

Université de Montréal

Compréhension de l'organisation moléculaire du poly(3-hexylthiophène)
dans des mélanges polymères électrofilés et imprimés en 3D

Par

Clarence Allen

Chimie, Faculté des arts et des sciences, Université de Montréal

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de M.Sc.

Chimie

23 Décembre 2022

© Clarence Allen 2022

Université de Montréal

Études supérieures et postdoctorales, Faculté des arts et des sciences

Ce mémoire intitulé

Compréhension de l'organisation moléculaire du poly(3-hexylthiophène)
dans des mélanges polymères électrofilés et imprimés en 3D

Présenté par

Clarence Allen

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Julian Zhu

Président-rapporteur

Audrey Laventure

Directrice de recherche

Christian Pellerin

Codirecteur de recherche

C. Géraldine Bazuin

Membre du jury

Résumé

Les polymères conjugués semi-conducteurs sont des matériaux prometteurs pour des applications en optoélectronique et pour la fabrication de dispositifs de conversion d'énergie flexibles. Ils sont toutefois difficilement mis en forme en raison de la rigidité de leur structure. Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) est souvent utilisé comme polymère conjugué organique modèle. Sa mise en forme et ses propriétés peuvent être optimisées en l'incorporant dans une matrice polymère et en favorisant l'orientation moléculaire de ses chaînes. Cette orientation peut être induite dans un matériau lors de sa mise en forme, notamment lors de la préparation de fibres par électrofilage. Le projet vise à préparer des matériaux optimisant l'orientation du P3HT et à développer des outils pour caractériser l'organisation moléculaire du P3HT dans ces matériaux. Plus spécifiquement, la première étude consiste à comprendre l'effet de la matrice polymère sur le comportement du P3HT dans des nanofibres électrofilées. Celles-ci sont préparées en mélangeant le P3HT à une matrice polymère amorphe de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) atactique ou fortement cristalline de poly(oxyde d'éthylène) (POE), et l'orientation des chaînes de P3HT est mesurée par spectroscopie Raman. Les résultats montrent que la capacité du POE à cristalliser, contrairement au PMMA, contraint les chaînes du P3HT à s'orienter le long de l'axe de la fibre, ce qui devrait améliorer ses propriétés de transport de charge. La calorimétrie différentielle à balayage et la microscopie optique et électronique à balayage permettent respectivement d'analyser les propriétés thermiques et d'imager la morphologie des nanomatériaux. La seconde étude est de développer une approche pour identifier la transition vitreuse du P3HT dans des nanofibres électrofilées et des impressions 3D composées d'un mélange P3HT-POE. Nous suivons alors l'évolution de l'état d'agrégation du P3HT par spectroscopie de fluorescence et le déplacement de sa bande Raman associée au mode d'élongation C=C sur une gamme de températures afin d'observer sa transition de phase vitreuse à l'échelle du nanoobjet individuel. Une preuve de concept est réalisée par des analyses sur des films minces à base de P3HT pour ensuite analyser les échantillons d'intérêt. Les résultats de spectroscopie Raman et de fluorescence sur les nanomatériaux de P3HT sont comparés aux analyses DSC sur les matériaux macroscopiques. Le projet améliorera d'une part notre capacité à caractériser les nanomatériaux de P3HT et, d'autre part, à en optimiser les propriétés. De manière plus générale, nos résultats conduiront à terme à une meilleure compréhension des relations

structure-mise en forme-propriété-fonction des polymères conjugués, contribuant à la préparation de nouveaux matériaux électroniques organiques plus performants.

Mots-clés : Polymères conjugués, mélange polymères, P3HT, matrice diélectrique, électrofilage, fibres électrofilées, impression 3D, spectroscopie Raman, spectroscopie de fluorescence.

Abstract

Conjugated polymers are promising semiconducting materials for applications in flexible optoelectronic and energy conversion devices. However, they are difficult to process because of the rigidity of their polymer backbone. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) is often used as a model organic conjugated polymer. Its processing and its properties can be improved by incorporating it into a polymer matrix and by favoring the molecular orientation of its chains. This orientation can be induced in a material during its processing, notably during the preparation of fibers by electrospinning. The project aims to prepare materials optimizing the orientation of P3HT and to develop tools to characterize the molecular organization of P3HT in these materials. More specifically, the first study consists of understanding the effect of the polymer matrix on the behaviour of P3HT in electrospun nanofibers. These nanofibers are prepared by mixing P3HT with an amorphous atactic poly(methyl methacrylate) (PMMA) or highly crystalline poly(ethylene oxide) (PEO) polymer matrix, and the orientation of the P3HT chains is measured by Raman spectroscopy. The results show that the capability of PEO to crystallize, unlike PMMA, constrains the chains of P3HT to orient themselves along the fiber axis, which could improve its charge transport properties. Differential scanning calorimetry and optical and scanning electron microscopy make it possible, respectively, to analyze the thermal properties and to image the morphology of the nanomaterials. The second study is to develop an approach to identify the glass transition temperature of P3HT in electrospun nanofibers and 3D prints composed of a P3HT-PEO blend. We then follow the evolution of the aggregation state of P3HT by fluorescence spectroscopy and the shift of the Raman band associated with the C=C elongation mode over a range of temperatures to observe its glass transition temperature at the scale of the individual nanoobject. A proof of concept is first realized by carrying out analyses on thin films based on P3HT, followed by the analysis of the samples of interest. Raman and fluorescence spectroscopy results on P3HT-containing nanomaterials are compared to DSC analyses on macroscopic materials. The project will improve our ability to characterize P3HT nanomaterials and to optimize their properties. More generally, our results will ultimately lead to a better understanding of the structure-processing-property-function relationships of conjugated polymers, contributing to the preparation of new, more efficient organic electronic materials.

Keywords: Conjugated polymers, polymer blends, P3HT, dielectric matrix, electrospinning, electrospun fibers, 3D printing, Raman spectroscopy, fluorescence spectroscopy.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	iii
Liste des tableaux	viii
Liste des figures	ix
Liste des sigles et abréviations	xii
Remerciements	xiii
Chapitre 1 – Introduction	1
1.1 Polymères conjugués.....	1
1.1.1 Définition et importance.....	1
1.1.2 Propriétés et applications	4
1.1.3 P3HT	6
1.2 Mélanges polymères.....	7
1.2.1 Avantages et exemples.....	7
1.3 Orientation.....	11
1.3.1 Théorie	11
1.3.2 Méthodes de mise en forme	14
1.3.3 Méthodes de caractérisation	18
1.4 Détection de la transition vitreuse par spectroscopie	22
1.5 Objectifs	25
Chapitre 2 – Partie expérimentale	26
2.1 Préparation des échantillons polymères	26
2.2 Analyses de l'orientation moléculaire.....	29
2.3 Analyses de l'état d'agrégation	31
2.4 Analyses des transitions thermiques	32

2.5 Analyses de la morphologie des fibres électrofilées	34
2.6 Analyses des propriétés optiques et fluorescentes des matériaux	34
Chapitre 3 – Understanding the Molecular Organization of Poly(3-hexylthiophene) in Electrospun Fibers Composed of Polymer Blends.....	35
3.1 Abstract	35
3.1. Introduction	36
3.2. Experimental Section	38
3.2.1 Electrospinning of P3HT:matrix fibers	38
3.2.2 Raman Spectroscopy	39
3.2.3 Fluorescence Spectroscopy	40
3.2.4 Scanning Electron Microscopy	40
3.2.5 Differential Scanning Calorimetry	40
3.2.6 Fluorescence Microscopy.....	40
3.3 Results and Discussion.....	41
3.3.1 Electrospun Fibers of Blends Containing P3HT	41
3.3.2 Molecular Orientation of P3HT	42
3.3.3 Molecular Aggregation of P3HT.....	47
3.3.4 Correlation Between the P3HT Molecular Orientation and Aggregation.....	50
3.4 Conclusion.....	51
Chapitre 4 – Étude de la transition vitreuse du P3HT dans des mélanges polymères par spectroscopie Raman et de fluorescence.....	53
4.1 Introduction	53
4.2 Analyses de la transition vitreuse du P3HT par calorimétrie différentielle à balayage	55
4.3 Analyses de la transition vitreuse du P3HT par spectroscopie Raman	57
4.4 Analyses de la transition vitreuse du P3HT par spectroscopie de fluorescence	61

4.5 Comparaison des résultats entre les méthodes spectroscopiques d'analyses de la transition vitreuse du P3HT.....	65
4.6 Conclusion.....	66
Chapitre 5 – Conclusions et perspectives.....	69
5.1 Conclusions	69
5.2 Perspectives	72
Références bibliographiques	75

Liste des tableaux

Tableau 4.1. Regroupement des températures de transition vitreuse calculées du P3HT selon la méthode spectroscopique de mesure pour cinq séries d'échantillons différents contenant du P3HT.	65
---	----

Liste des figures

Figure 1.1. Exemples de polymères conjugués (de gauche à droite : polyacétylène, polyparaphénylène et polythiophène) et représentation des orbitales impliquées dans une liaison π	2
Figure 1.2. Variation de l'énergie de la bande interdite en fonction du type de matériau.	3
Figure 1.3. Structure chimique du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) régiorégulier.	7
Figure 1.4. Image de microscopie électronique à balayage et optique de matériaux produits par électrofilage ayant différentes compositions en P3HT.	8
Figure 1.5. Dépendance de la mobilité de charge (μ_{FET}) (obtenue <i>via</i> des mesures à effet de champ) sur la composition massique de P3HT dans des mélanges avec du polystyrène isotactique (i-PS) et atactique (a-PS) pour des OFETs.	9
Figure 1.6. Micrographies confocales de fluorescence de films minces où le P3HT est représenté en noir.	10
Figure 1.7. Représentation schématique de la conformation moléculaire typique de P3HT et de sa structure de chaîne dans les régions ordonnées et désordonnées associées à leur mobilité générale.	13
Figure 1.8. Illustration de l'orientation structurale des composantes π -conjuguées du P3HT par rapport au substrat.	14
Figure 1.9. Montage expérimental de différentes techniques de mise en forme.	15
Figure 1.10. Représentation schématique de l'orientation moléculaire et structurale possible du P3HT dans une fibre électrofilée.	17
Figure 1.11. Représentation adaptée des niveaux d'énergie électroniques impliqués lors de l'irradiation pour différentes techniques de caractérisation spectroscopiques.	20
Figure 1.12. Spectre de fluorescence d'un film de P3HT-POE (1% m/m) et représentation des énergies potentielles électroniques des états fondamental et excité.	22
Figure 1.13. Spectres de fluorescence normalisés du PMMA (75% m/m) marqué par le MPy mélangé dans le POE à 150 °C, 100 °C et 50 °C (courbe du haut) et rapports d'intensité I_3/I_1 en fonction de la température utilisés pour déterminer où se trouve la T_g	24
Figure 1.14. Structure chimique des matrices polymères diélectriques utilisées dans la première étude.	25

Figure 2.1. Photographie du montage expérimental d'électrofilage.	27
Figure 2.2. Photographie du montage expérimental d'impression 3D assistée par évaporation de solvant (DIW).....	28
Figure 2.3. Expérience de spectroscopie Raman afin de quantifier l'orientation des chaînes de P3HT dans une fibre unique.....	31
Figure 3.1. Chemical structures of P3HT, PMMA and PEO.	41
Figure 3.2. SEM and optical fluorescence microscopy images of P3HT-PEO and P3HT-PMMA electrospun fibers containing different amounts (w/w) of P3HT.....	42
Figure 3.3. Raman spectra of a neat P3HT film, a P3HT-PMMA fiber (1%) (ZZ and XX combination of polarization) and a PMMA fiber (ZZ and XX combination of polarization), Raman spectra of a neat P3HT film, a P3HT-PEO fiber (1%) (ZZ and XX combination of polarization) and a PEO fiber (ZZ and XX combination of polarization).....	43
Figure 3.4. Polarized Raman spectroscopy experiment setup for molecular orientation quantification in a single fiber.....	45
Figure 3.5. Molecular orientation of P3HT in P3HT-PEO and P3HT-PMMA electrospun fibers.	47
Figure 3.6. Emission spectra of P3HT initial solution (2 mg/mL), blend solutions (1% wt of P3HT) and blend fibers (1% wt of P3HT).	48
Figure 3.7. P3HT composition dependence on the emission spectrum of P3HT-PEO fibers and I_{0-0}/I_{0-1} ratio dependence on P3HT composition.	49
Figure 3.8. P3HT molecular orientation as a function of I_{0-0}/I_{0-1} ratio in P3HT-matrix fibers.	51
Figure 4.1. Image d'une impression 3D assistée par évaporation de solvant de P3HT-POE 10% m/m sur substrat d'aluminium.....	55
Figure 4.2. Thermogrammes du POE en masse, de fibres électrofilées de P3HT-POE (10% m/m) et du P3HT régiorégulier en masse.	56
Figure 4.3. Spectres Raman d'un film de P3HT régiorégulier pur en fonction de la température de chauffe. Déplacement de la bande associée au mode d'élongation C=C du P3HT en fonction de la température de chauffe pour des films minces (6 par points) préparés par la méthode de la goutte à partir d'une solution de 2 mg/ml de P3HT.....	58
Figure 4.4. Déplacements moyens de la bande associée au mode d'élongation C=C du P3HT en fonction de la température de chauffe pour des échantillons de P3HT-POE (P3HT 10% m/m)...	60

- Figure 4.5. Spectres de fluorescence en fonction de la température et ratios moyens I_{0-0}/I_{0-1} du spectre de fluorescence du P3HT en fonction de la température de chauffe pour des films minces (6 par point) préparés par la méthode de la goutte à partir d'une solution de 2 mg/ml de P3HT..62
- Figure 4.6. Ratios moyens I_{0-0}/I_{0-1} du spectre de fluorescence du P3HT en fonction de la température de chauffe pour des échantillons de P3HT-POE (P3HT 10% m/m).....64

Liste des sigles et abréviations

ABS : Acrylonitrile butadiène styrène

DMA : Analyse mécanique dynamique (*Dynamic Mechanical Analysis*)

DPP : Diketopyrrolopyrrole

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*)

GIWAXS : Diffusion de rayons X aux grands angles d'incidence rasante (*Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering*)

HOMO : Orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO : Orbitale moléculaire la plus basse en énergie non-occupée par un électron (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

MAIRS : Spectroscopie infrarouge de résolution d'angle incident à angles multiples (*Infrared multiple-angle incidence resolution spectrometry*)

MPy : 1-pyrenyl méthyl méthacrylate

OFET : Transistor à effet de champ organique (*Organic Field-Effect Transistor*)

P3HT : Poly(3-hexylthiophène)

PC : Polymère conjugué

PCBM : [6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle

PCDTBT : Poly[N-9'-heptadécanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thiényl-2',1',3' benzothiadiazole]

PEDOT:PSS : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) :Poly(styrène sulfonate) de sodium

PMMA : Poly(méthacrylate de méthyle)

POE : Poly(oxyde d'éthylène) – Alternativement PEO [Poly(ethylene oxide)] en anglais

PS : Polystyrène

SEBS : Poly(styrène-*b*-éthylène-ran-butylène-*b*-styrène)

SEM : Microscopie électronique à balayage (*Scanning Electron Microscopy*)

T_g : Température de transition vitreuse (*Glass Transition Temperature*)

TGA : Analyse thermogravimétrique (*Thermogravimetric Analysis*)

Remerciements

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce à l'aide et au soutien de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude. D'une part, je voudrais adresser ma plus grande reconnaissance à ma directrice de recherche Audrey Lavature et à mon co-directeur de recherche Christian Pellerin pour leur soutien, le temps investi dans mes projets ainsi que pour la transmission de leur savoir. J'aimerais également remercier le conseiller principal à la recherche du LCMP Nicolas Macia pour toutes les formations offertes sur les différents instruments utilisés lors de mes études. Finalement, j'aimerais remercier les membres de mes deux groupes de recherche qui m'ont accompagné durant ces deux dernières années et plus particulièrement Arnaud W. Laramée qui m'a transmis ses connaissances en électrofilage et en spectroscopie Raman.

Chapitre 1 – Introduction

Ce mémoire de recherche porte sur le développement d'un système modèle et de méthodes expérimentales permettant de caractériser l'organisation moléculaire d'un matériau polymère semi-conducteur modèle dans le but d'approfondir notre compréhension de leurs relations structure-mise en forme-propriété-fonction. Ce mémoire se divise en cinq grandes sections, soit l'introduction (Chapitre 1), la partie expérimentale (Chapitre 2), l'étude de l'orientation du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) dans des mélanges constitués d'un polymère conjugué et d'un polymère non-conjugué (Chapitre 3), l'étude de la transition de phase vitreuse du P3HT dans des matériaux électrofilés et imprimés par spectroscopies Raman et de fluorescence (Chapitre 4), ainsi que les conclusions et perspectives (Chapitre 5). La présente section mettra en évidence les objectifs principaux et secondaires des études en se basant sur certaines conclusions de travaux réalisés précédemment dans la littérature. La théorie nécessaire à la compréhension des différents objectifs, de même qu'une description détaillée des méthodes mises en place pour y parvenir, seront notamment mises de l'avant.

1.1 Polymères conjugués

1.1.1 Définition et importance

Les polymères conjugués (PC) sont des macromolécules qui présentent une alternance de liaisons covalentes carbone-carbone simples et multiples dans la chaîne principale de leur structure moléculaire. L'hybridation des orbitales 2s du carbone et de deux de ses trois orbitales 2p mène à des orbitales hybridées sp^2 et à une orbitale non-hybridée 2p. Cette situation entraîne un recouvrement latéral des orbitales p non-hybridées des deux carbones adjacents, conduisant à une liaison de type π . La combinaison des liaisons σ et π permet la délocalisation des électrons π le long du système conjugué. La Figure 1.1 présente quelques exemples de polymères conjugués.

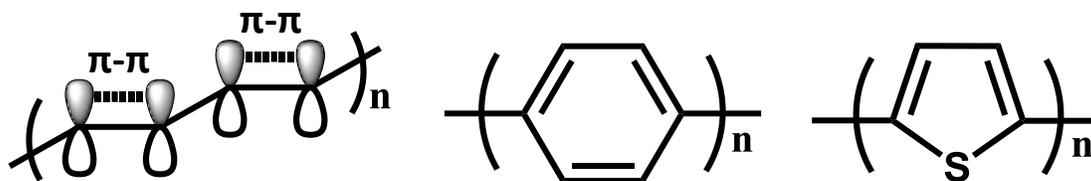


Figure 1.1. Exemples de polymères conjugués (de gauche à droite : polyacétylène, polyparaphénylène et polythiophène) et représentation des orbitales impliquées dans une liaison π .

Cette structure moléculaire spécifique aux PCs confère à ces matériaux des propriétés physiques intéressantes, notamment au niveau de la conduction électrique. Celle-ci est principalement dictée par le mouvement des électrons dans le matériau. Typiquement, il existe deux voies pour le transport de charge, soit le long du squelette polymère (intrachaîne) ou à travers les composantes π -conjuguées de différentes chaînes polymères (interchaîne). La distance de l'empilement π est d'environ 3-4 Å, dépendamment de la structure de conjugaison.^{1,2}

Le modèle de bandes (Figure 1.2) dans la physique des matériaux solides décrit de manière générale la conductivité électrique. Ces derniers peuvent être classés en trois grandes catégories : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Il est possible de les distinguer du point de vue des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontières HOMO (orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron) et LUMO (orbitale moléculaire la plus basse en énergie non-occupée par un électron). Contrairement à une molécule unique où les énergies des orbitales moléculaires frontières sont discrètes, à l'état condensé, en raison des interactions intermoléculaires, les niveaux d'énergie HOMO et LUMO sont élargis. Par conséquent, l'énergie des électrons se retrouve dans certains intervalles; des bandes d'énergies sont permises et d'autres ne le sont pas. Par approximation, le modèle de bandes spécifie que les niveaux d'énergie frontière HOMO et LUMO correspondent respectivement aux bandes permises de valence et de conduction. La bande de valence représente la dernière bande électronique totalement remplie. La bande de conduction, elle, peut être vide ou partiellement remplie. Les électrons qui se trouvent dans la bande de valence ne peuvent participer à la conduction électrique. Ce sont les électrons présents dans la bande de conduction qui sont responsables de cette conduction et qui régissent les propriétés électriques d'un matériau. L'écart entre ces deux bandes, à travers lequel un transfert d'électron de la bande de valence à la bande de conduction peut s'effectuer, est nommé la bande interdite (*bandgap*). Afin de peupler en électrons la bande de conduction, la bande interdite doit être la plus

faible possible. Pour un isolant, cet écart est trop important pour que des électrons puissent se retrouver dans la bande de conduction. À l’opposé, les bandes de valence et de conduction se chevauchent pour les matériaux conducteurs, facilitant ainsi le passage à un niveau d’énergie supérieur des électrons et garantissant la conduction électrique. Pour leur part, les semi-conducteurs possèdent des caractéristiques intermédiaires entre les isolants et les conducteurs. La bande interdite est suffisamment faible pour qu’un stimulus (exemple : thermique, lumineux, application d’un potentiel) rende possible le transfert d’électrons pour ainsi permettre la conduction électrique.

