales de cœur; Y et Z indiquent que les orbitales de valence sont composées chacune de deux fonctions, la première est une combinaison linéaire de Y, fonctions primitives gaussiennes et la deuxième est une combinaison linéaire de Z, fonctions primitives gaussiennes.

Un exemple de ce type de base serait une base 6-31G. Il s'agit d'une base dite de Pople où seulement les orbitales de valence sont double-ζ. Les fonctions contractées des orbitales de cœur sont des combinaisons linéaires de 6 primitives gaussiennes, les fonctions contractées de la partie interne des orbitales de valence sont des combinaisons

linéaires de 3 primitives gaussiennes et les fonctions contractées de la partie externe sont représentées par une primitive gaussienne.

En plus de ces gaussiennes, d'autres fonctions peuvent être rajoutées afin de mieux décrire les systèmes électroniques. On retrouve entre autres les fonctions de polarisation, qui permettent de donner plus de précision à la densité électronique. Pour les atomes « lourds », dont les couches de valence sont de type s et p, les fonctions de polarisation sont de type d. Pour les atomes « légers » comme l'atome d'hydrogène dont les couches de valence sont de type s, les fonctions de polarisation sont de type p. Par exemple la base 6-31G(d, p) est une base double- ζ à laquelle des polarisations sont utilisées sur tous les atomes.

Enfin, l'ajout de fonctions diffuses permet d'améliorer la description des effets électroniques loin du noyau et ainsi traiter plus correctement les molécules dont les électrons peuvent se trouver loin de leur noyau. Dans les bases de Pople, la nomenclature consiste à ajouter le signe + pour des fonctions diffuses sur les atomes lourds et ++ pour des fonctions diffuses sur tous les atomes (exemple : 6-31G+(d, p)).

4.3.4 Protocole expérimental

Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09 (package revision D01)[101]. Les géométries à l'état fondamental ont été optimisées à un niveau de théorie B3LYP-D3/6-31+G(d,p) incluant le facteur de correction DFT-D3 afin de prendre en compte les corrections dispersives à longue distance.[102]-[104] La relation structure-propriété des polymères a été élucidée en considérant les représentations oligomériques : monomères, dimères et trimères. Les analyses de fréquence ont été effectuées au même niveau théorique afin de s'assurer que les géométries obtenues sont dans le minimum global de la surface d'énergie potentielle.

L'absorption UV/Visible théorique a été réalisée en utilisant un calcul TD-DFT. Il est important de souligner que les fonctionnelles hybrides conventionnelles (par exemple : B3LYP ou PBE0) ne permettent pas de décrire les transferts de charge des états excités. Cela peut être surmonté en utilisant des fonctionnelles à longue portée tel que

CAM-B3LYP afin de décrire correctement de tels évènements.[103] La base de Pople double-ζ 6-31+G(d,p) a été utilisée pour les calculs TD-DFT. L'importance d'utiliser une fonctionnelle hybride à longue portée avec une base suffisamment grande a été largement démontrée pour fournir des résultats fiables pour les systèmes organiques.[105]

L'analyse des états de transitions S_0-S_1 a été réalisée en utilisant le formalisme transition orbitalaires naturel (NTO : Natural Transition Orbitals).[106] Cette approche vise à définir les transitions électroniques d'intérêt comme une combinaison linéaire de transition d'orbital moléculaire au sein du TD-DFT. Les états S_0 et S_1 correspondants ont été traités et visualisés à l'aide du programme VDM.[106]

4.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie permet de suivre les variations de masse d'un échantillon soumis à un programme de température contrôlée (thermobalance). L'échantillon peut être sous atmosphère inerte ou oxydante. Au cours du chauffage, le produit subit alors des transformations chimiques souvent accompagnées de modifications de sa composition initiale. Cette technique est largement utilisée par différentes équipes de recherches pour déterminer la stabilité thermique des polymères et les températures optimales d'utilisation.

Protocole expérimental : Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées de 80 à 900 °C, avec un appareil Q500 (TA instruments) avec une vitesse de chauffage constante de 20 °C/min, sous courant d'azote à 50 mL/min.

4.5 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse thermique calorimétrique d'un matériau couvre un groupe de techniques définies par l'ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis Calorimetry) et pour lesquelles le matériau est soumis à un programme de température contrôlée. La substance peut être étudiée à température constante (condition isotherme) ou soumise à une variation linéaire de température (condition dynamique).

La calorimétrie différentielle permet de déterminer le taux de cristallinité des matériaux ainsi que leur température de fusion, de transition vitreuse et de cristallisation.

Un enregistrement typique pour un polymère semi-cristallin le polytéréphtalate d'éthylène (PET), en mode exo-up, est montré sur la Figure 4.8. Trois phénomènes peuvent être observés:

- Aux plus basses températures, un épaulement indique la température de transition vitreuse (Tg).
- Le pic exothermique est associé au caractère cristallin du matériau.
- Le pic endothermique correspond à la fusion de l'échantillon.

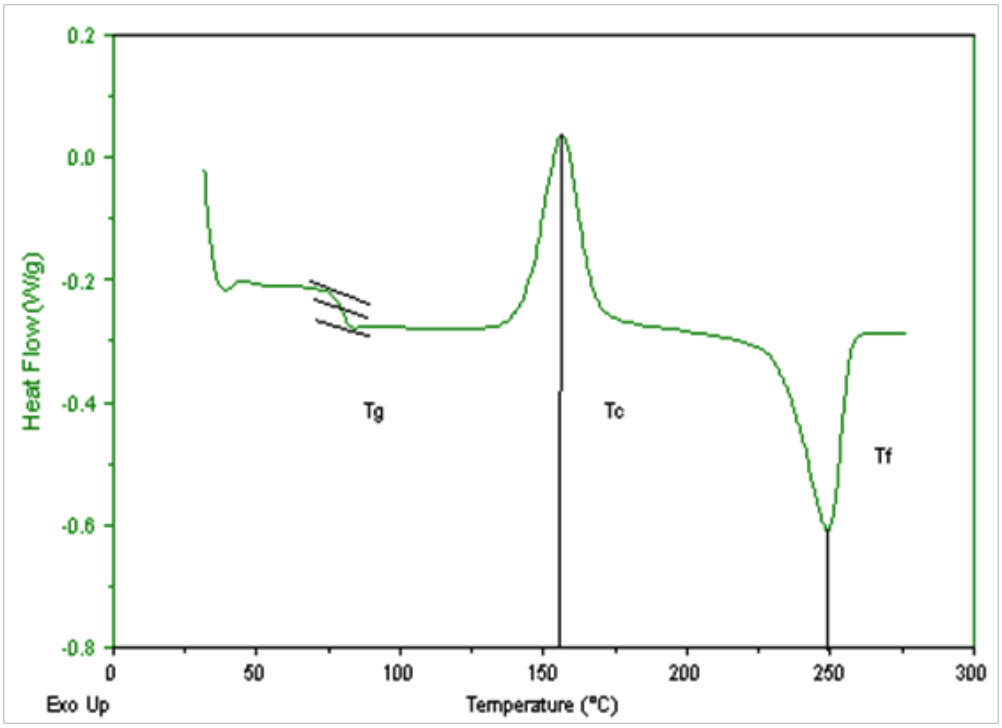


Figure 4.8 Exemple de thermogramme du polytéréphtalate d'éthylène (PET).

Protocole expérimental : Les mesures d'analyse calorimétriques différentielles (DSC) ont été enregistrées sur un appareil DSC Q10 (TA instruments).

Les échantillons ont subi une première chauffe de 0 à 300 °C, suivie par un refroidissement de 300 °C à 0 °C puis une deuxième chauffe de 0 à 300 °C. Les tests ont été réalisés sous un flux d'azote, à une vitesse de balayage constante de 10 °C/min.

4.6 La chromatographie sur gel perméable (GPC)

La chromatographie sur gel perméable (GPC), appelée également chromatographie d'exclusion stérique (SEC), est une technique de chromatographie liquide développée spécialement pour les polymères, et basée sur le tamisage moléculaire. Une petite quantité (0,1-0,2 mL) d'une solution diluée du polymère à analyser est introduite par l'intermédiaire d'une boucle d'injection dans le circuit de solvant circulant à travers une colonne remplie de particules sphériques d'un « gel » poreux rigide (Figure 4.9).

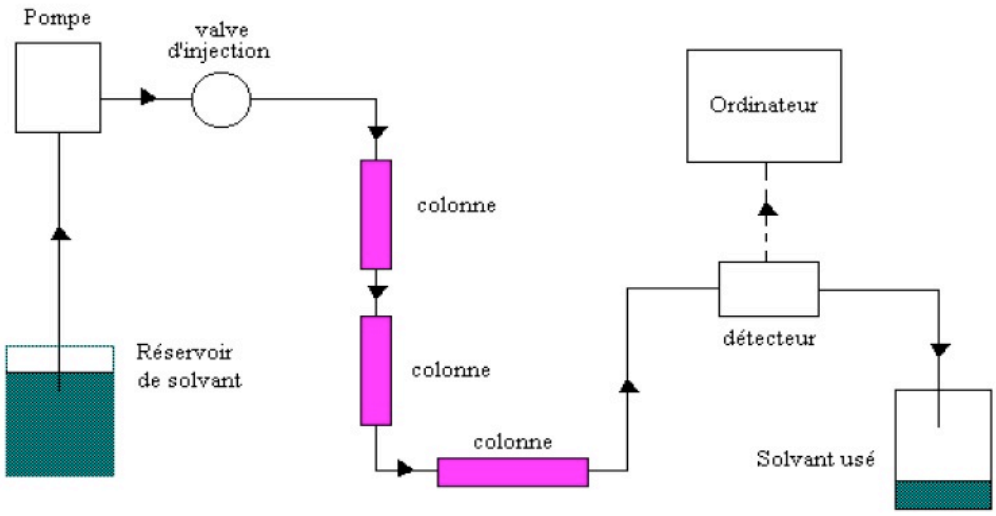


Figure 4.9 Principe d'un chromatographe en phase liquide.

En tant que technique chromatographique, la GPC est une méthode analytique secondaire. Pour relier le volume d'élution au poids moléculaire (M), il est nécessaire de calibrer l'instrument avec des étalons de poids moléculaire connus. Ceci constitue un grand désavantage, car, excepté le polystyrène (PS) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), très peu de polymères standards sont disponibles dans le commerce.

Un progrès important dans le domaine de la calibration en SEC a été réalisé en 1967 grâce à Grubisc *et al.*[107] En reportant le produit $[\eta]\cdot M$ et non plus M en fonction du

volume d'élution, il est possible d'obtenir une courbe d'étalonnage dite universelle indépendante de la nature chimique du polymère (Figure 4.10).

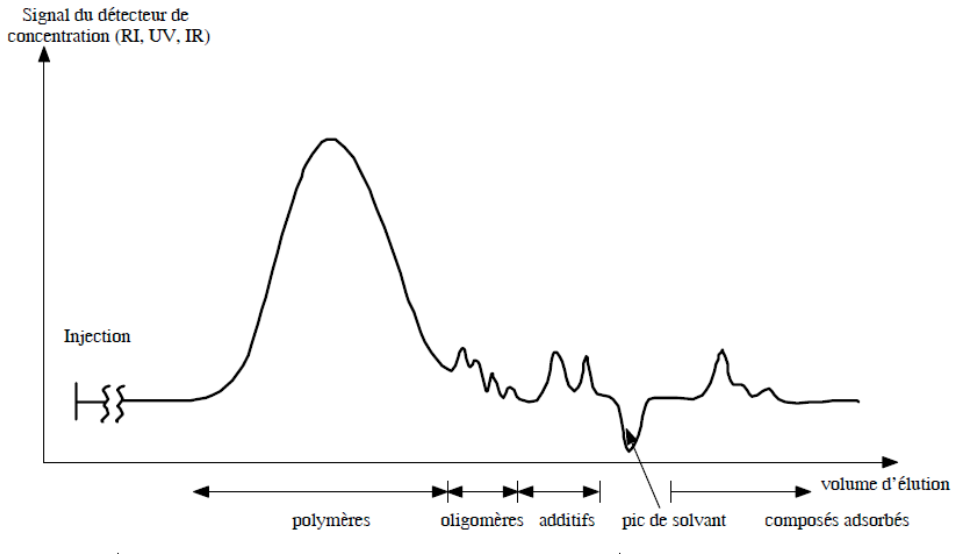


Figure 4.10 Éluogramme type d'un échantillon de polymère.

Ce résultat, est facilement explicable si l'on considère que la GPC sépare les polymères selon le volume hydrodynamique qui est justement proportionnel au produit [η]·M. L'équation empirique de Mark-Houwink (Équation 4.6) relie la viscosité intrinsèque [η] d'un polymère à son poids moléculaire (M) avec les constantes *K* et *a*, spécifiques à un couple polymère-solvant, à une température donnée :

$$[\eta] = KM^{a} \qquad \text{Équation 4.6}$$

Si les coefficients de Mark-Houwink pour le polymère « 1 » utilisé comme standard, et le polymère « 2 » à analyser sont connus (par exemple, à partir du Polymer Handbook), la relation permet d'établir la courbe de calibration pour le polymère « 2 » à partir de celle obtenue expérimentalement avec le premier polymère (Équation 4.7).

$$[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2 \qquad \text{Équation 4.7}$$

Pour obtenir la courbe de calibration universelle sans avoir à connaitre les coefficients de Mark-Houwink du polymère (Figure 4.11), la tendance actuelle consiste à mettre plusieurs détecteurs en série dont au moins un est sensible au poids moléculaire

(viscosimètre continu, diffusion de la lumière) et l'autre à la concentration en polymère (réfractomètre différentiel, UV, etc.).

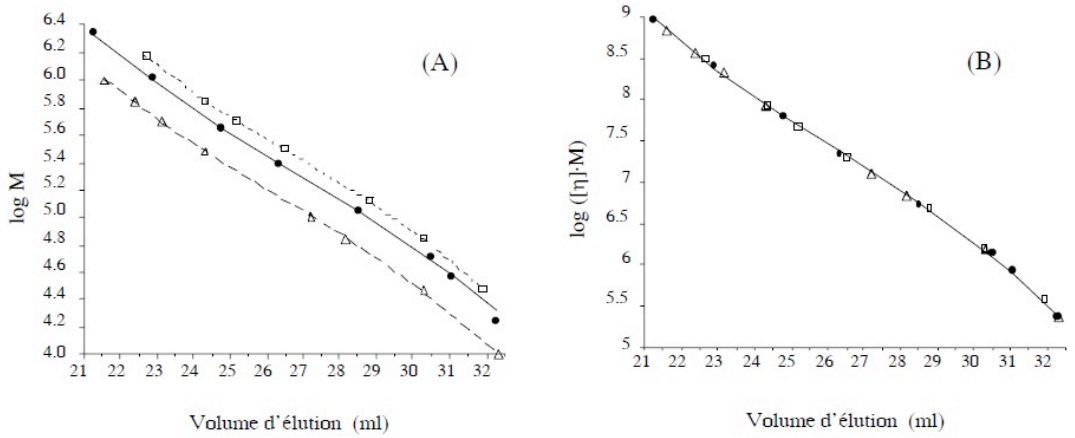


Figure 4.11 Courbes de calibration classique (A) et universelle (B)

Protocole expérimental : La chromatographie sur gel perméable (GPC) a été utilisée pour déterminer le poids moléculaire moyen en nombre (Mn), le poids moléculaire moyen en masse (Mw) ainsi que l'indice de polydispersion (Ip) des polymères synthétisés. Ceci a été réalisé grâce à un appareil HPLC Agilent série 1200 infinity, couplé à un détecteur de réfraction (RID). Le polystyrène a été utilisé comme standard pour l'étalonnage. La colonne contenait du gel PLgel mixed-D (5 µm) de type resipore. Tous les échantillons ont été solubilisés dans du THF (5 mg/5 mL) pendant 5 minutes pour permettre une dissolution complète avant d'être filtrés avec un filtre en PTFE (0,45 µm). La colonne a été utilisée à 40 °C, éluée au THF à raison de 0,7 mL/min. et le détecteur a été maintenu à 30 °C. Le volume d'échantillon injecté était de 100 µL.

4.7 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique très utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet notamment de distinguer les phases micro et poly-cristallines des phases amorphes dans les matériaux.

Dans le cas d'un échantillon cristallin où les atomes sont arrangés de façon ordonnée, les rayons X incidents sur la surface sont réfléchis par les successions de plans réticulaires

(Figure 4.12) donnant lieu, pour des valeurs particulières de l'angle d'incidence θ, à des interférences constructives (loi de Bragg, Équation 4.8). Le diagramme obtenu (intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle d'incidence θ) renseigne sur la nature du matériau et du système cristallin correspondant. Dans le cas d'un système complètement amorphe, aucun pic de diffraction n'est observé, le faisceau étant alors diffusé dans toutes les directions de l'espace. Dans une situation intermédiaire où coexistent des phases cristallines et amorphes, on peut observer des pics de diffraction plus ou moins larges qui se superposent à un fond continu de diffusion.

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \qquad \text{Équation 4.8}$$

Où θ est l'angle d'incidence du rayon X, n est un nombre entier (ordre de diffraction), λ est la longueur d'onde, et d est l'espacement entre des couches atomiques.

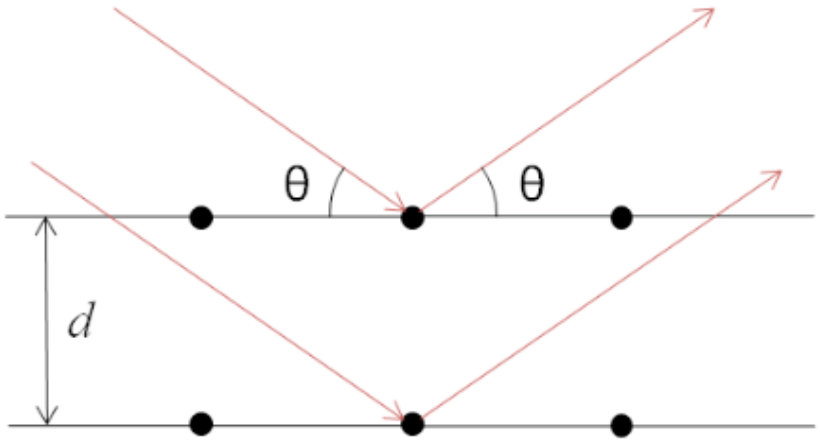


Figure 4.12 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices

4.7.1 Instrumentation

Le réflectomètre X utilisé dans ce travail, dont une vue d'ensemble est présentée sur la Figure 4.13, a été conçue et réalisée au Laboratoire de Physique du Conservatoire National des Arts et Métiers à Paris (LP-Cnam). [108], [109] Il est constitué de deux platines goniométriques concentriques (précision angulaire de 3,5 10^{-5} degré) supportant

deux bras mécaniques. Sur l'un est fixée la source et sur l'autre un détecteur. Les deux platines du goniomètre peuvent être mises en mouvements indépendamment l'une de l'autre. Le porte échantillon a cinq degrés de libertés : trois translations, selon les trois directions de l'espace, une rotation autour de l'axe vertical et un « berceau » goniométrique permettant une inclinaison de l'échantillon perpendiculairement au plan d'incidence (jusqu'à 5 °). Une électronique de commande gère l'ensemble des mouvements des différentes platines.

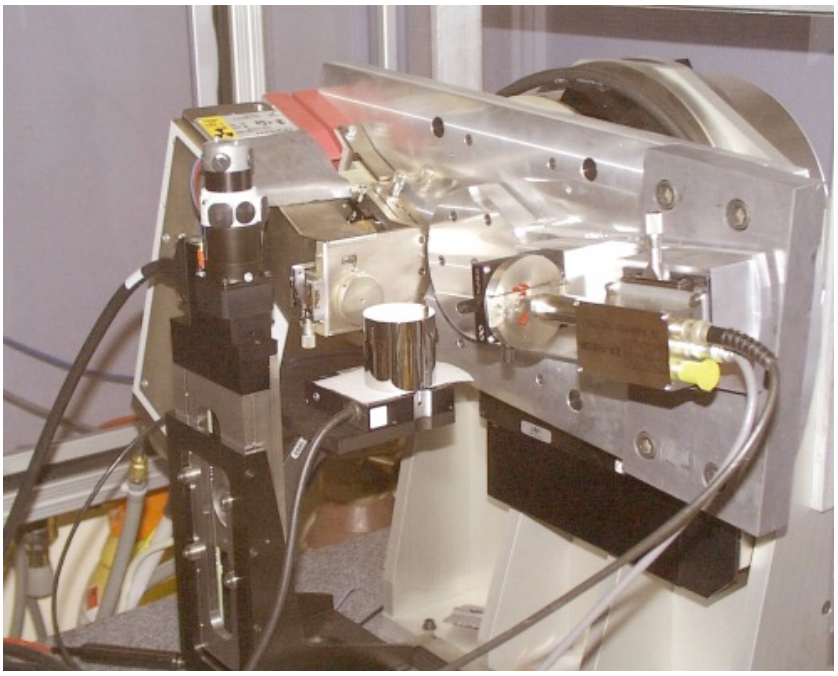


Figure 4.13 Vue d'ensemble du réflectomètre X utilisé

Le rayonnement utilisé est issu d'un tube à rayon X à anticathode de cuivre associé à un monochromateur en cristal de silicium (111), alimenté par un générateur Seifert (sous 35 kV / 35 mA). Initialement, ce rayonnement est constitué de trois raies principales $k_{\alpha 1}$, $k_{\alpha 2}$ et k_{β} qui se superposent à un rayonnement continu (rayonnement de freinage). Après réflexion sur le monochromateur, seules les deux premières raies séparées spatialement sont présentes. Un filtrage spatial au moyen d'une lame permet alors, en supprimant la composante $k_{\alpha 2}$, d'obtenir un faisceau incident monochromatique (composé de la seule raie $k_{\alpha 1}$) d'une longueur d'onde de 0,154 nm.

4.7.2 Protocole expérimental

La possibilité d'un mouvement découplé pour les deux platines goniométriques du réflectomètre X permet de réaliser différentes configurations expérimentales lors de la caractérisation des échantillons selon les mouvements imposés à la source et au détecteur (Figure 4.14). Pour les mesures de diffraction, nous choisissons une incidence rasante par rapport à une surface porte-échantillon sur laquelle l'échantillon à analyser est déposé, la hauteur du porte échantillon est ensuite ajustée de façon à ne laisser que l'échantillon dans le trajet du faisceau incident. L'intensité diffusée est alors enregistrée en fonction de l'angle d'observation.

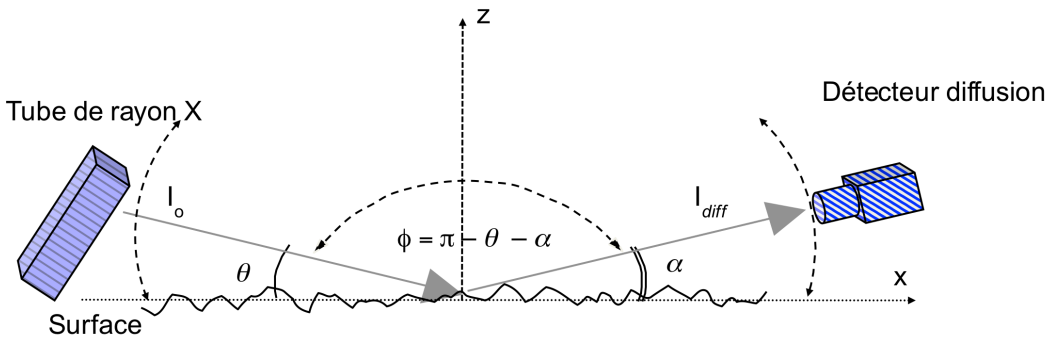


Figure 4.14 Schéma de principe du réflectomètre X et notations angulaires (θ angle d'incidence et α angle d'observation ou de diffusion)

4.8 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est utilisée pour analyser la composition chimique de la surface d'un matériau. Elle consiste à irradier la surface d'un matériau avec un faisceau monochromatique de rayons X. L'énergie transmise aux atomes de surface provoque l'émission d'un électron de cœur, ce phénomène est représenté sur la Figure 4.15.

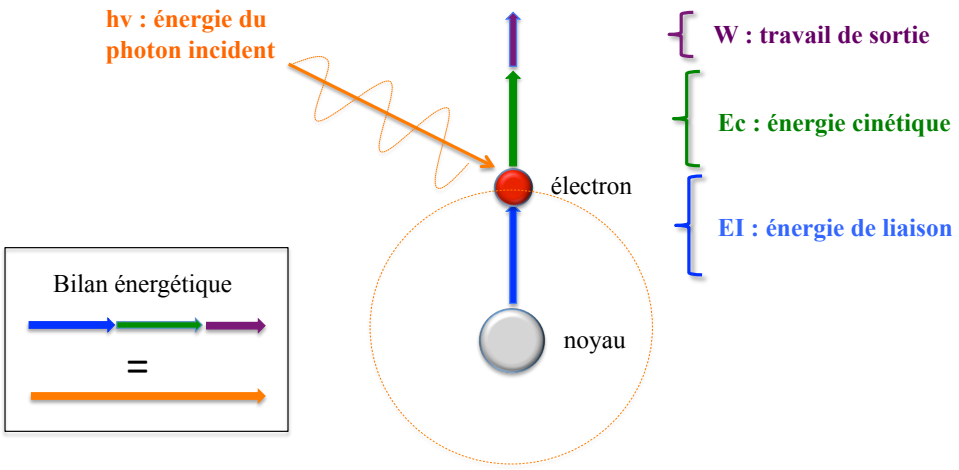


Figure 4.15 Principe de fonctionnement de la spectroscopie de photoélectron X.

La profondeur d'analyse dans le cas des polymères est de l'ordre de 7 nm, correspondant à un parcours moyen des électrons de 2,4 nm.[110] Des analyses de XPS ont été effectuées afin d'étudier la pureté ainsi que la composition des polymères synthétisés. En effet la présence d'impuretés dans ces polymères se manifeste par une variation du rapport N/C ou par la variation du rapport O/C/N dans le cas des polymères contenant des atomes d'oxygène.

Protocole expérimental : Un spectromètre Kratos Axis Ultra a été utilisé pour évaluer la concentration atomique présente sur la surface fonctionnalisée à partir de l'intégrale de chaque pic élémentaire. Trois mesures sont réalisées pour chaque échantillon en trois points différents.

4.9 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus).

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent

profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction ». Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau perdent leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires. Ces phénomènes incluent la réémission d'électrons et de photons, l'absorption d'électrons, les courants induits, les potentiels électriques, l'élévation de température locale et la vibration du réseau.

La Figure 4.16 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

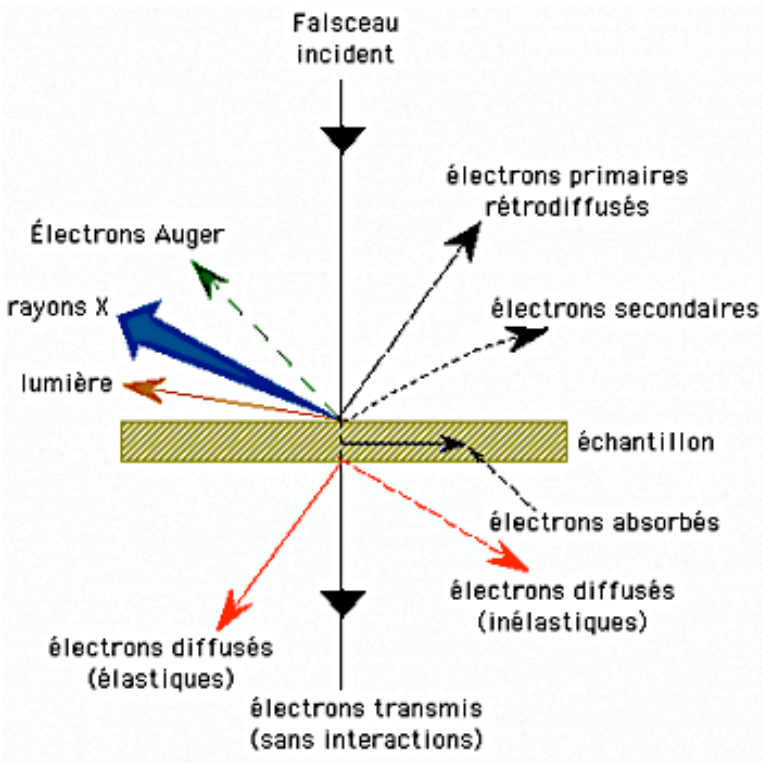


Figure 4.16 L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon dans le MEB.

L'image en MEB est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon et en recueillant les particules émises. Suivant le type d'électrons détectés, le microscope électronique à balayage fournit des images différentes dont les

informations peuvent être complémentaires. Le MEB possède trois détecteurs : un détecteur d'électrons secondaires, un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur de rayons X. Les deux détecteurs décrits dans ce manuscrit sont les détecteurs d'électrons secondaires et de rayons X.

Le détecteur des électrons secondaires ou détecteur Everhart-Thornley[111] est utilisé dans le mode classique d'observation de la morphologie de la surface d'un échantillon. Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit (la zone de réémission correspond approximativement à la taille du faisceau, dont le diamètre est d'environ 10 nm). Une grille placée devant le détecteur d'électrons, polarisée positivement (200-400 V), attire les électrons. De cette manière, la majorité des électrons secondaires sont détectés alors que les électrons rétrodiffusés, qui ont une énergie plus élevée, ne sont quasiment pas déviés par le champ électrique produit par la grille du collecteur. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire sur la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante, d'où un effet de contraste topographique.

Lorsque le microscope électronique à balayage (MEB) est couplé à une spectroscopie des rayons X dispersive en énergie X (EDS), il est possible d'avoir accès à la composition chimique du matériau par analyse élémentaire.