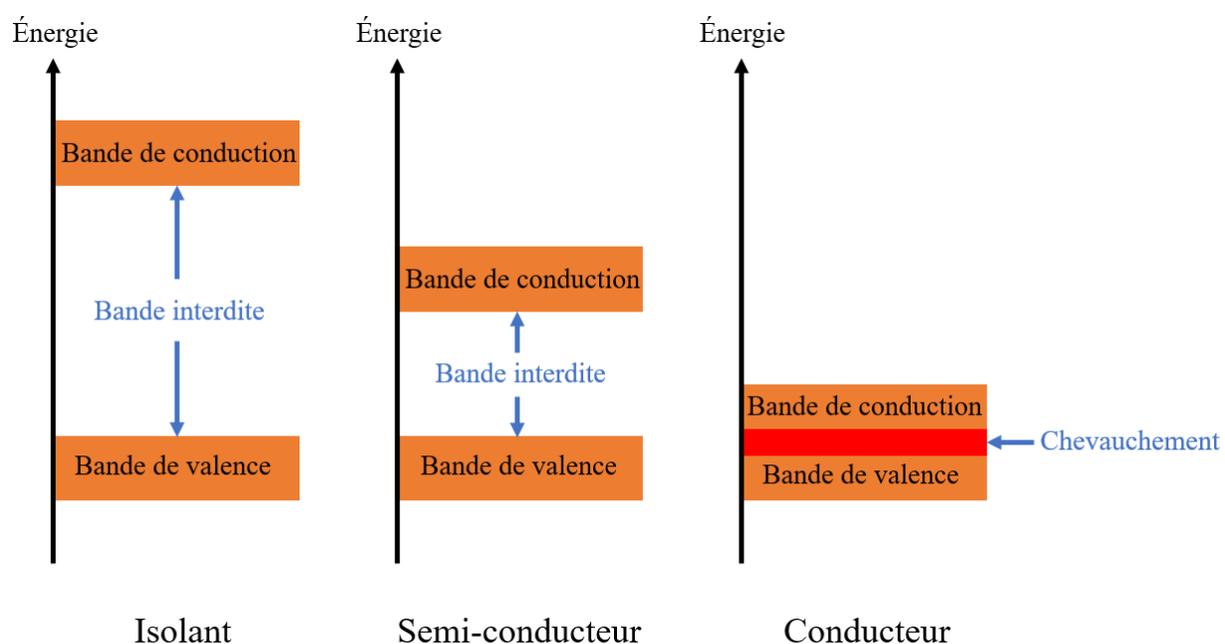


Figure 1.2. Variation de l’énergie de la bande interdite en fonction du type de matériau.

Quantitativement, des matériaux sont considérés comme isolants ou diélectriques si leur conductivité électrique est inférieure à 10^{-8} S/cm. Ceux-ci limitent l’échange d’énergie entre deux systèmes et sont notamment utilisés pour freiner le passage du courant électrique dans des applications électroniques. Parmi les exemples courants de matériaux polymères isolants, le polyéthylène est souvent utilisé comme matière isolante dans les câbles électriques pour les faibles pertes diélectriques qu’il engendre, sa résistivité élevée et son faible coût. À l’autre bout du spectre de la conductivité se trouvent les matériaux conducteurs. Typiquement, ces matériaux assurant les échanges d’énergie entre deux systèmes ont une conductivité électrique supérieure à 10^3 S/cm.

Leur faible résistivité leur confère le rôle de véhicule du courant électrique entre ces deux systèmes. À titre d'exemple, on considère les métaux tels l'argent, l'aluminium ou le cuivre comme étant des bons conducteurs et ils sont entre autres utilisés comme fils électriques. Le dopage chimique de molécules conjuguées organiques permet aussi d'obtenir des matériaux conducteurs. Cette technique repose sur l'ajout d'impuretés à un composé dans le but de modifier ses propriétés conductrices. Ce dopage entraîne une modification des niveaux d'énergie correspondant aux bandes de valence et de conduction, ayant un impact direct sur les propriétés électroniques, moléculaires et électriques des matériaux. Par exemple, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) : poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) (PEDOT : PSS) est un mélange de polymères pouvant être dopé menant à des propriétés de conduction électrique intéressantes.³ Pour leur part, les semi-conducteurs ont une conductivité électrique moyenne située entre celle des matériaux isolants et conducteurs (10^{-8} à 10^3 S/cm). Les matériaux semi-conducteurs peuvent aussi être soit inorganiques ou organiques. Le silicium est un semi-conducteur inorganique très utilisé, notamment dans la confection de la matière active des panneaux solaires et des transistors. Dans la famille des semi-conducteurs organiques, le poly[N-9'-heptadécanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thiényl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT), le [6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle (PCBM) ou encore le P3HT sont des exemples bien connus. Les semi-conducteurs organiques sont divisés en deux catégories en termes de transfert électronique : les accepteurs d'électrons (de type n) et les donneurs d'électrons (de type p). Par exemple, le PCBM est un semi-conducteur de type n, alors que le P3HT en est un de type p. Les semi-conducteurs de type n transportent des électrons alors que ceux de type p transportent des trous. Les semi-conducteurs possèdent plusieurs propriétés intéressantes, ce qui en font des candidats prometteurs pour diverses applications dans le domaine de la chimie telles les diodes électroluminescentes, les cellules photovoltaïques, les transistors à effet de champ ou encore le papier à encre électronique.^{4,5}

1.1.2 Propriétés et applications

Bien que le domaine des polymères conjugués semi-conducteurs soit considérablement documenté, son histoire est somme toute relativement récente. En effet, c'est vers la fin des années 1970 que Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang et Alan J. Heeger ont découvert qu'il était possible de doper chimiquement ou électriquement le polyacétylène à un « état métallique », démontrant ainsi que la conduction était possible à travers des films de polymères conjugués.⁶ Cette découverte a pavé la voie à l'utilisation de polymères conjugués

organiques pour remplacer les semi-conducteurs inorganiques conventionnels dans diverses applications électroniques menant au prix Nobel de chimie de l'année 2000 décerné à Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa pour la découverte et le développement des polymères conducteurs.

De nos jours, la recherche dans ce domaine se concentre sur différentes avenues pour comprendre le comportement des PCs pour éventuellement optimiser les performances des dispositifs électroniques. Les performances dépendent principalement des propriétés de ces PCs qui sont elles-mêmes dépendantes de leur organisation moléculaire. Cette dernière est dictée par la structure moléculaire et la méthode de mise en forme. Les recherches se concentrent alors vers la synthèse de nouveaux matériaux ayant des structures moléculaires complexes qui pourront fournir au dispositif électronique de meilleures performances par le contrôle des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontières. D'autre part, la recherche s'intéresse à l'amélioration de la performance par d'autres voies que la synthèse moléculaire, dont par la méthode de mise en forme. Jusqu'à présent, le mouvement des électrons dans la matière active des dispositifs utilisés pour ces applications était assuré en grande majorité par des semi-conducteurs inorganiques, principalement des oxydes de métaux de transition ou de métaux lourds tels que l'étain ou le gallium. Leur disponibilité limitée, la difficulté de les mettre en forme, le fait qu'ils soient des matériaux lourds et surtout leur manque de flexibilité font en sorte que les dispositifs électroniques les incorporant ne sont pas en phase avec certaines applications électroniques actuelles et futures.

En effet, comme les technologies se diversifient et que, pour certaines applications, les matériaux nécessitent une certaine souplesse, qu'ils soient légers et semi-transparents, le développement de nouveaux matériaux permet d'augmenter la variété de l'offre sur le marché. Dans cette optique, les PCs semblent être des candidats prometteurs pour offrir une complémentarité aux matériaux semi-conducteurs conventionnels. Les PCs organiques ont le potentiel d'étendre l'utilisation des dispositifs par leur facilité à être mis en forme en solution et par leur capacité de s'adapter à une diversité architecturale.^{7, 8} Leur flexibilité est d'ailleurs un de leurs principaux attraits, notamment dans des applications opto-électroniques. Par exemple, les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes organiques, les capteurs électroniques portés sur la peau, les dispositifs électroniques sur des textiles, sont des applications où la flexibilité de la matière active du dispositif viendrait diversifier l'offre dans le marché de l'électronique portable.⁹

1.1.3 P3HT

Pour ces autres voies de développement, le P3HT est souvent le modèle de PC utilisé afin de comparer les différents résultats obtenus, puisqu'il possède des caractéristiques de transport de charge intéressantes et qu'il est bien documenté dans la littérature. Le P3HT fait partie de la famille des polythiophènes, des macromolécules réputées pour former des matériaux ayant une haute conductivité électrique (plus de 100 S/cm pour le polythiophène),¹⁰ ayant des propriétés optoélectroniques intéressantes et étant thermiquement stables.^{11, 12} Cette famille de polymères possède cependant une très faible solubilité dans des solvants communs en raison des fortes interactions entre les composantes π -conjuguées, ce qui se traduit par de très mauvaises propriétés de mise en forme des matériaux polymères. L'ajout d'une chaîne latérale aux polythiophènes a la capacité de modifier leur solubilité. L'isométrie d'enchaînement des polythiophènes substitués devient alors une composante cruciale de leur structure et elle régit leurs propriétés électroniques. Une grande régiorégularité contribue à rendre le P3HT semi-cristallin, ce qui se traduit par des propriétés électroniques différentes en comparaison avec une isométrie d'enchaînement aléatoire. En effet, il a été observé que pour le P3HT régiorégulier, son arrangement moléculaire est aligné dans les structures lamellaires ordonnées.¹³ Les fortes interactions intermoléculaires dans ces structures ordonnées font en sorte que le P3HT est davantage stabilisé. En contraste, pour un arrangement aléatoire, des régions désordonnées sont présentes dans l'empilement interchaîne π - π en raison de la formation d'un réseau désordonné d'interactions intermoléculaires entre les chaînes latérales alkyles.¹³ La plus grande cristallinité du P3HT régiorégulier, en comparaison à sa contrepartie régioaléatoire, lui confère une mobilité élevée des porteurs de charges en raison de la formation de voies de transport de charge efficaces à travers ces domaines cristallins. Par contre, les matériaux préparés à partir de P3HT régiorégulier ont une faible tenue mécanique, même sous une faible déformation mécanique. En effet, les régions cristallines limitent l'enchevêtrement des différentes chaînes de polymères entre elles, ce qui fragilise le matériau. C'est tout le contraire pour les matériaux préparés à partir de P3HT régioaléatoire, où de grandes déformations mécaniques sont soutenues sans bris, mais leurs propriétés électriques sont décevantes.¹⁴

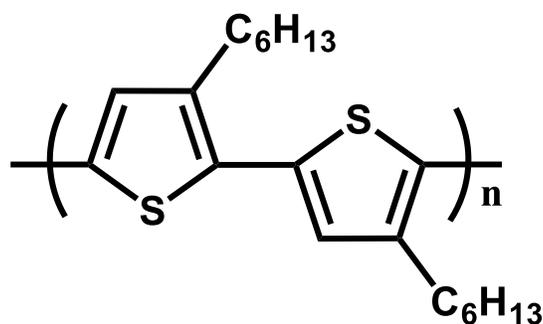


Figure 1.3. Structure chimique du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) régiorégulier.

Le P3HT est un polymère conjugué semi-conducteur de type p, donneur d'électrons, qui possède une relativement bonne mobilité de trous lorsqu'il n'est pas dopé. Par exemple, la mobilité de trous peut aller jusqu'à $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour des films de P3HT utilisés comme matière active dans le canal de transistors à effet de champ organiques (OFETs), un dispositif électronique servant à contrôler le courant ou la tension sur une électrode.¹⁵ Le P3HT est souvent utilisé pour des applications de conversion énergétique dans la matière active de cellules organiques photovoltaïques, accompagné d'un accepteur d'électrons, par exemple le PCMB. Cependant, comme c'est souvent le cas pour les PCs semi-conducteurs, il est difficilement mis en forme en raison de sa faible solubilité et de la flexibilité limitée de ses chaînes. Son incorporation dans une matrice polymère diélectrique non conjuguée est une technique souvent utilisée pour remédier à ces limitations.

1.2 Mélanges polymères

1.2.1 Avantages et exemples

Mélanger des polymères est une façon intéressante de combiner les forces et de limiter les inconvénients des différentes composantes. Ces mélanges peuvent être préparés de façon physique ou chimique. Il s'agit d'un mélange physique lorsque les polymères sont mélangés sans qu'il n'y ait de liaisons covalentes créées entre eux. À titre d'exemple, il est possible d'améliorer les propriétés mécaniques, telles la dureté et la force, de près de deux ordres de grandeur de fibres électrofilées composées uniquement de poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) en faisant plutôt un mélange PMMA/poly(oxyde d'éthylène) (POE).¹⁶ Pour sa part, un mélange chimique nécessite la présence de liaisons covalentes entre les différentes composantes du mélange; il s'agit en majeure

partie de copolymères. Par exemple, la résine acrylonitrile butadiène styrène (ABS) est un matériau versatile qui présente des propriétés propres aux trois composantes la constituant. L'acrylonitrile fournit au matériau une stabilité thermique et chimique, le butadiène amène de la ténacité et de la résistance aux chocs, tandis que le styrène amène une certaine rigidité et une facilité de mise en forme au polymère. Pour ce qui est des PCs qui démontrent de piètres capacités de mise en forme, l'ajout d'une matrice polymère diélectrique, c'est-à-dire un polymère qui ne conduit pas l'électricité, permet d'utiliser les avantages de tenue mécanique de cette dernière afin de produire le matériau désiré. En effet, la Figure 1.4 montre que lorsqu'une solution de P3HT pur est électrofilée, un réseau 3D de gouttelettes de polymère est obtenu. En revanche, l'ajout de POE comme matrice polymère au P3HT résulte en la fabrication de fibres électrofilées. Comme le P3HT est un polymère conjugué, la mobilité de ses chaînes est très limitée, ce qui rend difficile sa mise en forme par électrofilage. De plus, les faibles masses molaires des PCs font en sorte que la limite de densité d'enchevêtrement nécessaire pour qu'un matériau puisse être mis en forme par électrofilage n'est pas atteinte. La mobilité des chaînes de la matrice polymère de même que sa forte densité d'enchevêtrement viennent donc aider dans certains cas les PCs à se mettre en forme notamment dans des techniques où le matériau est autosupporté.

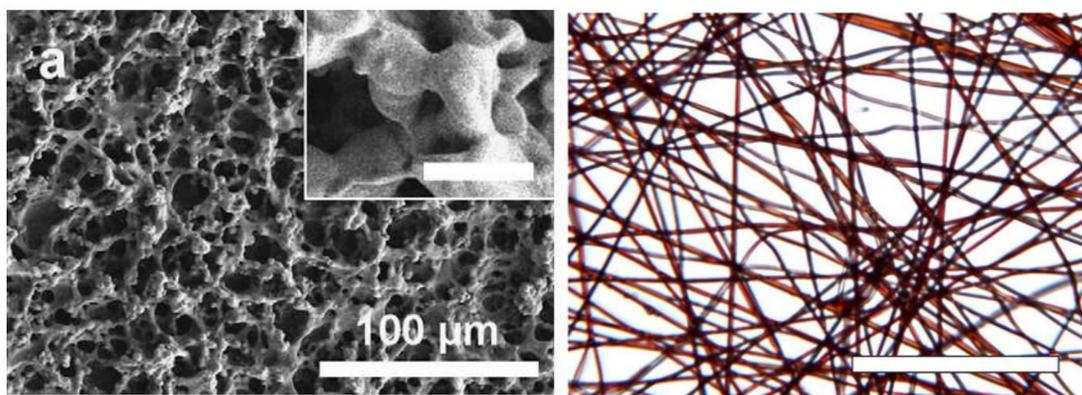


Figure 1.4. Image de microscopie électronique à balayage (gauche) et optique (droite) de matériaux produits par électrofilage ayant différentes compositions en P3HT. Gauche : 100% m/m de P3HT; Droite : 75% m/m de P3HT et 25% m/m de POE.¹⁷ Reproduction (Laforgue & Robitaille, 2008) autorisée par Elsevier.

Non seulement l'ajout d'une matrice polymère diélectrique à un PC a la capacité d'améliorer la tenue mécanique des matériaux préparés, mais elle permet également d'atteindre des performances

électroniques qui sont souvent intéressantes par rapport à un matériau composé uniquement d'un PC. Dans ce cas, le choix de la matrice polymère est un paramètre primordial qui est directement lié aux propriétés de mobilité de charges dans des dispositifs électroniques. En effet, il semble que les polymères capables de cristalliser durant la formation du matériau offrent des performances supérieures comparativement à un matériau préparé avec une matrice polymère amorphe. À juste titre, Goffri *et al.* (Figure 1.5) ont observé que les comportements de percolation et de mobilité des porteurs de charge du P3HT sont différents en utilisant une matrice semi-cristalline de polystyrène isotactique par rapport à son homologue atactique amorphe.¹⁸ De plus, d'après leurs résultats, on remarque qu'une faible quantité de P3HT (environ 8% m/m) est suffisante dans une matrice de polystyrène isotactique afin d'égaliser les performances en termes de mobilité d'effet de champ pour un matériau uniquement constitué de P3HT. Par comparaison, le mélange de 8% m/m de P3HT dans une matrice de polystyrène atactique se traduit par une mobilité de charges dix mille fois moins grande. Ceci suggère que le P3HT est davantage dans un état cristallin, favorisant une plus grande mobilité de charges, lorsqu'il est mélangé avec une matrice cristalline par rapport à une matrice amorphe. Ces résultats sont très importants dans la mesure où l'élément le plus coûteux des mélanges polymères est très souvent le PC.

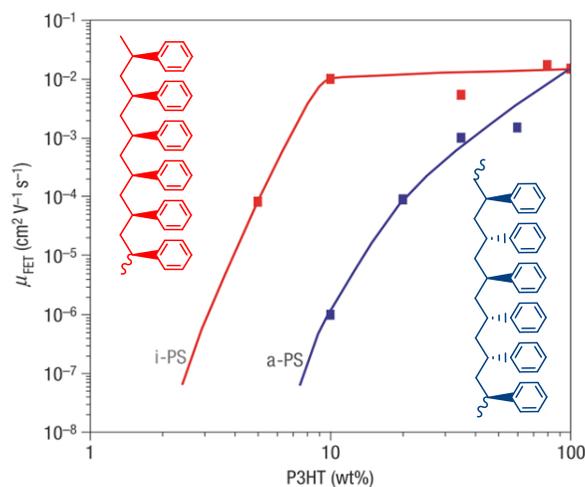


Figure 1.5. Dépendance de la mobilité de charge (μ_{FET}) (obtenue *via* des mesures à effet de champ) sur la composition massique de P3HT dans des mélanges avec du polystyrène isotactique (i-PS) et atactique (a-PS) pour des OFETs.¹⁸ Adaptation (Goffri *et al.*, 2006) autorisée par Springer Nature.