4.9.1 La microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X (MEB-EDS)

L'analyse élémentaire par microsonde EDS consiste à bombarder un échantillon avec des électrons et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon. Le détecteur est alors un semi-conducteur qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon. De la sorte, les transitions radiatives propres à chaque élément peuvent être identifiées par des pics sur le spectre. La surface de chacun des pics est corrélée à la teneur de l'élément dans le composé et à l'énergie du faisceau primaire. La Figure 4.17 montre un exemple de l'utilisation du MEB-EDS pour l'analyse de la composition

chimique d'un nanocomposite de nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT) et d'alumine (Al_2O_3).[112]

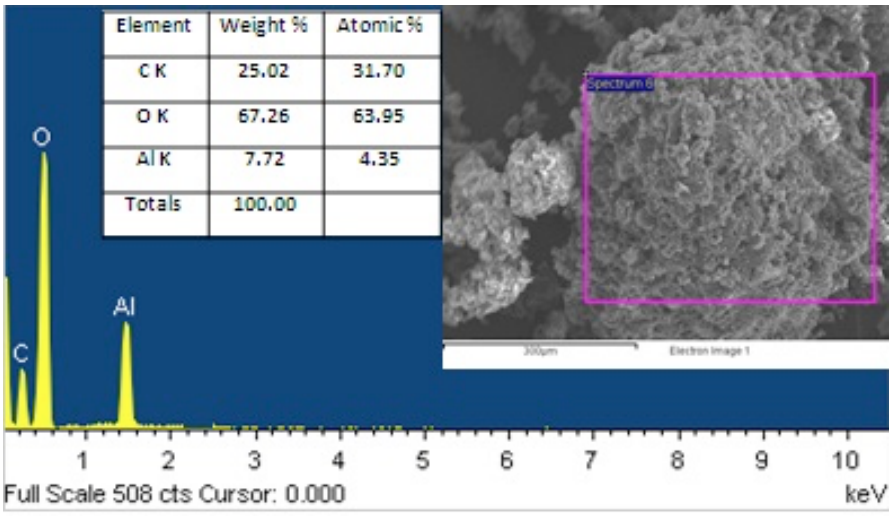


Figure 4.17 Spectre par dispersion d'énergie des rayons X (EDS) de la zone indiquée dans l'encadré rouge sur le grossissement en microscopie électronique à balayage (MEB) du nanocomposite MWCNT/Al_2O_3. Le tableau présente le rapport atomique et le pourcentage des composants dans le nanocomposite.[112]

Une autre capacité importante et utile de la technique EDS est la cartographie de rayons X des éléments. Les positions des éléments spécifiques émettant des rayons X caractéristiques au sein d'un domaine de l'inspection peuvent être indiquées par couleur. Par exemple, la Figure 4.18 présente l'image EDS de la cartographie élémentaire de nanopiliers de silicium dopé au dioxyde de titane (TiO_2).[113] Dans cet exemple le silicium (Si) est représenté en vert, le titane (Ti) en bleu, l'oxygène (O) en jaune, l'azote (N) en mauve et le carbone (C) en violet foncé (Figure 4.18).

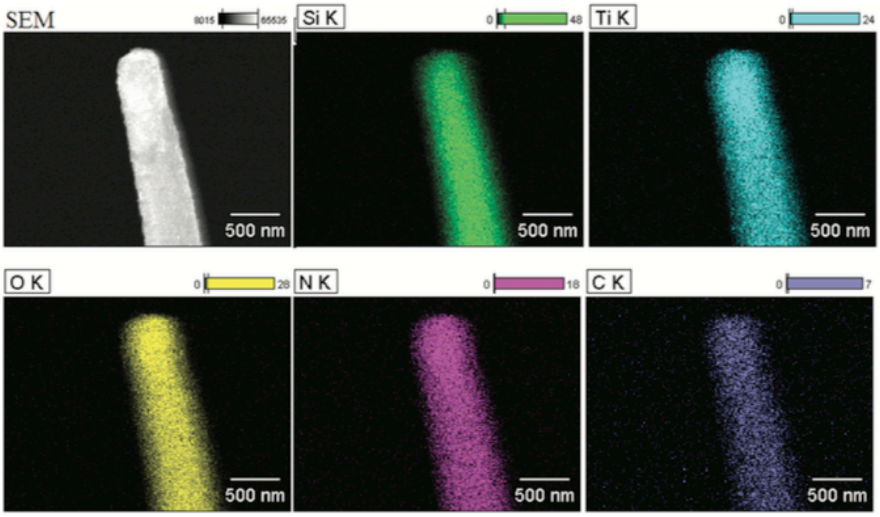


Figure 4.18 Images EDS de cartographie élémentaire de nanopiliers de silicium dopé au dioxyde de titane (TiO_2).[113]

4.9.2 Protocole expérimental

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour obtenir une image à l'échelle micrométrique de la surface de l'échantillon. Les clichés ont été réalisés avec un microscope Jeol JSM-5500, après métallisation de l'échantillon à l'or. Le microscope électronique à balayage couplé à un détecteur EDS X-Max (Oxford instrument) est utilisé pour déterminer la composition chimique et la cartographie de la surface de l'échantillon.

4.10 Stéréoscopie

La stéréoscopie est par définition l'ensemble des techniques mises en œuvre pour reproduire une perception du relief à partir de deux images planes presque identiques. Le principe utilisé pour réaliser des photographies stéréoscopiques s'inspire de la vision. En effet, lorsqu'on observe un objet, chaque œil reçoit une image différente de cet objet de par sa position par rapport à lui. L'image reçue par l'œil gauche est donc légèrement décalée par rapport à celle reçue par l'œil droit, et c'est la combinaison de ces deux images par notre cerveau qui nous procure l'effet de relief.[114],[115]

Protocole expérimental : Les images ont été obtenues en utilisant le stéréoscope Microscope stéréo Nikon SMZ745T trinoculaire (Figure 4.19). Ce dernier possède une caméra intégrée qui permet de projeter et de capturer les images à haute résolution sur un écran et ce à différents grossissements (6,7X, 20X, 30X et 50X).

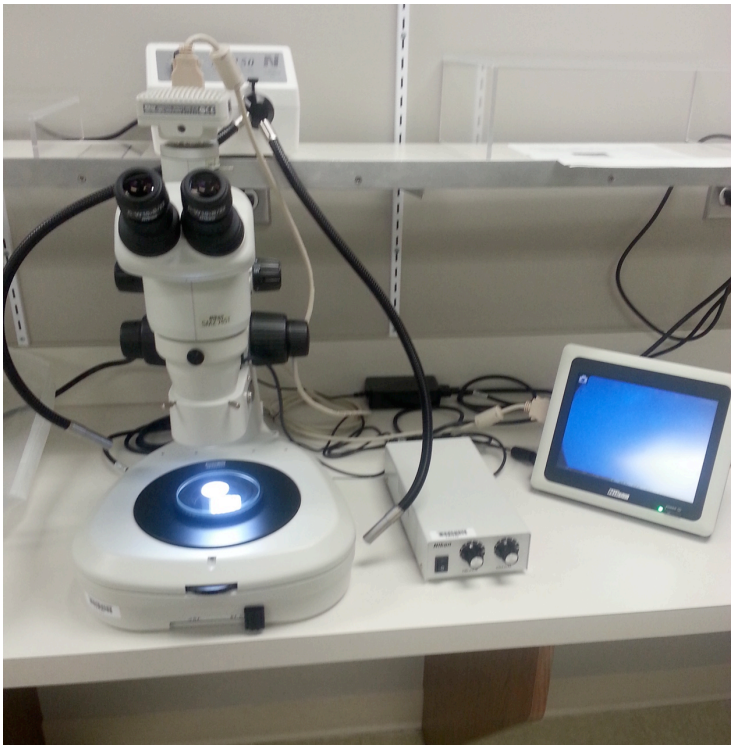


Figure 4.19 Vue d'ensemble du Microscope stéréo Nikon SMZ745T trinoculaire utilisé.

4.11 La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) en solution et solide

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire permet de caractériser l'environnement et la dynamique locale des atomes sélectionnés par leurs fréquences de résonance. Les domaines d'application sont larges, allant de l'imagerie par résonance magnétique (IRM), à la spectroscopie en phase liquide pour la caractérisation des molécules, macromolécules, protéines ou acides nucléiques (RMN Haute Résolution Liquide), et à la spectroscopie RMN du solide.

La RMN permet d'observer les isotopes porteurs d'un moment magnétique (spin nucléaire) qui acquièrent une fréquence caractéristique dans un champ magnétique

intense. Cette fréquence peut être utilisée pour caractériser la position spatiale en imagerie dans des gradients de champs ou pour caractériser l'environnement du noyau observé en spectroscopie dans des champs magnétiques intenses et homogènes. Bien que la technique de choix pour les produits organiques soit plutôt la RMN en solution, la RMN du solide reste incontournable pour les produits insolubles et les matériaux solides.

4.11.1 Cas particulier de la RMN solide

Dans les solides, il existe des interactions anisotropes supplémentaires soit le couplage dipolaire et l'anisotropie de déplacement chimique. Ces dernières sont moyennées à 0 par le mouvement brownien dans le cas de la RMN en solution. Dans le cas particulier de la RMN du solide, la forte intensité de ces interactions peut masquer complètement les informations anisotropes habituellement recherchées : le déplacement chimique et le couplage scalaire.

Le couplage dipolaire est l'interaction directe entre les dipôles magnétiques, à travers l'espace. Son intensité étant inversement proportionnelle au cube de la distance entre les noyaux, elle devient prépondérante dans les solides. Elle conduit à une distribution large de déplacements chimiques qui élargit les raies.

La rotation très rapide de l'échantillon à l'angle magique par rapport au champ magnétique (54,7 ° Magic Angle Spinning, MAS) permet de l'éliminer en grande partie (Figure 4.20).

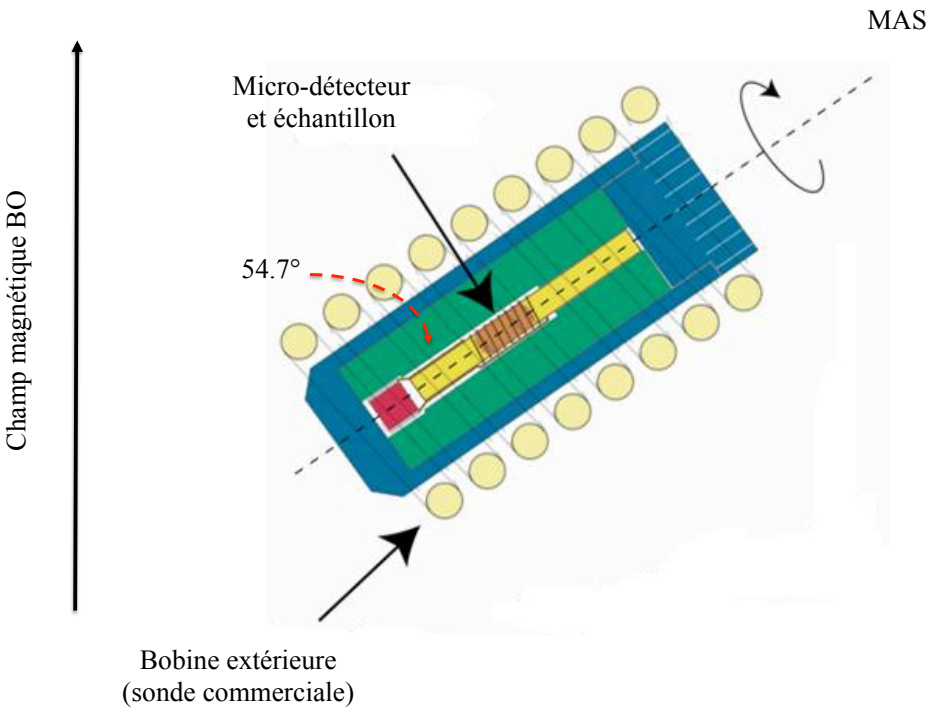


Figure 4.20 Échantillon à l'angle magique par rapport au champ magnétique (54,7 ° Magic Angle Spinning, MAS)

Pour chaque orientation du cristallite par rapport au champ magnétique, le déplacement chimique d'un atome donné, prendra une valeur différente : c'est l'anisotropie de déplacement chimique (ou CSA, Chemical Shift Anisotropy). Dans un échantillon de poudre, on a la somme de toutes les orientations possibles pour les cristallites, donc des raies larges, surtout si la symétrie est faible autour du noyau considéré (Figure 4.21a). Là encore, la rotation de l'échantillon à l'angle magique (MAS Magic-Angle Spinning) permet de moyenner cette interaction. Si la vitesse de rotation n'est pas suffisante par rapport au CSA, on observe la bande centrale accompagnée d'un ensemble de bandes de rotations (notées * dans la Figure 4.21b) d'autant plus intenses que le CSA (et donc l'asymétrie autour du noyau étudié) est important.

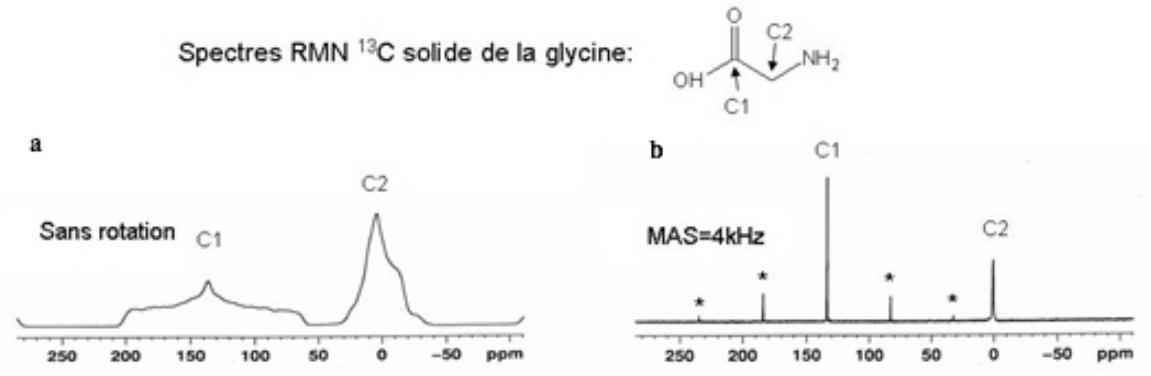


Figure 4.21 Spectre RMN ^{13}C solide de la glycine (a) sans rotation et (b) avec une rotation à l'angle magique de 4 kHz

4.11.2 Protocole expérimental

Les spectres RMN ^{1}H en solution ont été enregistrés sur un spectromètre Mercury 200 MHz. Les déplacements chimiques sont rapportés en ppm relativement à un standard interne de tetramethylsilane (TMS). Les mesures RMN ^{13}C à l'état solide ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Advance 600 WB en utilisant les techniques de polarisation croisée et de rotation à l'angle magique (MAS spectres de résonance magnétique nucléaire). Les spectres ont été enregistrés à une fréquence de résonance du ^{13}C de 150 MHz et à une vitesse de rotation de 14 kHz.

4.12 Spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse qualitative basée sur les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans un composé exposé aux rayonnements infrarouges. Chaque groupement chimique commence à vibrer suite à l'absorption d'une partie de la lumière infrarouge à des longueurs d'onde bien spécifiques. L'intensité d'absorption donne naissance aux bandes d'absorption qui, une fois rassemblées, créent le spectre FTIR.

Protocole expérimental : Les mesures FTIR ont été effectuées sur un spectromètre FTIR Spot 400 (Perkin Elmer). Tous les spectres FTIR ont été relevés dans le proche infrarouge de 4000 cm^{-1} à 650 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 16 cm^{-1} et de 16 accumulations. Les caractérisations FTIR de la pâte Kraft et des pâtes Krafts modifiées

ont été enregistrées sur un spectromètre Impact 420 de Nicolet. Ces dernières ont été préparées sous forme de pastilles contenant 180 mg de KBr et 2,5 % en masse du produit à analyser.

4.13 Synthèse

La Figure 4.22 résume l'ensemble des étapes des stratégies développées dans cette thèse afin d'élaborer un papier semi-conducteur pour une application dans le domaine de l'électronique.

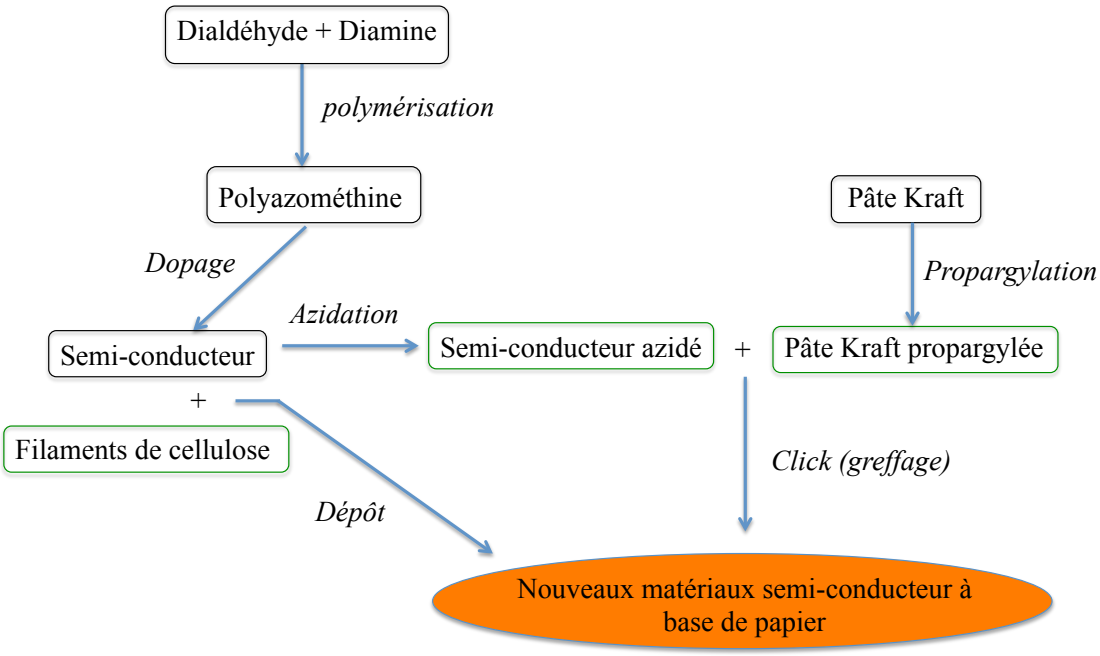


Figure 4.22 Schéma général pour le développement d'un papier semi-conducteur.

4.13.1 Polymérisation

La synthèse des polyazométhines a été réalisée en utilisant 1 équivalent de dialdéhyde et 1 équivalent de diamine. Le dialdéhyde et les quatre diamines choisies sont présentés dans la figure 4.23.

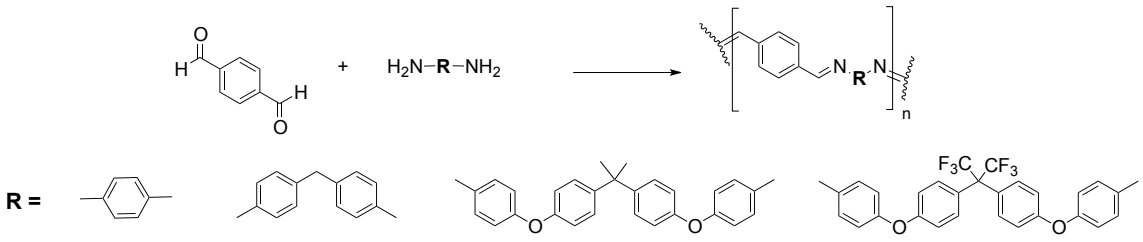


Figure 4.23 Synthèse des polyazométhines.

Le principe général de cette synthèse consiste à faire réagir le dialdéhyde et la diamine dans un solvant approprié soit l'éthanol, le 1-butanol à raison de 10 mL de solvant pour 1 g de diamine puis le mélange est agité à température ambiante ou à reflux pendant un temps déterminé. Les polymères formés sont par la suite filtrés.

4.13.2 Dopage

Le dopage des polyazométhines a été effectué par protonation des groupements imines grâce à la paire d'électrons libres de l'atome d'azote ou par complexation de l'azote à l'iode. Le schéma général du dopage des polyazométhines par protonation est présenté dans la figure 4.24.

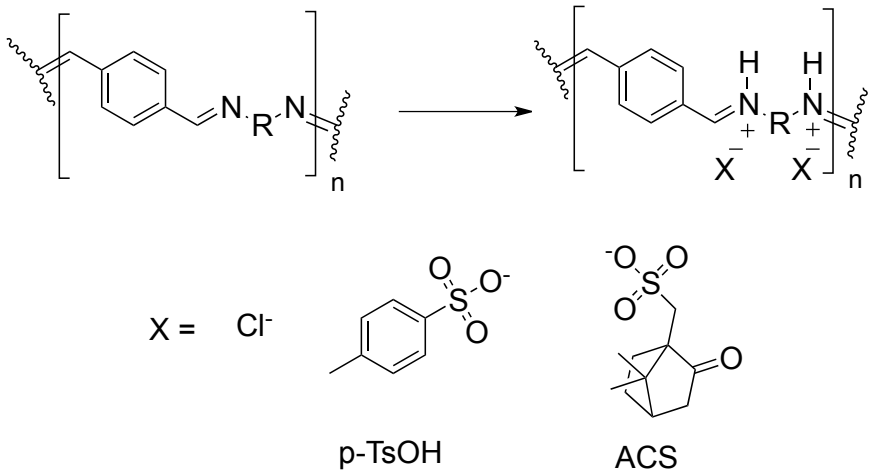


Figure 4.24 Dopage des polyazométhines par protonation.

4.13.2.1 Dopage à l'acide chlorhydrique (HCl)[116]

1 g de polyazométhines sont suspendus dans 30 mL d'acide chlorhydrique concentré et laissés sous agitation à température ambiante pendant 4 heures. Les précipités sont alors filtrés sous vide et séchés à l'étuve à 40 °C.

4.13.2.2 Dopage à l'acide paratoluènesulfonique (p-TsOH)[117]

200 mg d'acide paratoluènesulfonique est dissout dans 50 ml de chloroforme puis 1 g de polymère est dispersé dans la solution. Le mélange est mis à reflux pendant 48 heures. Les polymères dopés sont alors filtrés sous vide et séchés à l'étuve à 40 °C.

4.13.2.3 Dopage à l'acide camphorsulfonique (ACS)[118]

1,2 g d'acide camphorsulfonique est dissout dans 35 mL de chloroforme puis 1 g de polymère est ajouté à la solution. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante. Après 4 heures de réaction, le solvant est évaporé à sec.

4.13.2.4 Dopage à l'iode (I_2)[116]

Le schéma général du dopage des polyazométhines par complexation à l'iode est présenté dans la figure 4.25.

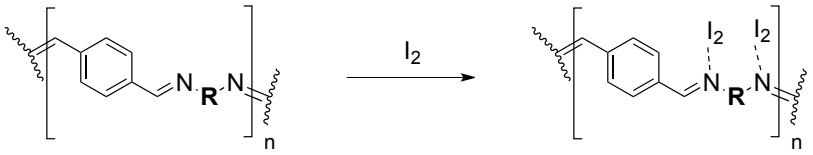


Figure 4.25 Dopage par la formation du complexe polyazométines-iode

500 mg d'iode est dissout dans 250 mL d'acétonitrile avant l'ajout de 1 g de polymère. Après 24 h de réaction les complexes polyazométines-iode sont récupérés par filtration.

4.13.3 Azidation

L'azidation des polymères semi-conducteurs a été réalisée en suivant le processus réactionnel décrit dans la figure 4.26.

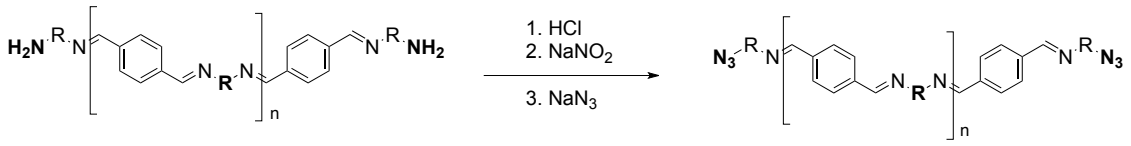


Figure 4.26 Azidation des polymères semi-conducteurs en deux étapes in-situ

1,8 mmol de polymère est mis en suspension dans un mélange de chloroforme et d'eau (10 mL de $CHCl_3$/4 mL H_2O), puis mis à réagir à 0 °C avec 2 mL d'acide chlorhydrique pendant 15 min. 2 mmol de nitrite de sodium préalablement dissout dans 1 mL d'eau est par la suite ajouté afin de former le sel de diazonium intermédiaire. Après 30 min à 0 °C, 1,5 mmol d'azoture de sodium a été ajouté par petites fraction et le mélange est maintenu sous agitation et à température ambiante pendant 16h. Le produit azidé est isolé après filtration, lavage à l'eau et séchage à l'étuve à 70 °C pendant 24 h.

4.13.4 Propargylation de la pâte Kraft

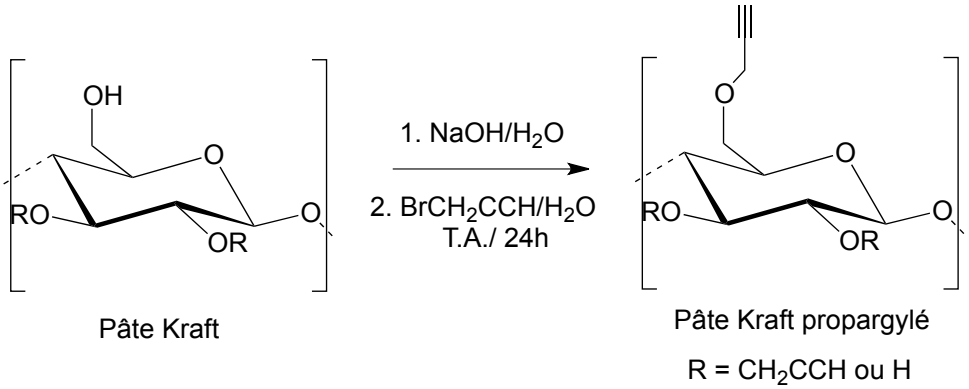


Figure 4.27 Propargylation de la pâte Kraft

Dans un premier temps, 10 g de de pâte Kraft (0,0617 mol d'UAG) sont introduits dans 270 mL d'eau distillée contenant 25 g de soude (0,617 mol, 10 éq). Après agitation pour disperser les fibres de pâte Kraft, la solution est placée au congélateur pendant 24 h. Après décongélation à température ambiante, 205 mL d'eau distillée sont ajoutés au mélange formant ainsi une dispersion de pâte Kraft dans une solution aqueuse de NaOH.

La propargylation est alors réalisée en additionnant 33 mL (0,31 mol, 5 éq) de bromure de propargyle (80 % dans le toluène) au milieu réactionnel. Le mélange est alors laissé à température ambiante sous agitation mécanique. Après 96 h, le mélange est dilué dans 200 mL d'eau distillée, filtré et le précipité est lavé avec 500 mL d'eau froide, 500 mL d'eau chaude et 250 mL d'éthanol chaud. Le produit obtenu sous la forme de fibres blanches est ensuite séché à l'étuve à 60 °C pendant 24 h.

4.13.5 Élaboration de nouveaux matériaux semi-conducteur à base de papier

4.13.5.1 Dépôt des polymères dopés sur les filaments de cellulose.

250 mg de filaments de cellulose sont pressés à 5000 kPa pendant 30 sec. 250 mg du polymère finement broyés sont par la suite dispersés à la surface et le tout est mis sous presse à 10 000 kPa pendant 5 min.

4.13.5.2 Greffage des polymères semi-conducteurs azidés dopés sur la pâte Kraft propargylée

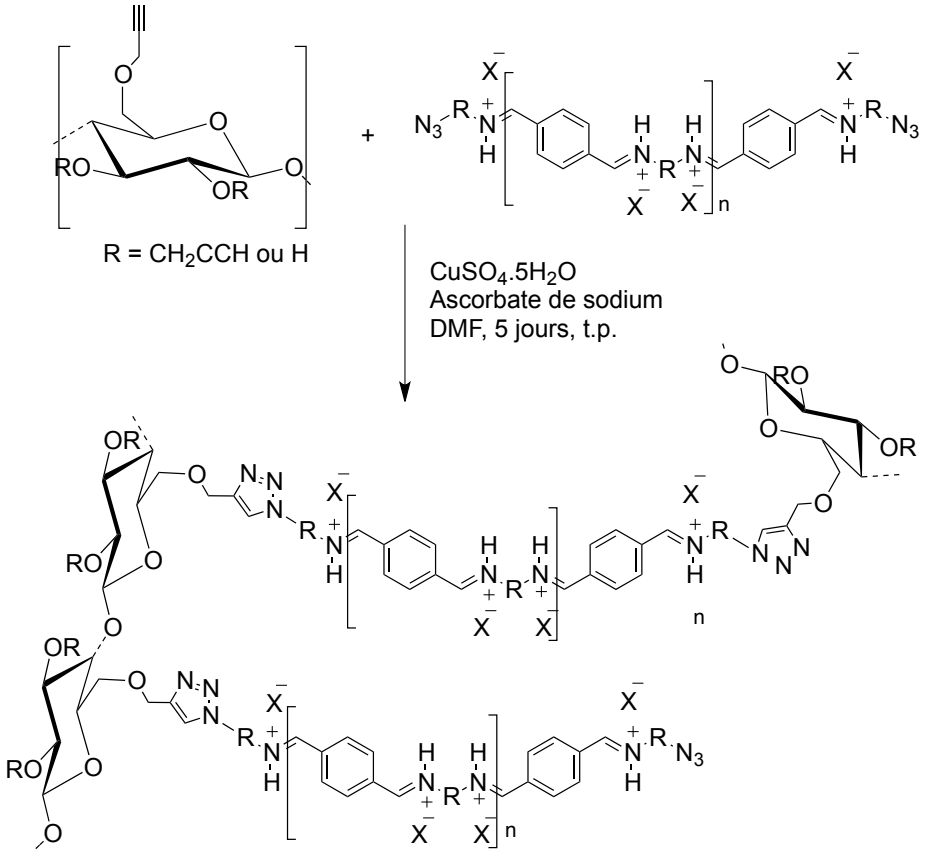


Figure 4.28 Greffage des polymères azidés dopés sur la pâte Kraft propargylée

0,9 mmol de polymère azidé et 2,3 mmol de pâte propargylée (DS : 1,1) sont dispersés dans 50 mL de DMF. 0,24 mmol de sulfate de cuivre et 0,75 mmol d'ascorbate de sodium préalablement dissous dans 1 mL d'eau chacun sont ensuite ajoutés au milieu

réactionnel. Après 5 jours de réaction à température ambiante, la pâte est filtrée, puis plusieurs lavages sont effectués jusqu'à l'obtention d'un filtrat incolore.

Chapitre 5 - Étude, synthèse, caractérisation et propriétés des nouvelles polyazométhines

Les polymères hautement conjugués ont suscité l'attention des chercheurs au cours des dernières années. Ce sont des candidats prometteurs pour une large variété d'applications telles que l'électronique, l'opto-électronique, ou la photonique.[42] Parmi ces polymères, les polyazométhines ou polyimines ont reçu un intérêt croissant en raison de leur isoelectronicité.