La miscibilité entre les composantes d'un mélange de polymères est un autre aspect important à comprendre et à contrôler pour s'assurer de meilleures performances de conduction électronique. Une bonne séparation de phases entre les deux polymères est souhaitable pour que le transport de charge dans le matériau ne soit pas ralenti par la partie isolante du mélange. D'un autre côté, la miscibilité partielle des composantes permettrait d'ajouter des chemins de conduction. Le type d'application détermine alors laquelle des approches est à privilégier. Le mélange d'un PC avec une matrice polymère diélectrique ne garantit cependant pas la formation d'un réseau conducteur percolé. En effet, dans plusieurs cas, des régions isolées de PCs sont observées suite à une séparation de phases au niveau macroscopique en raison de l'incompatibilité enthalpique et du faible gain entropique en mélangeant deux systèmes polymères. Ceci peut engendrer des problèmes de stabilité aux matériaux préparés. C'est pourquoi le contrôle de la séparation de phases est un enjeu primordial dans des applications électroniques. Ce contrôle peut être fait entre autres en choisissant différents solvants, en ajustant la masse molaire des polymères ou encore en modifiant la composition relative des polymères dans le mélange. Le fait d'avoir une séparation de phases où le PC est dispersé en réseau dans le mélange favorise davantage le transport de charge contrairement à une séparation de phase où le PC est aggloméré dans la matrice diélectrique. La Figure 1.6 ci-dessous présente un exemple où ce phénomène de séparation de phases efficace (gauche) du P3HT dans une matrice polymère diélectrique est observé par rapport à un environnement où le transport de charge est inefficace (droite).

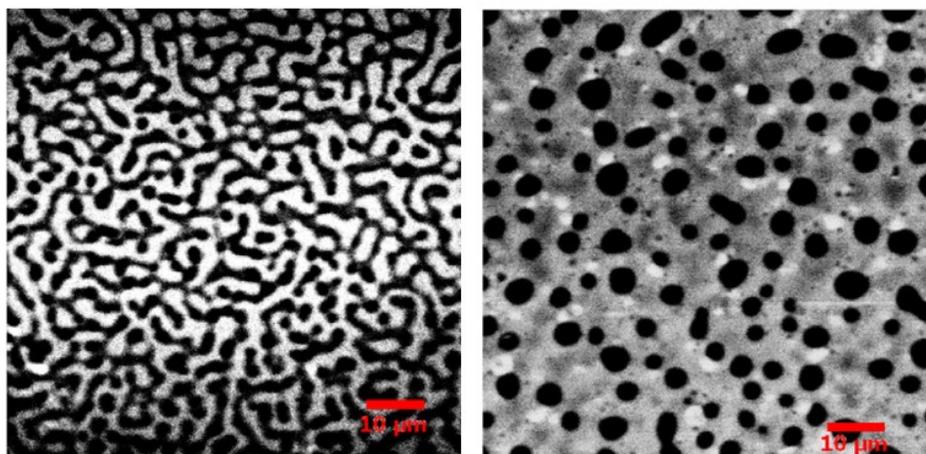


Figure 1.6. Micrographies confocales de fluorescence de films minces où le P3HT est représenté en noir. Gauche : Mélange P3HT-PS (40/60 % m/m) ; Droite : Mélange P3HT-PMMA (40/60 % m/m).¹⁹ Reproduction (Nicho *et al.*, 2011) autorisée par Elsevier.

Finalement, l'utilisation d'une matrice polymère diélectrique aurait également la capacité de modifier l'orientation moléculaire et structurale d'un PC dans un matériau donné. En effet, un changement dans la nature cristalline de la matrice influencerait ces types d'organisation moléculaire. L'ordre dans un matériau joue un rôle très important puisqu'il est généralement accompagné d'une modulation des propriétés mécaniques (dureté et force), optiques, électriques et thermiques.^{20, 21}

1.3 Orientation

1.3.1 Théorie

L'orientation moléculaire est un type d'organisation moléculaire qui se situe à une échelle de dimensions se trouvant entre 10^{-10} et 10^{-9} mètres; il s'agit alors d'une organisation de petites molécules ou de segments d'un polymère. L'orientation de structures fait plutôt référence aux nano/microdomaines d'un matériau et s'échelle entre 10^{-9} et 10^{-6} mètres. L'organisation des cristallites de PCs dans un matériau en est un bon exemple. L'organisation moléculaire découle généralement d'un autoassemblage ou d'une perturbation externe. Elle confère aux matériaux des propriétés intéressantes multiples, par exemple au niveau de la tenue mécanique. Le bois naturel est un bon exemple qui montre qu'un certain arrangement moléculaire autoassemblé dans ces matériaux augmente leurs propriétés mécaniques telles la dureté. En effet, les molécules de cellulose des microfibrilles de la paroi cellulaire du bois sont fortement orientées lors de leur croissance, ce qui rend le matériau très dur en plus de limiter sa solubilité et sa capacité de gonflement.²² À l'instar de l'auto-organisation, l'application d'un stimulus externe telle une augmentation de température ou l'application d'une force à un matériau peut également engendrer une réorganisation de l'objet à l'échelle macroscopique, mais également au niveau moléculaire. Par exemple, appliquer une force d'élongation à un film polymère pourrait contraindre ses chaînes à s'orienter le long de l'axe de la déformation. Il a été mentionné précédemment que l'ajout d'une matrice polymère diélectrique à certains polymères difficiles à mettre en forme permet d'obtenir des matériaux aux propriétés combinées des deux polymères. L'orientation moléculaire du polymère difficile à mettre en forme peut également être ajustée dépendamment de la matrice polymère choisie pour que le matériau préparé ait les propriétés adéquates pour un type d'application spécifique. Par exemple, il a été observé qu'en ajoutant et en variant la proportion du copolymère à blocs poly(styrène-*b*-éthylène-ran-butylène-*b*-styrène) (SEBS) dans un mélange

avec un PC à base de diketopyrrolopyrroles (DPP), le P2TDPP2TFT4, la taille des cristallites de même que leur orientation par rapport au substrat peut être modifiée.²³ Il s'agit souvent d'une combinaison de la méthode de préparation et de la formulation de la solution polymère qui influence l'orientation moléculaire dans les matériaux.

Pour ce qui est des PCs tels le P3HT, l'importance de l'organisation moléculaire prend tout son sens vis-à-vis leurs propriétés électroniques. En effet, dans ces systèmes, l'efficacité du transport de charge du PC dicte les performances du dispositif électronique. Il est alors primordial de contrôler comment les chaînes, et donc les unités π -conjuguées, se positionnent dans le matériau. Typiquement, les matériaux composés de P3HT présentent des régions ordonnées et des régions mixtes ordonnées/désordonnées. La façon dont les cristallites sont reliées entre elles impacte directement la mobilité de charges dans le matériau; une différence pouvant aller jusqu'à quatre ordres de grandeur peut être observée (Figure 1.7). S'il y a très peu de points de croisement (*crossing points*) dans les régions désordonnées, le transport de charge est susceptible d'être piégé dans les extrémités de la chaîne, et ainsi une mobilité de charge relativement faible est obtenue. En augmentant le nombre de points de croisement, la mobilité peut être améliorée par le processus de transfert interchaîne à condition que les régions désordonnées soient pleines des points de croisement. Tel que mentionné précédemment, le transport de charge dans ce type de matériau s'effectue *via* la chaîne principale du PC (intrachaîne) et *via* les unités π -conjuguées (interchaîne). En général, le transport de charge intrachaîne se traduit par une plus grande mobilité que pour le transport interchaîne. Cependant, il ne s'agit pas d'en favoriser l'un par rapport à l'autre, l'adéquation entre ces deux voies de transport étant nécessaire afin de maximiser les performances de conduction. Le contrôle de cette organisation moléculaire dans le matériau peut être fait de plusieurs façons, notamment par la variation de la composition en P3HT, par l'ajout de matrice polymère diélectrique et par la méthode de mise en forme.

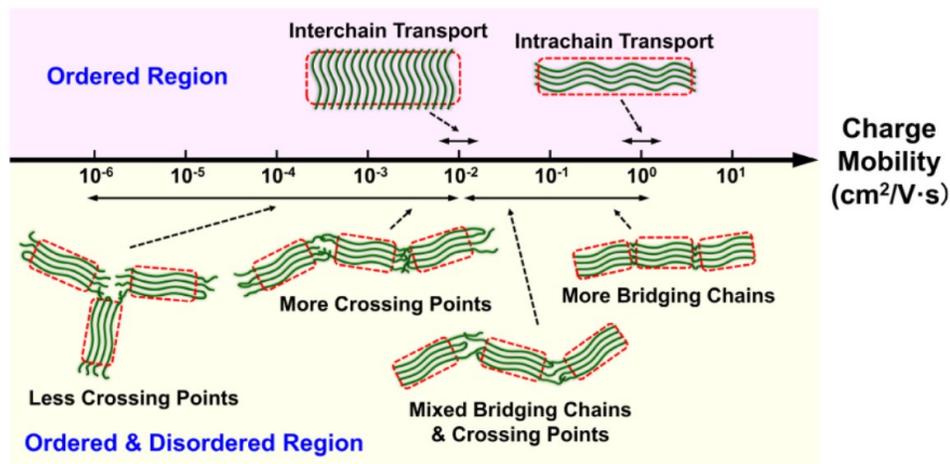


Figure 1.7. Représentation schématique de la conformation moléculaire typique de P3HT et de sa structure de chaîne dans les régions ordonnées et désordonnées associées à leur mobilité générale.²⁴ Reproduction (Peng et Han, 2020) autorisée par Elsevier.

Le P3HT a également une orientation structurale et elle est tout aussi importante que son orientation moléculaire. Les cristallites contenant les chaînes de polymères peuvent se positionner en général de deux façons (Figure 1.8) par rapport au substrat ou à une quelconque surface. D'un côté, la position des cycles thiophènes peut être définie comme *edge-on* par rapport au substrat, une orientation structurale où il y a un empilement des composantes π -conjuguées dans le plan du substrat. Les chaînes de polymères peuvent également se positionner pour que l'empilement des composantes π -conjuguées soient hors plan du substrat, on parle alors d'une conformation *face-on*. Ces organisations structurales peuvent être modifiées selon les méthodes de mise en forme du matériau, par le changement de température du film ou par les propriétés physiques du polymère en question. Dépendamment de l'application où le matériau sera mis à profit, cet ordre structurel a un impact énorme sur la mobilité de charges. Effectivement, pour un matériau qui servira dans une application comme les OFETs, une orientation structurale principalement *edge-on* des cristallites, où la direction d'empilement des unités π -conjuguées est hors plan du substrat, est avantageuse pour le transport de charge. En effet, comme l'électrode par laquelle passe le courant dans ce type de dispositif est perpendiculaire au plan du substrat, la conjugaison doit se trouver hors plan pour maximiser les performances électriques. Par ailleurs, pour un matériau qui sera la matière active d'une cellule organique photovoltaïque, il est préférable d'avoir l'orientation principalement *face-on*, où l'empilement π - π est dans le plan du substrat.²⁵ Dans ce type de

dispositif, les électrodes sont placées en couche dans le même plan que la matière active, alors les composantes π -conjuguées doivent également se trouver dans ce plan pour que le courant puisse circuler efficacement.

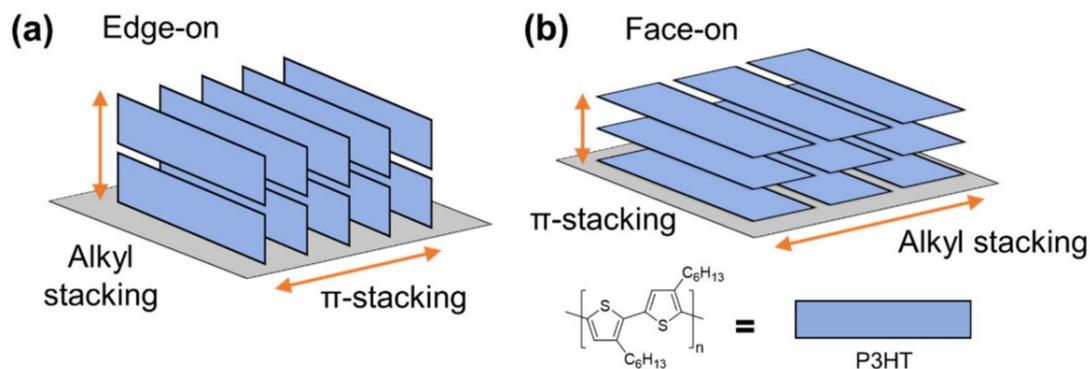


Figure 1.8. Illustration de l'orientation structurelle des composantes π -conjuguées du P3HT par rapport au substrat. (a) Orientation *edge-on* (b) Orientation *face-on*.²⁶ Reproduction (Lee *et al.*, 2021) autorisée par MDPI.

1.3.2 Méthodes de mise en forme

La méthode de mise en forme des matériaux polymères a une incidence directe sur l'organisation moléculaire et par conséquent sur leurs propriétés mécaniques (dureté, force), optiques, électriques et thermiques. En effet, dépendamment de la méthode privilégiée, l'application de forces externes durant cette étape a la capacité de modifier l'orientation moléculaire et structurelle du polymère. Ces forces entraînent des déformations mécaniques, qui se traduisent en l'apparition d'un degré d'ordre spécifique. Selon l'application où les matériaux polymères seront mis à profit, ces derniers sont principalement préparés par la déposition de la goutte (*drop casting*), la tournette (*spin coating*), l'électrofilage ou encore l'impression 3D assistée par évaporation de solvant (*Direct-Ink Writing*, DIW) (Figure 9).

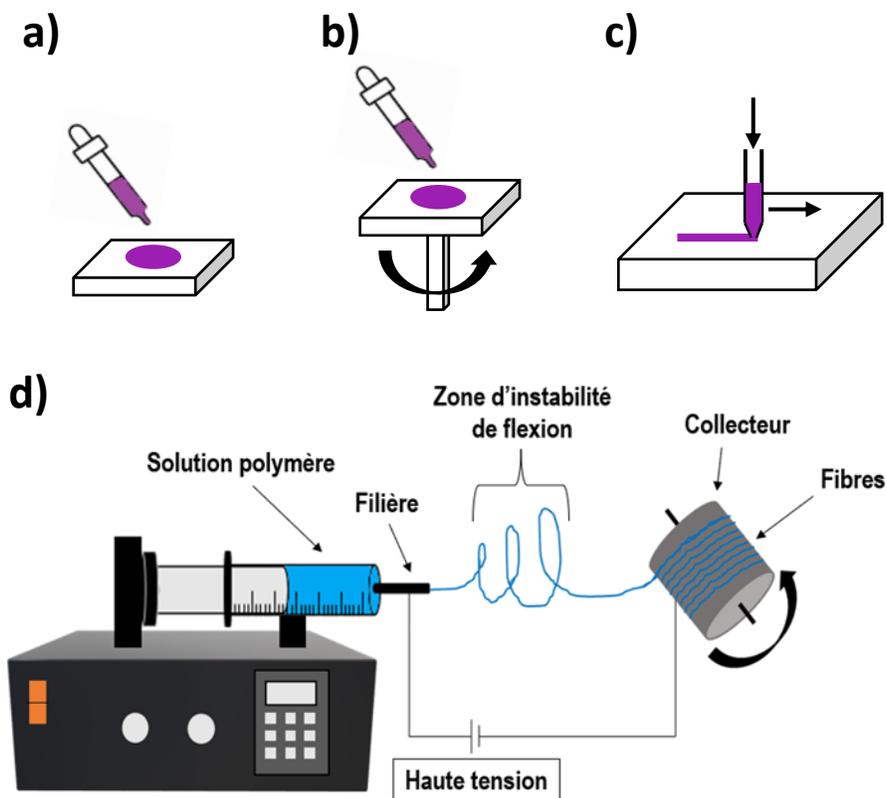


Figure 1.9. Montage expérimental de différentes techniques de mise en forme. a) déposition de la goutte, b) tournette, c) impression 3D assistée par évaporation de solvant et d) électrofilage.

La méthode de la déposition de la goutte (Figure 1.9a) consiste au dépôt d'une goutte de solution sur un substrat. Par évaporation du solvant, le matériau se retrouve sous forme de film mince. Les chaînes de polymères qui sont isotropes en solution ne sont sujettes qu'à de très faibles forces de cisaillement lors du dépôt de la goutte à travers la pipette. En raison de la lente évaporation de solvant, les chaînes polymères ont suffisamment de temps pour se regrouper en structures nanocristallines, ce qui conduit à un film où l'orientation moléculaire est nulle et l'orientation structurelle est aléatoire. Le contrôle de l'épaisseur du film mince est difficile et celui-ci n'est souvent pas uniforme. Comme ces paramètres sont très importants dans des applications comme les OFETs ou les cellules organiques photovoltaïques afin d'obtenir de bonnes performances, cette méthode de préparation des échantillons n'est pas à considérer.²⁷

Pour sa part, la méthode de la tournette (Figure 1.9b) consiste au dépôt d'une goutte de solution sur un substrat, lequel subit un mouvement rotationnel. À la suite de l'évaporation du solvant, un film mince est obtenu. Les chaînes de polymères isotropes en solution subissent des forces

centrifuges, de viscosité et de tension superficielle lorsque le substrat à tourne.²⁸ L'évaporation rapide du solvant, engendrée par l'augmentation de l'interface air-solution combinée aux forces en présence, mènent à une orientation moléculaire spécifique dans la direction de l'axe radial et à une orientation structurale préférentielle des unités thiophènes dans la configuration *face-on* par rapport au substrat. Les matériaux polymères à base de P3HT préparés par cette méthode sont d'intérêt dans les applications de cellules photovoltaïques.²⁹ Cette organisation structurale engendrée par la méthode de la tournette montre en général de meilleurs résultats en termes de transport de charge pour ces applications que pour la méthode de déposition de la goutte en raison d'une combinaison de cette orientation induite et d'un meilleur contrôle de l'uniformité et de l'épaisseur du film mince.

L'électrofilage de fibres (Figure 1.9d) est une technique particulièrement intéressante pour engendrer de l'orientation moléculaire dans un matériau. Dans cette méthode, une solution polymère est poussée par une pompe mécanique à travers l'aiguille (filière) d'une seringue où un potentiel élevé est y est appliqué. Ce haut potentiel engendre une séparation de charges dans la solution polymère au bout de l'aiguille, ce qui génère des forces électrostatiques répulsives importantes. Ces forces deviennent supérieures aux forces de cohésion mécanique de la solution et aux forces de tension de surface, menant à l'extirpation rapide du jet polymère de l'aiguille. Après avoir parcouru une certaine distance linéaire, le jet de solution chargé est dévié de sa trajectoire et parcourt une zone d'instabilité de flexion où les forces d'élongation sont très fortes. Suite à l'évaporation très rapide du solvant durant le processus d'électrofilage, les fibres se déposent sur le collecteur. L'avantage principal au niveau des propriétés mécaniques de ces matériaux réside dans leur haute flexibilité dans toutes les directions, en raison de leur forme théoriquement circulaire, contrairement aux films préparés par les autres méthodes discutées qui sont flexibles dans une seule direction. De plus, les fibres électrofilées ont l'avantage d'être un matériau autosupporté, ce qui contribue à leur capacité de se conformer à des architectures à géométrie complexe, un attrait essentiel pour les applications d'électronique flexible portable. Du point de vue de l'orientation moléculaire, la cristallinité des polymères joue un rôle primordial durant le processus d'électrofilage. En effet, lorsque les fibres se déposent sur le collecteur, une relaxation de la chaîne peut se produire dans la phase amorphe du polymère. C'est donc dire qu'un polymère amorphe ou faiblement cristallin présentera une orientation moléculaire limitée suite à cette relaxation, tandis qu'un polymère fortement cristallin, présentant moins de phase amorphe, en sera

moins affecté et retiendra l'orientation induite par le processus physique. L'électrofilage de nanofibres composites incorporant le P3HT est bien documenté dans la littérature. Par exemple, Chen *et al.* ont mélangé du P3HT à une matrice de PMMA amorphe pour préparer des fibres par électrofilage dans le but de fabriquer des OFETs.³⁰ Dans une autre étude, ces mêmes auteurs sont parvenus à préparer des fibres de P3HT dans une matrice semi-cristalline de POE.³¹ Ces études ont permis de corrélérer l'orientation structurale du P3HT dans les mélanges aux performances de transport de charge des dispositifs électroniques fabriqués. La Figure 1.9 présente l'orientation moléculaire et structurale possible du P3HT dans une fibre électrofilée.