Une grande variété de polyazométhines conjuguées a été synthétisée en utilisant différents squelettes aromatiques et leurs propriétés électroniques et optiques ont été étudiées.[42], [63], [64] Leur inconvénient majeur est leur solubilité limitée dans la plupart des solvants organiques en raison de leur structure rigide. Comme nous l'avons déjà décrit, plusieurs modifications ont été rapportées afin d'améliorer leur solubilité : introduction de substituants latéraux sur les cycles aromatiques, ou introduction de liaisons souples
(-O-, -CH_2-, -S-, -SO_2-, etc.) entre les cycles aromatiques de la chaîne principale (chapitre 3, section 3.4.1).[42], [54], [119], [120]

Parmi les liaisons souples, des groupes hexafluoroisopropylidène ont largement été étudiés.[121]-[125] L'incorporation d'atomes de fluor permet entre autres une augmentation de la solubilité, ainsi que de la résistance à l'oxydation.[121] L'utilisation de ces groupes
« volumineux » permet également d'augmenter le volume libre des polymères et leur stabilité thermique.[122], [124]

Plus récemment, ces polymères fluorés aromatiques ont été étudiés pour diverses applications allant du transport de trous,[63] et de charges[126] dans les matériaux, aux cellules à combustible à membrane électrolyte,[127], [128] et à la séparation de gaz par membrane.[11]

5.1 Caractéristiques conformationnelles théoriques et propriétés électroniques de deux nouvelles polyazométhines

Au vu de la bibliographie, notre choix s'est porté sur une polyazométhine, dérivée de la 2,2-**B**is[4-(4-**A**mino**P**hénoxy)**P**hényl]hexa**F**luoropropane (**2),** contenant un groupement hexafluoroisopropylidène et ceci afin d'étudier les influences de l'incorporation d'atomes de fluor sur les propriétés du polymère présentant une rupture de conjugaison. Pour ce faire, une polyazométhine dérivée de la 2,2-**B**is[4-(4-**A**mino**P**hénoxy)**P**hényl]propane (**3)** contenant un groupement isopropylidènediphényle a été utilisée à des fins de comparaison. Ces polyazométhines peuvent être obtenues par réaction des diamines **2** ou **3** sur le terephtalaldéhyde **1** (figure 5.1).

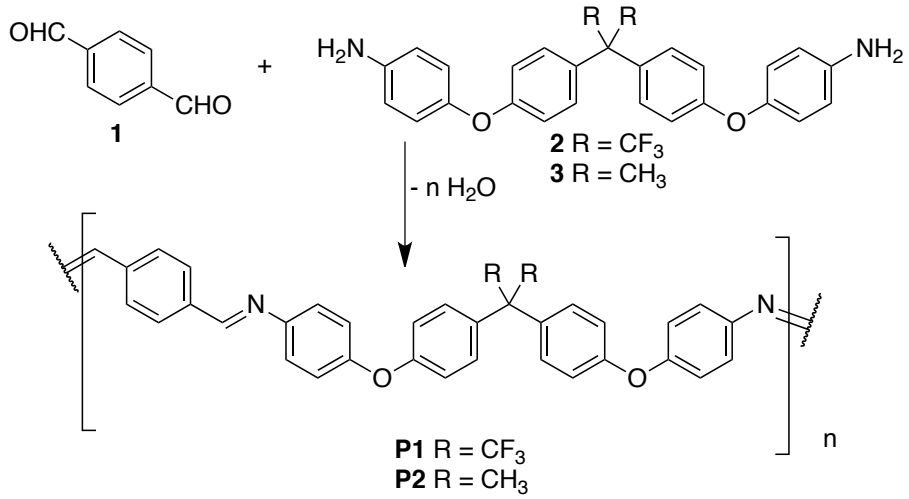


Figure 5.1 **Voie de synthèse et la structure des polyazométhines synthétisées.**

Avant d'entamer la phase de synthèse, il nous est paru plus judicieux de recourir aux calculs théoriques pour nous assurer des propriétés électroniques de ces polyazométines.

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la fonctionnelle et le type de fonction de base doivent être soigneusement choisis pour décrire précisément les conjugaisons π.

Dans un premier temps, l'optimisation structurelle de la diamine **2** a été effectuée. Son centre est relativement rigide en raison du groupement hexafluoroisopropyle encombrant. Par conséquent, l'élucidation de la surface d'énergie potentielle a été réalisée par

balayage de l'angle dièdre du lien éther (Figure 5.2). Deux minimas ont été obtenus pour des angles dièdres de 0° et 180°. Il est à noter que la barrière d'énergie entre ces minimas était faible (2 kcal/mol) ce qui suggère que le changement d'un conformère à l'autre peut se produire à température ambiante. Les deux diamines **2** et **3** ont des structures très similaires, la seule différence réside dans l'introduction d'atome de fluor au sein de la molécule. Toutefois, la présence d'atomes de fluor peut affecter d'une manière significative les propriétés électroniques. L'optimisation de la diamine **2**, et la diamine **3** par analogie, permet d'obtenir des modèles fiables quant aux géométries optimales des oligomères. Afin de modéliser les structures électroniques de **P1** et **P2** en un temps de calcul acceptable, les optimisations des géométries ont été effectuées sur les structures modèles des monomères, dimères et trimères et les groupements amine (NH_2) et aldéhyde (CHO) ont été utilisés comme fonctions terminales.

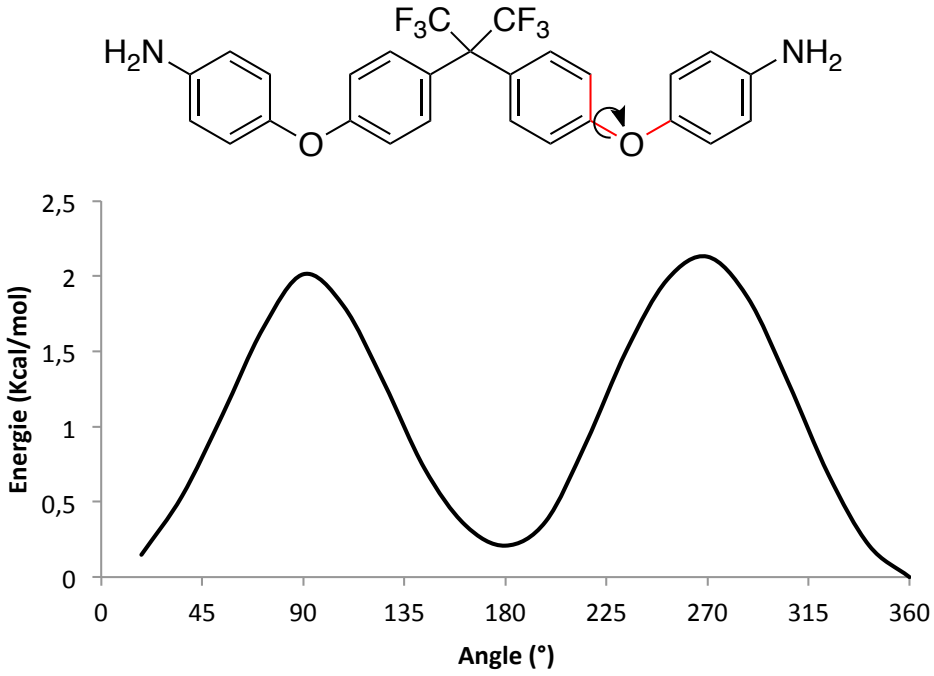


Figure 5.2 **La surface d'énergie potentielle de l'angle dièdre de l'éther de la diamine 2.**

Les orbitales moléculaires frontières (OMF) jouent un rôle crucial dans le transport d'électrons et les propriétés optiques. Par conséquent, les propriétés électroniques des modèles de **P1** (monomère, dimère et trimère) ainsi que **P2** (monomère, dimère et

trimère) ont été déterminés et les résultats sont rapportés dans le Tableau 5.1. Les distributions de leurs plus hautes orbitales moléculaires occupées (HOMO) et leurs plus basses orbitales moléculaires inoccupées (LUMO) sont présentées dans la Figure 5.3.

Tableau 5.1 Calculs théoriques des gaps énergétiques HOMO-LUMO, des niveaux énergétiques de la HOMO et la LUMO pour les représentations oligomériques de P1 et P2.

		DFT		
		HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg (eV)
P1	Monomère	-5,95	-2,80	3,15
	Dimère	-5,94	-2,81	3,13
	Trimère	-5,94	-2,80	3,14
P2	Monomère	-5,84	-2,64	3,20
	Dimère	-5,72	-2,69	3,03
	Trimère	-5,68	-2,69	2,99

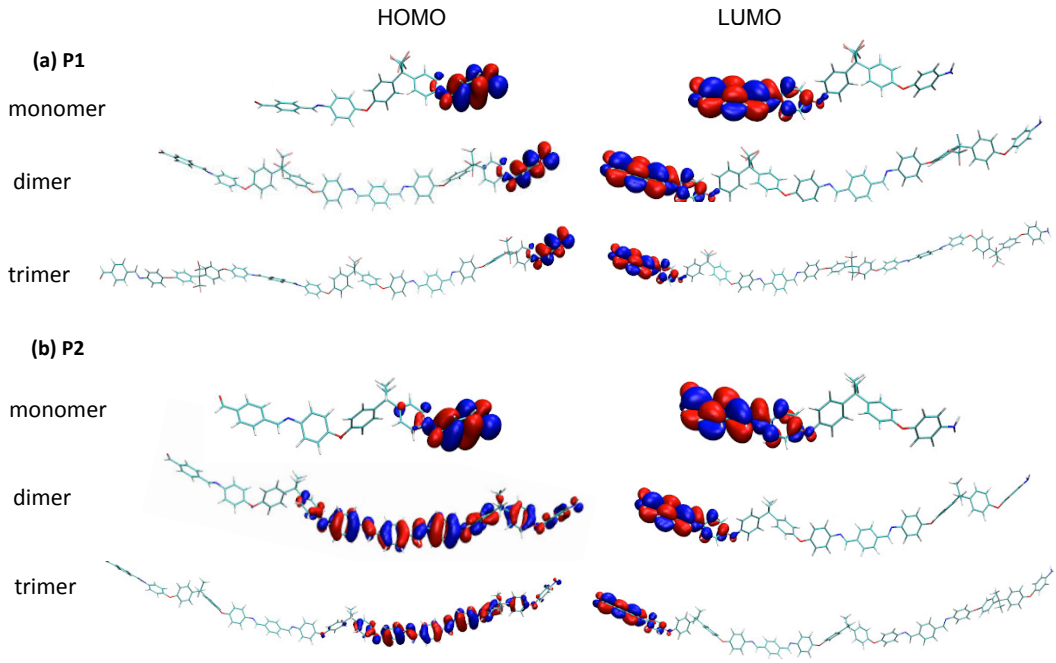


Figure 5.3 Simulation par DFT des niveaux énergétiques de la HOMO et de la LUMO calculée à un niveau théorique de B3LYP 6-31+G(d,p) et représentations oligomériques des monomère, dimère et trimère pour P1 (a) et P2 (b).

Des études antérieures ont montré que le gap énergétique HOMO-LUMO est étroitement relié aux propriétés de conductivité.[129] Les valeurs très proches pour le dimère et le trimère suggèrent qu'un modèle théorique avec trois, voire deux unités répétitives suffirait pour décrire les propriétés des deux polymères **P1** et **P2**. Il est à noter que la HOMO et la LUMO présentent des distributions différentes (Figure 5.3b). La HOMO et la LUMO ont été respectivement localisées sur les extrémités NH_2-aryle et CHO-aryle terminaux. Ceci suggère clairement une capacité de transfert de charge dans un tel système en raison de la séparation HOMO-LUMO. L'écart d'énergie entre la LUMO et la LUMO+1 était de 1,46 eV, 0,23 eV et 0,19 eV pour le monomère, dimère et trimère respectivement, tandis que la position de la HOMO-1 était d'environ 0,1 eV en dessous du niveau de la HOMO dans les trois cas (Figure 5.4). Cela peut suggérer que la HOMO et la HOMO-1 étaient quasi-dégénérées dans les trois cas.

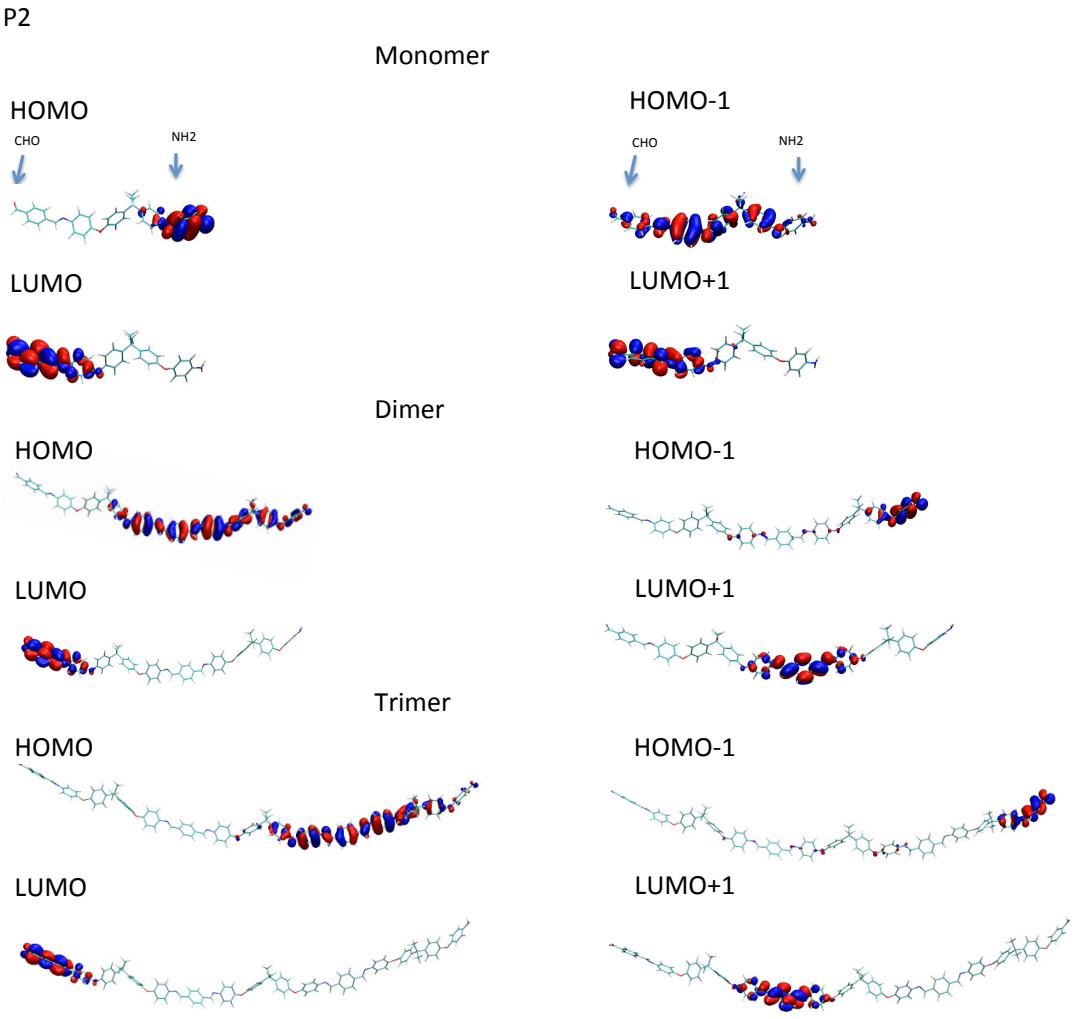


Figure 5.4 **Orbitales moléculaires frontière des niveaux d'énergie de la HOMO, HOMO-1, LUMO et LUMO+1 pour les représentations oligomériques du P2 calculés à un niveau de théorie B3LYP 6-31+G(d,p).**

Il a été démontré que l'introduction d'atomes électro-attracteurs tels que le fluor au sein d'un polymère est un moyen chimique efficace pour diminuer simultanément les niveaux énergétiques des HOMO et LUMO.[130], [131] Un abaissement du niveau énergétique de la HOMO implique une amélioration de la stabilité vis-à-vis de l'oxydation des matériaux polyconjugués,[132] tandis que l'abaissement du niveau énergétique de la LUMO facilite l'injection d'électrons dans les contacts anodiques.[123] Par ailleurs, la position de la HOMO-1 était d'environ 0,1 eV en des-

sous du niveau de la HOMO dans le cas du dimère et trimère. Pour le monomère, elle est en dessous de 0,33 eV, alors que l'écart d'énergie entre la LUMO et LUMO+1 était de 1,46 eV, 0,17 eV et 0,14 eV pour le monomère, dimère et trimère, respectivement (Figure 5.5). Ceci suggère à nouveau une quasi-dégénérescence de la HOMO et la HOMO-1 dans le cas des dimères et trimères. Comme indiqué pour **P2**, une forte séparation des distributions des HOMO et LUMO suggère une forte nature de transfert de charge de **P1** (Figure 5.5).

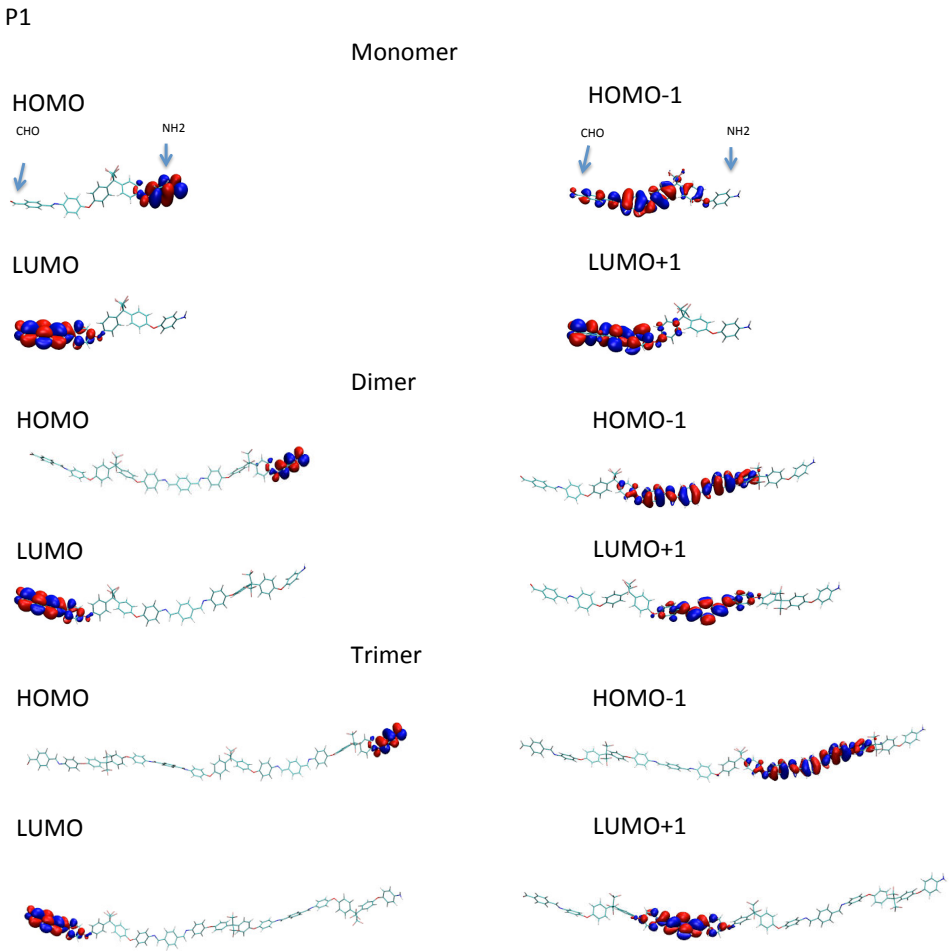


Figure 5.5 **Orbitales moléculaires frontière des niveaux d'énergie de la HOMO, HOMO-1, LUMO et LUMO+1 pour les représentations oligomèriques du P1 calculés à un niveau de théorie B3LYP 6-31+G(d,p).**

Les valeurs théoriques des gaps Eg pour les deux polymères considérés ont été trouvées comprises entre 3 et 3,15 eV. Ces valeurs sont assez proches de celles caractéristiques de polymères semiconducteurs fréquemment utilisés comme le poly(p-phénylène) (PPP), Eg = 2,7 eV ou le polypyrrole (PPy), Eg = 3,2 eV. Ce qui place ces polyazométhines parmi les polymères potentiellement utilisables dans des applications électroniques ou optoélectroniques, et nous encourage à les synthétiser et à les caractériser expérimentalement

5.2 Synthèse et caractérisation

5.2.1 Synthèse

Les polyazométhines sont généralement synthétisées dans des solvants organiques toxiques tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylacétamide (DMAc) ou le diméthylformamide (DMF) à haute température, sous atmosphère inerte, en utilisant des catalyseurs et/ou des bases de Lewis.[40], [63], [64], [81] Dans ce travail, nous avons choisi de mettre au point la réaction de polymérisation dans des conditions respectueuses de l'environnement. Nous avons choisi l'éthanol comme solvant, ce dernier étant considéré comme un solvant vert. [9] De plus, les réactions ont été réalisées à température ambiante et sans utilisation de catalyseurs (Figure 5.6).

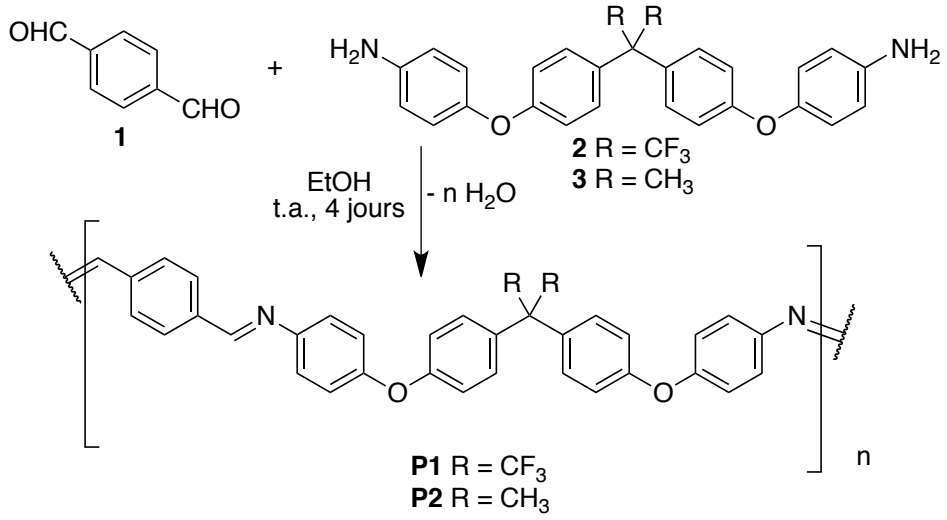


Figure 5.6 Schéma de synthèse des polyazométhines P1 et P2.

La polycondensation des diamines **2** ou **3** et du terephtalaldéhyde **1** a conduit aux composés désirés avec des rendements massiques de 91 % et 97 % pour les polymères **P1** et **P2** respectivement.

Les polymères obtenus ont été analysés et leurs structures confirmées.

5.2.2 Analyse des polymères P1 et P2

Différentes techniques d'analyses physico-chimiques et structurales ont été utilisées afin de caractériser les deux polymères **P1** et **P2**.

5.2.2.1 Analyse FTIR

Les mesures en spectroscopie infrarouge ont été effectuées pour le terephtalaldéhyde **1**, les diamines **2** et **3** ainsi que les polymères **P1** et **P2.** Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 5.7. Les bandes caractéristiques du groupement fonctionnel aldéhyde à 2860 cm^{-1} (vibrations d'élongation C-H) et à 1680 cm^{-1} (vibrations d'élongation C=O) sont présentes à la fois dans les polymères **P1** et **P2**, mais en très faible intensité comparativement au spectre du terephtalaldéhyde, ce qui indique la présence de groupes aldéhydes terminaux.

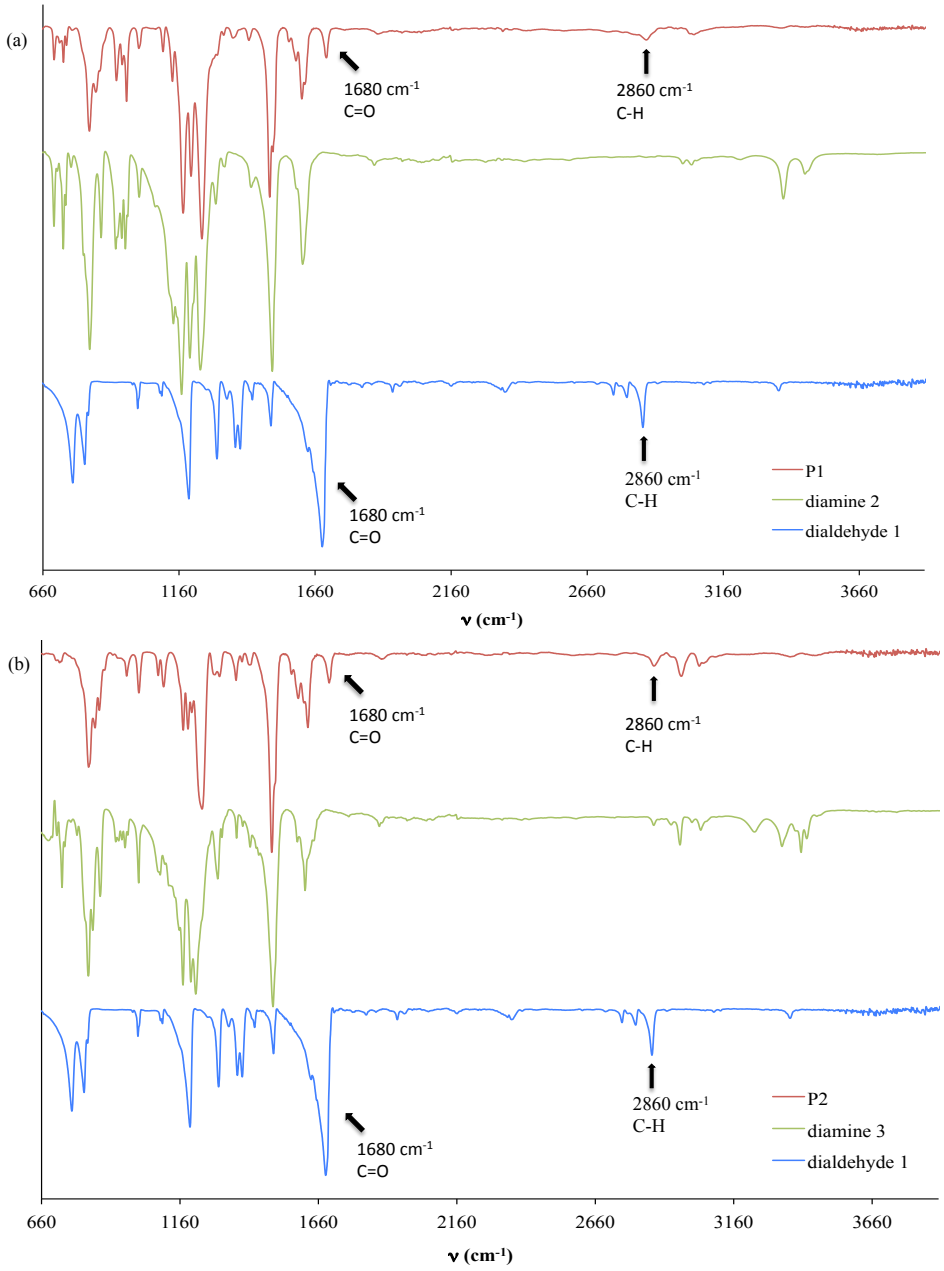


Figure 5.7 **Spectres FTIR (a) du polymère P1 (rouge), de la diamine 2 (vert) et du terephtalaldéhyde 1 (bleu) et (b) du polymère P2 (rouge), de la diamine 3 (vert) et du terephtalaldéhyde 1 (bleu).**

5.2.2.2 Analyse RMN ^{1}H

Les polymères **P1**, **P2** et leurs précurseurs **1**, **2** et **3** ont été analysés par RMN ^{1}H dans le chloroforme deutéré (Figure 5.8). Les spectres confirment la réaction de

polycondensation par la présence de signaux des protons de l'imine résonant entre 8,5 et 8,6 ppm (Figure 5.8, partie B). On observe un blindage des protons aromatiques des polymères **P1** et **P2** (Figure 5.8, partie A) issus du terephtalaldéhyde **1** en raison d'un effet inductif attracteur moins important de la fonction imine par rapport à la fonction aldéhyde. D'autre part, un déblindage significatif des protons aromatiques issus des diamines **2** et **3** (Figure 5.8, partie C) a été observé dans les deux polymères **P1** et **P2** en raison d'un effet inductif donneur plus faible de l'azote de la fonction imine. Enfin, nous avons observé la présence de fonctions aldéhyde et amine terminales à 10,1 et 3,6 ppm respectivement.

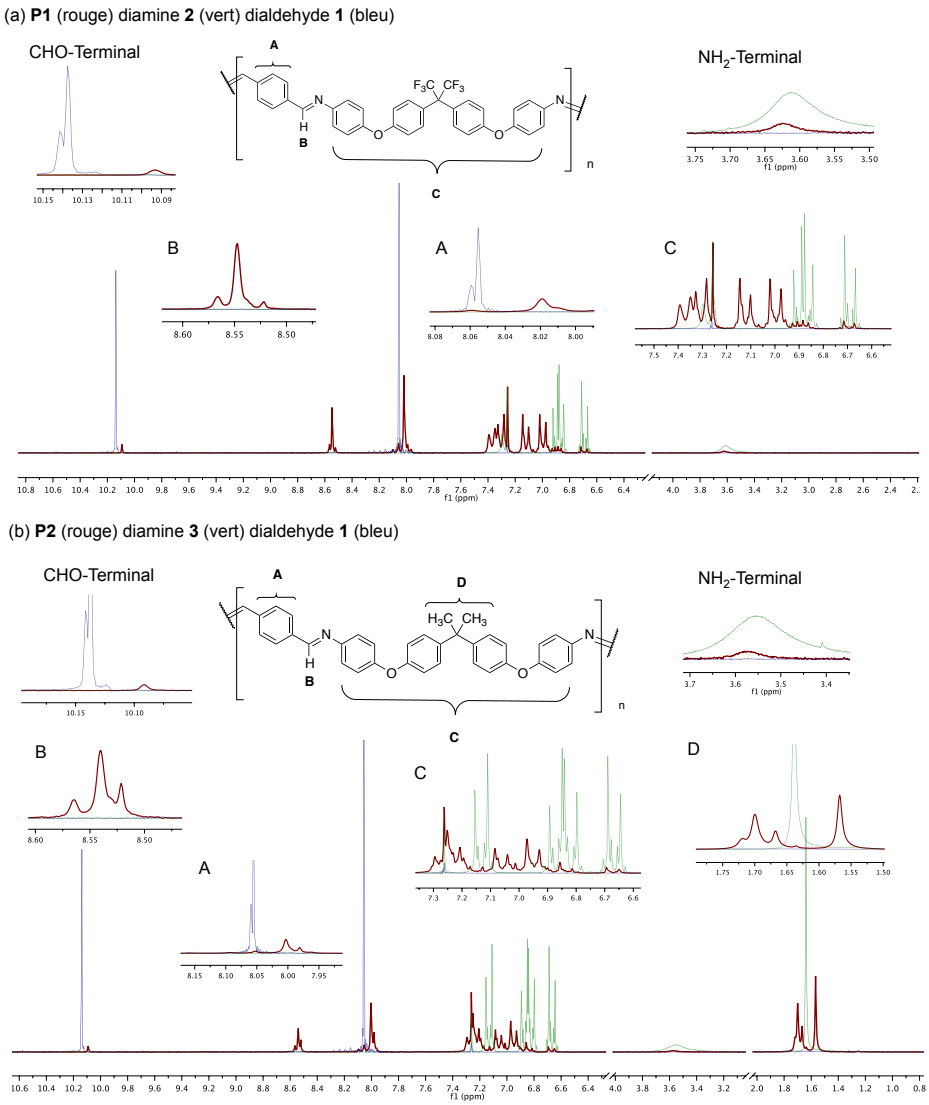


Figure 5.8 **Spectre RMN ^{1}H (a) du polymère P1 (rouge), de la diamine 2 (vert) et du terephtalaldéhyde 1 (bleu) et (b) du polymère P2 (rouge), de la diamine 3 (vert) et du terephtalaldéhyde 1 (bleu).**

5.2.2.3 Analyse GPC

Les poids moléculaires moyens en masses (ou en anglais average molecular weights Mw) de ces polymères ont été estimés par GPC, en utilisant le polystyrène comme standard[123] et le tétrahydrofurane (THF) comme éluant (Tableau 5.2). À température ambiante, nous avons obtenu un degré de polymérisation (DP) majoritaire de 12 (Mw = 7413 g/mol) dans le cas de **P1** et de 8 (Mw = 4267 g/mol) dans le cas de **P2**. Ces valeurs indiquent que la réaction de polycondensation à température ambiante conduit à

des oligomères. Les indices de polydispersité (Ip) sont trouvés relativement proches, de l'ordre de 1,40 et 1,46 pour **P1** et **P2** respectivement (Tableau 5.2).