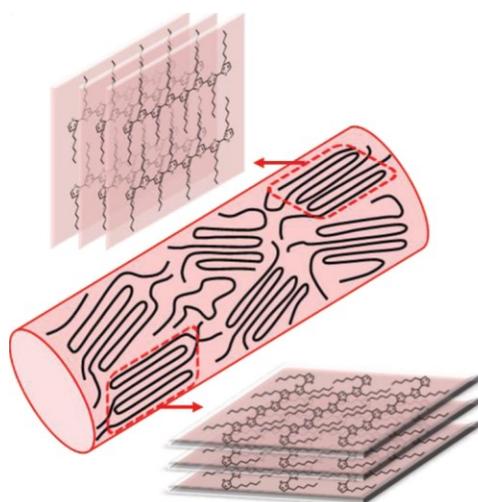


Figure 1.10. Représentation schématique de l'orientation moléculaire et structurale possible du P3HT dans une fibre électrofilée. Les traits noirs représentent les chaînes principales de P3HT et les traits pointillés rouges représentent les cristallites.³² Adaptation (Chen *et al.*, 2015) autorisée par John Wiley and Sons.

L'impression 3D assistée par évaporation de solvant (DIW, Figure 1.9c) est une technique de fabrication additive où une solution polymère ou autre est extrudée d'une buse par le mouvement d'un piston, d'une vis ou par pression d'air, et ce, de manière robotique. Cette technique possède relativement une bonne résolution (moins de 10 μm dans le plan xy) et a pour avantage l'obtention de matériaux d'architectures à géométrie complexe en comparaison aux méthodes de préparation discutées préalablement.^{33, 34} Au moment où la solution est extrudée, des forces de cisaillement viennent modifier l'organisation moléculaire du polymère. Il s'agit donc d'une méthode

supplémentaire permettant de comprendre comment se positionne le P3HT dans ce type de matériaux lors de sa mise en forme. L'évaporation lente du solvant peut toutefois s'avérer une limitation, puisque le temps de relaxation des chaînes à la suite de l'impression est plus long que pour la technique d'électrofilage par exemple.

1.3.3 Méthodes de caractérisation

L'étude de l'orientation moléculaire et structurale des matériaux polymères peut se faire par plusieurs méthodes de caractérisation. Dépendamment du type d'unité à caractériser et du résultat qualitatif ou quantitatif à obtenir, certaines méthodes sont à privilégier. Par exemple, la diffraction des rayons X peut transmettre des informations sur l'orientation structurale du P3HT dans un film mince. En effet, une technique telle la diffusion de rayons X aux grands angles d'incidence rasante (GIWAXS) permet de comprendre comment se positionnent les composantes π -conjuguées du P3HT par rapport au substrat. Il est également possible de mesurer l'orientation globale d'un échantillon par la mesure de la biréfringence. Celle-ci transmet des informations sous forme d'une somme pondérée des contributions des phases amorphes et cristallines. Cette technique est souvent utilisée en combinaison avec une méthode de caractérisation complémentaire telle la diffraction des rayons X ou la spectroscopie infrarouge dans le but de déterminer l'orientation d'une phase spécifique. Les méthodes de caractérisation spectroscopiques offrent elles aussi des informations intéressantes sur l'organisation moléculaire dans les matériaux polymères. De celles-ci, la spectroscopie infrarouge est une technique particulièrement simple et rapide et qui permet une certaine sélectivité de la structure à sonder. Par exemple, plusieurs études reposent sur l'observation de l'orientation structurale des composantes π -conjuguées de poly(3-alkylthiophènes) par rapport à un substrat (*edge-on* ou *face-on*) à l'aide de la spectroscopie infrarouge de résolution d'angle incident à angles multiples p-polarisée (MAIRS).^{35, 36} La spectroscopie Raman est une autre technique relativement simple et sélective qui peut être utilisée pour déterminer l'orientation moléculaire. Contrairement à la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman est un processus à deux photons qui permet d'obtenir davantage d'informations structurales. Des mesures en polarisation peuvent être utilisées pour observer l'orientation moléculaire de chaînes de polymères par rapport à un axe donné. Par exemple, il a été possible de quantifier l'orientation moléculaire des chaînes de POE dans des fibres électrofilées et dans du verre de PMMA par des mesures en spectroscopie Raman.^{37, 38} La spectroscopie Raman s'applique également bien aux PCs tels que le P3HT, où des études montrent que la position et

l'intensité de ses modes Raman peuvent être corrélés avec un certain degré d'ordre moléculaire dans des films minces.^{39, 40} Cependant, ces études traitent plutôt de la conformation des chaînes de P3HT et de la longueur de conjugaison entre les unités thiophènes. Elles n'offrent donc pas une compréhension plus globale de l'organisation structurale du P3HT dans les matériaux que pourrait amener la quantification de l'orientation moléculaire par spectroscopie Raman polarisée.

L'étude de l'orientation moléculaire par spectroscopie Raman d'échantillons à base de PCs nécessite cependant des conditions expérimentales et des calculs différents pour un échantillon non-conjugué. En effet, comme les PCs sont des matériaux qui peuvent absorber les photons lors de l'irradiation par le laser, le système se retrouve dans des conditions de Raman de résonance. Contrairement à une expérience conventionnelle de spectroscopie Raman où l'échantillon est excité dans un état électronique « virtuel », la résonance entre en jeu lorsque la fréquence du photon incident coïncide avec la bande d'absorption électronique du PC (Figure 1.11). Les spectres Raman sont alors dominés par des vibrations totalement symétriques qui imitent le changement de géométrie moléculaire qui accompagne l'excitation électronique. Cela se traduit par des différences théoriques au niveau des règles de sélection et des ratios de dépolarisation ainsi que des différences au niveau spectral, où les intensités des modes sont beaucoup plus intenses que pour le Raman conventionnel. Cette intensité décuplée des bandes Raman associées aux modes de vibration des liaisons des PCs montre un avantage au niveau de la caractérisation dans les mélanges PC/matrice polymère diélectrique. En effet, comme l'intensité de la bande associée au PC est beaucoup plus intense que celle associée à la matrice polymère, la difficulté d'intégration des bandes propres à chaque composantes qui se chevauchent n'est plus un problème. Par contre, la fluorescence engendrée par l'absorption et l'émission de photons peut s'avérer une limitation à la technique.

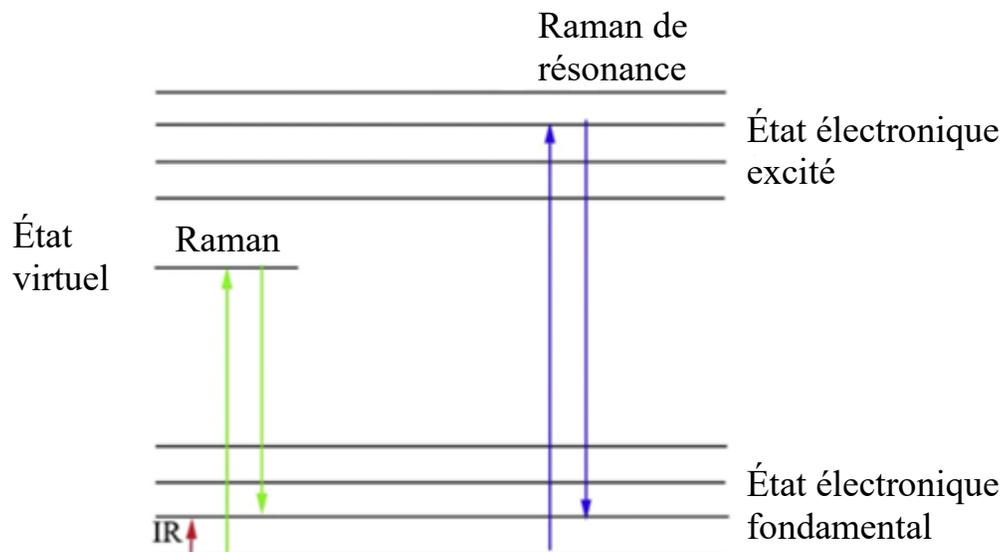


Figure 1.11. Représentation adaptée des niveaux d'énergie électroniques impliqués lors de l'irradiation pour différentes techniques de caractérisation spectroscopiques.⁴¹ Adaptation (Thomas *et al.*, 2017) autorisée par Elsevier.

Puisque les spectres en résonance sont dominés par la direction du moment de transition électronique lors de l'absorption des photons du laser, les équations utilisées afin de déterminer l'orientation moléculaire par rapport à un axe de référence ne sont pas les mêmes que pour une expérience avec un échantillon non-conjugué. En effet, pour déterminer l'orientation moléculaire relative d'un polymère de commodité non-résonant avec la méthode développée dans le groupe Pézolet par exemple, il est nécessaire de mesurer les spectres Raman avec une combinaison de quatre spectres polarisés (ZZ, ZX, XX et XZ), dont deux dans des polarisations croisées.⁴² Pour déterminer le paramètre d'orientation $\langle P_2 \rangle$ par cette méthode, les rapports entre les intensités (I_{ZX}/I_{ZZ} et I_{XZ}/I_{XX}) sous les différentes polarisations sont liés aux composantes du tenseur de Raman (α), une matrice vectorielle qui met en relation le vecteur électrique du photon d'excitation avec le vecteur électrique du photon diffusé Raman. Les équations permettant de calculer $\langle P_2 \rangle$ sont les suivantes, où A et B sont des constantes instrumentales liées à l'utilisation d'un microscope⁴² :

$$\frac{I_{ZX}}{I_{ZZ}} = \frac{A\langle(\alpha_{ZX})^2\rangle + B\langle(\alpha_{ZY})^2\rangle}{A\langle(\alpha_{ZZ})^2\rangle + B\langle(\alpha_{ZY})^2\rangle}$$

$$\frac{I_{ZZ}}{I_{XX}} = \frac{A\langle(\alpha_{XZ})^2\rangle + B\langle(\alpha_{XY})^2\rangle}{A\langle(\alpha_{XX})^2\rangle + B\langle(\alpha_{XY})^2\rangle}$$

Les composantes du tenseur de Raman peuvent alors être exprimées en fonction des paramètres d'orientation $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ à travers des équations complexes qui permettent d'isoler le paramètre $\langle P_2 \rangle$, représentant l'orientation générale des chaînes de polymère le long d'un axe de référence.⁴² Pour ce qui est de l'effet de résonance en spectroscopie Raman, les équations permettant de déterminer le paramètre d'orientation moléculaire $\langle P_2 \rangle$ sont différentes pour les raisons évoquées précédemment. Dans ces conditions, une approximation est réalisée en utilisant une équation similaire à une expérience d'absorption nécessitant seulement la mesure de deux spectres polarisés, soit ZZ et XX :

$$\langle P_2 \rangle = \frac{(I_{ZZ} - I_{XX})}{(I_{ZZ} + 2I_{XX})}$$

La fluorescence engendrée par l'absorption des photons du laser par les PCs peut être mise à profit, puisque celle-ci transmet des informations supplémentaires sur leur organisation moléculaire. En effet, le processus de fluorescence résulte des transitions électroniques dans le matériau, ce qui se traduit par l'obtention d'information sur l'orientation structurale. À titre d'exemple, lorsqu'un matériau composé de P3HT est irradié, son spectre de fluorescence (Figure 1.12) montre des bandes représentant différentes transitions qui peuvent être intégrées pour fournir des informations sur la longueur de conjugaison entre les composantes π -conjuguées des unités thiophènes. De cette façon, il est possible de mieux comprendre comment les interactions s'effectuent dans le matériau. Si le ratio I_{0-0}/I_{0-1} est supérieur à 1, le P3HT est agrégé d'une façon où les interactions intrachaînes sont favorisés, alors que si le ratio est inférieur à 1, l'agrégation du P3HT favorisera les interactions interchaînes.

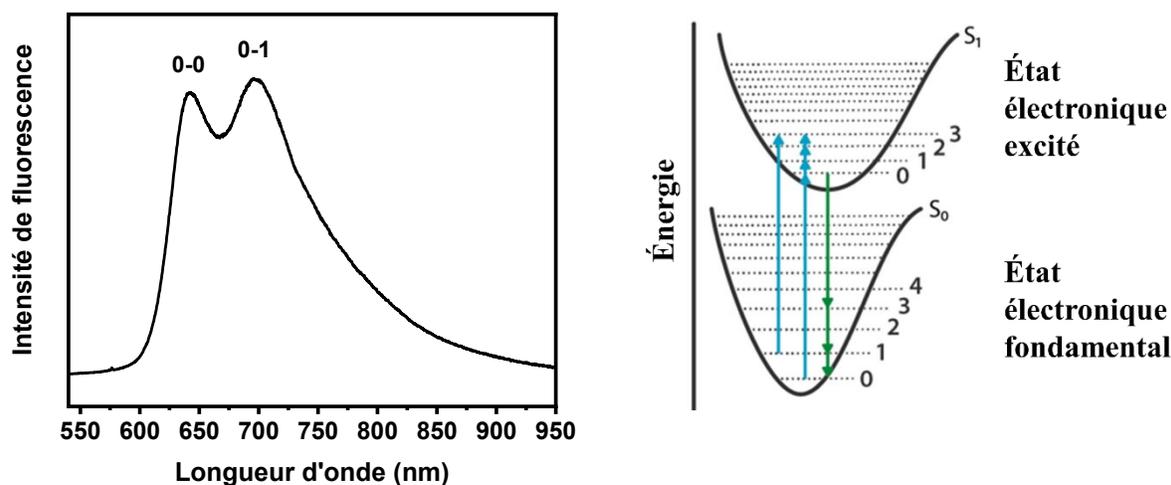


Figure 1.12. Gauche : Spectre de fluorescence d'un film de P3HT-POE (1% m/m). Droite : représentation des énergies potentielles électroniques des états fondamental et excité.⁴³ Adaptation (Vangindertael *et al.*, 2018) autorisée par IOP Science.

Les analyses thermiques peuvent également s'avérer utiles pour en apprendre davantage sur l'organisation moléculaire dans un matériau. Par exemple, la calorimétrie différentielle à balayage peut transmettre des informations quant aux changements dans les structures agrégées du P3HT. Cependant, comme le P3HT régiorégulier est semi-cristallin et que l'on a souvent besoin d'une matrice polymère afin de le mettre en forme et d'optimiser ses propriétés, ses transitions de phases ne sont pas toujours bien définies dans un thermogramme. C'est pourquoi des techniques autres que la DSC peuvent être plus utiles pour obtenir ces informations, par exemple des mesures de fluorescence à température variable.

1.4 Détection de la transition vitreuse par spectroscopie

Certaines molécules ont la capacité d'absorber des photons de longueur d'onde spécifique et de réémettre des photons rapidement à une longueur d'onde plus élevée que celle absorbée, sans passer par un état intermédiaire, il s'agit alors de fluorescence. Pour que ces molécules puissent être fluorescentes, elles doivent contenir des groupements chromophores capables d'absorber et qui sont responsables des transitions électroniques d'un état fondamental à excité. Ces chromophores prennent souvent la forme de groupements aromatiques ou de groupements à liaisons conjuguées (liaisons π) qui permettent une certaine rigidité et une délocalisation des

électrons. Tel que mentionné précédemment, les PCs présentent des propriétés optiques intéressantes en raison de la délocalisation des électrons dans leur structure chimique. De ce fait, ils peuvent absorber des photons et subir une relaxation des électrons dans leurs états électroniques excités via une émission fluorescente. En combinant les mesures de fluorescence à un changement de température du système, il est possible de pallier les limitations qu'amènent la mobilité restreinte des PCs et surtout leur faible concentration dans des mélanges polymères. De cette façon, il est possible d'identifier les différentes transitions de phases d'un PC, puisqu'un changement de pente de l'agrégation en fonction de la température est observable lors du changement de phases pour une transition d'ordre 2. C'est particulièrement intéressant pour la température de transition vitreuse (T_g). Celle-ci représente la température à laquelle les régions amorphes d'un polymère passent d'un état rigide désordonné à un état plus flexible désordonné, passant de la phase vitreuse à la phase caoutchoutique, dans le cas où la masse molaire du polymère est au-dessus de sa masse molaire critique d'enchevêtrement.⁴⁴ Les informations qu'apportent la T_g sont importantes afin de déterminer quelle application est bien adaptée à quel matériau. Plusieurs techniques permettent la mesure de la T_g d'un polymère, dont les analyses mécaniques dynamiques (DMA), les analyses thermomécaniques, les analyses calorimétriques différentielles à balayage, mais elles permettent difficilement l'identification de la T_g d'un PC lorsqu'il est en faible quantité dans un mélange. C'est pourquoi les techniques de caractérisation spectroscopiques sont intéressantes. L'étude de la T_g par mesure de fluorescence en température a été répertoriée à plusieurs reprises dans la littérature,^{45, 46} par exemple avec un système PMMA/POE où le PMMA est marqué d'un fluorophore (1-pyrenyl méthyle methacrylate) (MPy). En balayant la température linéairement entre 40 et 140 °C, les auteurs ont observé que le ratio d'intensité entre les transitions électroniques I_3 et I_1 dans les spectres de fluorescence variait selon deux fonctions linéaires différentes. Ce changement de pente représente la température à laquelle le polymère passe de la phase vitreuse à caoutchoutique, phénomène engendré par une mobilité accrue des chaînes du polymère. Dans le cas présenté à la Figure 1.13, le ratio I_3/I_1 est mis relation avec la température à laquelle le système est soumis dans un graphique où l'intersection des pentes des deux fonctions résulte en une T_g calculée de 87 °C.

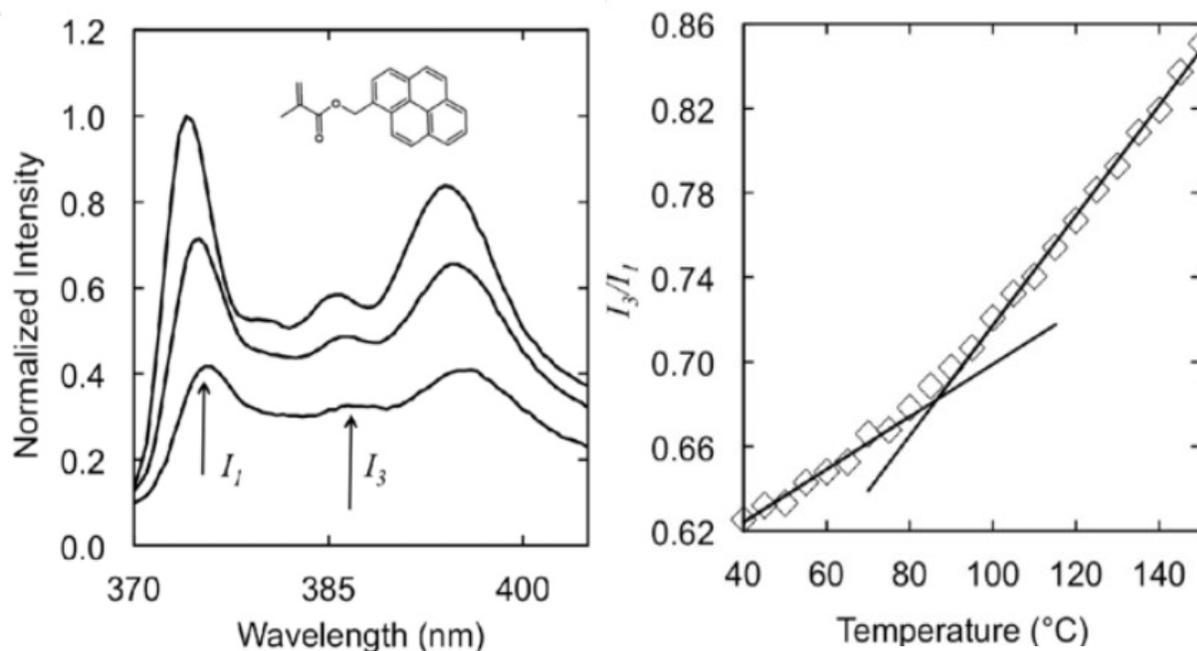


Figure 1.13. Gauche : Spectres de fluorescence normalisés du PMMA (75% m/m) marqué par le MPy mélangé dans le POE à 150 °C (courbe du bas), 100 °C (courbe du milieu) et 50 °C (courbe du haut). Droite : Rapports d'intensité I_3/I_1 en fonction de la température utilisés pour déterminer où se trouve la T_g (intersection des deux pentes).⁴⁷ Reproduction (Evans et Torkerlson, 2012) autorisée par Elsevier.

La spectroscopie Raman en température peut également mener à l'identification de la T_g pour un système donné.^{48, 49} Dans certains cas, l'intensité d'une bande d'intérêt est suivie en balayant une gamme de température afin d'observer la transition entre les phases vitreuse et caoutchoutique. Cependant, comme les PCs organiques absorbent la lumière, ils sont enclins à se dégrader suite à l'irradiation par le laser. Cette dégradation se traduit par une diminution significative de l'intensité du signal Raman. Il ne s'agit donc pas d'une approche à privilégier dans le cas des PCs, mais en est plutôt une pour les polymères qui ne subissent pas de dégradation. Le positionnement de la bande d'intérêt en fonction de la température peut toutefois s'avérer une bonne approche pour déterminer la T_g des PCs car elle est nettement moins affectée par la photodégradation que l'intensité. En mettant en relation le déplacement de la bande en fonction de la température, un tracé semblable à la Figure 1.12 droite pourrait être obtenu.

1.5 Objectifs

Les objectifs du mémoire se déclinent en deux études. D'une part, la première étude (Chapitre 3) repose sur le développement d'un système permettant de caractériser l'orientation moléculaire et structurale du P3HT dans des fibres électrofilées composées d'un mélange du PC et d'une matrice polymère diélectrique. Celle-ci se distingue des autres études qui ont caractérisé le comportement du P3HT dans des fibres électrofilées par le fait qu'il est possible de déterminer quantitativement l'orientation moléculaire des chaînes du PC et non seulement l'orientation de ses composantes structurales.^{31, 50} En outre, l'étude vise à observer l'effet de la cristallinité de la matrice polymère diélectrique sur le comportement du P3HT dans des fibres électrofilées. En choisissant deux matrices polymères diélectriques de cristallinité très différentes, soit le PMMA et le POE, le P3HT se comportera de façon différente dans les matériaux préparés. L'électrofilage de POE seul mène à des fibres très orientées, alors que pour le PMMA, un polymère amorphe, l'orientation moléculaire est pratiquement nulle. La forte capacité qu'a le POE à cristalliser durant la formation des fibres composites par électrofilage se traduira par une rétention de l'orientation moléculaire du P3HT induite par cette technique de mise en forme. Au contraire, l'utilisation du PMMA comme matrice polymère se traduira par une faible orientation moléculaire du P3HT, puisque la relaxation des chaînes durant et après le processus d'électrofilage a lieu dans les régions amorphes, une composante majeure de ce polymère. Des différences au niveau de l'orientation structurale des agrégats de P3HT dans les matériaux seront également observées en raison du changement de la cristallinité de la matrice polymère diélectrique et de la composition massique du P3HT dans les mélanges. Des comparaisons avec différentes méthodes de mise en forme seront également mises de l'avant.

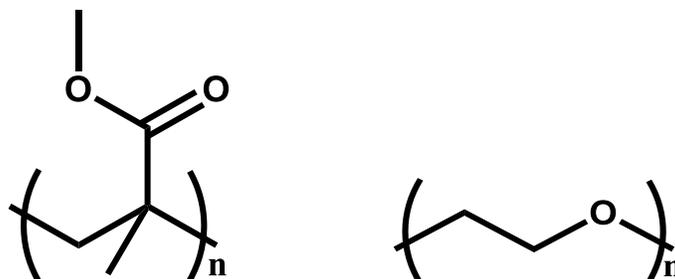


Figure 1.14. Structure chimique des matrices polymères diélectriques utilisées dans la première étude. Gauche : PMMA. Droite : POE.

La spectroscopie confocale Raman polarisée sera mise à profit pour mesurer quantitativement l'orientation des chaînes de P3HT dans les fibres électrofilées composées de mélange de P3HT et d'une matrice polymère diélectrique. Pour sa part, la spectroscopie de fluorescence permettra de mieux comprendre l'orientation structurale du P3HT dans les mélanges. À terme, cette étude permettra d'approfondir notre compréhension des relations structure-mise en forme-propriété-fonction des PCs.

La seconde étude (Chapitre 4) découle directement des travaux et méthodes mis de l'avant dans la première étude qui consistait au développement d'un système modèle. Celle-ci proposera un développement de méthodes spectroscopiques permettant le suivi de la transition vitreuse du P3HT pour des matériaux composés de mélanges P3HT-POE tels des fibres électrofilées et des impressions 3D. Le suivi d'une bande Raman du P3HT sur une gamme de température autour de sa T_g sera possible par la spectroscopie Raman. D'autre part, le suivi de l'état d'agrégation du P3HT sur la même gamme de température sera fait par spectroscopie de fluorescence. Les observations seront faites sur des films minces de P3HT pur et sur des films de P3HT-POE préparés par la méthode de la déposition de la goutte dans le but d'optimiser la méthode. Ces optimisations permettront par la suite d'observer les changements au niveau de la fibre individuelle et de l'imprimé 3D. À terme, cette étude permettra de mieux comprendre le comportement du P3HT dans les matériaux préparés sous forme de mélange et de mettre de l'avant une alternative à des méthodes de caractérisation de transition thermique classique, telle la calorimétrie différentielle à balayage, qui ne donnent pas toujours l'information structurale des PCs en raison des limitations élaborées précédemment. Les objectifs de ce mémoire permettront donc de poser un regard critique sur les relations structure-mise en forme-propriété du P3HT et des polymères conjugués semi-conducteurs en général.

Chapitre 2 – Partie expérimentale

2.1 Préparation des échantillons polymères

Préalablement à la mise en forme des différents matériaux polymères (fibres électrofilées, films minces et impressions 3D), le P3HT régiorégulier à 97,3% (M_w 74 kg/mol) (Ossila), le PMMA atactique (M_w 540 kg/mol) (Scientific Polymer Products) et le POE (M_w 400 kg/mol) (Scientific Polymer Products) sont solubilisés séparément dans le chloroforme (Fisher Chemical, grade ACS) à des concentrations appropriées sous agitation physique pour un minimum de 8 heures. Par la suite, la solution du P3HT est ajoutée à celle de la matrice polymère (POE ou PMMA) et le mélange est alors placé sous agitation physique pour un minimum de 8 heures. Pour les fibres électrofilées et les films minces, les concentrations volumiques (m/v) des matrices polymères sont respectivement de 2,5 % et 14 % pour le POE et le PMMA et la composition massique (m/m) de P3HT dans les mélanges varie de 0,25 à 15 %. Pour les imprimés, comme la technique d'impression 3D assistée par évaporation de solvant nécessite des solutions avec une plus haute viscosité afin d'éviter que les matériaux ne s'écoulent à la suite de l'impression, la concentration volumique du POE est ajustée à 5 % et la composition massique de P3HT dans les échantillons est fixée à 10 %.

Les fibres analysées sont mises en forme par la méthode d'électrofilage. Le montage pour cette expérience est présenté à la Figure 2.1 où les différentes composantes y sont montrées par numérotation. D'abord, la solution à électrofiler est introduite dans une seringue de verre de 5 mL (1) ayant un diamètre interne de 8,666 mm. Cette dernière est surmontée d'une aiguille à bout plat en acier inoxydable (2) de diamètre interne de 0,41 mm. La seringue est insérée dans un porte-seringue en téflon, ce dernier étant placé sur une pompe automatique (3) PHD 2000 (Harvard Apparatus) où une vitesse d'injection de 0,01 mL/min est programmée. L'aiguille de la seringue est introduite dans le trou d'une grande boîte où sont produites les fibres dans le but d'éviter les courants d'air pouvant influencer le processus de formation des fibres. À cette aiguille est connectée une pince reliée à une source de courant (4) à haute tension CZE 1000R (Spellman High Voltage Electronics) qui lui fournit un potentiel de 15 kV. Les fibres sont recueillies sur la partie métallique d'un collecteur rotatif (5) (Atelier mécanique UdeM) ayant une vitesse linéaire de 325 m/min. Ce collecteur est branché à une source de courant (6) de -2 kV afin de s'assurer que le jet chargé soit attiré plus facilement sur le collecteur. La distance entre le bout de l'aiguille et le

collecteur est ajustée à 12 cm. L'humidité relative dans la boîte n'est jamais supérieure à 22 % et peut être ajustée par l'ajout d'air comprimé avant de débiter l'expérience. Le circuit est mis en marche de 8 à 15 secondes pour récolter des fibres individuelles, de 45 à 60 secondes pour obtenir des tapis de fibres peu denses et plus de 10 minutes pour recueillir des échantillons plus denses. Les fibres recueillies sont placées sous vide pour un minimum de 24 heures avant leur caractérisation.

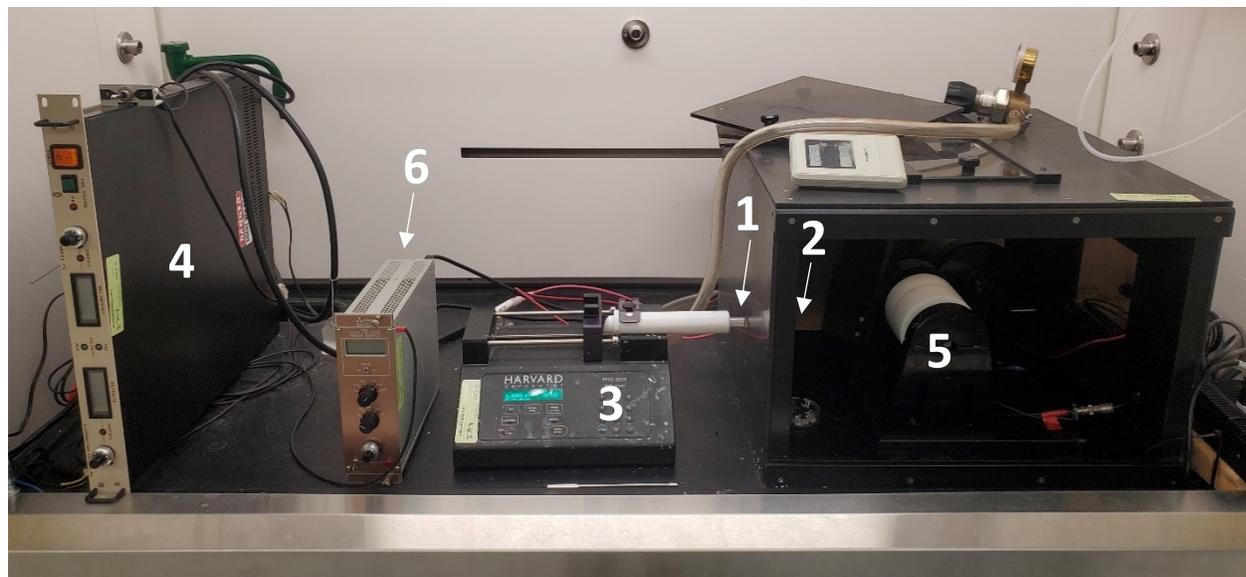


Figure 2.1. Photographie du montage expérimental d'électrofilage. (1 : Seringue remplie de solution polymère; 2 : aiguille à bout plat; 3 : pompe automatique; 4 : source de courant connectée à l'aiguille; 5 : collecteur rotatif; 6 : source de courant connectée au collecteur)

Les films minces préparés dans cette étude sont mis en forme par la méthode de déposition de la goutte (*dropcast*). Une goutte des solutions d'intérêt est déposée sur une fenêtre de BaF₂, puis l'évaporation du solvant est assistée par la mise sous vide à température ambiante de l'échantillon pour un minimum de 24 heures.

Les impressions 3D sont mis en forme par la méthode d'écriture directe à l'encre assistée par évaporation de solvant (*Direct-Ink Writing, DIW*). La solution de mélange de polymères est introduite dans une seringue de polypropylène de 5 mL surmontée d'une buse McMaster-Carr (G23) à bout plat en acier inoxydable de 6,35 mm de longueur et ayant un diamètre interne de 337 µm. La seringue est introduite dans le porte-seringue de la tête d'impression SDS-5. Cette dernière est placée sur le socle prévu à cet effet sur l'imprimante Hyrel 3D Engine SR. Lorsque tout est en

place pour l'impression, un fichier STL (stéréolithographie) de l'architecture désirée issue d'un logiciel de création d'objet (Fusion 360) est téléchargé dans le logiciel Repetrel de l'imprimante. L'objet reproduit dans le logiciel est alors découpé numériquement en tranche par un « slicer » (Slic3r) pour générer un fichier (G-code), un langage de programmation de commande numérique. L'objet de départ est un cube d'un centimètre de côté mais, pour les mesures de spectroscopies Raman et de fluorescence, seulement la première tranche de l'objet est nécessaire et spécifiée dans le logiciel. La hauteur de la couche d'impression est ajustée à 300 μm , le remplissage interne rectiligne est de 30% et la vitesse d'impression est de 15 mm/s. L'objet final prend la forme d'un serpent digital (*Digital Snake*). Le matériau est imprimé sur un papier d'aluminium qui est transféré sur une fenêtre de BaF₂ pour les analyses en température de Raman et de fluorescence.

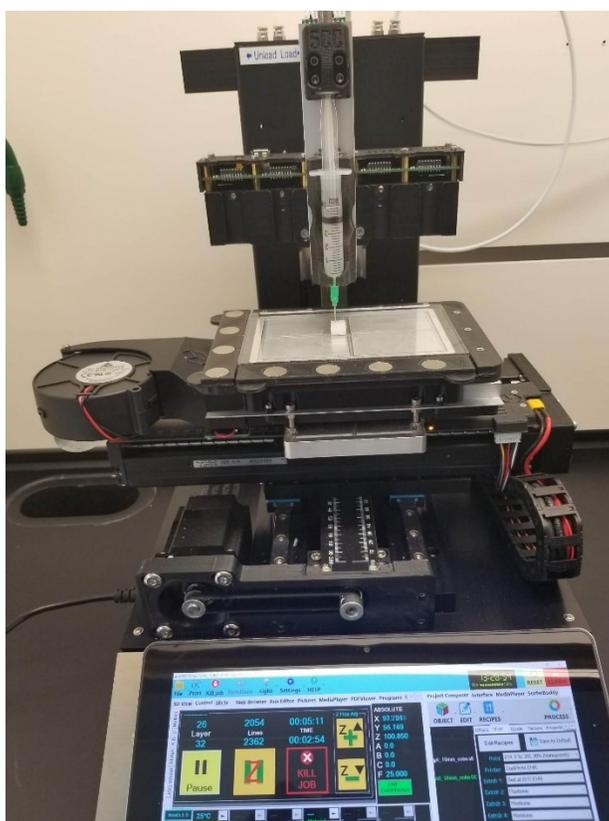


Figure 2.2. Photographie du montage expérimental d'impression 3D assistée par évaporation de solvant (DIW).

2.2 Analyses de l'orientation moléculaire

L'analyse de l'orientation des chaînes de polymère dans les fibres électrofilées est réalisée par spectroscopie confocale Raman. Les spectres sont mesurés à l'aide du spectromètre LabRam HR800 (Horiba Scientific) muni d'un laser à semi-conducteur pompé par diode (DPSS) Ventus LP 532 nm, 50 mW de Laser Quantum et couplé à un microscope Olympus BX41 équipé d'un objectif 100X (NA = 0,8) à longue distance de travail. La gamme de déplacements Raman pour les échantillons est d'environ 350 à 2000 cm^{-1} . Le trou confocal et la fente sont réglés respectivement à 100 et 150 μm . Le laser utilisé a une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, limitant l'effet de la fluorescence sur l'intégration de l'intensité des bandes Raman du P3HT. La polarisation de son faisceau incident et celle de la lumière diffusée Raman sont réglées parallèlement (Z) ou perpendiculairement (X) à l'axe de la fibre à l'aide d'une lame demi-onde et d'un analyseur. Un réseau holographique de 600 rainures/mm est utilisé en combinaison avec un brouilleur pour minimiser la dépendance à la polarisation de son efficacité de diffraction. Le temps d'intégration est fixé entre 6 et 8 secondes et moyenné 6 fois pour chaque spectre. Un filtre est appliqué au laser, allant de 0,01 à 1 % de son intensité d'origine dépendamment de la composition de P3HT dans les fibres afin de limiter la photodégradation du P3HT.

Afin de mesurer l'orientation moléculaire d'une chaîne de polymère par spectroscopie Raman pour des fibres uniques, ces dernières sont récoltées sur des substrats d'aluminium minces percés d'un trou d'environ un millimètre de diamètre et collés sur le collecteur rotatif. Durant le processus d'électrofilage, les fibres sont déposées sur ces substrats et lorsqu'elles sont prêtes à être récoltées, elles sont alors collées sur l'aluminium à l'aide de ruban adhésif pour s'assurer qu'elles restent immobiles. Les substrats sont décollés du collecteur et transférés sur des fenêtres de BaF_2 , un matériau qui ne présente pas de bandes Raman dans les zones d'intérêt des polymères utilisés dans ces études (P3HT/1448 cm^{-1} , POE/1126 cm^{-1} et PMMA/604 cm^{-1}). Les échantillons sont placés sous le microscope et à l'aide de l'objectif 10X, l'axe de la fibre à analyser est positionné parallèlement à la polarisation Z du laser. Lorsque la fibre semble bien positionnée et que la mise au point est réalisée, l'objectif 10X est changé pour l'objectif 100X. Les mêmes étapes d'ajustement sont réalisées avec ce dernier. Lorsque tout est en place, le mode caméra, qui permettait de régler la mise au point et l'alignement de la fibre, est changé pour le mode laser. Au même moment, les boutons de l'obturateur du laser et de l'enregistrement du spectre sont appuyés dans le but de limiter la dégradation du P3HT lors de l'irradiation. Pour la quantification de

l'orientation au niveau de la fibre unique, des ensembles de spectres polarisés en parallèle sont collectés, dans l'ordre ZZ(1), XX(1), XX(2), ZZ(2), sur des fibres individuelles bien isolées et alignées avec leur axe principal le long de la direction Z. Le changement de la polarisation du laser se fait de façon manuelle entre chaque mesure. La fonction DuoScan du spectromètre Raman est utilisée pour chaque mesure. Cette dernière permet l'enregistrement d'un spectre moyen d'une région donnée à l'aide de miroirs mobiles qui dévient le laser sur cette région. Le spectre moyen est donc mesuré sur une zone de 4 μm le long de l'axe Z autour de la position moyenne du laser. Celui-ci est ensuite déplacé de 7 μm le long de l'axe Z entre chaque enregistrement en spécifiant les coordonnées sur le logiciel. Au besoin, la mise au point est réglée avant chaque ensemble de deux mesures [ZZ(1)-XX(1) ou XX(2)-ZZ(2)]. Au terme de la séquence de l'enregistrement des quatre spectres polarisés, ceux-ci sont enregistrés au format TXT. L'intensité de la bande d'intérêt pour mesurer l'orientation moléculaire dans les fibres est intégrée par une méthode qui définit le point d'intensité maximal dans la plage choisie par rapport à une ligne de base définie en sélectionnant une région de part et d'autre de la plage (Méthode Q du logiciel OPUS (version 7.2)). Pour calculer le paramètre d'orientation moléculaire ($\langle P_2 \rangle$) par spectroscopie Raman, l'enregistrement de quatre spectres polarisés, incluant deux spectres en polarisation croisée, est nécessaire. Cependant, pour des matériaux comprenant du P3HT ou tout autre polymère conjugué, une méthode de type absorption est utilisée en raison de leur capacité d'absorption électronique qui met le système en résonance. L'orientation moléculaire est donc mesurée en utilisant uniquement les spectres parallèles (ZZ et XX), puisque les spectres sont dominés par la direction du moment de transition électronique lors de l'absorption des photons du laser. L'équation mathématique utilisée pour calculer l'orientation est la suivante : $\langle P_2 \rangle = [(I_{ZZ} - I_{XX}) / (I_{ZZ} + 2I_{XX})]$. L'orientation est déterminée pour les couples ZZ(1)-XX(1) et ZZ(2)-XX(2) de chaque fibre et la moyenne des valeurs résultantes est prise comme paramètre d'orientation pour cette fibre. Une valeur minimale de $\langle P_2 \rangle = -0,5$ correspond à une parfaite orientation des chaînes perpendiculairement à l'axe principal des fibres tandis qu'une valeur maximale de $\langle P_2 \rangle = 1$ est liée à une parfaite orientation des chaînes le long de l'axe principal des fibres, la valeur $\langle P_2 \rangle = 0$ étant représentative d'un système complètement isotrope. Pour chacune des compositions de P3HT dans les fibres, un minimum de 10 fibres de diamètre d'environ 1 μm est retenu pour déterminer la valeur moyenne d'orientation moléculaire.