Tableau 5.2 Poids moléculaire moyen des oligoazométhines synthétisés.

Oligomères	Mw[a] (g/mol)	Rendement (%)	Ip[b]	DP[c]
P1	7413	73	1,40	12
	1398	21	1,01	2
P2	4267	64	1,46	8
	953	20	1,01	2

[a] poids moléculaires moyens en masses
[b] Indice de polydispersité
[c] degré de polymérisation.

5.2.2.4 Solubilité

La solubilité d'un polymère est un des facteurs importants qui permet une mise en forme à faible coût avec des méthodes telles que l'impression ou l'estampage, une exigence pour une éventuelle utilisation en tant que matériau de base pour l'électronique organique.

La solubilité de ces nouveaux oligoazomethines a été testée dans différents solvants organiques (1 mg de **P1** ou **P2** dans 1 ml de solvant à température ambiante) et les résultats sont résumés dans le Tableau 5.3. Les deux oligomères **P1** et **P2** sont facilement solubles dans la plupart des solvants aprotiques polaires comme le N,N-diméthylacétamide (DMAc) ou le N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP), et même dans des solvants moins polaires tels que le chloroforme ($CHCl_3$) et le tétrahydrofurane (THF), qui sont des solvants de routine. De plus, dans le cas du THF et du NMP nous avons remarqué que l'oligomère **P1** était soluble à température ambiante jusqu'à des concentrations de 20 mg/ml, plus élevées que dans le cas de l'oligomère **P2** où la solubilité était limitée à une concentration de 1 mg/ml.

Les études de solubilité dans le N,N-Diméthylformamide (DMF) ont montré que seul l'oligomère **P1** y est soluble. Cette différence de comportement entre **P1** et **P2** est due d'une part aux groupements CF_3, qui augmentent la solubilité, et, d'autre part, à l'introduction des liaisons flexibles aryle-éther entre les cycles aromatiques de la chaîne principale.[126], [127]

Tableau 5.3 Comportement solubilité des oligoazomethines synthétisés.

Oligomères	$CHCl_3$	THF	DMF	DMAc	NMP	Toluène
P1	+	++	+	+	++	--
P2	+	+	--	+	+	--

(+) soluble à une concentration de 1 mg/ml
(++) soluble une concentration de 20 mg/ml
(--) non soluble

5.2.2.5 Analyse DRX

La technique de diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour étudier et comparer les structures de **P1** et **P2**. La Figure 5.9 montre les diffractogrammes obtenus pour les deux oligomères, où la différence concerne à la fois la position et la résolution des pics de diffraction. Pour **P1**, le diagramme de diffraction présente des pics très peu résolus indiquant l'existence d'une phase amorphe relativement importante. En revanche, **P2** présente des pics mieux identifiables, donc un certain caractère cristallin. En utilisant l'équation de Debye-Scherrer, nous avons pu déterminer un indice de cristallinité de l'ordre de 71 % et une taille de cristallite de $(4{,}9 \pm 0{,}1)$ nm pour le pic principal (correspondant à $2\theta = 19°$ environ). La différence apparente entre les deux oligomères est principalement due à la différence des effets des groupements CH_3 et CF_3. L'incorporation d'atomes de fluor semble empêcher les interactions inter-chaînes, conduisant ainsi à un caractère moins cristallin pour **P1**. Cette disparité souligne les résultats de solubilité observée, où **P1** était soluble dans le DMF contrairement **P2**, en accord avec le fait que, généralement, la solubilité diminue avec l'augmentation de la cristallinité.

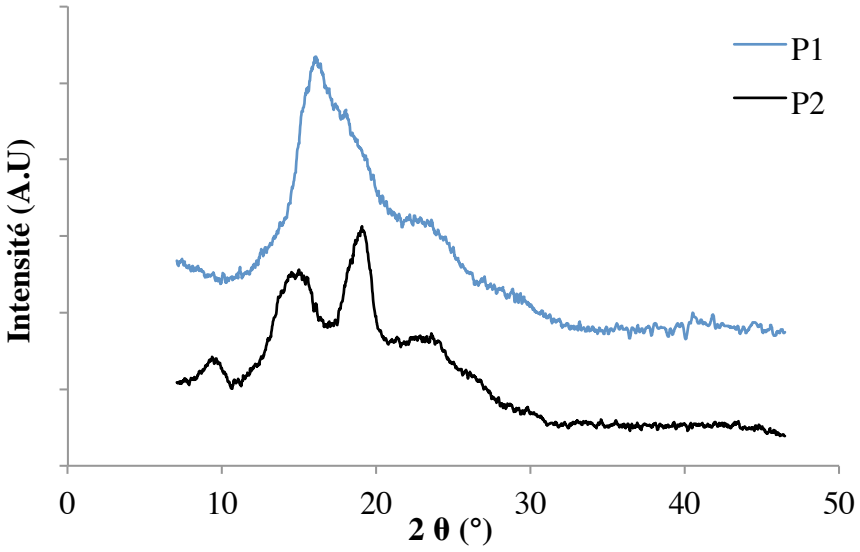


Figure 5.9 **Diffractogrammes DRX d'oligomères P1 et P2. Les deux motifs sont décalés le long de l'axe des ordonnées pour une meilleure clarté.**

5.2.2.6 Propriétés thermiques

La stabilité thermique des polymères conditionne aussi bien leur utilisation à des températures supérieures à la température ambiante, que leurs bonnes performances de transport de charges (de trous ou d'électrons).[78]

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) ont été réalisées sous atmosphère d'azote, pour examiner les propriétés thermiques de **P1** et **P2**. Les oligomères ont été préalablement séchés pendant une nuit à 80 °C pour éliminer l'humidité résiduelle.

Les mesures de DSC ont permis de déterminer les valeurs des températures de transition vitreuse (Tg) des deux oligomères. La Tg a été trouvée de l'ordre de 188°C aussi bien pour **P1** que pour **P2**. Cette valeur est comparable à celles des azomethines obtenus à partir du naphthalenediimides et du thiophène (Tg = 195 °C) ou du bithiophène (Tg = 174 °C).[63]

La stabilité thermique de **P1** et **P2** a également été étudiée par analyse thermogravimétrique. Les variations de pourcentage de masse en fonction de la

température, présentées sur la Figure 5.10, ont révélé une décomposition de chaque oligomère en une seule étape. La limite de stabilité se situe autour de 490 °C aussi bien pour **P1** que pour **P2**. La perte de masse totale est comparable pour les deux oligomères (≈ 40 % pour **P1** et ≈ 34 % pour **P2**).

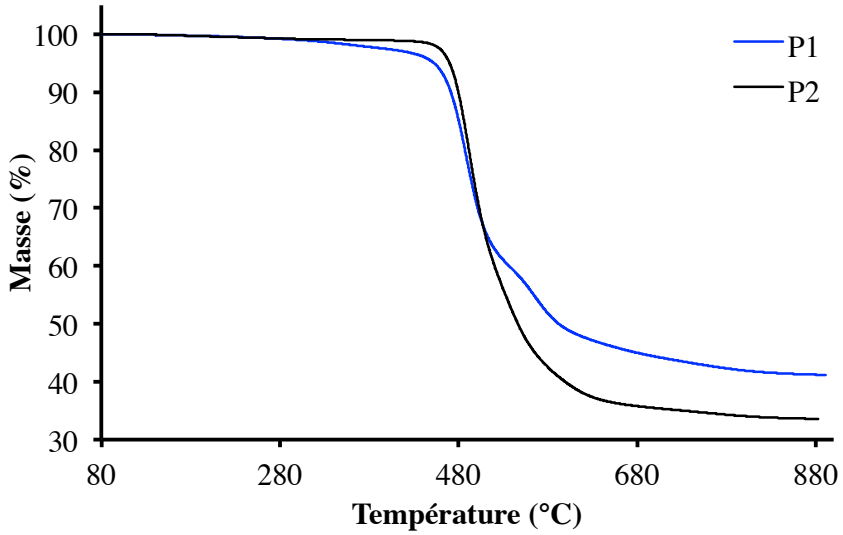


Figure 5.10 Courbes thermogravimétriques des oligomères P1 et P2.

Les analyses DSC et ATG ont clairement montré que **P1** et **P2** présentent des propriétés thermiques très similaires, une bonne stabilité thermique et une haute température de transition vitreuse (Tg). Ces propriétés en font de bons candidats pour diverses applications, tel que l'électronique de puissance qui nécessite une tenue à la température en fonctionnement.

5.2.2.7 Propriétés optiques

Les spectres d'absorption UV/Vis expérimentaux (enregistrés dans le THF) de **P1** et **P2** ainsi que leurs précurseurs sont présentés sur la Figure 5.11. Une concentration de 0,02 g/L a été utilisée pour les mesures expérimentales.

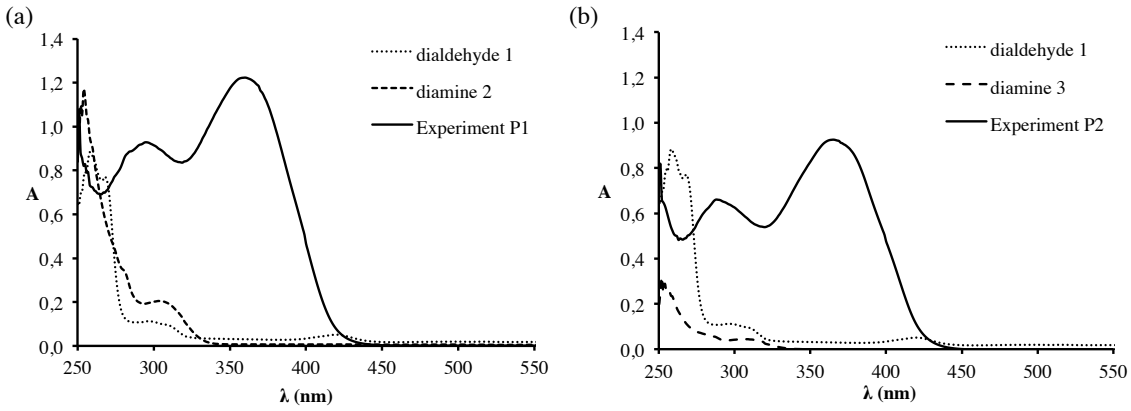


Figure 5.11 Les spectres UV/Vis expérimentaux de (a) P1 et (b) P2 en solution dans le THF (0,02 g/L) ainsi que leurs précurseurs respectifs.

Le spectre expérimental UV/Vis de **P2** présente deux bandes d'absorption; une première entre 260 et 320 nm et la seconde entre 320 et 410 nm, avec une bande d'absorption UV maximum (λ_{max}) à 367 nm qui est assignée à une transition π-π* (Figure 5.11b). En comparaison avec les composés de départ, le terephtalaldéhyde **1** et la diamine **3**, pour lequel l'absorption maximale dans le THF a été localisée à 304 nm et 298 nm respectivement, la présente polyazométhine a montré un décalage significatif de la bande d'absorption maximale vers les grandes longueurs d'ondes, dû à la transition π→π*. Il est bien connu que l'extension de la conjugaison contribue à un effet bathochrome ainsi qu'un effet hyperchrome sur la bande d'absorption maximale.[133] Dans le système étudié, la délocalisation des électrons est en effet propagée sur l'ensemble du groupement chromophorique comprenant les motifs aryl-amine et aryl-aldéhyde via la liaison imine de la chaine principale. Les mêmes observations ont été faites pour **P1**, cependant le λ_{max} est légèrement décalé vers les faibles longueurs d'ondes à 360 nm (Figure 5.11a).

En utilisant l'approximation linéaire de la limite d'absorption par rapport à l'axe des longueurs d'ondes, la largeur de bande d'énergie interdite (Eg) des oligomères peut être estimée à partir de l'équation suivante :

$$Eg(eV) = \frac{hc}{\lambda_G(nm)} \qquad \text{Équation 5.1}$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ_G l'approximation linéaire de la limite d'absorption par rapport à l'axe de longueur d'onde du spectre d'absorption optique.[133] Le Tableau 5.4 présente les valeurs λ_{max}, λ_G et Eg relatives des oligoazomethines **P1** et **P2** en solution. Il a été constaté que les valeurs des gaps énergétiques (Eg) sont approximativement les mêmes dans les deux cas (Eg = 2,95 eV et 2,92 eV pour **P1** et **P2** respectivement), similaires aux valeurs obtenues par DFT (Tableau 5.1). Il faut souligner que la surestimation des Eg théoriques d'environ 0,1 eV par rapport aux Eg expérimentaux pourrait être attribuée à l'absence d'effets de solvant dans les calculs.[123]

Tableau 5.4 Les λ_{max}, λ_G et les gaps énergétiques (Eg) expérimentaux de P1 et P2 obtenus par spectroscopie UV/Visible dans le THF.

Oligomères	λ_{max} (nm)	λ_G (nm)	Eg (eV)
P1	360	420	2,95
P2	367	425	2,92

Les calculs TD-DFT permettent une compréhension en profondeur des bandes d'absorption UV/Vis en fournissant les descriptions des orbitales moléculaires (OM) de ces dernières.[134] Pour ce faire, les spectres UV/Vis théoriques des représentations oligomériques (monomères, dimères et trimères) de **P1** et **P2** ont été effectués en utilisant un niveau théorique CAM-B3LYP 6-31+G (d, p). Comme démontré dans les Figure 5.12 (a) et (b) les caractéristiques spectrales expérimentales (soit la double bande supérieure à 250 nm) ont été théoriquement obtenues avec les modèles des dimères et trimères, mais pas les monomères.

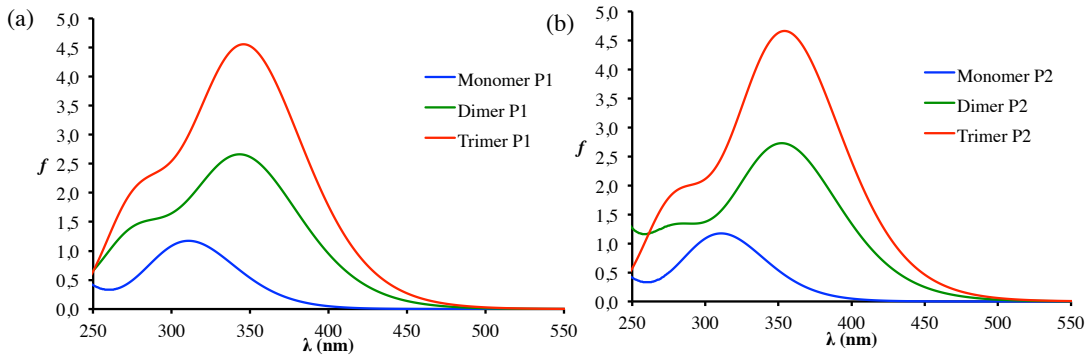


Figure 5.12 **Les spectres UV/Vis théoriques des représentations oligomériques (monomères, dimères et trimères) de (a) P1 et (b) P2 respectivement calculés à un niveau théorique CAM-B3LYP 6-31+G (d, p).**

Le Tableau 5.5 résume les résultats obtenus pour la transition électronique S_0-S_1 des représentations oligomériques de **P1** et **P2** en phase gazeuse. L'effet bathochrome observé pour **P1** et **P2**, par rapport aux références, les diamines **2** et **3** et le terephtalaldéhyde **1**, a été rationalisé par l'apparition d'une nouvelle transition électronique pour les dimères et trimères. Cependant, ces excitations n'ont pas été attribuées à une transition électronique classique HOMO→LUMO. En effet, dans le cas du dimère **P1**, la principale transition électronique est attribuée à une transition HOMO-1→LUMO+1 à 77 %, alors que dans le cas du trimère **P1** cette dernière est attribuée à une HOMO-1→LUMO+2 à 44 %. Pour **P2** la principale contribution des OM a été attribuée à une HOMO→LUMO+1 à 72 % et à une HOMO→LUMO+2 à 36 % pour les dimère et trimère respectivement (Tableau 5.5).

Tableau 5.5 Transition électronique S_0-S_1, leurs attributions (OM), les absorptions maximales et les forces d'oscillateurs (*f*) des représentations oligomériques de P1 et P2 calculées à un niveau théorique CAM-B3LYP 6-31+G (d, p)

		TD-DFT			Expérimental
		λ_{max} (nm (eV))	Force oscillateur	S_0-S_1 OM/Caractère (coefficient %)	λ_{max} (nm (eV))
P1	Monomère	335,2 (3,70)	0,55	HOMO-1→LUMO (52 %)	360 (3,44)
	Dimère	348,5 (3,56)	2,06	HOMO-1→LUMO+1 (77 %)	
	Trimère	349,6 (3,55)	3,76	HOMO-1→LUMO+2 (44 %)	
P2	Monomère	316,7 (3,91)	0,79	HOMO-3→LUMO (64 %)	367 (3,38)
	Dimère	356,5 (3,48)	2,13	HOMO→LUMO+1 (72 %)	
	Trimère	357,2 (3,47)	3,89	HOMO→LUMO+2 (36 %)	

L'analyse des états de transitions S_0-S_1 a été réalisée en utilisant le formalisme transition orbitalaire naturel (NTO).[106] L'utilisation de l'analyse NTO permet de rationaliser en termes d'unités chromophores (Figure 5.13).

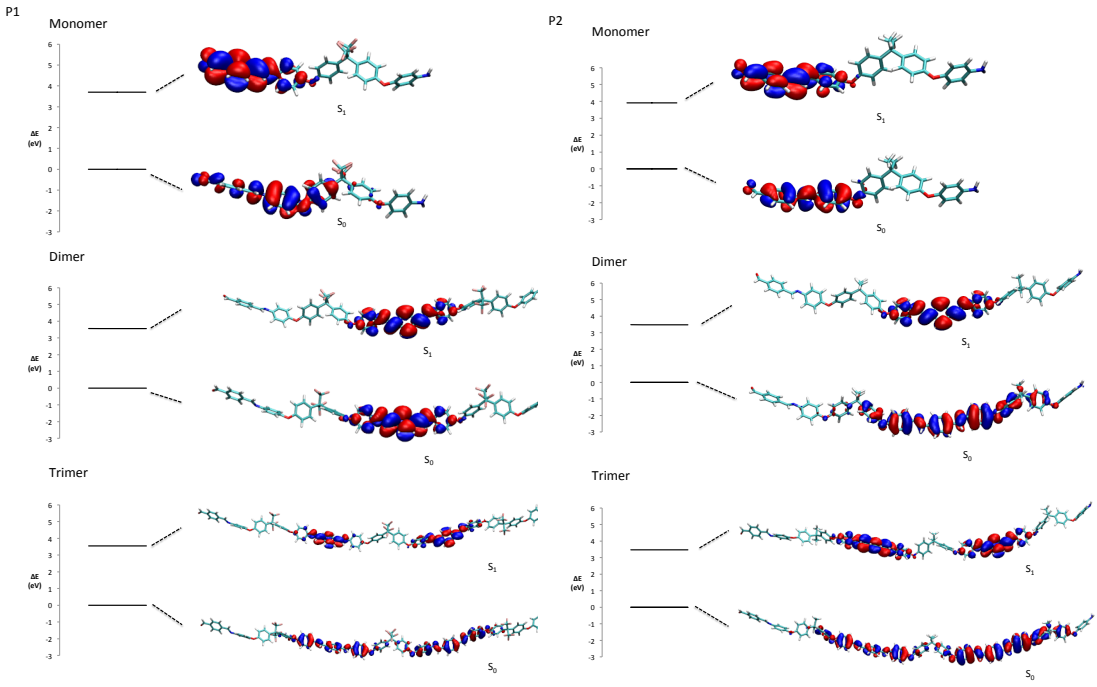


Figure 5.13 Transitions S0-S1 des modèles (monomères, dimères et trimères) de P1 et P2 calculées à un niveau théorique CAM-B3LYP 6-31+G (d, p)

Comme prévu, les transitions S_0-S_1 des modèles dimères et trimères sont très similaires pour **P1** et **P2**, car ils impliquent tous deux une transition π-π* dans les plus grands fragments π-délocalisés (c.-à-d. entre les carbones sp3 qui brisent la délocalisation π).

En plus de nous fournir une analyse fine des états de transitions, les calculs théoriques mettent en évidence un accord avec l'expérience pour l'estimation du λ_{max}. De plus, cette concordance conforte le choix que nous avions fait de limiter l'analyse théorique au trimère.

5.2.3 Étude cinétique de la polymérisation

Une étude de la cinétique de polymérisation en fonction du temps a été réalisée. Cette étude a été effectuée dans un premier temps à température ambiante en utilisant deux solvants verts, l'éthanol et le 1-Butanol.[9] Les poids moléculaires moyens en masses (Mw) de ces polymères ont été déterminés par GPC, en utilisant le polystyrène comme standard et le THF comme éluant.

Nous avons constaté qu'après 6 h de réaction dans l'éthanol, on obtient un degré de polymérisation (DP) de l'ordre de 12 (Tableau 5.6 essai 1). L'augmentation du temps de réaction jusqu'à 7 jours n'a pas permis une plus importante polymérisation. En effet, un DP majoritaire d'environ 12 est obtenu avec un rendement variant entre 60 et 80 % (Tableau 5.6 essais 1 à 8). De plus, un produit minoritaire correspondant à un dimère (DP = 2) est observé pour tous les essais avec un rendement compris entre 15 et 30 %.

Tableau 5.6 Cinétique de polymérisation dans l'éthanol dans le cas de P1

Essais	temps réaction (h)	Mw (g/mol)	Rendement (%)	Ip	DP
1	6	7308	**72**	1,40	**11,52**
		1393	21	1,01	2,21
2	12	5567	**59**	1,31	**8,77**
		1406	30	1,01	2,21
3	36	7545	**73**	1,40	**11,89**
		1408	21	1,01	2,22
4	48	5828	**62**	1,33	**9,18**
		1428	30	1,01	2,25
5	60	8265	**76**	1,42	**13,02**
		1419	19	1,01	2,24
6	72	8927	**80**	1,47	**14,07**
		1422	16	1,01	2,24
7	96	7413	**73**	1,40	**11,68**
		1398	21	1,01	2,21
8	168	8624	**75**	1,45	**13,59**
		1402	16	1,01	2,21

Dans le cas de la polymérisation dans le 1-Butanol, nous avons observé une cinétique de polymérisation beaucoup plus lente (Tableau 5.7). En effet, après 6 h de réaction, le DP majoritaire obtenu correspond à un monomère (DP = 1). À la différence des essais réalisés dans l'éthanol, un DP maximal d'environ 13 n'est atteint qu'après 60 heures (Tableau 5.7 essai 6). De plus, on remarque que le produit minoritaire obtenu correspond au monomère lorsque le DP majoritaire n'excède pas 6 unités (Tableau 5.7 essais 1 à 5)

et qu'il correspond à un dimère lorsque le DP majoritaire excède 10 unités (Tableau 5.7 essais 5 à 8).

Tableau 5.7 Cinétique de formation de P1 dans le 1-butanol

Essais	temps réaction (h)	Mw (g/mol)	Rendement (%)	Ip	DP
1	6	523	91	1,01	0,82
2	12	1938	**84**	1,31	**3,05**
		526	7	1,01	0,85
3	24	2582	**82**	1,53	**4,07**
		541	14	1,01	0,85
4	36	3497	**88**	1,85	**5,51**
		527	8	1,01	0,83
5	48	3829	**83**	1,72	**6,03**
		532	12	1,01	0,84
6	60	8265	**74**	1,42	**13,02**
		1406	17	1,01	2,22
7	72	8416	**74**	1,49	**13,26**
		1416	16	1,01	2,23
8	168	6879	**92**	2,27	**10,83**
		1401	4	1,01	2,21

Dans le cas du polymère **P2**, on constate que la vitesse de polymérisation est beaucoup plus lente. Après 24 h de réaction, un DP de 7 est obtenu dans l'éthanol (Tableau 5.8 essai 1), mais avec un rendement de 25 % seulement. De plus, la majorité du produit de départ (environ 60 %) ne semble pas avoir réagi. Un degré de polymérisation maximal de 12 a été atteint au bout de 8 jours (Tableau 5.8 essai 3).

Tableau 5.8 Cinétique de la polymérisation du polymère P2 dans l'éthanol

Essais	temps réaction (h)	Mw (g/mol)	Rendement (%)	Ip	DP
		3518	25	1,31	6,68
1	24	957	13	1,01	1,82
		346	**61**	1,01	**0,66**
		4267	**63**	1,46	**8,10**
2	96	953	19	1,01	1,81
		346	16	1,01	0,66
		6424	**53**	1,33	**12,2**
3	192	1736	19	1,01	3,29
		943	13	1,01	1,79

Un essai a également été réalisé dans le 1-butanol pour une durée de 24 h. Un DP maximal de 8 unités a été obtenu avec un rendement de 31 %. Comme dans le cas de la polymérisation dans l'éthanol (Tableau 5.8 essai 1), le produit majoritaire (58 %) est le produit de départ qui n'a pas encore réagi.

En général, nous remarquons que dans les conditions mentionnées précédemment (Tableau 5.6 à 5.8) les DP maximaux des polymères **P1** et **P2** n'excèdent pas une dizaine d'unités, et ce même après 7 jours de réaction.

Afin d'augmenter le degré de polymérisation, nous avons procédé à l'élimination de l'eau engendrée lors de la réaction de polycondensation. Cela a pour conséquence de favoriser l'équilibre vers la formation du polymère.[42] Pour ce faire, les réactions ont été réalisées à température ambiante dans l'éthanol en utilisant le tamis moléculaire comme agent desséchant (Tableau 5.9). L'introduction de tamis moléculaire a permis d'augmenter le DP majoritaire du polymère **P1** de 12 à 16 et celui du polymère **P2** de 8 à 20.

Tableau 5.9 Polymérisation dans l'éthanol en utilisant le tamis moléculaire.

Polymères	Condition	Mw (g/mol)	Rendement (%)	Ip	DP
P1	4 jrs, t.a, tamis mol.	10021	**80**	1,37	**15,79**
		2529	13	1,01	3,99
		1413	6	1,01	2,23
P2	4 jrs, t.a. tamis mol.	10709	**69**	1,38	**20,33**
		2779	16	1,01	5,28
		1743	12	1,01	3,31

Il est connu dans la littérature que l'obtention des polyazométhines à hauts poids moléculaires est favorable dans des solvants aprotiques polaires tel que le THF, DMAc, le DMF, le NMP ou le DMSO.[42] En effet, ces solvants solubilisent les polymères contrairement au cas de l'éthanol qui entraine la précipitation des oligomères et donc bloque la réaction de polymérisation.

En conclusion, en utilisant des solvants verts soit, l'éthanol et le 1-butanol, nous avons réussi à synthétiser les oligomères **P1** et **P2** avec des DP d'environ 12. Par le même fait, nous avons pu développer une synthèse respectueuse de l'environnement et qui ne génère aucun sous-produit nocif.

5.2.4 Mesure de conductivité

Nous avons par la suite étudié le comportement électrique macroscopique des deux oligomères **P1** et **P2**, leur conductivité σ en couches minces a été mesurée. Les valeurs de σ pour les échantillons non dopés sont de l'ordre de 1×10^{-8} S/cm pour **P1** et 3×10^{-9} S/cm pour **P2** (Tableau 5.10). Ces valeurs en font plutôt des semi-isolants, comme la plupart des polymères organiques intrinsèques. Nous avons donc entrepris de les doper avec différents dopants : l'acide chlorhydrique (HCl), le diiode (I_2), l'acide paratoluènesulfonique (p-TsOH) et l'acide camphosulfonique (ACS). Ce processus de dopage introduit des défauts qui agissent comme des porteurs de charges extrinsèques.

Afin de relever les valeurs de conductivités des différents polymères dopés, nous les avons mis en forme selon leurs degrés de solubilité, en film mince par spin coating ou en

disques minces par presse. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 5.10. Les valeurs de conductivité obtenues montrent une augmentation significative, de près de cinq ordres de grandeurs, des propriétés de conduction après dopage, notamment avec HCl. Ce résultat encourageant amène à poursuivre nos investigations afin d'améliorer la solubilité des polymères, critère primordial pour envisager des applications en électronique et/ou optoélectronique.

Tableau 5.10 Mesure de conductivité des polymères P1 et P2 non-dopé et dopé.

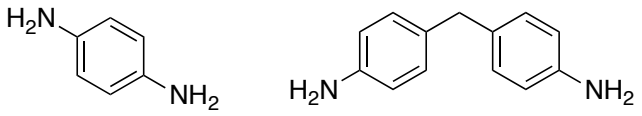
	Conductivité (S/cm)	
Dopant	**P1**	**P2**
Aucun	$1x10^{-8}$	$3x10^{-9}$
HCl	**$2,6x10^{-3}$**	**$1,2x10^{-3}$**
p-TsOH	$3,2x10^{-5}$	-
ACS	$2x10^{-8}$	$4x10^{-9}$

Ces tentatives n'ont pas été couronnées de succès pour les échantillons dopés avec I_2. La solubilité de ces derniers à faible concentration seulement ne permettait pas d'avoir des films minces homogènes et continus. Une mise en forme sous presse n'a également pas permis d'avoir des disques minces continus (pastilles cassantes), empêchant la création d'un continuum de matière pour les lignes de courant. Il est à noter que les tentatives de dopage du polymère **P2** par l'acide paratoluènesulfonique a conduit à l'obtention d'une gomme insoluble, ce qui ne nous a pas permis de déterminer sa conductivité.