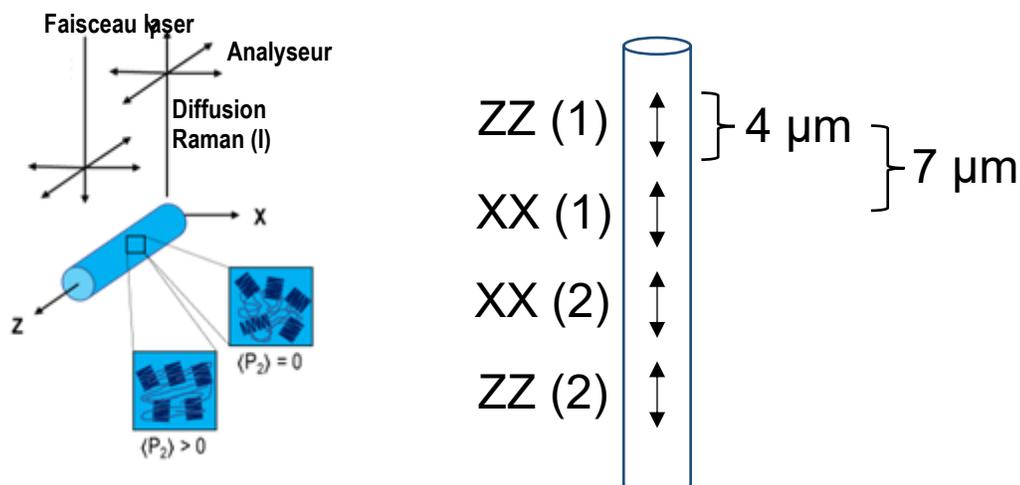


Figure 2.3. Expérience de spectroscopie Raman afin de quantifier l'orientation des chaînes de P3HT dans une fibre unique.

2.3 Analyses de l'état d'agrégation

L'analyse de l'état d'agrégation du P3HT dans les différents matériaux polymères préparés est réalisée par spectroscopie de fluorescence avec le spectromètre LabRam HR800 (Horiba Scientific). Pour cette expérience, une lame quart d'onde est introduite dans le parcours optique et l'analyseur ainsi que le brouilleur en sont retirés. Ces différences dans le parcours optiques se traduisent par des mesures non polarisées et des spectres exempts d'interférences. Le laser utilisé a une longueur d'onde d'excitation de 532 nm, ce qui permet d'éviter que le signal Raman du P3HT n'interfère avec l'intégration des bandes associées à ses transitions électroniques en fluorescence. La gamme de longueurs d'onde balayées est de 540 à 900 nm. Le temps d'intégration est fixé à 1 seconde par fenêtre et à une seule accumulation pour chaque fenêtre spectrale. Les points sont regroupés par 6 dans les spectres afin de limiter le temps d'acquisition nécessaire pour atteindre un rapport signal sur bruit satisfaisant. Un filtre est appliqué au laser, allant de 0,01 à 1 % de son intensité d'origine dépendamment de la composition de P3HT dans les matériaux afin de limiter la photodégradation du P3HT. La fonction DuoScan est également utilisée pour cette expérience, balayant une surface de 40 x 40 μm pour les films minces et 10 μm le long de l'axe Z pour les fibres électrofilées. Pour qualifier l'état d'agrégation du P3HT dans les matériaux, l'intensité relative des transitions électroniques 0-0 et 0-1 est utilisée. Ces intensités sont mesurées avec le logiciel LabSpec6 en sélectionnant le maximum d'intensité pour chacune des bandes. Le ratio I_{0-0} .

I_{0-1} est alors calculé pour déterminer le caractère d'état d'agrégation dominant dans les matériaux. La valeur de ce ratio est moyennée sur cinq spectres qui sont enregistrés à des endroits différents pour les films minces ou sur différentes fibres.

2.4 Analyses des transitions thermiques

La caractérisation thermique des échantillons est réalisée par plusieurs techniques dont les analyses thermogravimétriques (TGA), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la spectroscopie Raman et la spectroscopie de fluorescence à température variable. La détermination de la quantité de solvant résiduel dans les échantillons de même que la décomposition des polymères sont investiguées par TGA à l'aide du calorimètre Q600 (TA Instruments). Cette dernière propriété permet de choisir la gamme de températures pour les analyses de DSC. Les fibres sont compactées en tapis ayant une masse d'environ 5 mg et chauffées à partir de la température ambiante jusqu'à 500 °C à une vitesse de 10 °C/min et sous atmosphère inerte d'azote. Les analyses des transitions vitreuses, de cristallisation et de fusion, sont pour leur part effectuées par DSC à l'aide du calorimètre Q1000 (TA Instruments), préalablement étalonné à l'indium. Les fibres sont également compactées en tapis et ont une masse de 3 à 5 mg. Les échantillons sont chauffés à une vitesse de 10 °C/min (ou plus lorsque spécifié) et refroidis à une vitesse de 30 °C/min. La température de cristallisation (T_c) et l'indice de cristallinité (X) ont été déterminés avec un cycle initial de chauffe-refroidissement entre -50 °C et 100 °C pour les échantillons à base de POE. Comme le PMMA atactique est un polymère amorphe, seule sa transition vitreuse est observée dans les thermogrammes. Pour ce qui est du POE, son caractère semi-cristallin permet d'observer la cristallisation et la fusion, mais sa faible proportion amorphe rend difficile l'observation de sa transition vitreuse. Dans son cas, le P3HT régiorégulier est un polymère également semi-cristallin, ce qui permettrait d'observer les mêmes transitions thermiques que pour le POE. Cependant, la très faible proportion de P3HT dans la matrice de POE ou de PMMA rend difficile l'observation de ses transitions. Ce sont donc les différences dans les transitions thermiques des matrices qui sont observées en variant la composition de P3HT dans les matériaux.

Pour l'étude de la transition vitreuse du P3HT dans les matériaux faits de mélanges du polymère semi-conducteur et de la matrice polymère, les spectroscopies Raman et de fluorescence sont également mises à profit. Le même appareil et les mêmes spécifications techniques discutés à la section 2.3 sont utilisés pour l'enregistrement des spectres de fluorescence. Pour ce qui est de la

spectroscopie Raman, l'appareillage est également le même, mais les paramètres d'enregistrement des spectres Raman en température changent par rapport à la section 2.2. Le temps d'intégration est fixé à 4 secondes et l'accumulation est fixée à 4 pour chaque spectre. Le balayage de la température autour de la T_g du P3HT est assuré par un système de contrôle thermique et environnemental (Linkam Scientific Instruments; LNP95; THMS 600). L'échantillon est placé sur une fenêtre circulaire de BaF_2 de 13 mm de diamètre. Cette fenêtre est placée dans un porte échantillon métallique qui est en contact avec l'élément chauffant. Comme la distance de travail de l'objectif 100X était trop petite pour faire la mise au point lorsque la fenêtre est directement déposée sur l'élément chauffant du système, il a fallu modifier le porte échantillon métallique afin de surélever l'échantillon et d'éviter ce problème. La fenêtre de verre du couvercle qui scelle le système a quant à elle été remplacée par une feuille d'aluminium trouée qui laisse passer le laser. En effet, en changeant de température, le verre a tendance à se dilater, ce qui se traduisait par un changement de l'angle de réfraction qui faisait dévier la position du laser sur l'échantillon. La platine thermorégulée contenant l'échantillon est placée sous le microscope, la mise au point est faite avec l'objectif 10X puis le 100X. La température est abaissée à environ $-35\text{ }^\circ\text{C}$ et une purge d'azote est réalisée afin de faire sortir l'air de la chambre le plus possible. Un isotherme de 5 minutes est effectué à cette température avant de balayer en chauffe à $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, une rampe qui permet de bien comparer avec une expérience classique de calorimétrie différentielle à balayage. Les spectres de fluorescence sont mesurés à chaque saut d'environ $3\text{ }^\circ\text{C}$ pour les films et $4\text{ }^\circ\text{C}$ pour les fibres à partir de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à $40\text{ }^\circ\text{C}$. Le ratio I_{0-0}/I_{0-1} est calculé de la même façon que dans la section 2.3 et est mis en relation avec la température dans un graphique. Pour les spectres Raman, la position de la bande correspondant au déplacement Raman de 1448 cm^{-1} pour le P3HT est observée à chaque saut d'environ $5\text{ }^\circ\text{C}$. La position de la bande est obtenue en calculant son centre de gravité (50 %) à l'aide du logiciel OPUS 7.2. Cette position de bande est alors mise en relation avec la température à laquelle le spectre est enregistré. Dans un système idéal, un changement de pente serait distinguable autour de la T_g du P3HT et l'intersection des deux courbes donnerait la T_g mesurée par cette méthode. Minimalelement un triplicata est réalisé pour chaque matériau, puis la moyenne de la valeur de la température à l'intersection des courbes est rapportée comme étant la T_g calculée.

2.5 Analyses de la morphologie des fibres électrofilées

Les analyses de la morphologie de la surface des fibres électrofilées sont réalisées par microscopie électronique à balayage (SEM) avec l'appareil Hitachi Regulus 8220 fonctionnant sous vide et poussé à une tension de 1,0 kV et un courant de 20 μ A. Les fibres sont recueillies sous forme de tapis, puis une petite quantité de ce tapis est transférée sur un substrat d'aluminium recouvert d'une surface autoadhésive de carbone permettant la prise d'image SEM. Aucun revêtement métallique n'a été déposé sur les tapis de nanofibres avant l'imagerie.

2.6 Analyses des propriétés optiques et fluorescentes des matériaux

Les analyses des propriétés optiques et fluorescentes des matériaux polymères sont réalisés par microscopie optique en transmission (source halogène) et en fluorescence (source HBO 100; λ_{irr} : 540-560 nm; filtre rhodamine) avec le microscope optique Zeiss Axioskop 40. Les matériaux sont sondés à l'aide d'objectifs allant de 10X à 50X. À titre de comparaison entre les images en transmission et en fluorescence, celles-ci sont enregistrées sans déplacement des échantillons.

Chapitre 3 – Understanding the Molecular Organization of Poly(3-hexylthiophene) in Electrospun Fibers Composed of Polymer Blends

3.1 Abstract

A common strategy to enhance the processability of conjugated polymers is to incorporate them into a commodity polymer matrix. Herein, we hypothesize that the degree of crystallinity of this matrix affects the phase separation and the molecular organization of the conjugated polymer. We selected poly(3-hexylthiophene) (P3HT) as a model system and incorporated it in a matrix of a highly crystalline commodity polymer, poly(ethylene oxide) (PEO), and in a completely amorphous one, atactic poly(methyl methacrylate) (PMMA). These blends are processed via electrospinning, a technique that is known to induce a certain level of molecular orientation in the fibers. The understanding of the supramolecular organization of P3HT aggregates makes it possible to predict how the interactions take place in the materials. The molecular orientation of the P3HT chains and the supramolecular organization of its aggregates are characterized at the individual fiber level by Raman and fluorescence spectroscopy, respectively. The results show that the capacity of PEO to crystallize, unlike PMMA, forces the chains of P3HT to orient along the fiber axis at lower contents of P3HT, which should ultimately improve its charge transport properties. Increased P3HT content decreases the capacity of the matrix to affect the P3HT molecular orientation. Fluorescence spectroscopy results show that, for both matrices, intrachain interactions are dominant but they decrease as the composition of P3HT increases due to a higher chain disorder. Our results contribute to a better understanding of the role of the polymer matrix on the structure-processing-property-function relationships of P3HT and could be extended to other conjugated polymers, contributing to the preparation of materials that optimize the conjugated polymer molecular organization.

3.1. Introduction

Conjugated polymers (CPs) are promising semiconducting materials for various next-generation devices that require flexibility and conformability. CPs can be used as the active layer in several technological applications, including organic photovoltaics⁵¹ and stretchable optoelectronic⁵² devices. In recent years, several complex CPs have been designed and synthesized to reach higher performances. For instance, a single-crystal PCDTPT (*) nanowire displayed a record high hole mobility of $92.64 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for a p-type polymer.⁵³ On the other hand, the n-type conjugated polymer F4BDOPV-2T (*) provides a high hole mobility of $14.9 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.⁵⁴ While a tremendous amount of work has been and is still currently devoted to optimizing the performances of CPs for different applications, poly(3-hexylthiophene) (P3HT), first reported in 1992 by McCullough, is still frequently used as a model system for organic conjugated polymers.⁵⁵ Its relatively simple synthesis, processability from solution state, high hole mobility ($0.1\text{-}0.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$), and interesting aggregation capabilities, make this polymer an overall judicious choice to study the impact of specific processing conditions on the CP structure and performance and to extend some conclusions to similar π -conjugated semi-conducting polymers.⁵⁶⁻⁵⁸

One drawback of CPs lies in their poor chain flexibility due to the strong π - π interactions between the conjugated parts in their backbone. The backbone rigidity limits their solubility in common organic solvents (despite the addition of alkyl sidechains), making difficult and often impeding their processability. Considering these challenges, the incorporation of semiconducting CPs, such as P3HT, into a non-conjugated dielectric polymer matrix is a strategy often used to obtain a material with superior mechanical properties.^{18, 59, 60} Such blending can also lead to partial phase separation between the two components (CP and non-conjugated dielectric polymer matrix) that can contribute to the formation of an efficient percolation network of the CP, enabling charge transport through the material and thereby optimizing the performance of electronic devices. The improvements conferred by the non-conjugated polymer matrix in P3HT-based materials have been demonstrated in several studies over the past few years.⁶¹⁻⁶³ Notably, phase separation can be controlled by the crystalline nature of the polymer matrix. For instance, the Siringhaus group has shown that the use of polyethylene (PE) of various degrees of crystallinity resulted in different hole mobility values in blends composed of P3HT-PE.¹⁸ Considering their results where a semi-crystalline isotactic polystyrene matrix yields higher P3HT field-effect mobilities for the same

P3HT composition compared with an amorphous atactic polystyrene matrix,¹⁸ we hypothesized that the degree of crystallinity of the polymer matrix could impact the P3HT molecular orientation as well its aggregation. Both phase separation and the composition are critical parameters for efficient charge transport within the P3HT component in the blend materials. Moreover, the blending of a CP into a dielectric polymer matrix has the potential of endowing the CP with a higher molecular chain orientation.⁶⁴ The combination of an increased molecular orientation and efficient phase separation could result in the tuning of charge transport properties of the materials.

Depending on the desired property to optimize, two main blending strategies can be used to incorporate a conjugated polymer in a non-conjugated polymer matrix. On the one hand, the two components of the mixture can be covalently bonded to form a copolymer. For example, the McCullough group prepared a series of diblock copolymers composed of P3HT and poly(methyl acrylate) (PMA) to enhance the physical and electrical properties of P3HT by exploiting phase separation at the microscale.⁶⁵ On the other hand, the physical blending of conjugated and non-conjugated polymers has been extensively investigated to obtain materials with optimized environmental stability and mechanical properties while maintaining desired electronic performance.^{61, 66-68} The Mei group has demonstrated that blending a semicrystalline diketopyrrolopyrrole-thiophene based polymer with a poly(N-vinyl carbazole) insulating matrix results in a material with high thermal stability, a property often missing for CP-based materials.⁶⁹

The processing method also impacts the molecular organization of the CP component within the blend. For P3HT, the molecular organization can be declined in supramolecular organization, which refers to the organization of chain aggregates, and as molecular orientation, which refers to the orientation of polymer chain segments. Several techniques have been used to process P3HT-based materials, such as spin-coating, blade coating, slot-die coating, electrospinning and additive manufacturing.^{30, 70-72} For instance, some processing methods such as spin-coating lead to a thin film where a preferential supramolecular organization of the thiophene units in face-on configuration with respect to the substrate is obtained, while other methods such as drop-casting lead to a more random supramolecular organization. Control over the molecular organization and, more specifically, over the polymer chain orientation of π -conjugated polymers in the active material of an electronic device, is a key parameter that is intrinsically related to the device's performance. Raman spectroscopy studies have shown that chain molecular orientation can be high in electrospun fibers of commodity polymers⁷³ compared to conventional casting methods where

the orientation is relatively low. P3HT supramolecular organization in electrospun fibers was also studied by polarized UV-visible spectroscopy,^{50, 74} where the electronic transitions allowed monitoring the P3HT aggregation state. These supramolecular structures are strongly dependent on the processing conditions and they play a crucial role in the efficiency of the charge transport.⁷⁵⁻⁷⁷ However, to the best of our knowledge, Raman spectroscopy has not been used to investigate the molecular orientation of P3HT chains in electrospun fibers, let alone in their blends with a non-conducting matrix, and link it to its supramolecular organization.

Herein, we study how the blending of P3HT with non-conjugated polymer matrices of different degrees of crystallinity influences the properties of the resulting electrospun fibers. Poly(ethylene oxide) (PEO), a highly crystalline polymer, and atactic poly(methyl methacrylate) (PMMA), an amorphous polymer, are used as extreme cases of host matrices. We find that the ability of PEO to crystallize during the electrospinning process promotes a high P3HT chain orientation. In contrast, the amorphous nature of PMMA favors poorly oriented P3HT chains in the fibers due to their relaxation occurring in the amorphous regions of the material during processing. The composition of P3HT in the mixtures was kept relatively low (0.25-15% w/w) considering previous results of the Reichmanis group, showing that the formation of percolation networks and higher mobilities are observed when using a small amount of P3HT (0.36-15% w/w) in a polydimethylsiloxane (PDMS) matrix for thin films.⁷⁸ This observation is interesting as the cost of CP-containing materials is dictated for the most part by the conjugated polymer component. Polarized confocal Raman and fluorescence spectroscopies were respectively used to determine the molecular chain orientation in the materials and to further understand the P3HT behavior in individual fibers through their structural chain aggregation.

3.2. Experimental Section

3.2.1 Electrospinning of P3HT:matrix fibers

Regio-regular (97.3%) poly(3-hexylthiophene) ($M_w = 74,000$ g/mol) was purchased from Ossila. Poly(ethylene oxide) ($M_w = 400,000$ g/mol) and poly(methyl methacrylate) ($M_w = 540,000$ g/mol) were purchased from Scientific Polymer Products. All products were used as received.