En conclusion le dopage par HCl a permis d'augmenter significativement la conductivité des deux oligomères **P1** et **P2**, indépendamment de la nature du groupement CF_3 et CH_3. Partant de ce constat encourageant nous avons envisager d'étudier l'influence de la longueur du domaine de délocalisation sur les propriétés électriques.

5.3 Étude de l'influence de la longueur du domaine de conjugaison sur les propriétés électriques

Afin d'étudier l'influence de la longueur da la conjugaison sur les propriétés électriques des polyimines, deux nouvelles diamines ont été choisies (Figure 5.14). La paraphénylènediamine (diamine **4**) permet d'obtenir une polyimine complètement conjuguée tandis que le 4,4'-diaminodiphénylméthane (diamine **5**) permet d'obtenir une polyimine avec un domaine de conjugaison plus restreint.



Diamine 4 **Diamine 5**

Figure 5.14 Structure de la paraphénylènediamine (4) et du 4,4'-diaminodiphénylméthane (5)

5.3.1 Synthèse

Les réactions de polymérisations ont été réalisées dans les mêmes conditions que la synthèse des polyazométhines **P1** et **P2** soit, dans l'éthanol, à température ambiante et sans l'utilisation de catalyseurs (Figure 5.15).

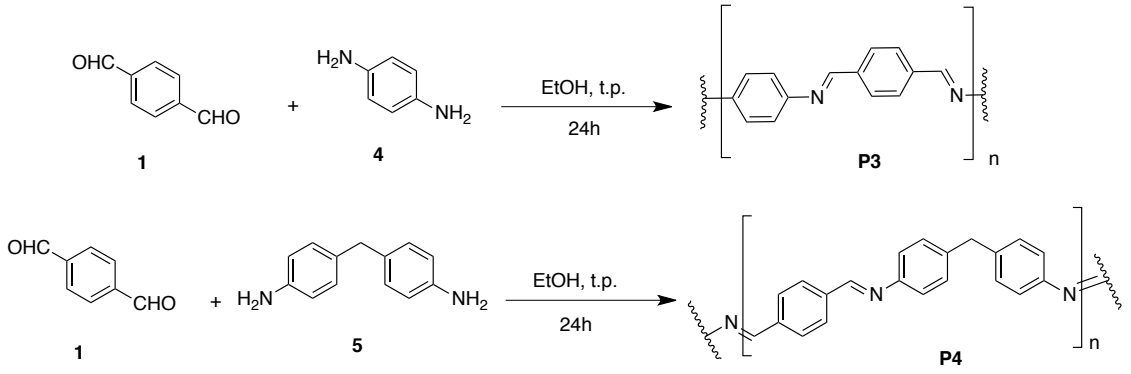


Figure 5.15 Schéma de synthèse des polyazométhines P3 et P4.

La polycondensation des diamines **4** ou **5** et du terephtalaldéhyde **1** a conduit aux composés désirés avec des rendements massiques de 91 % et 89 % pour les polymères **P3** et **P4** respectivement.

Les composés **P3** et **P4** obtenus ont été analysés et leurs structures confirmées par FTIR et RMN ^{13}C du solide, ces derniers étant insolubles dans les solvants usuels.

5.3.2 Analyse des composés P3 et P4

5.3.2.1 Analyse FTIR

Les mesures en spectroscopie infrarouge ont été effectuées pour les diamines **4** et **5** ainsi que les polymères **P3** et **P4**. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 5.16. Les bandes caractéristiques du groupement fonctionnel aldéhyde à 2868 cm^{-1} (vibrations d'élongation C-H) et à 1690 cm^{-1} (vibrations d'élongation C=O) ainsi que les bandes caractéristiques du groupement amine à 1630 cm^{-1} (vibrations de déformation NH_2) et entre 3200 et 3400 cm^{-1} (vibrations d'élongation NH_2) sont présentes à une faible intensité dans les polymères **P3** et **P4**, ce qui indique la présence de groupes aldéhydes et amines terminaux. De plus, les bandes à 1616 cm^{-1} et 1618 cm^{-1} dans les polymères **P3** et **P4** respectivement sont caractéristiques des vibrations d'élongation de la fonction imine (C=N), ce qui confirme la réaction de polycondensation.

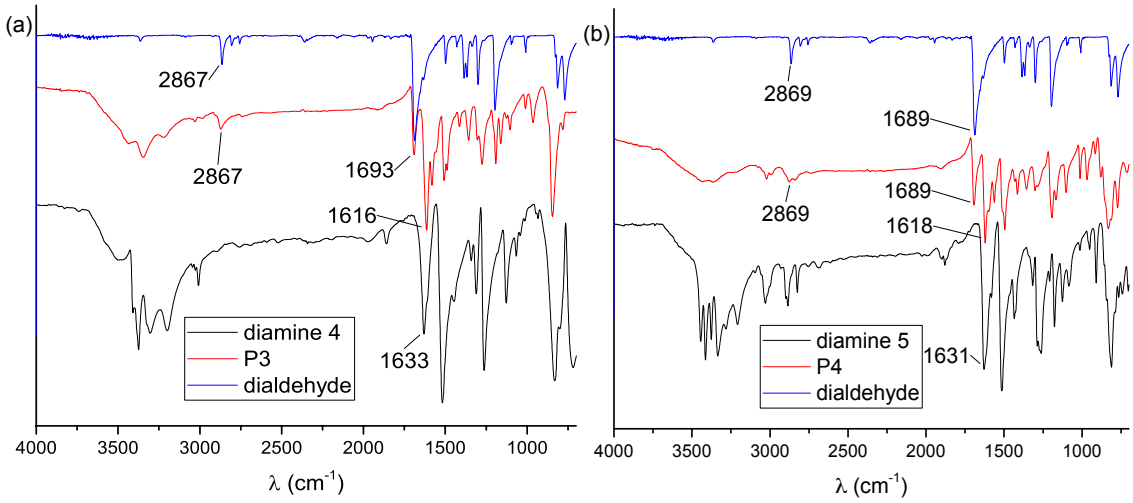


Figure 5.16 **Spectres FTIR (a) du polymère P3 (rouge), de la diamine 4 (noir) et du terephtalaldéhyde 1 (bleu) et (b) du polymère P4 (rouge), de la diamine 5 (noir) et du terephtalaldéhyde 1 (bleu).**

5.3.2.2 Analyse RMN ^{13}C du solide

La Figure 5.17 montre les spectres RMN ^{13}C du solide obtenus pour **P3** et **P4** ainsi que les assignements respectifs des carbones correspondant pour les deux polymères. Les spectres confirment la réaction de polycondensation par la présence de signaux des carbones des fonctions imines résonants à 157 et 158 ppm pour **P3** et **P4** respectivement (Figure 5.17 (a) C-3 et (b) C-6). Toutefois dans les deux polymères nous pouvons observer la présence d'un signal à 116 ppm (Figure 5.17 (a) C-6 et (b) C-7) correspondant au carbone aromatique porteur de la fonction amine, ce qui indique la présence de fonction amines terminale. Finalement, l'étendue et la forme des pics dans les spectres indiquent que **P3** et **P4** sont de nature amorphe puisque les pics sont larges et ont une forme gaussien.[135]

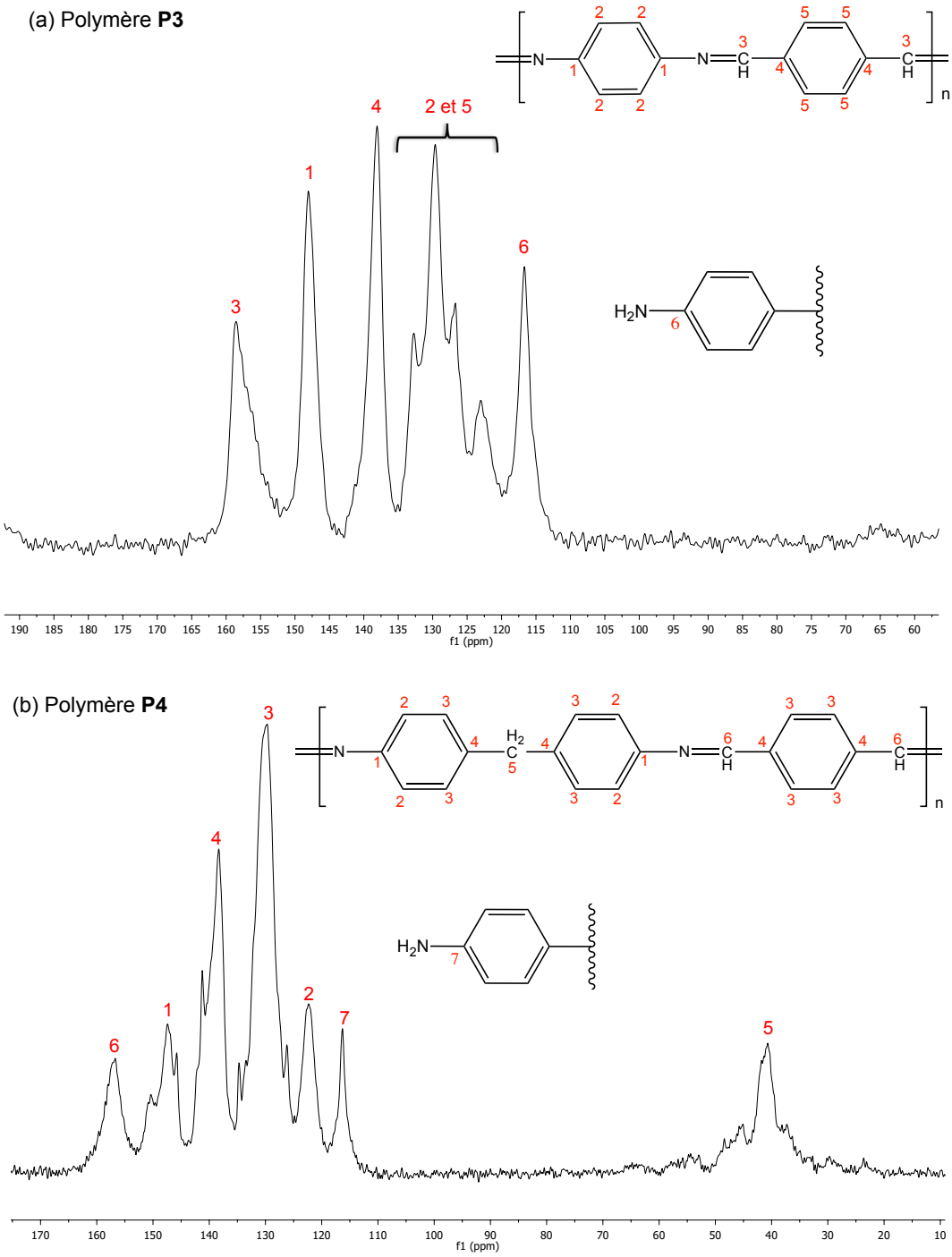


Figure 5.17 **Spectre RMN ^{13}C du solide (a) du polymère P3 et (b) du polymère P4**

5.3.3 Mesure de conductivité

Nous avons par la suite étudié le comportement électrique macroscopique de ces deux composés dopés en comparant leur conductivité σ à celle obtenue pour **P1** et **P2** dopés. Pour ce faire, nous avons décidé d'utiliser le dopage avec l'acide chlorhydrique (HCl), car ce dernier a permis d'augmenter significativement les valeurs de conductivité dans le cas de **P1** et **P2**.

Afin de relever les valeurs de conductivités des différents polymères dopés, nous les avons mis en forme de pastilles minces par presse. La Figure 5.18 illustre les images de ces pastilles avant et après dopage et le Tableau 5.11 résume les résultats de conductivités obtenus pour les polymères **P1** à **P4** dopé au HCl.

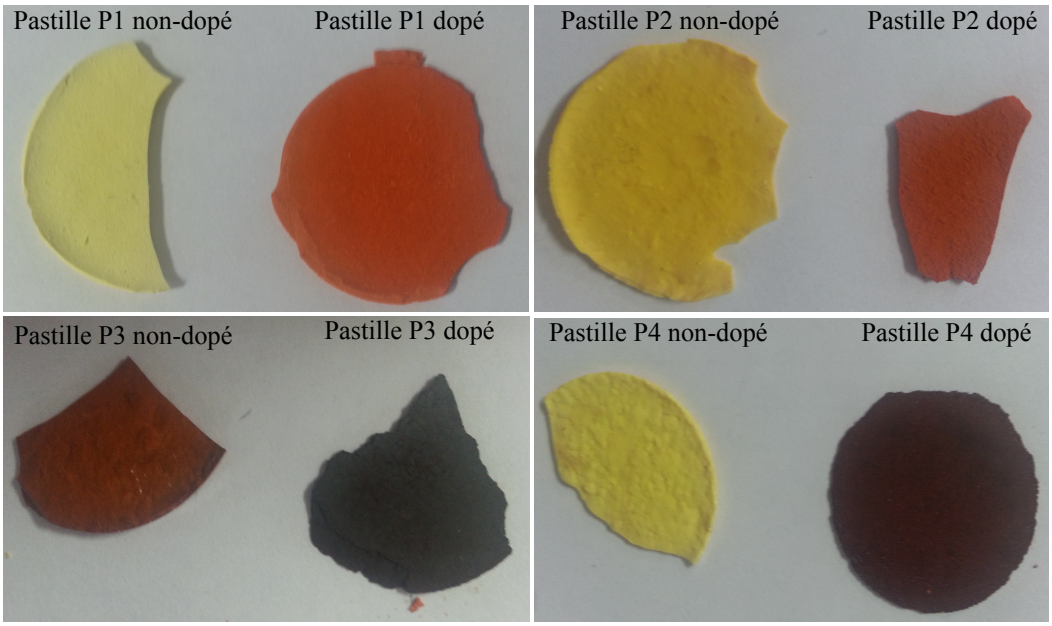


Figure 5.18 Pastilles des polymères P1 à P4 avant et après leur dopage au HCl

Tableau 5.11 Mesure de conductivité des polymères P1 à P4 dopé au HCl.

Polymères dopé au HCl	Conductivité (S/cm)
P1	$2{,}6\text{x}10^{-3}$
P2	$1{,}2\text{x}10^{-3}$
P3	$2{,}1\text{x}10^{-3}$
P4	$7{,}3\text{x}10^{-3}$

Les valeurs de conductivités obtenues montrent que l'augmentation du domaine de conjugaison (**P3**) ou la diminution de celui-ci (**P4**) n'influence pas la conductivité. En effet, les valeurs de σ pour ces échantillons dopés sont de l'ordre 10^{-3} S/cm soit, de l'ordre des semi-conducteurs organiques usuels. Dans le cas de **P4**, au sein duquel le domaine de conjugaison est plus faible, la valeur de la conductivité est légèrement supérieure. Ceci confirme la faible dépendance de la conductivité à la longueur de conjugaison dans le cas de ces polymères.

5.4 Récapitulation

Dans un premier temps, grâce à l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons validé le choix des types de polymères à synthétiser, les polyazométhines. Nous avons, par la suite, procédé à leur synthèse en une seule étape, dans un solvant vert et à température ambiante. Les valeurs de conductivité de ces polymères après dopage avec l'acide chlorhydrique ont montré une augmentation significative qui atteint près de cinq ordres de grandeur. Ces valeurs les situent dans le domaine des semi-conducteurs. Finalement, nous avons étudié l'influence de la longueur de conjugaison au sein des polymères sur leurs propriétés électriques. Cette étude a montré que les valeurs de conductivité n'étaient pas-influencées par la longueur du domaine de conjugaison.

Chapitre 6 - Élaboration de papier semi-conducteur

L'un des objectifs de ce projet est l'utilisation d'éco-matériaux, produits biodégradables, issus de ressources renouvelables, comme support pour les dispositifs d'électronique organique. Nous avons donc choisi d'utiliser les fibres de pâte à papier issues du procédé Kraft, comme support. Le choix de la pâte Kraft est basé sur son abondance, sa biodégradabilité, et la facilité de sa modification chimique. Elle est également adaptée à plusieurs utilisations.

6.1 Élaboration d'un matériau semi-conducteur par dépôt des polymères P1 à P4 dopés.

6.1.1 Utilisation de la pâte Kraft comme support

Dans un premier temps nous avons déposé **P1**, **P2**, **P3** et **P4** sur de la pâte Kraft en réalisant des pastilles par pressage. Malgré les nombreuses tentatives faisant varier les proportions des polymères et de la pâte Kraft, nous n'avons pas réussi à obtenir de résultats satisfaisants. Ceci est dû à la faible adhésion des semi-conducteurs sur la pâte Kraft (Figure 6.1).

Figure 6.1 Photos du dépôt du polymère P2 (à gauche) et P3 (à droite) dopés, sur la pâte Kraft

Nous avons alors décidé de changer de support et tenter le dépôt des semi-conducteurs sur des filaments de cellulose. Le choix des filaments de celluloses est basé sur leurs très grandes résistances, souplesses, légèretés et surtout sur leur pouvoir de liaison très particulier qui ont font des adjuvants de renforcement exceptionnel.[136] Le but de cette

étude est d'élaborer des dispositifs papier semi-conducteurs par le principe de l'adhésion physique des polymères sur la surface des filaments de cellulose.

6.1.2 Utilisation de filaments de cellulose comme support

6.1.2.1 Les filaments de cellulose

Les filaments de cellulose sont des structures longues et minces qui ressemblent à des rubans et se trouvent dans les parois cellulaires des arbres et d'autres plantes (Figure 6.2). Ils sont produits par traitement mécanique de la pâte Kraft. En raison de l'étendue de leur surface et de leur rapport longueur-largeur élevé, les filaments de cellulose peuvent servir d'agents de renforcement dans une grande variété de produits afin d'en améliorer la robustesse, la stabilité, la souplesse et la résistance, tout en les rendant plus légers.[137] C'est sur ce biomatériau que nous nous baserons pour l'élaboration de papier semi-conducteur par le principe de l'adhésion physique.

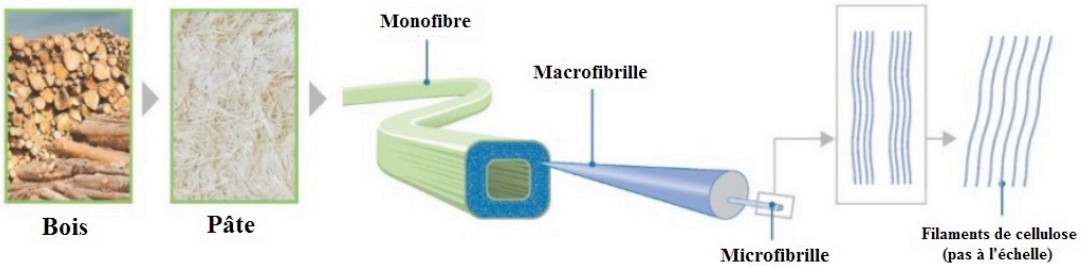


Figure 6.2 Du bois aux filaments de cellulose

6.1.2.2 Préparation des échantillons

Les dépôts des semi-conducteurs, ont été réalisés sous forme de pastilles comme illustré dans la Figure 6.3. Après plusieurs essais, les dépôts optimaux ont été obtenus en utilisant un rapport massique de 1:1 entre les filaments de cellulose et les polymères dopés. Pour ce faire, des pastilles de filaments de cellulose ont été préalablement pressées à 5000 kPa pendant 30 s. Les polymères sous forme de poudre fine ont été par la suite dispersés à la surface de ces pastilles et le tout est mis sous presse à 10 000 kPa pendant 5 min.

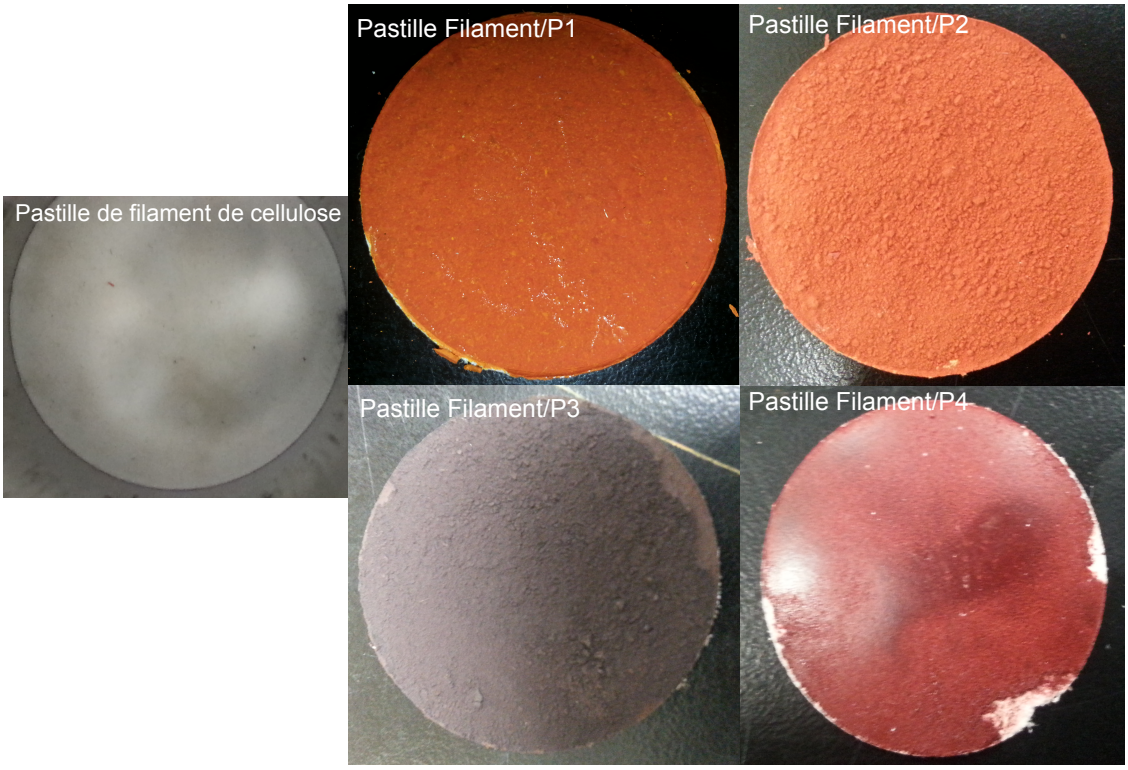


Figure 6.3 Photos de la pastille de filaments de cellulose à gauche et des pastilles après le dépôt des polymères P1 à P4 sur les filaments.

Une fois les polymères déposés, il était impossible de les séparer de la surface des filaments de cellulose sans détruire complètement l'intégrité de la pastille. Ce qui montre l'existence d'une forte adhésion physique entre ces deux produits.

Le stéréoscope a été utilisé afin de vérifier l'homogénéité ainsi que les reliefs des dépôts. Comme nous pouvons l'observer dans la Figure 6.4, les polymères dopés **P1** à **P4** recouvrent d'une manière homogène toute la surface des filaments de cellulose. Dans le cas des pastilles Filaments/**P2** et Filaments/**P3** nous observons une rugosité très importante due à la formation d'agrégat. Malgré ce constat, l'adhésion entre les filaments de celluloses et ces deux polymères reste très forte.

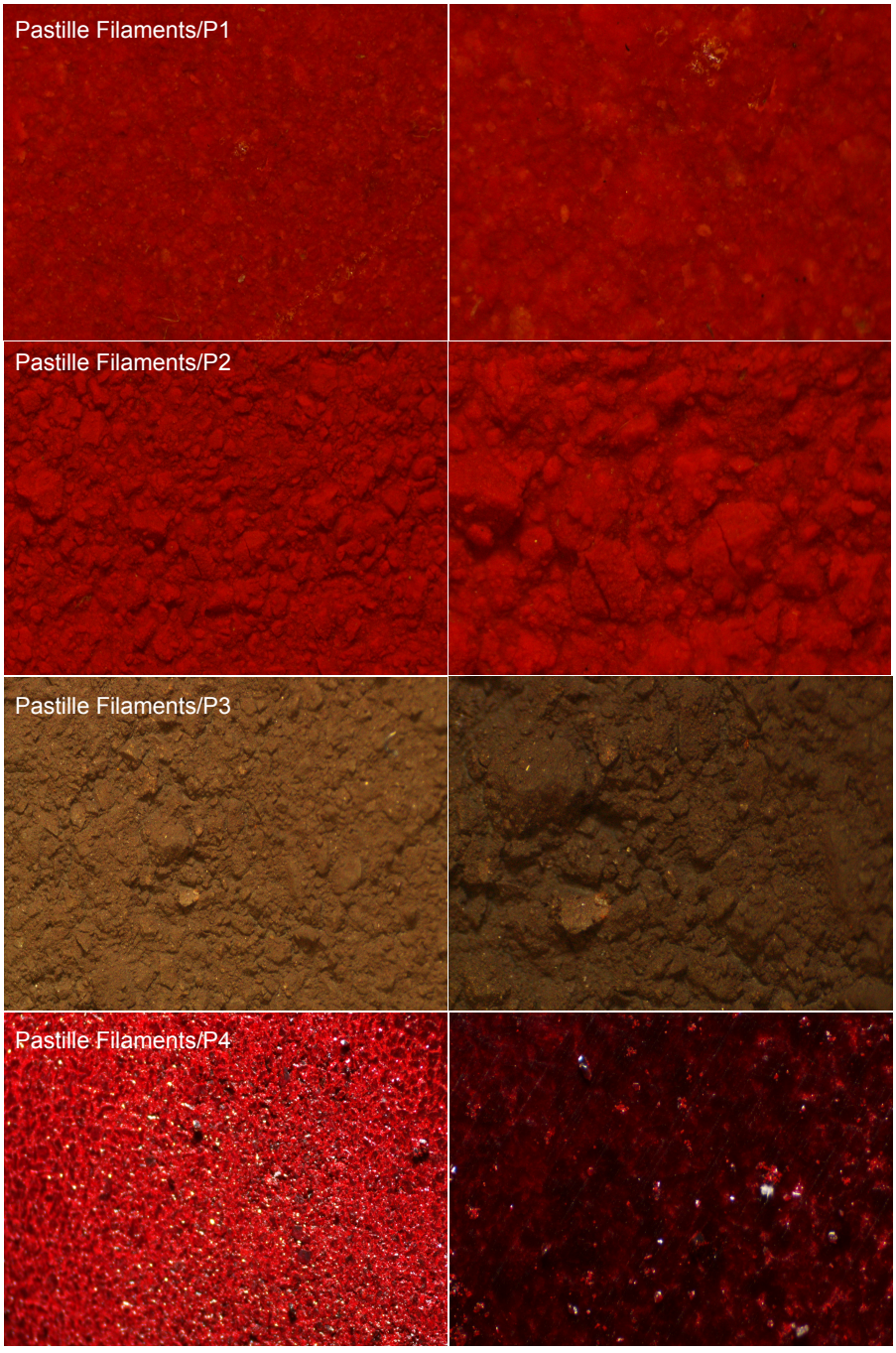


Figure 6.4 Images au stéréoscope des pastilles Filaments/Polymères avec un grossissement de 20X (à gauche) et 50X (à droite).

6.1.2.3 Mesure de conductivité

Les mesures de la conductivité de ces pastilles ont été réalisées et les résultats sont présentés dans le Tableau 6.1.

Tableau 6.1 Mesure de conductivité des pastilles des polymères P1 à P4 dopé et des pastilles Filaments/polymères P1 à P4.

	Conductivité (S/cm)	
Polymères	Pastilles des polymères dopés	Pastilles des Filaments/polymères dopés
P1	$2,6 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$
P2	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
P3	$2,1 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$
P4	$7,3 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-3}$

Nous avons constaté qu'il n'y a aucune différence significative de la conductivité des polymères dopés avant et après leur dépôt sur les filaments de cellulose. Ceci signifie que la méthode de dépôt permet de conserver les propriétés semi-conductrices des polymères.

Après ces résultats encourageants, nous avons envisagé l'élaboration de papiers semi-conducteurs par greffage covalent des composés synthétisés (**P1**, **P2**, **P3**, **P4**) sur les fibres de pâte Kraft. Cela permettrait de s'affranchir des problèmes d'adhésion observé lors des essais de dépôt des semi-conducteurs sur la pâte à papier.

6.2 Élaboration d'un matériau conducteur par greffage de semi-conducteurs sur des fibres lignocellulosiques de pâte Kraft

Le but de cette étude est d'élaborer des dispositifs papier conducteurs en greffant par lien covalent les semi-conducteurs à la pâte Kraft. Le greffage est réalisé par la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre (CuAAc). Cette réaction est caractérisée par sa simplicité de mise en œuvre, sa fiabilité et sa compatibilité avec la plupart des principes de chimie verte. Elle est également la réaction de référence dans le concept de Click Chemistry. Cette réaction entre un azoture et un alcyne terminal conduit à la formation d'un lien triazole (Figure 6.5) qui présente une

résistance aux hydrolyses acide et basique, mais aussi aux conditions réductrices et oxydantes.

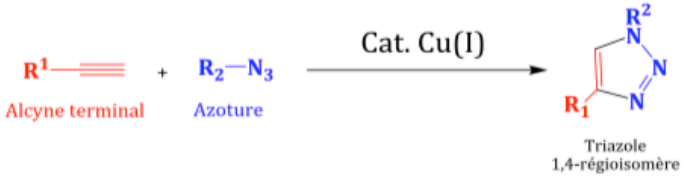


Figure 6.5 Schéma général de la réaction de CuAAC.

L'étude de la faisabilité du greffage par CuAAC d'un polymère semi-conducteur sur la pâte Kraft a été réalisée en utilisant dans un premier temps un polymère conducteur modèle, la polyaniline. Cette dernière présente une conductivité de l'ordre de 10^{-11} S.cm^{-1}, à l'état non dopée, et peut selon le dopage utilisé dépasser quelques S.cm^{-1}.

6.2.1 Élaboration d'un matériau conducteur par greffage de la polyaniline sur des fibres lignocellulosiques de pâte Kraft

La stratégie mise en place lors de ce travail est présentée dans la Figure 6.6. La première partie consiste en la synthèse de la polyaniline dopée suivie de la fixation d'un groupement azoture par une substitution des fonctions amines terminales. Par ailleurs, un groupement propargyle est fixé sur de la pâte Kraft avant de procéder au couplage de la polyaniline azidée et de la pâte Kraft propargylée.

Nous commencerons par décrire la synthèse des deux substrats de départ.

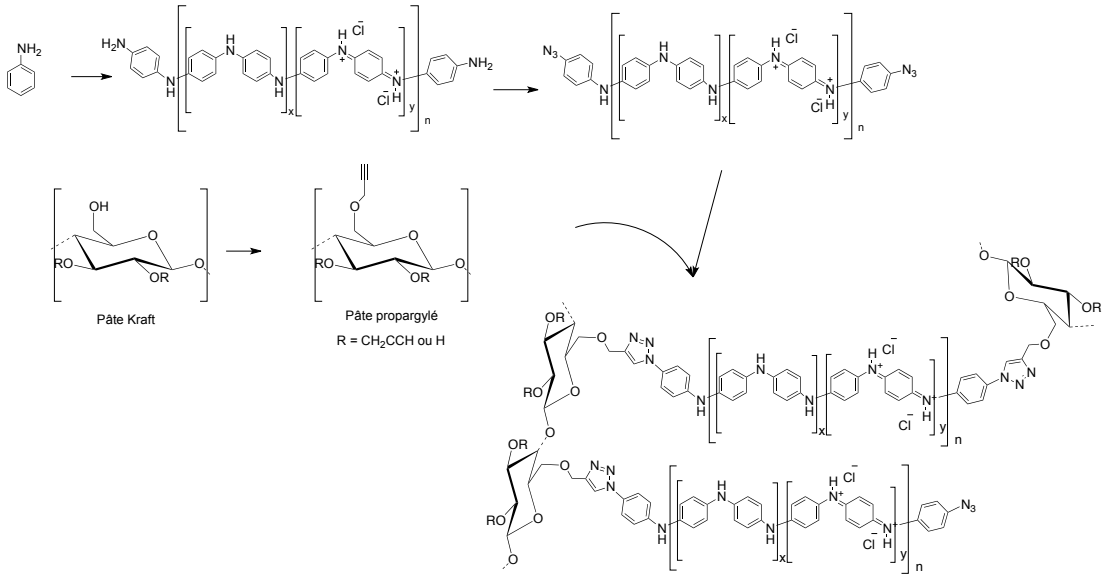


Figure 6.6 Stratégie de greffage de la polyaniline sur les fibres lignocellulosiques.

6.2.1.1 Synthèse de la polyaniline

Plusieurs protocoles ont été rapportés pour la synthèse de la polyaniline; le plus couramment utilisé étant l'oxydation chimique de l'aniline en milieu acide aqueux.[138] Cette méthode permet d'obtenir directement la forme conductrice de la polyaniline. Pour se faire, nous avons fait réagir un agent oxydant le persulfate d'ammonium, et de l'aniline dans une solution d'acide chlorhydrique (1M) (Figure 6.7).

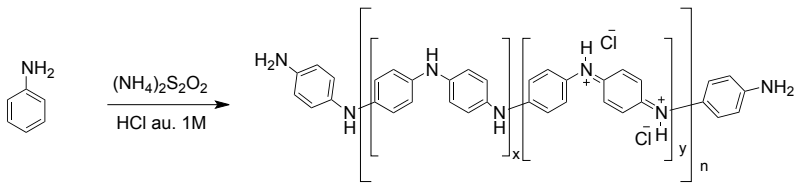


Figure 6.7 Synthèse de la polyaniline par oxydation chimique de l'aniline en milieu acide aqueux.

Le précipité formé est filtré sur Büchner sous vide et lavé avec une solution de HCl 0,2 M puis avec de l'acétone. La polyaniline est ainsi obtenue avec un rendement massique de 53 % après séchage, sous la forme d'un solide vert foncé.

Le spectre infrarouge de la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique (PANI-HCl) est présenté dans la Figure 6.8. Dans ce spectre on trouve toutes les bandes caractéristiques relatives à la polyaniline dopée (PANI-HCl).

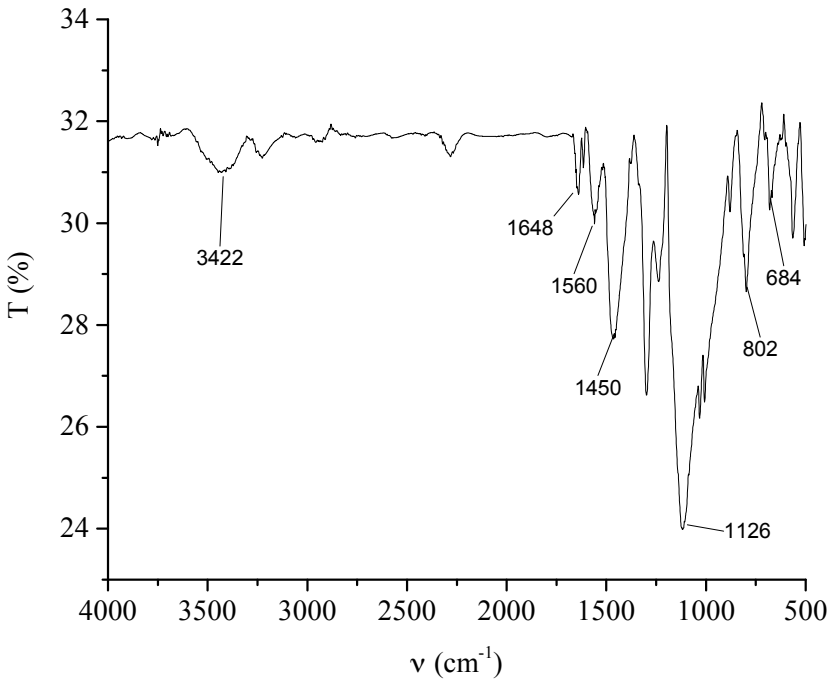


Figure 6.8 Spectre IR de la polyaniline dopée au HCl (PANI-HCl)

Les principales bandes typiques sont attribuées comme suit ; les bandes à 802 et 1126 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformations dans le plan et hors plan des C-H dans les noyaux benzéniques 1,4-disubstitué. Ces pics indiquent un couplage de monomères aniline tête-à-queue.[139] La bande à 1126 cm^{-1} correspond au mode de vibration de la liaison N=Q=N formée lors de la protonation de la polyaniline ou Q représente les cycles quinoniques. Cette bande indique le haut degré de délocalisation des électrons sur la structure de la polyaniline et confirme donc la protonation du polymère.[139] Les bandes à 1450 et 1560 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongations C=C et C=N des cycles quinoniques et benzoïques respectivement.[139] Finalement, les bandes à 3422, 1648 et 684 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongations, de déformations et d'agitation des amines primaires NH_2.

6.2.1.2 Azidation de la polyaniline dopée

La synthèse de la polyaniline azidée suit le processus réactionnel décrit dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. La polyaniline, en suspension dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'eau, est mise à réagir à 0°C avec du nitrite de sodium afin de former le sel de diazonium, intermédiaire. L'ajout d'azoture de sodium au mélange par la suite, conduit par substitution nucléophile au produit azidé et dopé qui, après filtration et lavage à l'eau et à l'acétate d'éthyle, est isolé sous l'aspect d'un solide vert foncé avec un rendement massique de 60 %.

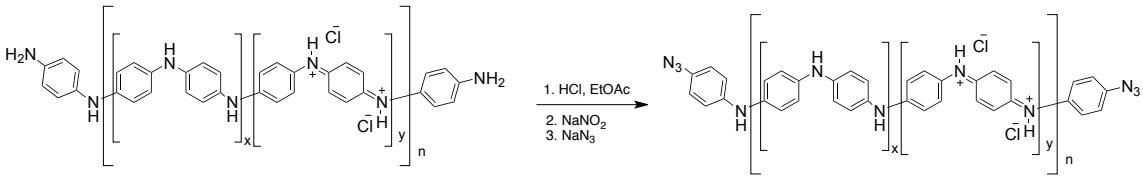


Figure 6.9 Azidation de la polyaniline dopée

L'analyse du spectre infrarouge du produit confirme la présence des groupements azoture en bout de chaine, avec une bande caractéristique à 2117 cm^{-1} qui correspond à la fréquence de vibration d'élongation des liaisons N=N (Figure 6.10).

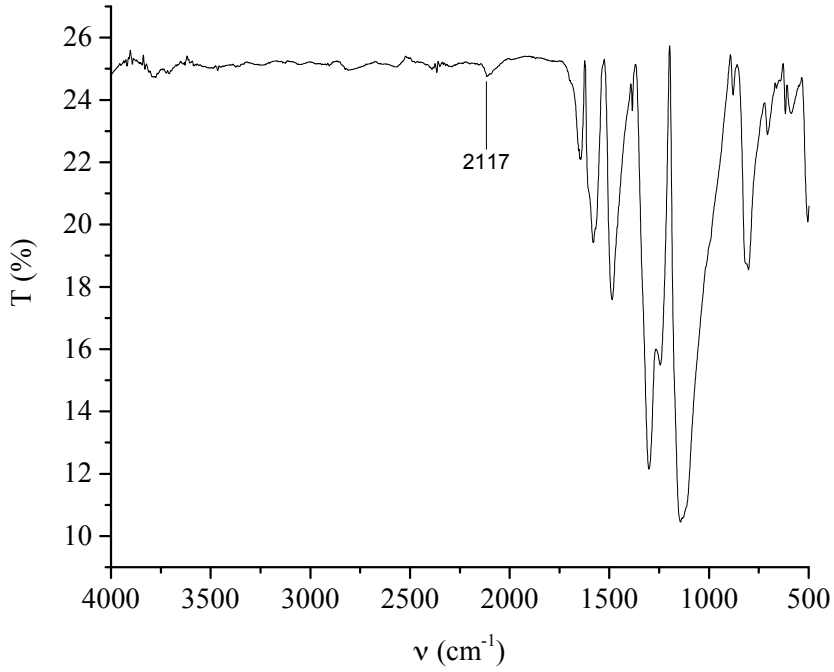


Figure 6.10 Spectre IR de la polyaniline azidée et dopée

6.2.1.3 Préparation de la pâte Kraft propargylée

Nous avons, par la suite, réalisé la propargylation de la pâte Kraft dans un système aqueux, suivant les travaux réalisés au sein du laboratoire par Faugeras *et al.*[140] (Figure 6.11).

La réaction est réalisée dans un système $NaOH/H_2O$. Pour cela, les fibres lignocellulosiques sont dispersées dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium puis congelées. Après 24 h, l'ensemble est décongelé puis dilué. La fonctionnalisation de la pâte Kraft est alors réalisée en additionnant 5 équivalents de bromure de propargyle au milieu réactionnel. Le mélange est ensuite laissé à température ambiante sous agitation mécanique pendant 24 heures.

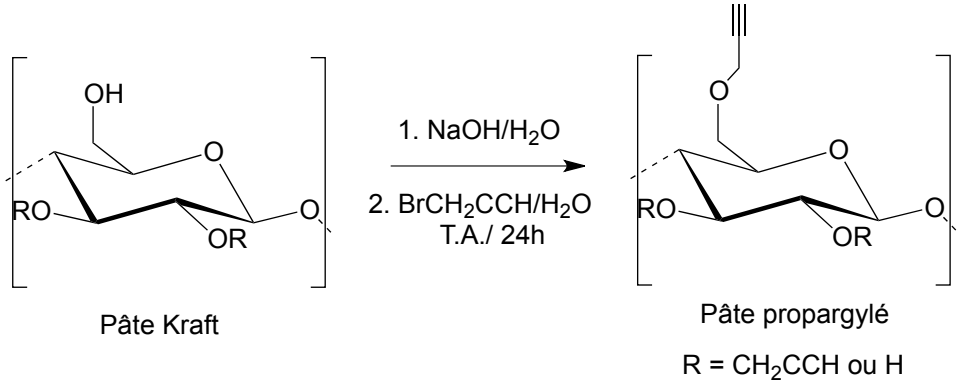


Figure 6.11 Propargylation de la pâte Kraft

Après filtration et lavage à l'eau et à l'éthanol, la pâte Kraft propargylée est obtenue avec un rendement massique de 80 % sous forme de fibres blanches. L'analyse du spectre infrarouge confirme la présence des groupements propargyles avec une bande caractéristique à 2124 cm^{-1} qui correspond à la fréquence de vibration d'élongation des liaisons C≡C (Figure 6.12).

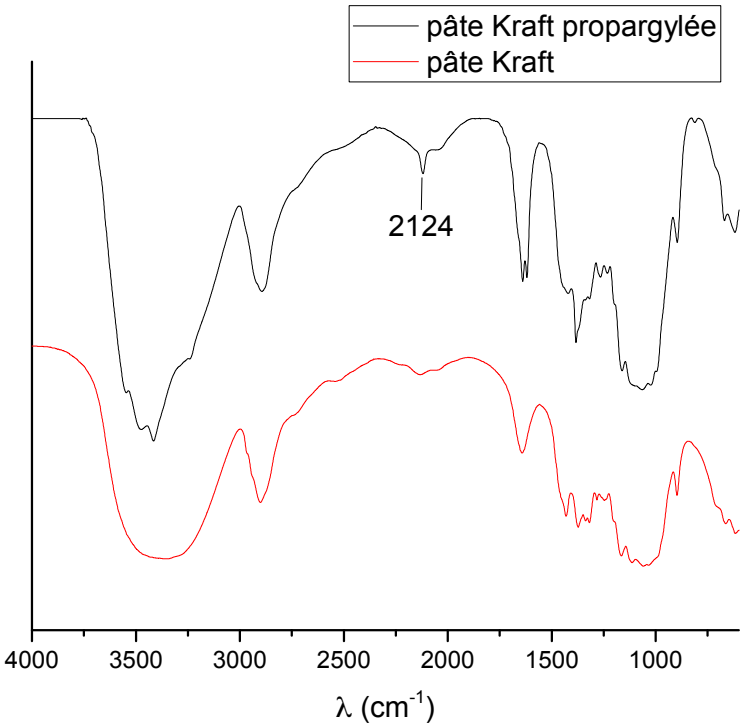


Figure 6.12 Spectre IR de la pâte Kraft avant et après modification

Les fibres modifiées ont été analysées par spectrométrie XPS. L'analyse révèle la présence de carbone et d'oxygène à 285 eV (C1s) et 532 eV (O1s) respectivement (Figure 6.13).

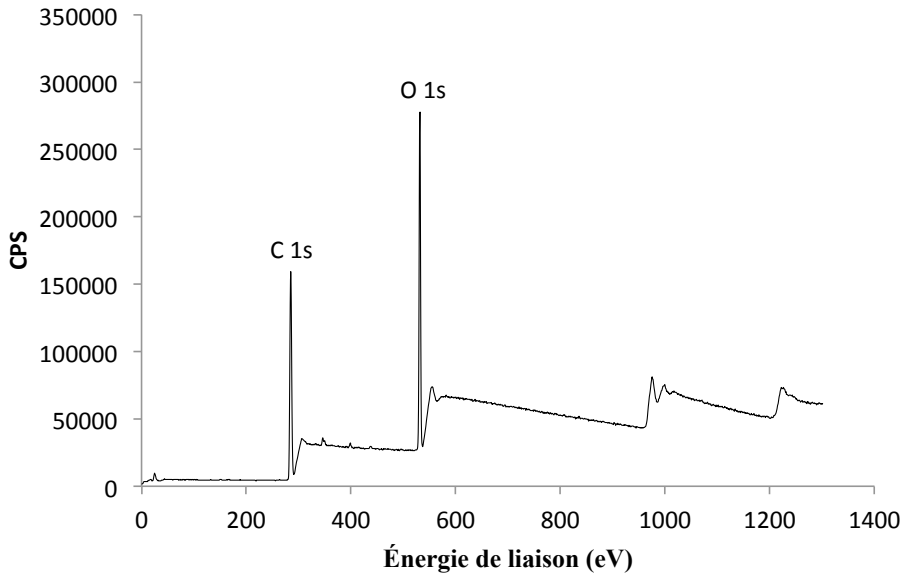


Figure 6.13 Spectre XPS de la pâte Kraft propargylée

Le Tableau 6.2 présente les pourcentages atomiques de carbone et d'oxygène ainsi que les rapports C/O de la pâte Kraft et de la pâte Kraft propargylée.

Tableau 6.2 Pourcentage atomique de carbone et d'oxygène avant et après modification de la pâte Kraft analysée par XPS.

Échantillons	C (%)	O (%)	C/O
Pâte Kraft	59,89	40,11	1,49
Pâte Kraft propargylé	67,56	31,24	2,16

Nous observons une nette augmentation du rapport C/O passant de 1,49 à 2,16 après modification de la pâte. Cependant, il faut tenir compte d'une des caractéristiques typiques des analyses XPS, soit la contamination superficielle des échantillons à l'air par le carbone. Il est pratiquement impossible d'éviter cette contamination, ce qui conduit à l'observer toujours en excès par rapport au pourcentage réel. En absence d'autres atomes que l'oxygène et le carbone pouvant être pris comme référence, il convient d'estimer le

pourcentage de carbone en excès (d'oxygène en défaut) à partir des analyses XPS de la pâte Kraft non modifiée et d'en tenir compte dans les calculs des degrés de substitutions (DS). De plus, dans notre cas la pâte Kraft est assimilée à de la cellulose bien qu'elle comporte 3,5 % de lignine. En tenant compte de l'analyse XPS de la pâte non modifiée, le DS calculé est de l'ordre de 1,1.

La structure des fibres modifiées a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés présentés sur la Figure 6.14 révèlent un changement de la morphologie des fibres après propargylation. Ces dernières conservent toujours un aspect fibrillaire, leur aspect est cependant plus homogène et leurs sections sont plus uniformes.

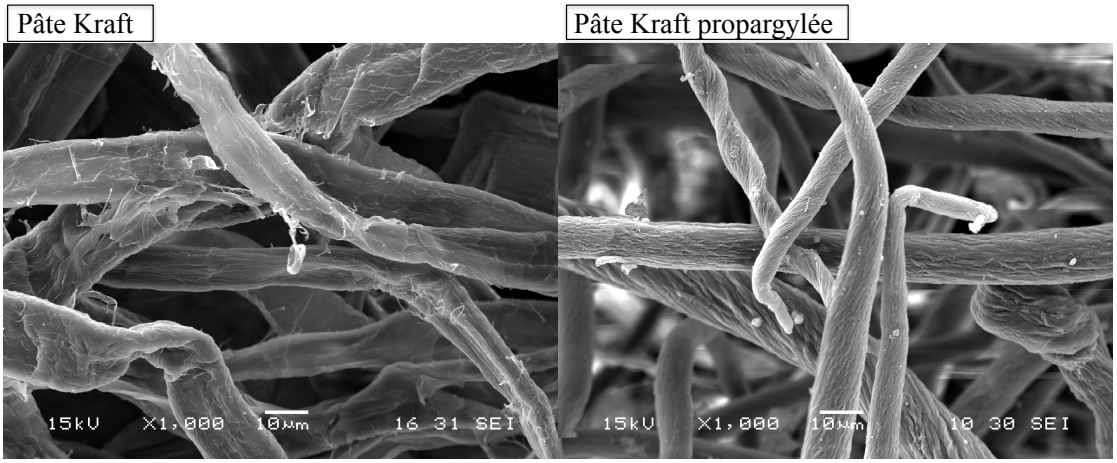


Figure 6.14 Clichés MEB des fibres cellulosiques de pâte Kraft : avant (à gauche) et après modification (à droite)

L'analyse élémentaire de la pâte propargylée réalisée par microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X (MEB-EDX) a montré des fibres homogènes avec des atomes de carbone et d'oxygène (représentés en rouge et en vert respectivement) bien répartis tout le long des fibres propargylées (Figure 6.15).

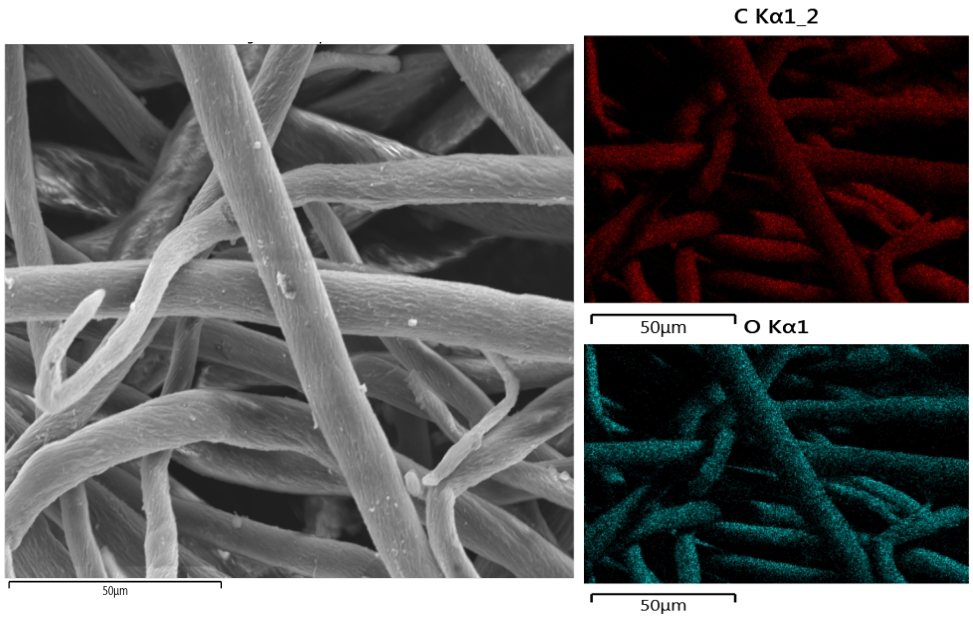


Figure 6.15 Analyse élémentaire de la surface de la pâte propargylée par MEB-EDX.

Une fois les deux substrats de départ modifiés, nous avons procédé au greffage de la polyaniline azidée dopée sur la pâte Kraft propargylée.

6.2.1.4 Réaction de cycloaddition entre la pâte Kraft propargylée et la polyaniline dopée azidée

La polyaniline azidée dopée et la pâte Kraft propargylée (DS 1,1) ont été dispersées dans le DMF. Le sulfate de cuivre et l'ascorbate de sodium, préalablement dissouts dans l'eau sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel (Figure 6.16).

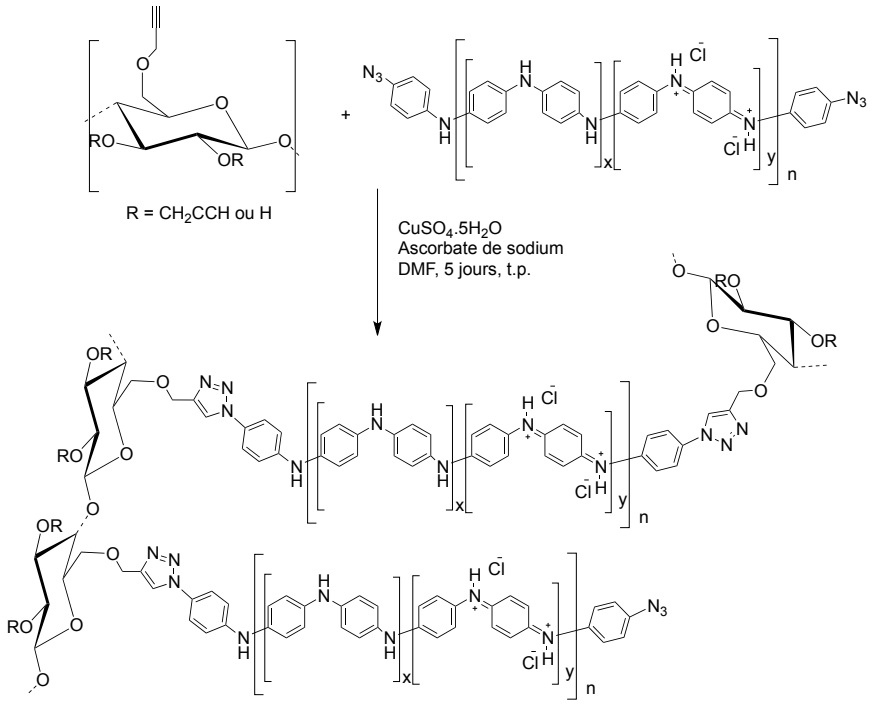


Figure 6.16 Greffage de la polyaniline dopée azidée sur la pâte kraft propargylée par la réaction de CuAAC.

Après 5 jours de réaction à température ambiante, la pâte est filtrée, puis plusieurs lavages sont effectués jusqu'à obtention d'un filtrat incolore. Une pâte fonctionnalisée de coloration noire est obtenue avec un rendement massique de 84 % (Figure 6.17).

Figure 6.17 Pâte propargylée avant (à gauche) et après (à droite) greffage de la polyaniline azidée dopée

L'analyse par spectrométrie XPS du matériau obtenu révèle la présence d'atomes de carbone, d'azote et d'oxygène à 285 (C1s), 399 (N1s) et 532 (O1s) respectivement (Figure 6.18).

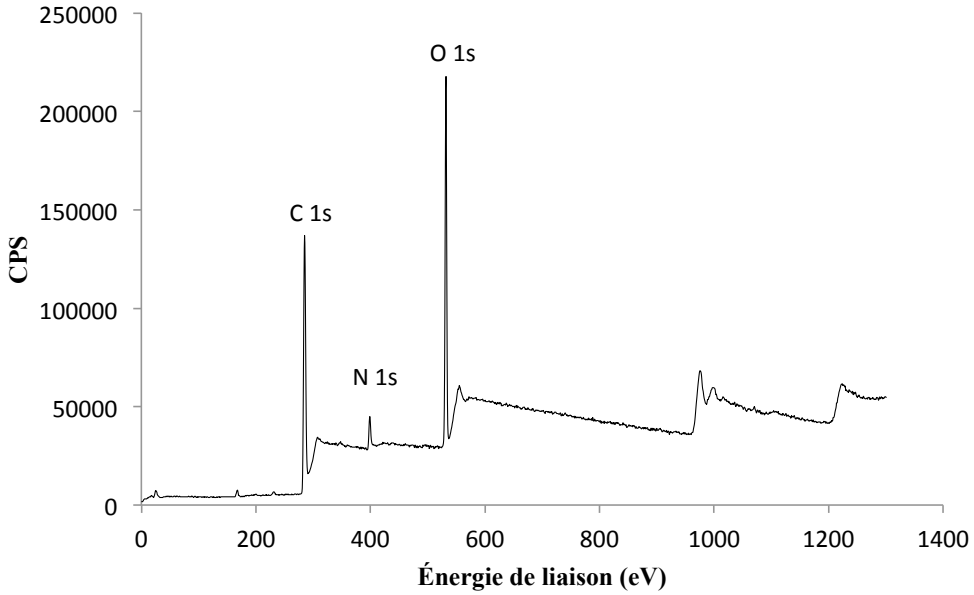


Figure 6.18 Spectre XPS du matériau issu du greffage de la polyaniline dopée azidée sur la pâte Kraft propargylée.

L'apparition du pic de pourcentage atomique correspondant à l'azote sur le spectre confirme le greffage de la polyaniline sur la pâte à papier (Tableau 6.3).

Tableau 6.3 Pourcentage atomique de carbone, d'oxygène et d'azote donné par XPS pour la pâte Kraft, la pâte Kraft propargylée et le composite pâte/polyaniline

Échantillons	C (%)	O (%)	N (%)	C/O
Pâte Kraft	59,89	40,11	0	1,49
Pâte Kraft propargylé	67,56	31,24	0	2,16
Composite : Pâte/Polyaniline	68,14	26,73	4,12	2,59

Une augmentation du rapport C/O est également enregistrée passant de 2,16 dans le cas de la pâte propargylée, avant greffage, à 2,59 après greffage. Toutefois, cette augmentation est relativement faible compte tenu du pourcentage élevé de carbone dans la polyaniline. Ce résultat est très probablement dû à un faible taux de greffage de la polyaniline dopée sur la pâte propargylée.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin d'analyser la morphologie de la pâte propargylée avant et après greffage (Figure 6.19).

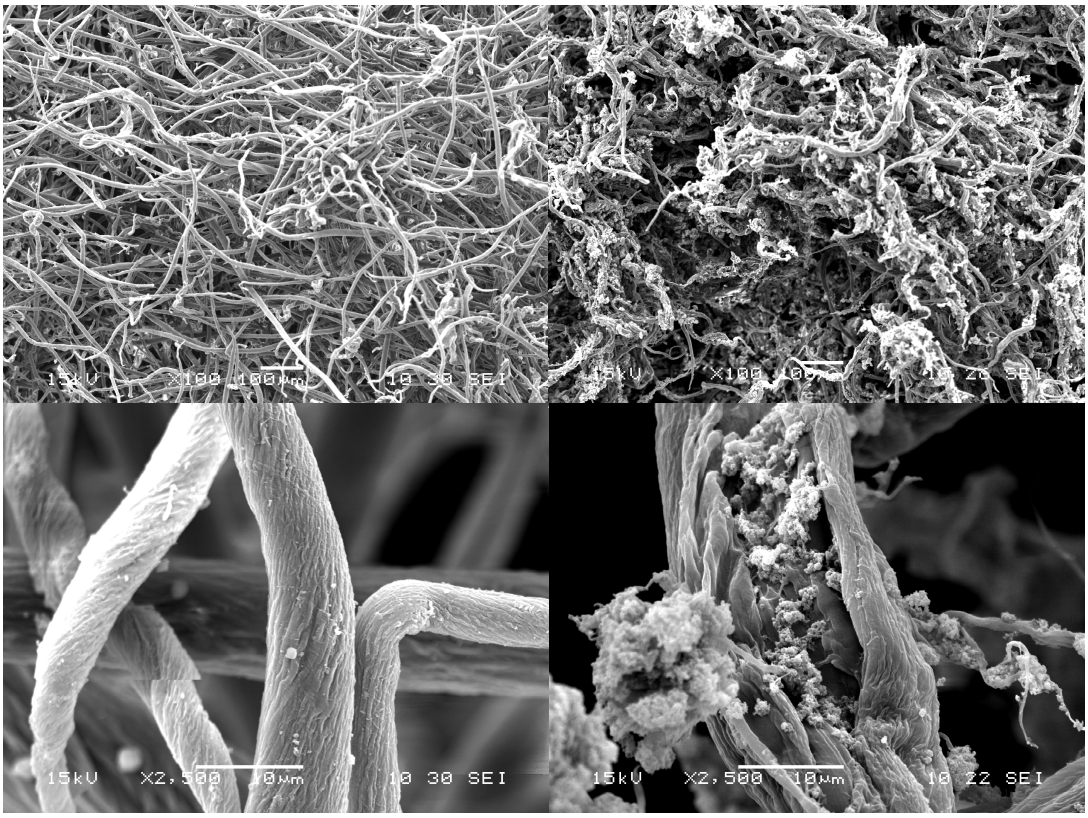


Figure 6.19 Cliché MEB de la pâte propargylée avant (à gauche) et après le greffage (à droite)

La comparaison des différents clichés a mis en évidence un net changement morphologique. Le produit résultant de la cycloaddition possède un aspect très différent de la pâte propargylée et montre une insertion de la polyaniline au sein des fibres. Ces observations suggèrent que lors de cette réaction les fibres s'ouvrent permettant à la polyaniline de se greffer à l'intérieur de ces dernières.

L'analyse élémentaire de la surface du nouveau matériau par microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X (MEB-EDX) montre une dispersion homogène des atomes de carbones, d'oxygènes et d'azotes (Figure 6.20). Comme attendu, le pourcentage d'azote est faible comparativement au carbone et à l'oxygène.