The electrospinning solutions were prepared by dissolving each polymer separately in CHCl_3 and stirring at room temperature for at least 8 h. The polymer matrix (PEO or PMMA) and the

P3HT solutions were then combined and stirred at room temperature for a minimum of 8 h. P3HT-PEO solutions contain 2.5% (w/v) of PEO and P3HT-PMMA solutions contain 14% (w/v) of PMMA. The P3HT composition in the blends was varied from 0.10 to 15.00% (w/w). Each solution was used to fill a 5 mL glass syringe equipped with a 0.41 mm diameter flat-end stainless steel needle. The syringe was placed in an automatic PHD 2000 pump (Harvard Apparatus), where a flow of 0.01 mL/min was programmed. A 15 kV voltage was applied at the tip of the needle using a CZE 1000R high-voltage power supply (Spellman High Voltage Electronics), while a -2 kV voltage was applied to a metallic grounded disc collector, which acts as the counter electrode. The collector had a rotational speed of 325 unity motor and was placed 12 cm from the tip of the needle. The circuit was switched on for 8 to 15 s to prepare samples for the measurement of molecular orientation and more than 10 min to prepare samples for thermal and optical analyses. All fiber samples were put under vacuum at ambient temperature for a minimum of 24 h prior to the different analyses.

3.2.2 Raman Spectroscopy

Spectra were recorded using the diode-pumped solid-state (DPSS) Ventus LP 532 nm, 50 mW Laser from Laser Quantum connected to a LabRam HR800 spectrometer (Horiba Scientific) coupled with an Olympus BX41 microscope equipped with a long working distance 100X objective (NA = 0.8). The confocal hole and the slit were set to 100 and 150 μm , respectively. The polarization of the incident laser beam and of Raman scattered light was set parallel (Z) or perpendicular (X) to the fiber axis using a half-wave plate and an analyzer. A 600 grooves/mm holographic grating was used in conjunction with a scrambler to minimize the polarization dependence of its diffraction efficiency. The integration time was set between 6 and 8 s and averaged 6 times for each spectrum. A density filter was applied to the laser, ranging from 0.01 to 1% of its original intensity. For orientation quantification at the single-fiber level, sets of parallel-polarized spectra were collected, in the order ZZ(1), XX(1), XX(2), ZZ(2), on well-isolated individual fibers aligned with their main axis along the Z direction. To limit photodegradation of P3HT, the DuoScan feature of the Raman spectrometer was used for every measurement. The average spectrum was measured on a 4 μm area along the Z axis around the position of the laser. The laser was also moved down by 7 μm along the Z axis between each recording. To calculate the orientation parameter $\langle P_2 \rangle$, an absorption-like orientation method discussed later was used. $\langle P_2 \rangle$

was determined for both ZZ(1)-XX(1) and ZZ(2)-XX(2) couples and the average of the resulting values is taken as the orientation parameter for a single fiber.

3.2.3 Fluorescence Spectroscopy

Spectra were recorded using the same setup as for the confocal Raman experiments. The incident laser beam and the diffused Raman scattered light were depolarized. DuoScan feature was also used, and the average spectrum was measured on a 10 μm area along the Z axis around the position of the laser on the fibers. The integration time was set to 1 s, averaged once for each spectrum and the binning was adjusted to 6 units.

3.2.4 Scanning Electron Microscopy

The morphology of the electrospun fibers was characterized by field-emission scanning electron microscopy (SEM) using the Hitachi Regulus 8220 operated under a high vacuum at a voltage of 1.0 kV and a current of 20 μA . The fibers were collected in the form of a mat, then a small quantity of this mat was transferred onto an aluminum substrate covered with a self-adhesive carbon surface for SEM imaging.

3.2.5 Differential Scanning Calorimetry

The thermal properties of the electrospun fibers were investigated using a TA Instruments Q1000 differential scanning calorimeter calibrated (DSC) calibrated with indium. Compacted mats weighing between 3 and 5 mg were used. The scanning speeds were respectively 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ for heating and 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ for cooling. The crystallization temperature (T_c) and the crystallinity index (X) were determined from the initial cycle of heating-cooling between -50 $^{\circ}\text{C}$ and 100 $^{\circ}\text{C}$ for PEO and 50 $^{\circ}\text{C}$ and 150 $^{\circ}\text{C}$ for PMMA based samples.

3.2.6 Fluorescence Microscopy

Analyses of the fluorescent properties of the electrospun fibers were carried out by optical fluorescence microscopy (HBO 100 source; λ_{irr} : 540-560 nm; rhodamine filter) with a Zeiss Axioskop 40 optical microscope. The materials were probed using objectives ranging from 10X to 50X.

3.3 Results and Discussion

3.3.1 Electrospun Fibers of Blends Containing P3HT

P3HT can be electrospun alone, but to obtain fibers instead of a mixture of fibers and a 3D network of linked polymer droplets, it must be incorporated in a suitable matrix to ensure the overall processability of the blend.⁷⁹ The choice of the polymer matrix has a direct impact on the resulting blend morphology and can affect the molecular organization of P3HT, and thus its charge transport performance. To observe and possibly exploit this phenomenon, atactic PMMA and PEO are chosen as polymer matrices due to their contrasting crystallinity properties, the former being completely amorphous and the latter being highly crystalline ($X \sim 90\%$, measured experimentally using DSC). The chemical structures of the polymers used for these experiments are shown in Figure 3.1.

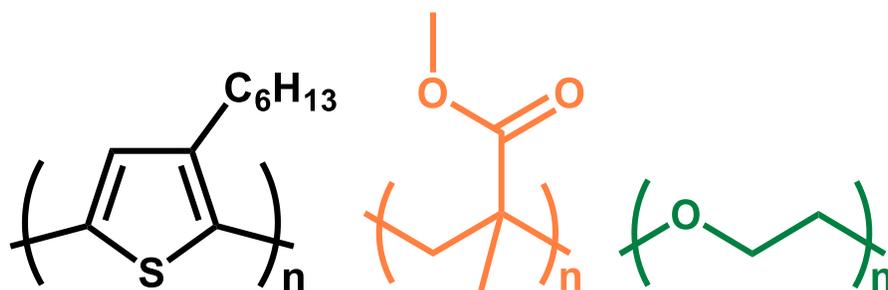


Figure 3.1. Chemical structures of P3HT, PMMA and PEO.

Scanning electron microscopy and optical fluorescence microscopy (Figure 3.2) were used to observe the morphology, the diameter, and the compositional homogeneity of the electrospun fibers. P3HT-PMMA fibers have an overall larger diameter ($\sim 2 \mu\text{m}$) than P3HT-PEO fibers ($\sim 1 \mu\text{m}$), mainly explained the higher concentration of PMMA (14% w/v vs 2.5% w/v) needed to produce fibers with few or no beads. The average diameter for each blends did not vary significantly with increasing P3HT composition. Fluorescence images show that, for the most part, P3HT (appearing in red) is well dispersed in P3HT-PEO fibers. Although phase separation in P3HT-PEO systems is not clearly visible at the spatial resolution that has this microscope, it is most likely present. In contrast, it forms visible macroscopic aggregates in the P3HT-PMMA fibers, except for the lowest P3HT content of 0.25%.

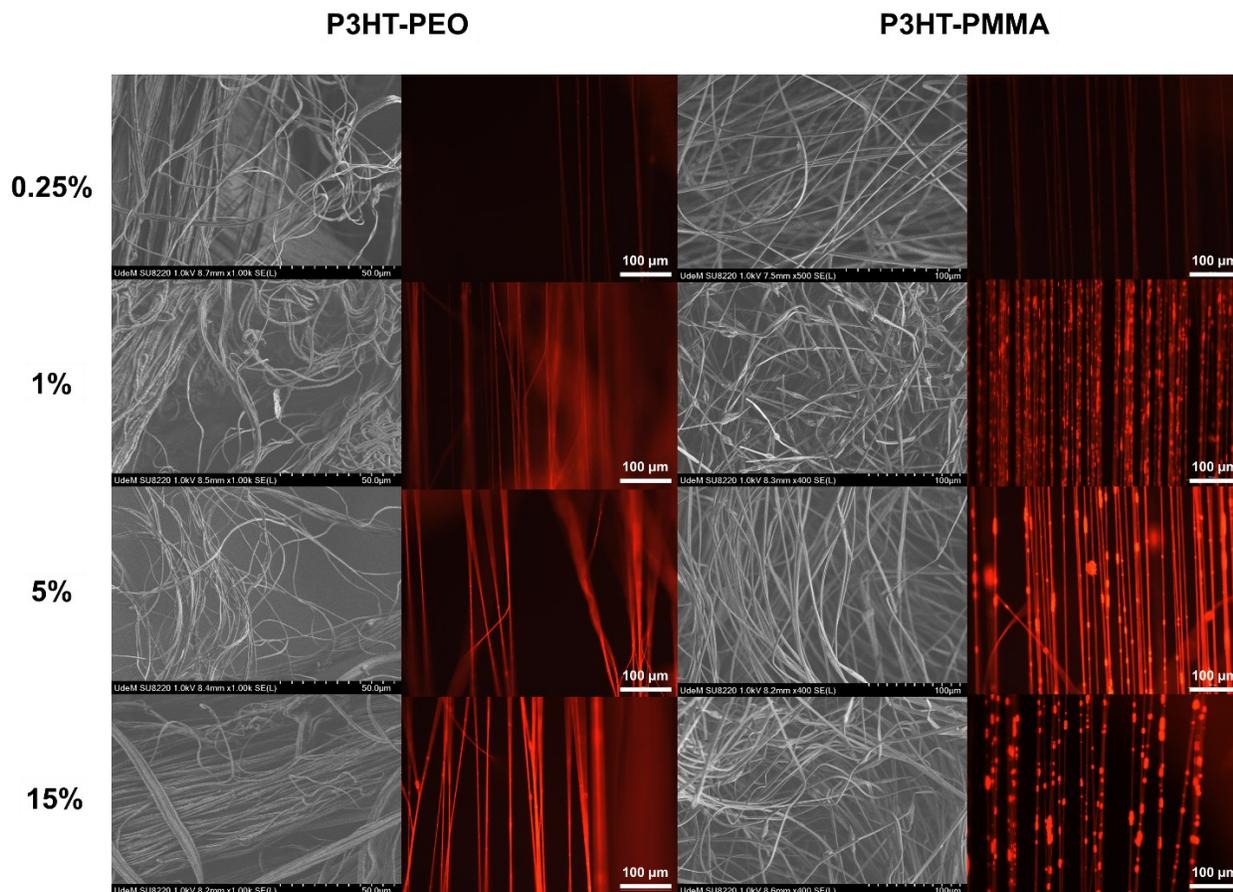


Figure 3.2. SEM and optical fluorescence microscopy images of P3HT-PEO and P3HT-PMMA electrospun fibers containing different amounts (w/w) of P3HT.

3.3.2 Molecular Orientation of P3HT

Figure 3.3. displays the spectra of a neat P3HT thin film, neat polymer matrix fibers and P3HT-polymer matrix fibers. The electrospinning of neat PMMA and neat PEO fibers gave very different average orientation parameters $\langle P_2 \rangle$ of 0.06 ± 0.04 for PMMA chains and 0.61 ± 0.04 for PEO chains. Although complete sets of spectra are necessary for non-absorbing samples to quantify their chain orientation in electrospun fibers, comparison of the ZZ and XX spectra gives a general idea of the orientation. Normally, the chains are isotropic when the band intensity is the same for both spectra, while the orientation of the chains is maximum when the band intensity of the XX spectrum is zero. Figure 3.3A demonstrates that the 604 cm^{-1} band ($\nu(\text{C-COO})$ and $\nu(\text{C-C-O})$) for PMMA fibers in both the ZZ and XX combinations of polarization has no apparent difference in intensity, indicating that PMMA chains in the material do not prefer to orient themselves either along or

perpendicular to the fiber axis. However, Figure 3.3B shows that there is a large difference in intensity for the 1126 cm^{-1} band ($\nu(\text{C-O-C})$) for PEO fibers in both the ZZ and XX combinations of polarization, suggesting that PEO chains tend to orient themselves along the fiber axis. Papkov *et al.* also observed a gain in molecular orientation when increasing the degree of crystallinity of the polyacrylonitrile (PAN) electrospun fibers.⁸⁰ Our results are comparable to what has been reported in the literature, and lead to the conclusion that the difference in orientation is caused both by the nature of the electrospun material and by the electrospinning process itself. Indeed, as the charged polymer solution is being ejected from the tip of the needle and strongly attracted by the collector, elongational forces cause polymer chain extension, providing molecular orientation along the fiber axis. When the fibers settle on the collector, chain relaxation tends to occur in the amorphous phase. Polymers with low crystallinity therefore lose most of the orientation induced by the electrospinning process, compared to polymers with higher crystallinity. The orientation gains observed when using polymers with high degrees of crystallinity could thus lead to higher orientations of P3HT chains when incorporated into a semi-crystalline matrix compared to an amorphous matrix.

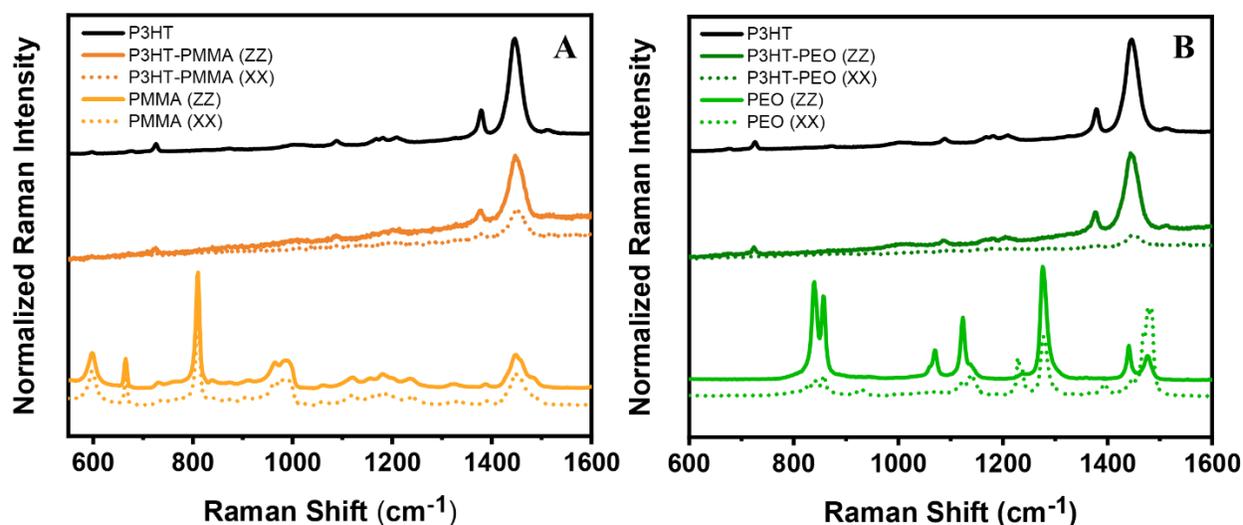


Figure 3.3. A) Raman spectra of a neat P3HT film, a P3HT-PMMA fiber (1%) (ZZ and XX combination of polarization) and a PMMA fiber (ZZ and XX combination of polarization), B) Raman spectra of a neat P3HT film, a P3HT-PEO fiber (1%) (ZZ and XX combination of polarization) and a PEO fiber (ZZ and XX combination of polarization).

Figure 3.3 also shows that the spectra of blend fibers are both dominated by P3HT Raman signals in both cases, even at very low P3HT concentrations. Indeed, since P3HT is a conjugated molecule that absorbs visible light, its excitation by the laser irradiation (532 nm) promotes the electron to an actual electronic state instead of a virtual state, resulting in a resonance Raman effect. Consequently, the Raman intensities of some normal modes are strongly increased and thus, for binary systems comprised of a blend of P3HT and a non-conjugated polymer matrix, only signals from the conjugated polymer are observed in the Raman spectrum. This resonance results in an increased sensitivity of the analytical method, allowing the detection of P3HT at very low contents.

Figure 3.4 displays a typical polarized Raman spectroscopy experiment to determine the molecular orientation of polymer chains contained in an individual electrospun fiber. Under normal Raman conditions, sets of parallel- and cross-polarized spectra are collected, in the order ZZ, ZX, XX, XZ and the orientation parameter $\langle P_2 \rangle$ is calculated as described in previous work.⁸¹ This procedure was used to determine the orientation in electrospun fibers of the pure polymer matrices. However, under resonance Raman conditions, it is possible to quantify the molecular orientation of the P3HT chains using only ZZ and XX spectra and equation 3.1.

$$\langle P_2 \rangle = \left(\frac{I_{ZZ} - I_{XX}}{I_{ZZ} + 2I_{XX}} \right) \quad (\text{Eq 3.1})$$

A minimum value of -0.5 corresponds to a perfect orientation of the chains perpendicular to the fiber axis while a maximum value of 1 is related to a perfect orientation of the chains along the fiber axis, with the value 0 indicating an isotropic system.

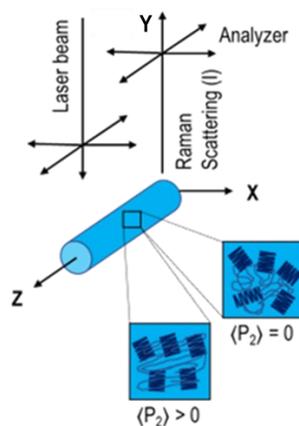


Figure 3.4. Polarized Raman spectroscopy experiment setup for molecular orientation quantification in a single fiber.

Different degrees of orientation for P3HT chains in the blend electrospun fibers are obtained for the two different polymer matrices, as observed in Figure 3.3. The comparison between the 1448 cm^{-1} Raman band (symmetric stretch mode C=C of P3HT) in both combinations of polarization for the blend fibers shows that, when the composition of P3HT is 1%, P3HT chains are far more oriented along the fiber axis in a P3HT-PEO system ($\langle P_2 \rangle = 0.52 \pm 0.06$) than in a P3HT-PMMA system ($\langle P_2 \rangle = 0.22 \pm 0.04$). The crystallization of the PEO polymer matrix may lead to greater confinement of P3HT chains at this composition of P3HT, whereas in a PMMA polymer matrix, P3HT is surrounded by amorphous material, thus decreasing its orientation along the fiber axis. This hypothesis is supported by optical fluorescence spectroscopy images of the electrospun fibers (Figure 3.2), showing that the P3HT is well dispersed in the P3HT-PEO fibers as compared to a mix of well distributed P3HT and localized regions of P3HT in the P3HT-PMMA fibers. Indeed, we obtained orientation values that varied between 0.01 and 0.41 for a P3HT composition of 1% in P3HT-PMMA fibers, probably because the Raman spectra were measured on different spots where P3HT differs in organization and distribution. This variability is somewhat characteristic of amorphous systems.

The results in Figure 3.5 show that P3HT chains generally orient more in a PEO matrix compared to a PMMA matrix for similar P3HT content in the materials, at least for P3HT content of 5% and less. Moreover, as the P3HT composition increases from 0.25 to 15% very different molecular

orientation tendencies are observed for the two polymer matrices used. For P3HT-PEO fibers prepared with a P3HT content increasing from 0.25 to 1%, the orientation is essentially the same with an average $\langle P_2 \rangle$ of 0.55. As P3HT content increases from 1 to 15% in the P3HT-PEO blends, the P3HT chains gradually lose their orientation to reach a $\langle P_2 \rangle$ of 0.10. This loss in orientation can be explained by a greater degree of disorder of the P3HT chains that are less well constrained by the PEO matrix as the P3HT content increases. For P3HT-PMMA blends, P3HT chains are isotropic at very low P3HT content (0.25 and 0.50%). Above 0.5% of P3HT content, the P3HT orientation rapidly increases to reach a plateau at 5% P3HT and higher, with an average value of 0.34. This increase in P3HT orientation for higher P3HT content may be a result of the macroscopic phase separation revealed by the fluorescence microscopy images of Figure 3.2. Indeed, at 0.25 and 0.50% of P3HT content, P3HT is better dispersed in the fibers than at higher content. For these lower contents (0.25-0.50%), the amorphous PMMA matrix allows the relatively dispersed P3HT chains to relax their orientation efficiently. At higher contents (1-15%), fluorescence microscopy images show that the P3HT phase separates into P3HT-rich regions which could be clumps of P3HT in the matrix, or located P3HT on the surface of the fibers or macro pieces of unsolubilized P3HT if its limit of solubility in the P3HT-PMMA solution is reached. As a reminder, to obtain electrospun fibers from PMMA, the volume concentration must be 14% compared to 2.5% for PEO. This difference leads to different amounts of P3HT in the solution, even if the mass concentration relative to the matrix is the same. These observations suggest that for lower contents of P3HT, the polymer matrix, PMMA and PEO, has a large impact on the molecular organization of P3HT whereas for higher contents, PEO loses its ability to impact the molecular organization of P3HT because the CP is found more in regions rich in P3HT. Also, P3HT crystallization probably increases with P3HT content in PEO because there is more micro phase separation. However, it is not clear why the molecular chain orientation increases significantly at higher P3HT contents in PMMA. A source of explanation could come from the fact that the T_g of P3HT must be quite high (higher than the P3HT dispersed in PMMA matrix), so as solvent evaporates, the phase-separated P3HT reaches its T_g sooner than the P3HT dispersed in the PMMA, thus stopping further chain relaxation that occurred during the electrospinning process. The T_g of PEO being lower than that of PMMA in addition to the probable phase separation in P3HT-PEO blends (even if it is not visible on the fluorescence microscopy images) have the consequence that the time required to reach the

T_g of PEO is greater than for PMMA during solvent evaporation. There is therefore more chain relaxation for P3HT-PEO blends than for P3HT-PMMA blends at high P3HT contents.