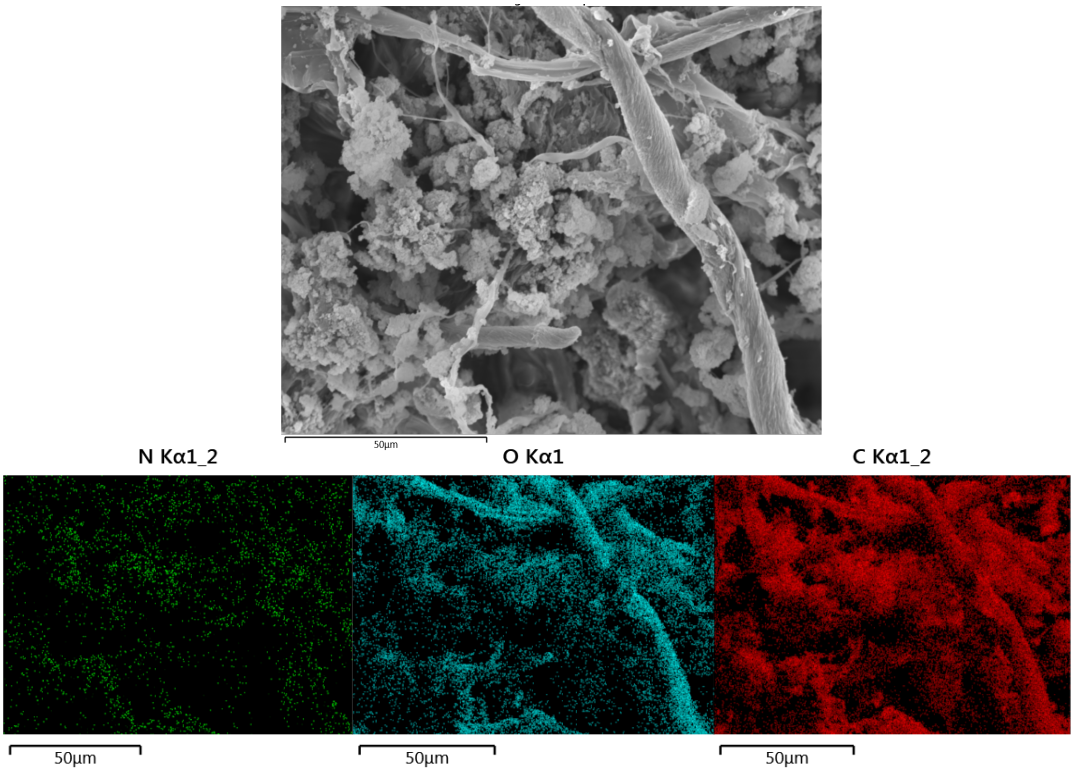


Figure 6.20 L'analyse élémentaire sur la surface du matériau pâte Kraft/PANI-HCl issue du greffage par MEB-EDX.

Nous avons réalisé le greffage d'un polymère semi-conducteur, soit la polyaniline azidée dopée, sur la pâte Kraft propargylée.

Les mesures de la conductivité d'une pastille préparée à partir du matériau obtenu après greffage (Figure 6.21) ont donné une valeur moyenne de conductivité de $2{,}6.10^{-6}$ S.cm^{-1}. Cette valeur est très faible, en comparaison à celle de la polyaniline de départ qui est de $8{,}9.10^{-2}$ S.cm^{-1}. Néanmoins, rapporté au faible taux de greffage, comme le font apparaître les résultats des mesures par XPS, ce résultat reste assez encourageant. De plus, ces résultats montrent que les différents traitements n'ont pas provoqué le dédopage de la plolyaniline (la conductivité de la polyaniline non dopée étant de l'ordre, voire inférieure à 10^{-11} S.cm^{-1}).

Figure 6.21 Pastille de polyaniline dopée gréffée sur la pâte Kraft

Le résultat obtenu par greffage de la polyaniline dopé sur la pâte Kraft ayant donné des résultats encourageants, nous avons procédé au greffage des polyazométhines sur les fibres lignocellulosiques de la pâte Kraft en utilisant la même stratégie.

6.2.2 Élaboration d'un matériau semi-conducteur par greffage de P1, P2, P3 et P4 sur des fibres lignocellulosiques de pâte Kraft

Dans un premier temps, les polyazométhines sont azidées avant de procéder à leur greffage sur de la pâte Kraft propargylée.

6.2.2.1 Azidation des polymères P1-P4

La synthèse des polyimines azidées suit le processus réactionnel décrit dans la Figure 6.22. Les polymères sont mis en suspension dans un mélange de chloroforme et d'eau, puis mise à réagir à 0°C avec du nitrite de sodium afin de former les sels de diazonium, intermédiaire. L'ajout d'azoture de sodium aux mélanges conduit aux produits azidés après filtration, lavage à l'eau et séchage à l'étuve à 70°C pendant 24 h. Les composés azidés sont obtenus avec des rendements de 30%, 33%, 84% et 54% pour **P1**, **P2**, **P3** et **P4** respectivement.

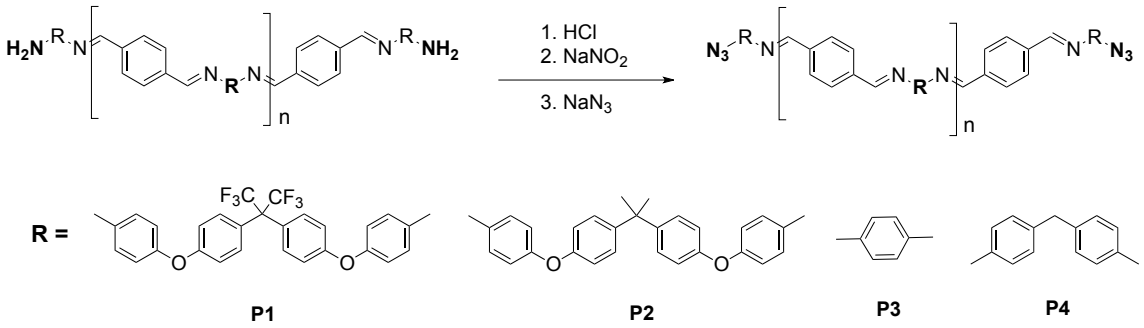


Figure 6.22 Azidation des polymères P1 à P4.

L'analyse des spectres infrarouges des quatre polymères confirme dans chaque cas la présence des groupements azoture avec une bande caractéristique entre 2103 et 2123 cm^{-1} correspondant à la fréquence de vibration d'élongation des liaisons N≡N (Figure 6.23).

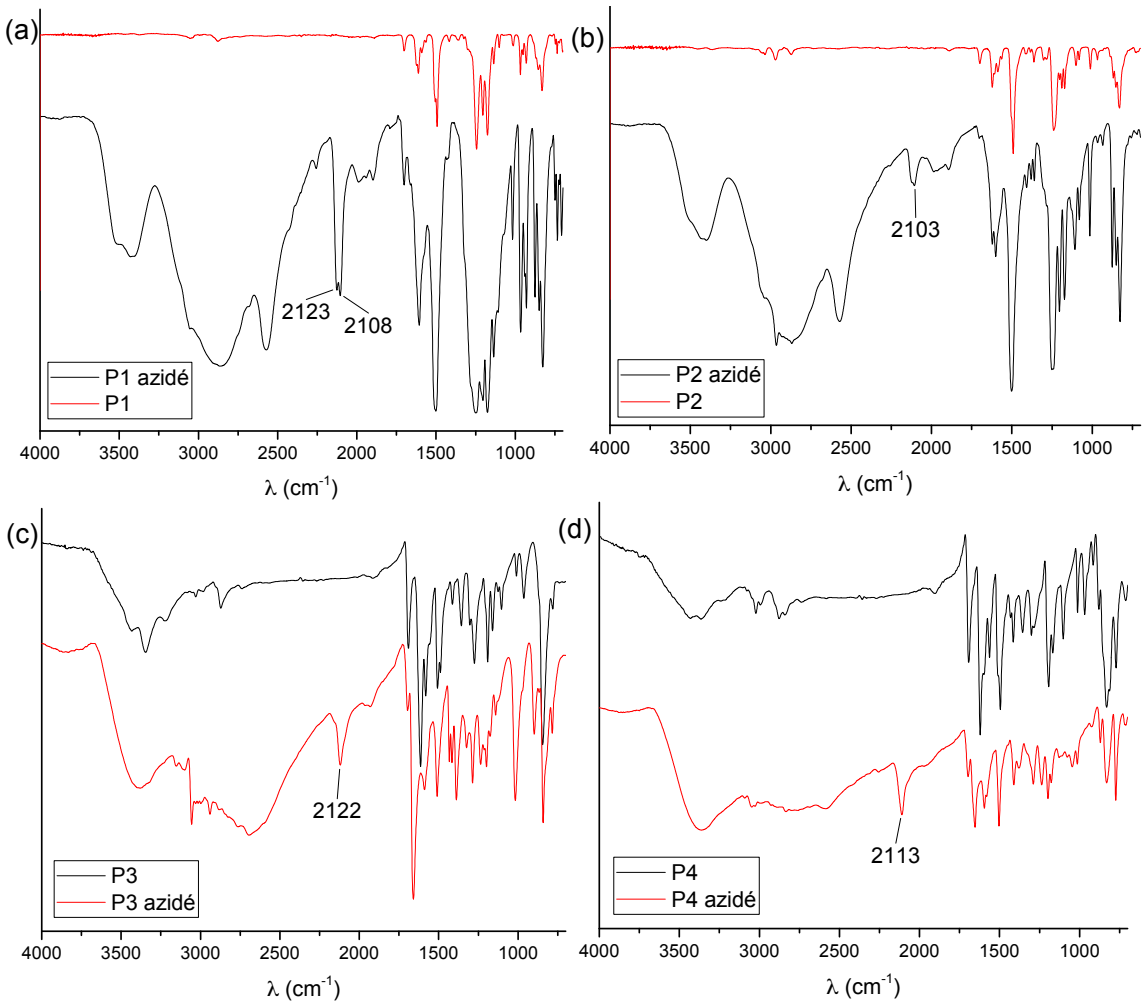


Figure 6.23 Spectre IR des polymères (a) P1, (b) P2, (c) P3 et (d) P4 avant et après l'azidation.

6.2.2.2 Réaction de cycloaddition entre la pâte Kraft propargylée et l'oligomère P1 azidé dopé

L'oligomère **P1** azidé a été dopé à l'aide de l'acide chlorhydrique comme présenté dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**.

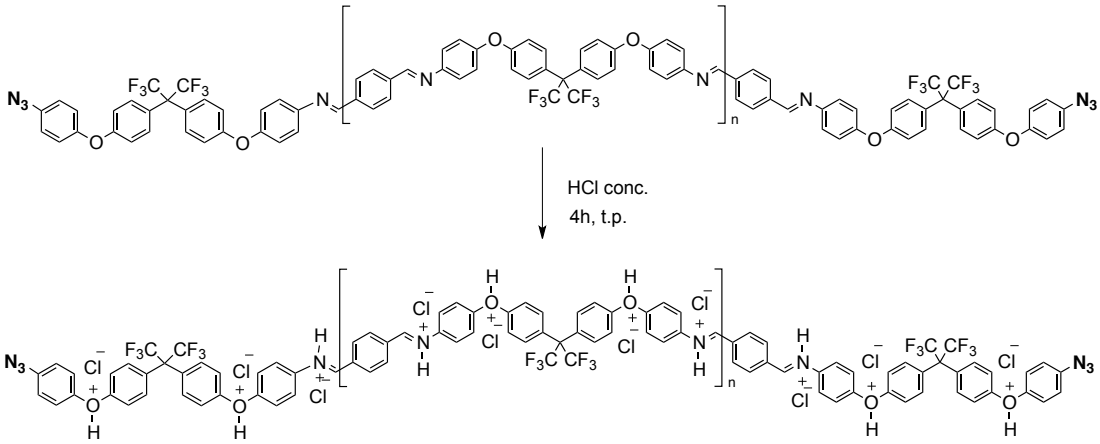


Figure 6.24 Dopage au HCl du polymère P1 azidé

Après 4 h de réaction, l'ensemble a été filtré et séché à l'étuve à 70°C pendant 16 h. Une poudre de coloration brune foncée a été obtenue (Figure 6.25) avec un rendement massique de 70%.

Figure 6.25 Oligomère P1 azidé avant dopage (gauche) et après dopage (droite)

L'analyse du spectre infrarouge confirme la présence du groupement azoture après dopage (Figure 6.26).

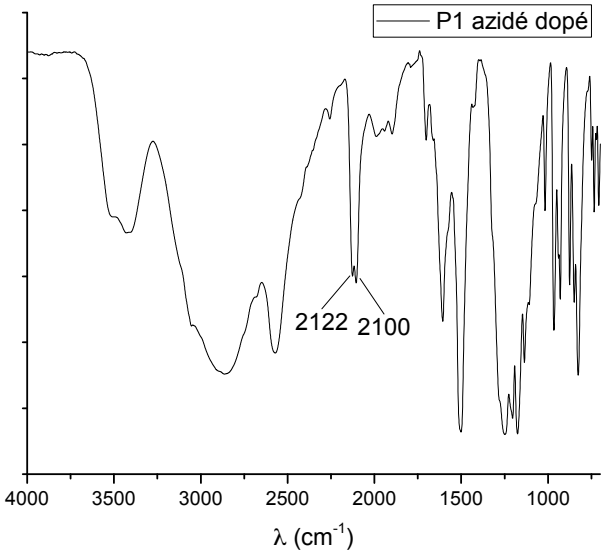


Figure 6.26 Spectre IR de P1 azidé dopé

L'oligomère **P1** azidé dopé et la pâte Kraft propargylée (DS 1,1) ont été alors dispersés dans le DMF. Le sulfate de cuivre et l'ascorbate de sodium préalablement dissouts dans l'eau sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel (Figure 6.27).

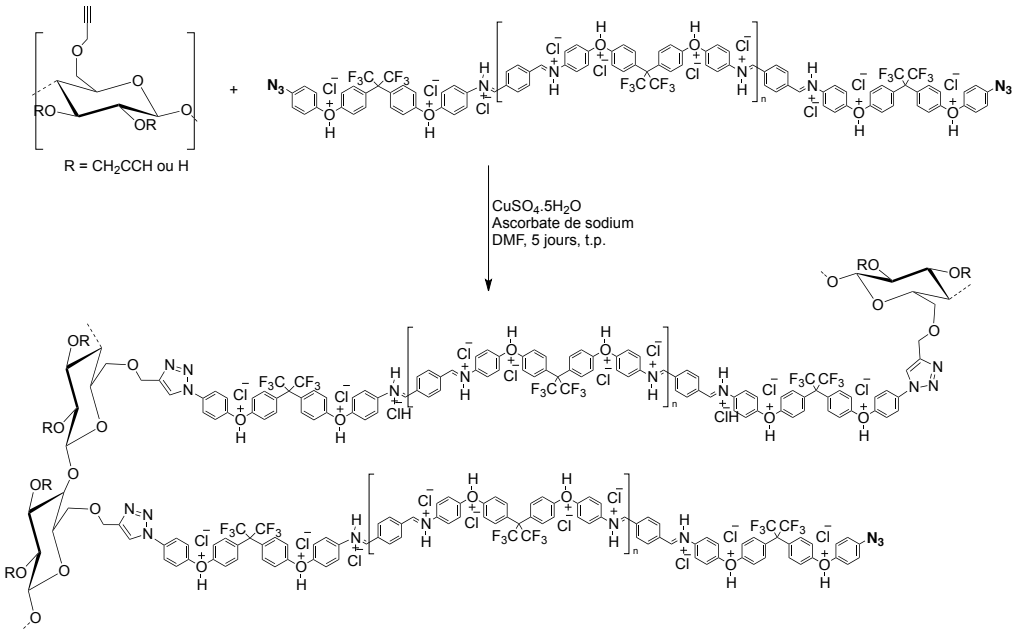


Figure 6.27 Greffage de P1 azidé dopé sur la pâte kraft propargylée par la réaction de CuAAC.

Après 5 jours de réaction à température ambiante, la pâte est filtrée, puis lavée. Une pâte fonctionnalisée de coloration jaune est obtenue avec un rendement massique de 65 %

(Figure 6.28). Contrairement au cas de la polyaniline, la coloration du produit obtenu se rapporte plus à celle de **P1** non dopé, qu'à celle de **P1** dopé. Ceci pourrait être dû à un dédopage partiel de **P1**, suite aux différents traitements lors du greffage.

Figure 6.28 Pâte propargylée avant greffage (à gauche) et après greffage de P1 azidé dopé (à droite)

L'analyse du spectre infrarouge du nouveau matériau obtenu confirme la disparition des pics à 2111 et 2119 cm^{-1} des groupements azoture et propargyle respectivement (Figure 6.29). On peut également retrouver dans ce matériau la signature des deux composés de départ, soit **P1** dopé et la pâte Kraft propargylée.

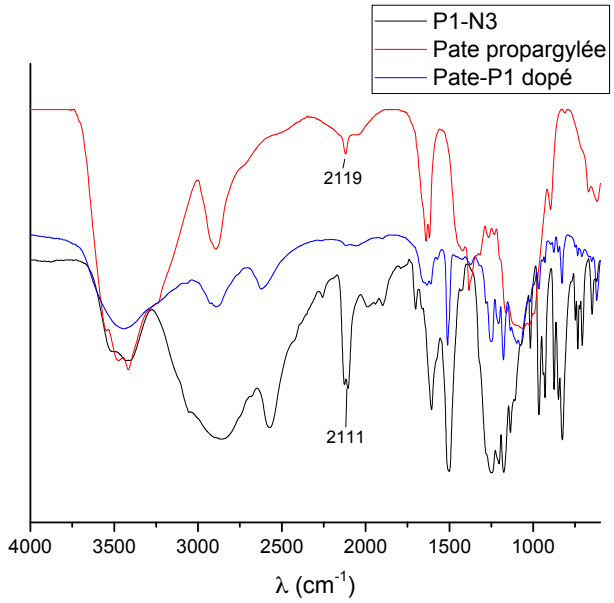


Figure 6.29 Spectre IR de la pâte propargylée, du polymère P1 dopé azidé et du matériau Pâte/P1 dopé.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin d'analyser la morphologie de la pâte propargylée avant et après greffage (Figure 6.30). En comparant les clichés on observe un net changement morphologique. Le produit résultant de la cycloaddition possède un aspect très différent de la pâte propargylée et l'oligomère **P1** semble enrober les fibres.

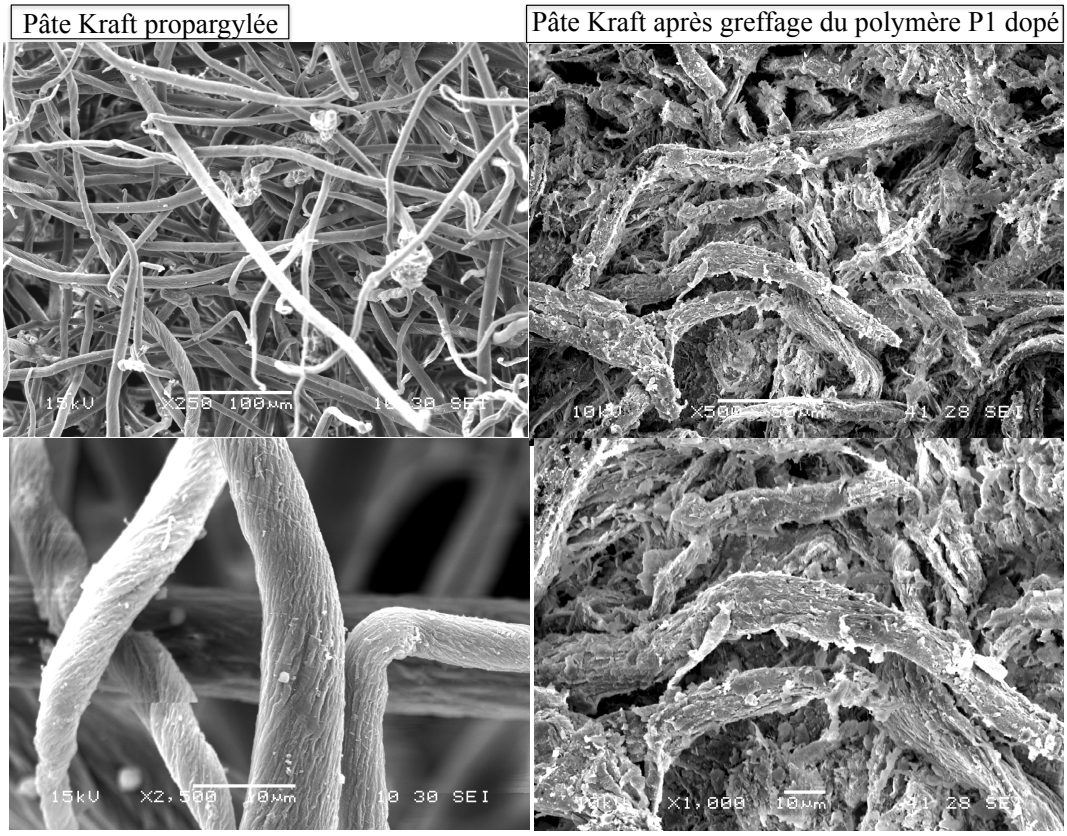


Figure 6.30 Cliché MEB de la pâte propargylée avant (à gauche) et après le greffage du polymère P1 azidé dopé (à droite)

La caractérisation du matériau obtenu ainsi que son analyse morphologique confirme le greffage de l'oligomère **P1**.

Le couplage de la pâte propargylée avec les composés **P2**, **P3** et **P4** ont conduit aux mêmes résultats, un greffage confirmé par MEB, une disparition des bandes caractéristiques des goupements propargyle et azido en infra rouge ainsi qu'une coloration se rapportant davantage au produit synthétisé non dopé qu'à celui dopé.

Les analyses de conductivité des nouveaux matériaux obtenus après greffage de **P1**, **P2**, **P3** et **P4** ont été réalisées et les résultats sont présentés dans le Tableau 6.4.

Tableau 6.4 Mesure des conductivités des nouveaux matériaux obtenus après greffage de P1, P2, P3 et P4

Pâtes fonctionnalisées	Conductivité (S/cm)
Pâte/PANI dopé	$2,6x10^{-6}$
Pâte/P1 dopé	$1,7x10^{-7}$
Pâte/P2 dopé	$1,1x10^{-6}$
Pâte/P3 dopé	$1,4x10^{-7}$
Pâte/P4 dopé	$3,7x10^{-7}$

6.3 Récapitulation

L'élaboration de papier semi-conducteur a été réalisée en utilisant deux stratégies : un dépôt sur filaments de cellulose ; et un greffage par liaison covalente sur la pâte à papier. Pour chaque stratégie, le comportement électrique macroscopique des nouveaux matériaux élaborés a été évalué.

La stratégie de dépôt des 4 polymères dopés sur des filaments de cellulose semble appropriée pour l'élaboration de papiers semi-conducteurs. En plus de conserver les valeurs de conductivité des polymères dopés, cette stratégie permet d'obtenir des matériaux semi-conducteurs sur des substrats naturels présentant de bonnes propriétés mécaniques.

Quant à la voie suivie pour réaliser un papier semi-conducteur par greffage covalent, elle s'est révélée moins concluante. En effet, si la conductivité du matériau est toujours supérieure à celle du polymère de base non dopé, elle est néanmoins très inférieure à celle du polymère dopé. Ce résultat observé pour les quatre polymères est probablement dû à deux facteurs combinés. D'une part, les conditions réactionnelles utilisées pour le couplage déprotonnent les polymères faisant ainsi baisser leur conductivité. D'autre part, les taux de greffage des polymères sont très faibles.

Partant de ce constat, nous pouvons toutefois considérer cette étude comme encourageante car nous avons probablement identifié les deux facteurs limitants sur lesquels nous espérons pouvoir agir, 1) augmenter le degré de substitution lors du greffage, 2) envisager un dopage post-greffage qui n'altère pas l'intégrité des fibres de cellulose.

Chapitre 7 - Conclusions

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, au développement de nouveaux semi-conducteurs en utilisant des réactions respectueuses de l'environnement et en adoptant le plus possible les principes de la chimie verte et cela dans le but d'éliminer l'utilisation et la génération de substances dangereuses. Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de papiers semi-conducteurs pouvant servir dans le domaine de l'électronique.

Dans la première partie, nous avons validé le choix des types de polymères à synthétiser, de nouvelles polyazométhines, grâce à l'utilisation de modélisation moléculaire. À cet effet, nous avons modélisé les caractéristiques conformationnelles théoriques ainsi que les propriétés électroniques des polymères retenus. Nous avons alors préparé avec succès une nouvelle polyazométhine **P1** par polycondensation du terephtalaldéhyde et du 2,2-Bis[4-(4-aminophénoxy)phényl]hexafluoropropane dans des conditions de la chimie verte. Cela a été possible grâce à l'utilisation de solvants verts tels que l'éthanol, en travaillant à température ambiante et sans l'utilisation de catalyseurs. Afin d'étudier les influences de l'incorporation d'atomes de fluor sur les propriétés du polymère présentant une rupture de conjugaison, une polyazométhine (**P2**) dérivée de la 2,2-Bis[4-(4-aminophénoxy)phényl]propane contenant un groupement isopropylidène-diphényle a été synthétisées.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a montré un taux de cristallinité plus important dans le cas du polymère **P2** comparativement à **P1**. Les atomes de fluor semblent être à l'origine de cette différence en empêchant les interactions inter-chaînes, conduisant ainsi à un caractère moins cristallin pour **P1**. Ce résultat, en accord avec le fait que la solubilité diminue généralement avec l'augmentation de la cristallinité, est en phase avec les tests de solubilité réalisés, qui ont montré que **P1** était soluble dans le DMF contrairement à **P2**.

Ces deux oligomères ont par contre présenté des propriétés thermiques très similaires. Les analyses thermogravimétrique (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont clairement montré que **P1** et **P2** présentent une bonne stabilité thermique et une haute température de transition vitreuse (Tg de l'ordre de 188 °C). Ces propriétés constituent un avantage pour des applications nécessitant une tenue à la température en fonctionnement, telle que l'électronique de puissance.

L'étude des propriétés optiques de ces derniers nous a permis de déterminer leurs gaps énergétiques HOMO-LUMO (Eg). Il a été constaté que ces valeurs sont approximativement les mêmes dans les deux cas (Eg = 2,95 eV et 2,92 eV pour **P1** et **P2** respectivement). Ces gaps énergétiques sont assez proches de ceux caractérisant quelques polymères semi-conducteurs organiques.

Nous avons, par la suite, étudié le comportement électrique macroscopique de ces deux polymères. Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés conductrices intrinsèques de ces polymères (leurs formes non-dopés). Les valeurs de la conductivité σ de ces derniers étaient de l'ordre de 1×10^{-8} S/cm pour **P1** et 3×10^{-9} S/cm pour **P2**, les situant dans la catégorie des semi-isolants comme la plupart des polymères organiques intrinsèques. Leur dopage avec l'acide chlorhydrique a permis d'augmenter leurs propriétés de conduction de près de cinq ordres de grandeur, les ramenant à $2,6\times10^{-3}$ S/cm pour **P1** et $1,2\times10^{-3}$ S/cm pour **P2**, permettant ainsi d'obtenir des semi-conducteurs organiques.

Finalement, nous avons étudié l'influence de la longueur de conjugaison sur les propriétés électriques des polyimines en synthétisant deux polyazométhines **P3** et **P4** ayant des longueurs de domaines de conjugaison différents. Les valeurs de conductivité obtenues étaient du même ordre de grandeur, nous permettant de conclure sur l'absence d'effet notable de la longueur du domaine de conjugaison de ces polyazométhines sur leurs conductivités.

La deuxième partie de cette thèse a été consacrée à l'élaboration de papiers semi-conducteurs, soit par dépôt des polymères sur des fibres lignocellulosiques, soit par la création d'une liaison covalente entre les polymères et les fibres de pâte à papier.

La première stratégie envisagée était basée sur le principe d'adhésion physique. Nous avons ainsi déposé les polymères synthétisés et dopés à la surface d'un substrat naturel, les filaments de cellulose. Nous avons observé l'existence d'une forte adhésion physique entre ces deux produits. Les tests de conductivité ont révélé que cette méthode de dépôt permettait de conserver les propriétés semi-conductrices des polymères. Ce résultat très prometteur permet d'envisager l'utilisation de ces polymères pour la réalisation de composants imprimés sur des substrats naturels tels que le papier.

La deuxième stratégie basée sur la création d'un lien covalent entre les semi-conducteurs et la pâte Kraft a été réalisée par la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre (CuAAc).

Dans un premier temps, nous avons réalisé le greffage d'un polymère conducteur modèle, la polyaniline sur la pâte Kraft. Cette étude a été réalisée afin de vérifier la faisabilité du greffage d'un semi-conducteur organique sur la pâte Kraft par la réaction de cycloaddition. Les résultats ont montré que le greffage entre la polyaniline préalablement azidée et la pâte Kraft propargylée était possible. En effet, l'analyse par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) du produit résultant de la cycloaddition a confirmé la présence du pic de pourcentage atomique correspondant à l'azote. De plus, les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) ont mis en évidence une insertion de la polyaniline au sein des fibres Kraft. En revanche, nous avons constaté un faible taux de greffage de la polyaniline dopée sur la pâte propargylée. Ce constat expliquait en grande partie la baisse de la conductivité du matériau obtenu, en comparaison à celle de la polyaniline de départ. Ces tests restent néanmoins assez encourageants car ils montrent que les différents traitements n'ont pas provoqué le dédopage de la plolyaniline (la conductivité du matériau reste supérieure à celle de la polyaniline non dopée, de près de cinq ordres de grandeur).

À la suite de ce résultat satisfaisant, nous avons procédé au greffage des polyazométhines azidées sur la pâte Kraft propargylée. Si les différentes analyses ont bien montré la réussite du protocole de greffage, les tests de conductivité, en revanche, étaient moins concluants. Cela était dû d'une part à la déprotonnation des polymères dans le milieu réactionnel au cours du greffage et, d'autre part, au faible taux de greffage

des polymères sur la pâte Kraft. Partant de ce constat, nous pouvons toutefois considérer cette étude comme encourageante dans son ensemble pour que sa poursuite puisse se faire selon deux directions :

- Pour la première stratégie, l'utilisation de filaments de cellulose dans l'élaboration de ces nouveaux matériaux semi-conducteurs, permet d'envisager des substrats flexibles aux propriétés physiques/mécaniques renforcées. Outre l'optimisation des substrats en termes de composition (fibres homogènes ou composite…), il conviendra d'étudier leur énergie de surface et leur rugosité, entre autres, pour assurer une meilleure adhésion. Ces études seraient un préalable pour envisager des applications spécifiques impliquant des procédés d'impression et/ou tamponnage sur supports flexibles, et plus particulièrement le papier en raison de son coût et de son recyclage.
- Dans le cas de la deuxième stratégie, nous avons probablement identifié les deux facteurs limitants sur lesquels nous espérons pouvoir agir, 1) augmenter le degré de substitution lors du greffage, 2) envisager un dopage post-greffage qui n'altère pas l'intégrité des fibres de cellulose. Ceci permettrait de s'affranchir des problèmes d'adhésion et de disposer de matériaux semi-conducteurs recyclables.

Bibliographie

1. The Nobel Prize in Chemistry http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/ (5 nov. 2015).

2. Collet, C.; Roy, S. p. L'électronique organique en Allemagne : Un domaine émergent et stratégique. http://www.science-allemagne.fr/fr/actualites/technologies-de-linformation-et-de-la-communication-tic/lelectronique-organique-en-allemagne-un-domaine-emergent-et-strategique/ (2 feb. 2015).

3. Klaus Hecker; Barbara Fisher; Sonja Kuhl; Breitung, S. Organic and Printed Electronics : Summary – OE-A Roadmap, 6th Edition. http://www.oe-a.org/documents/10179/31903/Summary - OE-A Roadmap%2C 6th Edition (3 dec. 2015).

4. Das, R.; Harrop, P. Printed, Organic & Flexible Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2016-2026. http://www.idtechex.com/research/reports/printed-organic-and-flexible-electronics-forecasts-players-and-opportunities-2016-2026-000457.asp (15 dec. 2015).

5. Lang, A. S.; Neubig, A.; Sommer, M.; Thelakkat, M., NMRP versus "Click" Chemistry for the Synthesis of Semiconductor Polymers Carrying Pendant Perylene Bisimides. *Macromolecules* **2010,** *43*, 7001-7010.

6. Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B., Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2001,** *40*, 2004-2021.

7. Eder, F.; Klauk, H.; Halik, M.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Dehm, C., Organic electronics on paper. *Applied Physics Letters* **2004,** *84*, 2673-2675.

8. Hübler, A.; Trnovec, B.; Zillger, T.; Ali, M.; Wetzold, N.; Mingebach, M.; Wagenpfahl, A.; Deibel, C.; Dyakonov, V., Printed Paper Photovoltaic Cells. *Advanced Energy Materials* **2011,** *1*, 1018-1022.

9. Capello, C.; Fischer, U.; Hungerbühler, K., What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. *Green Chemistry* **2007,** *9*, 927-934.

10. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, *16*, 578-580.

11. Ivory, D. M.; Miller, G. G.; Sowa, J. M.; Shacklette, L. W.; Chance, R. R.; Baughman, R. H., Highly conducting charge-transfer complexes of poly(p-phenylene). *The Journal of Chemical Physics* **1979,** *71*, 1506-1507.

12. Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P., Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1979**, *14*, 635-636.

13. Heywang, G.; Jonas, F., Poly(alkylenedioxythiophene)s—new, very stable conducting polymers. *Advanced Materials* **1992,** *4*, 116-118.

14. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B., Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **1990,** *347*, 539-541.

15. Yutaka, O.; Masao, U.; Keiro, M.; Katsumi, Y., Blue Electroluminescent Diodes Utilizing Poly(alkylfluorene). *Japanese Journal of Applied Physics* **1991,** *30*, L1941.

16. André-Jean, A., Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques. *Techniques de l'ingénieur Matériaux pour l'électronique et dispositifs associés* **2002,** *base documentaire : TIB271DUO*.

17. Greenham, N. C.; Moratti, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B., Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities. *Nature* **1993,** *365*, 628-630.

18. Chung, T. C.; Kaufman, J. H.; Heeger, A. J.; Wudl, F., Charge storage in doped poly(thiophene): Optical and electrochemical studies. *Physical Review B* **1984,** *30*, 702-710.

19. Grem, G.; Leditzky, G.; Ullrich, B.; Leising, G., Blue electroluminescent device based on a conjugated polymer. *Synthetic Metals* **1992,** *51*, 383-389.

20. Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R., Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* **1999,** *397*, 121-128.

21. Skotheim, T. A., *Handbook of Conducting Polymers, Second Edition*. Taylor & Francis **1997**.

22. Pei, Q.; Zuccarello, G.; Ahlskog, M.; Inganäs, O., Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue. *Polymer* **1994,** *35*, 1347-1351.

23. Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G., Optical properties of polyaniline. *Polymer* **1993,** *34*, 1833-1845.

24. Heeger, A. J., Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2001,** *40*, 2591-2611.

25. Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R., Processible and environmentally stable conducting polymers. *Synthetic Metals* **1986,** *15*, 169-174.

26. Hotta, S.; Rughooputh, S. D. D. V.; Heeger, A. J.; Wudl, F., Spectroscopic studies of soluble poly(3-alkylthienylenes). *Macromolecules* **1987,** *20*, 212-215.

27. Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K., Synthesis of fusible and soluble conducting polyfluorene derivatives and their characteristics. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1993,** *31*, 2465-2471.

28. Scrosati, B., Recent advances in lithium ion battery materials. *Electrochimica Acta* **2000,** *45*, 2461-2466.

29. Heuer, H. W.; Wehrmann, R.; Kirchmeyer, S., Electrochromic Window Based on Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–Poly(styrene sulfonate). *Advanced Functional Materials* **2002,** *12*, 89-94.

30. Argun, A. A.; Aubert, P.-H.; Thompson, B. C.; Schwendeman, I.; Gaupp, C. L.; Hwang, J.; Pinto, N. J.; Tanner, D. B.; MacDiarmid, A. G.; Reynolds, J. R., Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. *Chemistry of Materials* **2004,** *16*, 4401-4412.

31. Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R., Color Control in π-Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chemical Reviews* **2010,** *110*, 268-320.

32. Jonas, F.; Morrison, J. T., 3,4-polyethylenedioxythiophene (PEDT): Conductive coatings technical applications and properties. *Synthetic Metals* **1997,** *85*, 1397-1398.

33. Grimsdale, A. C.; Leok Chan, K.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B., Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices. *Chemical Reviews* **2009,** *109*, 897-1091.

34. Wang, Q.; Ma, D., Management of charges and excitons for high-performance white organic light-emitting diodes. *Chemical Society Reviews* **2010,** *39*, 2387-2398.

35. Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R., Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques. *Chemical Society Reviews* **2010,** *39*, 2577-2632.

36. Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S., Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chemical Reviews* **2009,** *109*, 5868-5923.

37. Tang, W.; Hai, J.; Dai, Y.; Huang, Z.; Lu, B.; Yuan, F.; Tang, J.; Zhang, F., Recent development of conjugated oligomers for high-efficiency bulk-heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010,** *94*, 1963-1979.

38. Avcı, A.; Temizkan, K.; Kaya, İ., Fluorescence, thermal and electrochemical properties of poly(azomethine-urethane)s containing sulfone group. *Polymer Bulletin* **2015**, 1-19.

39. Hao, L.; Wang, W.; Sun, Y.; Niu, H., Synthesis and electrochromic properties of novel poly(urethane–azomethine)s containing triphenylamine units. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015,** *742*, 74-83.

40. Iwan, A.; Boharewicz, B.; Tazbir, I.; Filapek, M., Enhanced power conversion efficiency in bulk heterojunction solar cell based on new polyazomethine with vinylene moieties and [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester by adding 10-camphorsulfonic acid. *Electrochimica Acta* **2015,** *159*, 81-92.

41. Iwan, A.; Sek, D., Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications. *Progress in Polymer Science* **2008,** *33*, 289-345.

42. Grigoras, M.; Catanescu, C. O., Imine Oligomers and Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **2004,** *44*, 131-173.

43. Adams, R.; Bullock, J. E.; Wilson, W. C., Contribution to the structure of benzine. *Journal of the American Chemical Society* **1923,** *45*, 521-527.

44. Steinkopf, W.; Eger, N., Studien in der Thiophenreihe. XLII. Reaktionen des 3,4-Dibromthiophen-2,5-dialdehyds. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1938,** *533*, 270-278.

45. D'Alelio, G. F.; Crivello, J. V.; Schoenig, R. K.; Huemmer, T. F., Polymeric Schiff Bases. I. The Synthesis and Evaluation of Polymeric Schiff Bases Prepared by Schiff Base Exchange Reactions. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1967,** *1*, 1161-1249.

46. D'Alelio, G. F.; Crivello, J. V.; Schoenig, R. K.; Huemmer, T. F., Polymeric Schiff Bases. VI. The Direct Syntheses of Poly-Schiff Bases. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1967,** *1*, 1321-1330.

47. D'Alelio, G. F.; Crivello, J. V.; Dehner, T. R.; Schoenig, R. K., Polymeric Schiff Bases. VII. Some Parameters in the Evaluation of the Thermal Stability of Poly(p-Xylylidene-p-phenylenediamine). *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1967,** *1*, 1331-1364.

48. D'Alelio, G. F.; Strazik, W. F.; Feigl, D. M.; Schoenig, R. K., Polymeric Schiff Bases. XVII. Azomethine Copolymers. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1968,** *2*, 1457-1492.

49. D' Alelio, G. F.; Kurosaki, T.; Ostdick, T., Polymeric Schiff Bases. IX. The Syntheses of Polymeric Schiff Bases from Acetals and Amine Compounds. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1968,** *2*, 285-333.

50. Sicard, L.; Navarathne, D.; Skalski, T.; Skene, W. G., On-Substrate Preparation of an Electroactive Conjugated Polyazomethine from Solution-Processable Monomers and its Application in Electrochromic Devices. *Advanced Functional Materials* **2013,** *23*, 3549-3559.

51. Schiff, H., Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1864,** *131*, 118-119.

52. Rossi, M. H.; Stachissini, A. S.; Do Amaral, L., Secondary .alpha.-deuterium isotope effects in the formation of imines. *The Journal of Organic Chemistry* **1990,** *55*, 1300-1303.

53. Marin, L.; Cozan, V.; Bruma, M.; Grigoras, V. C., Synthesis and thermal behaviour of new poly(azomethine-ether). *European Polymer Journal* **2006,** *42*, 1173-1182.

54. Ravikumar, L.; Pradeep, I.; Thangaiyan, T.; Mohan, R.; Balachandran, J., Synthesis, Characterization, and Conducting Properties of Poly(thiourea azomethines). *International Journal of Polymeric Materials* **2012,** *61*, 288-299.

55. Iwan, A.; Palewicz, M.; Sikora, A.; Chmielowiec, J.; Hreniak, A.; Pasciak, G.; Bilski, P., Aliphatic–aromatic poly(azomethine)s with ester groups as thermotropic materials for opto(electronic) applications. *Synthetic Metals* **2010,** *160*, 1856-1867.

56. Kim, H.-C.; Kim, J.-S.; Kim, K.-S.; Park, H.-K.; Baek, S.; Ree, M., Synthesis and characterization of new, soluble polyazomethines bearing fluorene and carbazole units in the backbone and solubility-improving moieties in the side group. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004,** *42*, 825-834.

57. Thomas, O.; Inganäs, O.; Andersson, M. R., Synthesis and properties of a soluble conjugated poly (azomethine) with high molecular weight. *Macromolecules* **1998,** *31*, 2676-2678.

58. Horvath, G.; Nepal, D.; Geckeler, K. E., Poly(azomethine) Rotaxanes: Novel Water Soluble Supramolecular Polymers with High Molar Mass. *Macromolecular Rapid Communications* **2007,** *28*, 2074-2079.

59. Iwan, A.; Sek, D.; Kasperczyk, J.; Mazurak, Z.; Janeczek, H.; Rannou, P.; Pron, A., Molecular design of new π-conjugated poly(ketanil)s with tunable spectroscopic properties. *New Journal of Chemistry* **2004,** *28*, 1554-1561.

60. Iwan, A.; Janeczek, H.; Kaczmarczyk, B.; Jurusik, J.; Mazurak, Z.; Sek, D.; Rannou, P.; Bonnet, J.-P.; Pron, A., Supramolecular associations of poly(ketanil)s with sulfonic acid derivatives of benzenetricarboxamide via Brönsted acid–base interactions:

Preparation, spectroscopic morphological and thermal investigations. *Synthetic Metals* **2009,** *159*, 282-291.

61. Alam, M. M.; Jenekhe, S. A., Conducting Ladder Polymers: Insulator-to-Metal Transition and Evolution of Electronic Structure upon Protonation by Poly(styrenesulfonic Acid). *The Journal of Physical Chemistry B* **2002,** *106*, 11172-11177.

62. Dufour, B.; Rannou, P.; Djurado, D.; Zagorska, M.; Kulszewicz-Bajer, I.; Pron, A., The role of chain and dopant engineering in the preparation of processible conducting polymers with desired properties. *Synthetic Metals* **2003,** *135–136*, 63-68.

63. Grucela-Zajac, M.; Bijak, K.; Kula, S.; Filapek, M.; Wiacek, M.; Janeczek, H.; Skorka, L.; Gasiorowski, J.; Hingerl, K.; Sariciftci, N. S.; Nosidlak, N.; Lewinska, G.; Sanetra, J.; Schab-Balcerzak, E., (Photo)physical Properties of New Molecular Glasses End-Capped with Thiophene Rings Composed of Diimide and Imine Units. *The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces* **2014,** *118*, 13070-13086.

64. Sek, D.; Iwan, A.; Jarzabek, B.; Kaczmarczyk, B.; Kasperczyk, J.; Janeczek, H.; Mazurak, Z., Characterization and optical properties of oligoazomethines with triphenylamine moieties exhibiting blue, blue-green and green light. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2009,** *72*, 1-10.

65. Iwan, A.; Palewicz, M.; Chuchmała, A.; Sikora, A.; Gorecki, L.; Sek, D., Opto(electrical) properties of triphenylamine-based polyazomethine and its blend with [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester. *High Performance Polymers* **2013,** *25*, 832-842.

66. Li, W.; Wan, M., Electrical and magnetic properties of conjugated Schiff base polymers. *Journal of applied polymer science* **1996,** *62*, 941-950.

67. Ozaytekin, I., The effect of carboxylic acid group on conductivity of the aromatic polyazomethines and char composites. *Polymer Composites* **2014,** *35*, 372-380.

68. Gul, A.; Akhter, Z.; Siddiq, M.; Qureshi, R.; Bhatti, A. S., Synthesis and physicochemical characterization of poly(azomethine)esters containing aliphatic/aromatic moieties: Electrical studies complemented by DFT calculation. *Journal of Applied Polymer Science* **2014,** *131*, 40698.

69. Tsai, F.-C.; Chang, C.-C.; Liu, C.-L.; Chen, W.-C.; Jenekhe, S. A., New Thiophene-Linked Conjugated Poly(azomethine)s: Theoretical Electronic Structure, Synthesis, and Properties. *Macromolecules* **2005,** *38*, 1958-1966.

70. Liu, C.-L.; Tsai, F.-C.; Chang, C.-C.; Hsieh, K.-H.; Lin, J.-L.; Chen, W.-C., Theoretical analysis on the geometries and electronic structures of coplanar conjugated poly(azomethine)s. *Polymer* **2005,** *46*, 4950-4957.

71. Iwan, A.; Guimaraes, J. R.; Santos, M. C. d.; Schab-Balcerzak, E.; Krompiec, M.; Palewicz, M.; Sikora, A., Polyazomethine with vinylene and phenantridine moieties in the main chain: Synthesis, characterization, opto(electrical) properties and theoretical calculations. *High Performance Polymers* **2012,** *24*, 319-330.

72. Jarząbek, B.; Kaczmarczyk, B.; Jurusik, J.; Siwy, M.; Weszka, J., Optical properties of thin films of polyazomethine with flexible side chains. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2013,** *375*, 13-18.

73. Cai, J.; Zhao, P.; Niu, H.; Lian, Y.; Wang, C.; Bai, X.; Wang, W., Reducing polyazomethine to poly(N-phenylbenzylamine) with near infrared electrochromic, fluorescence and photovoltaic properties. *Polymer Chemistry* **2013,** *4*, 1183-1192.

74. Petrus, M. L.; Bouwer, R. K. M.; Lafont, U.; Murthy, D. H. K.; Kist, R. J. P.; Böhm, M. L.; Olivier, Y.; Savenije, T. J.; Siebbeles, L. D. A.; Greenham, N. C.; Dingemans, T. J., Conjugated poly(azomethine)s via simple one-step polycondensation chemistry: synthesis, thermal and optoelectronic properties. *Polymer Chemistry* **2013,** *4*, 4182-4191.

75. Anastas, P. T.; Warner, J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press **1998**.

76. Kido, J.; Nagai, K.; Okamoto, Y.; Skotheim, T., Poly(methylphenylsilane) film as a hole transport layer in electroluminescent devices. *Applied Physics Letters* **1991,** *59*, 2760-2762.

77. Niu, H.-J.; Huang, Y.-D.; Bai, X.-D.; Li, X., Novel poly-Schiff bases containing 4,4′-diamino-triphenylamine as hole transport material for organic electronic device. *Materials Letters* **2004,** *58*, 2979-2983.

78. Niu, H.; Huang, Y.; Bai, X.; Li, X.; Zhang, G., Study on crystallization, thermal stability and hole transport properties of conjugated polyazomethine materials containing 4,4′-bisamine-triphenylamine. *Materials Chemistry and Physics* **2004,** *86*, 33-37.

79. Granqvist, C. G., Oxide electrochromics: Why, how, and whither. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008,** *92*, 203-208.

80. Mulholland, M. E.; Navarathne, D.; Petrus, M. L.; Dingemans, T. J.; Skene, W. G., Correlating on-substrate prepared electrochromes with their solution processed counterparts – towards validating polyazomethines as electrochromes in functioning devices. *Journal of Materials Chemistry C* **2014,** *2*, 9099-9108.

81. Ma, X.; Niu, H.; Wen, H.; Wang, S.; Lian, Y.; Jiang, X.; Wang, C.; Bai, X.; Wang, W., Synthesis, electrochromic, halochromic and electro-optical properties of polyazomethines with a carbazole core and triarylamine units serving as functional groups. *Journal of Materials Chemistry C* **2015,** *3*, 3482-3493.

82. Zhang, W.; Wang, C.; Liu, G.; Wang, J.; Chen, Y.; Li, R. W., Structural effect on the resistive switching behavior of triphenylamine-based poly(azomethine)s. *Chemical Commununications (Cambridge)* **2014,** *50*, 11496-11499.

83. Zhang, B.; Chen, Y.; Neoh, K.-G.; Kang, E.-T., CHAPTER 1 Organic Electronic Memory Devices. In Electrical Memory Materials and Devices. *The Royal Society of Chemistry* **2016**; *18*, 1-53.

84. Hu, B.; Zhu, X.; Chen, X.; Pan, L.; Peng, S.; Wu, Y.; Shang, J.; Liu, G.; Yan, Q.; Li, R. W., A multilevel memory based on proton-doped polyazomethine with an excellent uniformity in resistive switching. *Journal of the American Chemical Society* **2012,** *134*, 17408-17411.

85. Korona, K. P.; Korona, T.; Rutkowska-Zbik, D.; Grankowska-Ciechanowicz, S.; Iwan, A.; Kamińska, M., Polyazomethine as a component of solar cells-theoretical and optical study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2015,** *86*, 186-193.

86. Iwan, A.; Boharewicz, B.; Tazbir, I.; Malinowski, M.; Filapek, M.; Kłąb, T.; Luszczynska, B.; Glowacki, I.; Korona, K. P.; Kaminska, M.; Wojtkiewicz, J.; Lewandowska, M.; Hreniak, A., New environmentally friendly polyazomethines with thiophene rings for polymer solar cells. *Solar Energy* **2015,** *117*, 246-259.

87. Iwan, A.; Boharewicz, B.; Parafiniuk, K.; Tazbir, I.; Gorecki, L.; Sikora, A.; Filapek, M.; Schab-Balcerzak, E., New air-stable aromatic polyazomethines with triphenylamine or phenylenevinylene moieties towards photovoltaic application. *Synthetic Metals* **2014,** *195*, 341-349.

88. Dufresne, A., Chapter 19 - Cellulose-Based Composites and Nanocomposites. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Gandini, M. N. B., Ed. Elsevier: Amsterdam, **2008,** 401-418.

89. ELCHINGER, P.-H. Réticulation de fibres lignocellulosiques et d'amidon : Vers de nouveaux matériaux pour l'industrie papetière. Université de limoges **2013**.

90. Bajpai, P., Pulp and Paper Making Process. **2013**, 7-11.

91. Qiu, X.; Hu, S., "Smart" Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications. *Materials* **2013,** *6*, 738-781.

92. Mahadeva, S. K.; Walus, K.; Stoeber, B., Paper as a platform for sensing applications and other devices: a review. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015,** *7*, 8345-8362.

93. Nyholm, L.; Nyström, G.; Mihranyan, A.; Strømme, M., Toward Flexible Polymer and Paper-Based Energy Storage Devices. *Advanced Materials* **2011,** *23*, 3751-3769.

94. Zhu, H.; Xiao, Z.; Liu, D.; Li, Y.; Weadock, N. J.; Fang, Z.; Huang, J.; Hu, L., Biodegradable transparent substrates for flexible organic-light-emitting diodes. *Energy & Environmental Science* **2013,** *6*, 2105-2111.

95. Hu, L.; Choi, J. W.; Yang, Y.; Jeong, S.; La Mantia, F.; Cui, L. F.; Cui, Y., Highly conductive paper for energy-storage devices. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* **2009,** *106*, 21490-21494.

96. Yuan, L.; Yao, B.; Hu, B.; Huo, K.; Chen, W.; Zhou, J., Polypyrrole-coated paper for flexible solid-state energy storage. *Energy & Environmental Science* **2013,** *6*, 470-476.

97. Yun, S.; Kim, J., Covalently bonded multi-walled carbon nanotubes-cellulose electro-active paper actuator. *Sensors and Actuators A: Physical* **2009,** *154*, 73-78.

98. Yun, S.; Jang, S.-D.; Yun, G.-Y.; Kim, J.-H.; Kim, J., Paper transistor made with covalently bonded multiwalled carbon nanotube and cellulose. *Applied Physics Letters* **2009,** *95*, 104102.

99. Mühl, S.; Beyer, B., Bio-Organic Electronics—Overview and Prospects for the Future. *Electronics* **2014,** *3*, 444-461.

100. Schwabe, T.; Grimme, S., Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections: higher accuracy and extended applicability. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007,** *9*, 3397-3406.

101. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, **2009**.

102. Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993,** *98*, 5648-5652.

103. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C., A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **2004,** *393*, 51-57.

104. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L., Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry* **2011,** *32*, 1456-1465.

105. Rustioni, L.; Di Meo, F.; Guillaume, M.; Failla, O.; Trouillas, P., Tuning color variation in grape anthocyanins at the molecular scale. *Food Chemistry* **2013,** *141*, 4349-4357.

106. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K., VMD: visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics* **1996,** *14*, 33-8, 27-8.

107. Grubisic, Z.; Rempp, P.; Benoit, H., A universal calibration for gel permeation chromatography. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1967,** *5*, 753-759.

108. Zerrouki, C.; Chassevent, M.; Fourati, N.; Tollens, E.; Bonnet, J. J., Réflexion et fluorescence X : une complémentarité au profit de la caractérisation des surfaces. *Journal de Physique IV France* **2004,** *118*, 149-155.

109. Medhioub, H.; Zerrouki, C.; Fourati, N.; Smaoui, H.; Guermazi, H.; Bonnet, J. J., Towards a structural characterization of an epoxy based polymer using small-angle x-ray scattering. *Journal of Applied Physics* **2007,** *101*, 043509.

110. Hinnen, C.; Imbert, D.; Siffre, J. M.; Marcus, P., An in situ XPS study of sputter-deposited aluminium thin films on graphite. *Applied Surface Science* **1994,** *78*, 219-231.

111. Everhart, T. E.; Thornley, R. F. M., Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents. *Journal of Scientific Instruments* **1960,** *37*, 246-248.

112. Gupta, V.; Saleh, T., Syntheses of Carbon Nanotube-Metal Oxides Composites; Adsorption and Photo-degradation. *From Research to Applications, Dr. Stefano Bianco (Ed.), InTech* **2011**.

113. Yan, Y.; Wang, D.; Schaaf, P., Fabrication of N-doped TiO2 coatings on nanoporous Si nanopillar arrays through biomimetic layer by layer mineralization. *Dalton Trans* **2014,** *43*, 8480-8485.

114. Brison, C. stéréoscopie vision 3D: Notre vision principes stéréo solutions http://users.skynet.be/fb000749/Notes/LA STEREOSCOPIE.pdf (12 sept. 2016).

115. CACHELOU, J. STÉRÉOSCOPIE http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/stereoscopie/ (12 sept. 2016).

116. Wang, C.; Shieh, S.; LeGoff, E.; Kanatzidis, M. G., Synthesis and Characterization of A New Conjugated Aromatic Poly(azomethine) Derivative Based on the 3‘,4‘-Dibutyl-α-Terthiophene Building Block. *Macromolecules* **1996,** *29*, 3147-3156.

117. Sek, D.; Iwan, A.; Kaczmarczyk, B.; Jarzabek, B., Supramolecular Modification of Optical Properties of Some New Polyazomethines. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2007,** *468*, 119/[471]-129/[481].

118. Sek, D.; Iwan, A.; Jarzabek, B.; Kaczmarczyk, B.; Kasperczyk, J.; Mazurak, Z.; Domanski, M.; Karon, K.; Lapkowski, M., Hole Transport Triphenylamine−Azomethine Conjugated System: Synthesis and Optical, Photoluminescence, and Electrochemical Properties. *Macromolecules* **2008,** *41*, 6653-6663.

119. Grigoras, M.; Catanescu, C. O.; Colotin, G., Poly(Schiff base)s Containing 1,1′-Binaphthyl Moieties: Synthesis and Characterization. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001,** *202*, 2262-2266.

120. Ghaemy, M.; Mighani, H.; Alizadeh, R., Synthesis and characterization of Schiff-base-containing polyamides. *Chinese Journal of Polymer Science* **2011,** *29*, 149-155.

121. Bruma, M.; Fitch, J. W.; Cassidy, P. E., Hexafluoroisopropylidene-Containing Polymers for High-Performance Applications. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **1996,** *36*, 119-159.

122. Bruma, M.; Damaceanu, M. D.; Rusu, R. D., Study of thin films made from aromatic polymers containing six-member imide rings. *High Performance Polymers* **2012,** *24*, 31-39.

123. Giovanella, U.; Botta, C.; Galeotti, F.; Vercelli, B.; Battiato, S.; Pasini, M., Perfluorinated polymer with unexpectedly efficient deep blue electroluminescence for full-colour OLED displays and light therapy applications. *Journal of Materials Chemistry C* **2013,** *1*, 5322-5329.

124. Olvera, L. I.; Guzmán-Gutiérrez, M. T.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Cárdenas, J.; Ruiz-Trevino, F. A.; Villers, D.; Ezquerra, T. A.; Prokhorov, E., Novel High Molecular Weight Aromatic Fluorinated Polymers from One-Pot, Metal-Free Step Polymerizations. *Macromolecules* **2013,** *46*, 7245-7256.

125. Calzolari, A.; Vercelli, B.; Ruini, A.; Virgili, T.; Pasini, M., Fluorine-Induced Enhancement of the Oxidation Stability and Deep-Blue Optical Activity in Conductive Polyfluorene Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013,** *117*, 26760-26767.

126. Puodziukynaite, E.; Burbulis, E.; Grazulevicius, J. V.; Jankauskas, V.; Undzenas, A.; Linonis, V., Aniline-based bis(enamines) as new amorphous molecular charge transport materials. *Synthetic Metals* **2007,** *157*, 696-701.

127. Sosa-Gonzalez, W. E.; del Jesus, P. C. R.; de Jesus, A. V. M., Sulfonated aromatic copoly(ether-amide) membranes: preparation and characterization for possible application in polymer electrolyte membrane fuel cells. *High Performance Polymers* **2014,** *26*, 997-1006.

128. Qian, G.; Benicewicz, B. C., Synthesis and characterization of high molecular weight hexafluoroisopropylidene-containing polybenzimidazole for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009,** *47*, 4064-4073.

129. Chutia, A.; Cimpoesu, F.; Tsuboi, H.; Miyamoto, A., Influence of surface chemistry on the electronic properties of graphene nanoflakes. *Chemical Physics Letters* **2011,** *503*, 91-96.

130. Zhuang, W.; Zhen, H.; Kroon, R.; Tang, Z.; Hellström, S.; Hou, L.; Wang, E.; Gedefaw, D.; Inganäs, O.; Zhang, F.; Andersson, M. R., Molecular orbital energy level modulation through incorporation of selenium and fluorine into conjugated polymers for organic photovoltaic cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2013,** *1*, 13422-13425.

131. Babudri, F.; Farinola, G. M.; Naso, F.; Ragni, R., Fluorinated organic materials for electronic and optoelectronic applications: the role of the fluorine atom. *Chemical Communications* **2007**, *10*, 1003-1022.

132. Zaborova, E.; Chavez, P.; Bechara, R.; Leveque, P.; Heiser, T.; Mery, S.; Leclerc, N., Thiazole as a weak electron-donor unit to lower the frontier orbital energy levels of donor-acceptor alternating conjugated materials. *Chemical Communications* **2013,** *49*, 9938-9940.

133. Damaceanu, M.-D.; Rusu, R.-D.; Nicolescu, A.; Bruma, M.; Rusanov, A. L., Organosoluble asymmetric aromatic polyamides bearing pendent phenoxy groups. *Polymer International* **2011,** *60*, 1248-1258.

134. Trouillas, P.; Di Meo, F.; Gierschner, J.; Linares, M.; Sancho-García, J. C.; Otyepka, M., Optical properties of wine pigments: theoretical guidelines with new methodological perspectives. *Tetrahedron* **2015,** *71*, 3079-3088.

135. Lubach, J. W.; Padden, B. E.; Winslow, S. L.; Salsbury, J. S.; Masters, D. B.; Topp, E. M.; Munson, E. J., Solid-state NMR studies of pharmaceutical solids in polymer matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004,** *378*, 1504-1510.

136. Canada, R. n. Les filaments de cellulose : une première canadienne. https://www.rncan.gc.ca/salle-medias/communiques/2013/14060 - archived (10 sept. 2016).

137. Hunter, C., Créer des produits améliorés de pâtes et papiers. Ressources naturelles Canada ed. **2014**.

138. Picart, S.; Miomandre, F.; Launay, V., À la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline... *Bulletin de l'union des physiciens* **2001,** *95*, 581-592.

139. Morsi, R. E.; Elsabee, M. Z., Polyaniline Nanotubes: Mercury and Competative Heavy Metals Uptake. *American Journal of Polymer Science* **2015,** *5*, 10-17.

140. Faugeras, P.-A.; Elchinger, P.-H.; Brouillette, F.; Montplaisir, D.; Zerrouki, R., Advances in cellulose chemistry - microwave-assisted synthesis of propargylcellulose in aqueous medium. *Green Chemistry* **2012,** *14*, 598-600.