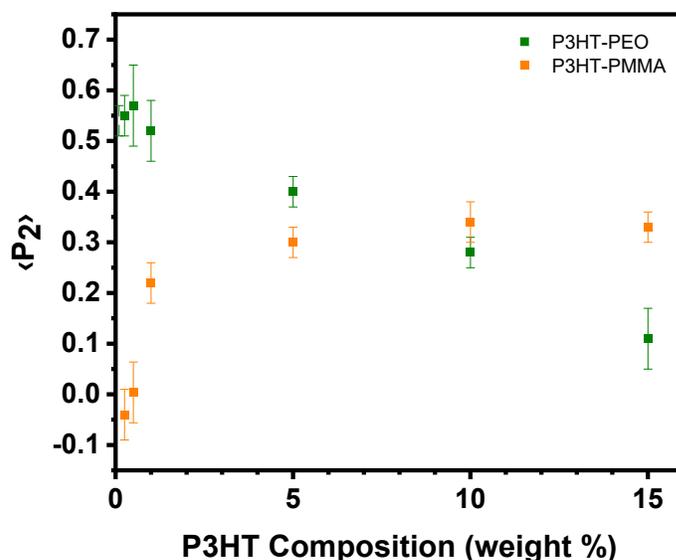


Figure 3.5. Molecular orientation of P3HT in P3HT-PEO and P3HT-PMMA electrospun fibers.

3.3.3 Molecular Aggregation of P3HT

The capacity of P3HT to absorb light gives insights into its degree of ordering in the materials through its UV-visible absorption and emission spectra. Thus, the fluorescence spectra of P3HT were measured to better understand its structural organization in solution and in the electrospun fibers. The main information that can be extracted from these spectra is the type of aggregate formed by the P3HT chains (J- or H-type aggregate). Typically, the P3HT emission spectrum displays electronic transitions 0-0 (~635nm) and 0-1 (~690 nm) whose intensity ratio reflects the extent of disorder in the polymer chains. When the I_{0-0}/I_{0-1} ratio is above the value of 1, P3HT chains behave as in a J-aggregate molecular packing regime, favoring intrachain interactions. When the ratio falls below 1, the P3HT chains behave as in a H-aggregate molecular packing regime that favors interchain interactions.

The P3HT emission spectra of the initial pure P3HT solution (2 mg/mL), the blend solutions (1%) and the blend fibers (1%) are plotted in Figure 3.6. In accordance with the literature,^{82, 83} the emission spectra of the solutions display electronic transitions at lower wavelengths than those of

the solid-state samples. For the initial P3HT solution, I_{0-0}/I_{0-1} is above 1, meaning that stronger intrachain interactions are present in the solution state. Since this solution contains only P3HT molecules at low concentration, it is not advantageous for the chains to form in majority interchain π -stacked aggregates. On the other hand, for the solutions containing the CP and the polymer matrix, the I_{0-0}/I_{0-1} ratio falls below 1, indicating an H-aggregate packing regime that favors interchain interactions. As the viscosity is much higher in the blends compared to the initial solution, the semiconducting polymer chains may be more confined leading to aggregates that favor interchain interactions. As for both types of fibers, the fluorescence spectra look like those of the pure P3HT solution, except that the emission bands are red shifted. However, the I_{0-0} electronic transition is far more intense than the I_{0-1} electronic transition, compared to those observed in the pure P3HT solution spectrum. This large increase in the intensity ratio could be explained by the phase separation induced by the processing method. The electrospinning process seems to disturb P3HT aggregates in the blend solutions, leading to an increase of the chain order in the resulting fibers, thus favoring J-aggregate behavior. Surprisingly, this occurs for systems with very different chain molecular orientation, which suggests that the two phenomena are independent.

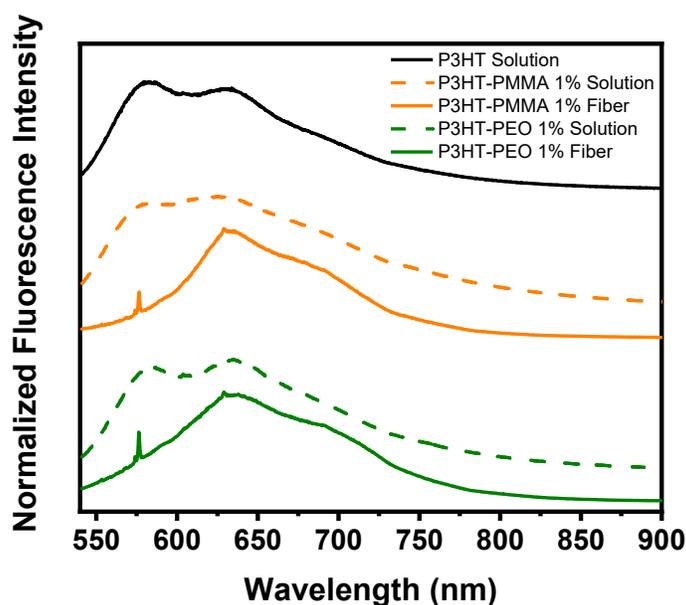


Figure 3.6. Emission spectra of P3HT initial solution (2 mg/mL), blend solutions (1% wt of P3HT) and blend fibers (1% wt of P3HT).

The emission spectra of P3HT-PEO and P3HT-PMMA fibers for different P3HT contents were also measured to monitor its structural behavior in the fibers. Figure 3.7 displays P3HT-PEO fiber spectra with P3HT contents ranging from 0.25 to 15%. The shape of the fluorescence spectra and more specifically the I_{0-0}/I_{0-1} band intensity ratio depend on the fraction of P3HT in the PEO matrix. Indeed, upon increasing the P3HT content, the emission spectrum slightly redshifts, which is a phenomenon expected when a system goes from a J-aggregate behavior to a H-aggregate regime behavior. The I_{0-0}/I_{0-1} ratio decreases as the P3HT content in the materials increases, starting from a system where the favorable interactions are more intrachain (0.25%) towards a system where it is less so (15%). However, the ratio almost never falls below unity for the probed electrospun fiber samples. These spectral changes show that as the P3HT content increases, its chains are aggregating in a way that the confinement effect of the PEO polymer matrix on the P3HT is less efficient, leading to greater P3HT chain disorder.^{67, 84} These results are in agreement with the hypothesis of microphase separation emitted following the analysis of the fluorescence microscopy images. As for P3HT-PMMA fibers, as the P3HT content increases, a Stokes redshift is also observed and the I_{0-0}/I_{0-1} ratio varies approximately in the same way as for the P3HT-PEO fibers. We can then assume that there is also higher P3HT chains disorder when having more of the CP in the P3HT-PMMA electrospun fibers.

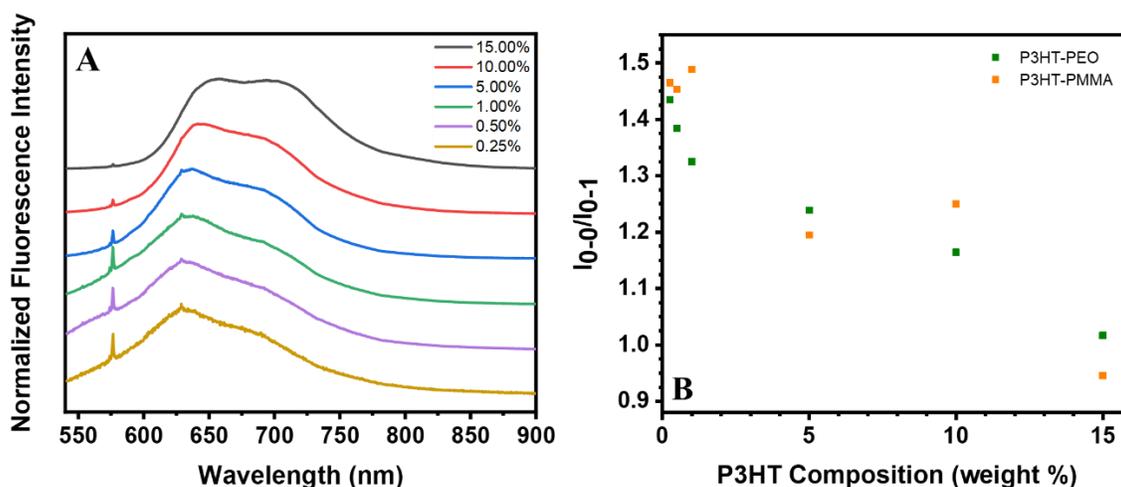


Figure 3.7. A) P3HT composition dependence on the emission spectrum of P3HT-PEO fibers and B) I_{0-0}/I_{0-1} ratio dependence on P3HT composition.

3.3.4 Correlation Between the P3HT Molecular Orientation and Aggregation

To deepen our understanding of the P3HT behavior in P3HT-PEO and P3HT-PMMA fibers, we investigated the dependence of the electronic transitions' I_{0-0}/I_{0-1} ratio, that vary upon changing the semiconducting polymer content, on their corresponding molecular orientation (Figure 3.8). The results show that for P3HT in the PEO matrix, as the CP content is increased in the electrospun fibers, the I_{0-0}/I_{0-1} ratio values decrease in approximately proportionally with the P3HT molecular orientation decrease. It seems that the more the P3HT is oriented in the fibers, the more intense the electronic 0-0 transition is compared to the electronic 0-1 transition and the greater the conjugated length is, increasing the intrachain interactions. As the concentration of P3HT increases, the orientation decreases linearly and the coherence length decreases, leading to stronger interchain interactions. Thus, it is evident that the PEO matrix is less efficient in confining P3HT chains and orienting them along the fiber axis for higher P3HT contents. However, for P3HT in PMMA matrix, a different trend is observed. Lower orientation parameters, associated with lower P3HT content, result in higher I_{0-0}/I_{0-1} ratios. Thus, when P3HT chains are not oriented along the fiber axis, they seem to favor intrachain interactions, whereas when they are more oriented, weaker intrachain interactions are present.. These observations may correlate with the statement made earlier regarding the decrease in influence of the polymer matrix on the CP at higher P3HT contents.

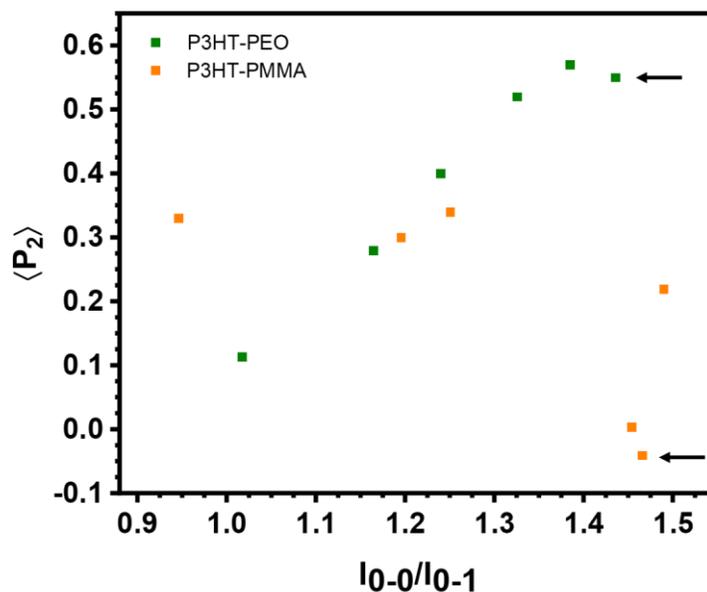


Figure 3.8. P3HT molecular orientation as a function of I_{0-0}/I_{0-1} ratio in P3HT-matrix fibers. For reference, black arrows represent the lowest P3HT content (0.25%).

3.4 Conclusion

This work investigated the molecular organization of P3HT in electrospun fibers composed of polymer blends to better understand their structure-processing-properties relationship. The electrospinning process made it possible to obtain molecular orientation of P3HT chains in two polymer matrices. Polarized Raman spectroscopy showed that P3HT chains generally orient themselves along the fiber axis more in P3HT-PEO blends compared to P3HT-PMMA blends. The highly crystalline nature of PEO plays a crucial role during the electrospinning process to maintain the P3HT chains in this layout at lower P3HT contents as compared to the PMMA amorphous matrix. The combination of high molecular orientation and effective phase separation may lead to interesting charge transport properties. It seems that for higher P3HT contents, the polymer matrix, either PEO or PMMA, is less influential on P3HT chain order in the blends, leading to orientation values which would be mainly due to the crystallization of P3HT during the electrospinning process. The investigation of the supramolecular organization through fluorescence spectroscopy showed that the incorporation of P3HT in both matrices results in the formation of more J-aggregates as compared to H-aggregates in the fibers for almost every P3HT content between 0.25

and 15%, leading to more favored intrachain interactions. However, as the P3HT content in the blends increases, less and less intrachain interactions are possible as the interchain interactions gain in numbers. These new results regarding the molecular organization of P3HT in electrospun fibers clearly highlights the importance of the crystallization of both the polymer matrix and the CP itself and can help optimize the conducting properties of such materials in various electronic applications. Ultimately, this study will lead to a better understanding of how P3HT chains are organized in individual electrospun fibers and how the choice of a non-conjugated polymer matrix and the way the blend is processed impacts their properties.

Chapitre 4 – Étude de la transition vitreuse du P3HT dans des mélanges polymères par spectroscopie Raman et de fluorescence

4.1 Introduction

La deuxième étude consiste au développement d'une technique de détermination de la température de transition vitreuse du P3HT dans des mélanges de polymères composés de ce PC et d'une matrice polymère diélectrique. Cette matrice est essentielle pour la préparation de matériaux autosupportés à base de PC tels les fibres électrofilées et les impressions 3D assistées par évaporation de solvant, car elle permet d'améliorer la tenue mécanique du matériau préparé, une propriété très souvent manquante chez les PCs. Non seulement cette matrice polymère diélectrique vient supporter le P3HT, mais elle a également le potentiel de moduler ses propriétés de transport de charge en modifiant la manière dont le P3HT est organisé dans le matériau par rapport à cette matrice. Comme cette organisation est un paramètre clé à comprendre et à contrôler, il est nécessaire de se doter de techniques de caractérisation qui pourront fournir des informations sur l'organisation moléculaire du P3HT dans ces mélanges.

Le chapitre précédent a démontré que la spectroscopie Raman permet de fournir des informations sur l'orientation moléculaire des chaînes de P3HT dans des fibres électrofilées. Elle a également mis de l'avant la spectroscopie de fluorescence, où des informations sur la nature des agrégats ont pu être interprétées pour avoir une meilleure compréhension du comportement du P3HT dans les mélanges polymères, et éventuellement en déduire l'impact sur le transport de charge intr chaîne et inter chaîne. L'analyse thermique par DSC est également un moyen efficace pour recueillir de l'information sur le comportement des matériaux. L'adéquation de ces trois techniques de caractérisation permet de porter un regard plus complet sur les relations structure-mise en forme-propriété-fonction des nanomatériaux à base de P3HT. Cependant, comme les PCs ont une structure peu flexible en raison de leur conjugaison qui limite les mouvements de leurs atomes, les techniques de caractérisation thermiques ne discernent pas toujours, ou très faiblement, leurs transitions de phase. Pour les polymères semi-cristallins comme l'est le P3HT régiorégulier, la faible proportion de régions amorphes dans le matériau rend très difficile l'identification de la T_g ,

la caractéristique principale de l'état amorphe. En chauffant un matériau polymère, le passage de la zone vitreuse au plateau caoutchoutique (lorsque la masse molaire du polymère employé est au-dessus de sa masse molaire critique d'enchevêtrements) autour de la T_g est généralement accompagné d'un changement de pente de certaines mesures, associé aux changements dans l'ordre moléculaire, et peut être observé par le suivi d'une propriété physique telle l'agrégation ou la position d'une bande spectroscopique. D'autre part, la première étude a démontré qu'une faible quantité de P3HT dans les mélanges P3HT-POE est nécessaire pour obtenir de plus grandes orientations moléculaires dans les fibres électrofilées en comparaison à de plus importantes proportions de P3HT. Cette orientation accrue déterminée par spectroscopie Raman, en combinaison avec les résultats d'études antérieures portant sur le contrôle de la séparation de phase du P3HT dans les mélanges polymères, pourrait mener à des valeurs de transport de charge intéressantes.^{78, 85} En effet, les analyses menées sur la microstructure des PCs dans des mélanges ont montré qu'il est possible d'influencer de manière contrôlée les caractéristiques électroniques de la matière organique fonctionnelle, afin de relier l'ordre moléculaire et les arrangements conformationnels aux phénomènes électroniques et optiques. Cependant, les faibles compositions de P3HT dans les mélanges et la faible mobilité des chaînes de sa structure se traduisent par une absence de transition vitreuse observable dans les thermogrammes de DSC.

Ainsi, l'expertise en spectroscopie Raman et de fluorescence développée précédemment pourrait mener à l'identification de la T_g dans des fibres électrofilées et des impressions 3D assistées par évaporation de solvant préparés à partir de mélanges P3HT:matrice, des nanomatériaux ayant la capacité à se conformer à des architectures à géométrie plus complexe que des films minces. L'avantage des méthodes de caractérisation spectroscopiques utilisées au cours des deux études par rapport à ce qui se fait actuellement en recherche repose en majeure partie sur l'incorporation d'un microscope dans le montage expérimental. En effet, celui-ci permet de sonder des régions d'un objet de dimensions nano à micrométriques comme une fibre individuelle ou des impressions 3D. L'information structurelle recueillie fournit des connaissances supplémentaires sur l'arrangement moléculaire local plutôt que sur un échantillon massif. Il a été observé à maintes reprises dans la littérature que des mesures spectroscopiques en balayage de température permettent le suivi de différentes transitions de phases de matériaux polymères au niveau macroscopique,^{84, 86, 87} mais aucune étude n'a été avancée pour des objets de plus petite taille. Par conséquent, afin de parvenir à l'identification de la T_g pour des fibres électrofilées ou des impressions 3D avec ces

méthodes, une preuve de concept doit être réalisée au préalable. Des films minces préparés à partir d'une solution de P3HT pur, puis des solutions de P3HT-POE utilisées pour préparer les fibres et les impressions 3D, sont alors sondés avant les échantillons d'intérêt. Pour cette étude, le POE est utilisé comme matrice polymère, puisque les mélanges P3HT-POE se sont montrés plus homogènes que les mélanges P3HT-PMMA. Les films minces sont préparés par déposition d'une goutte sur un substrat de BaF₂ qui est inséré dans un système de contrôle thermique et environnemental. Ceux-ci subissent un refroidissement jusqu'à environ -25 °C, puis sont chauffés à raison de 10 °C/min jusqu'à environ 40 °C. Les spectres Raman et de fluorescence sont enregistrés à chaque 5 °C et la région sondée des films minces représentent 1600 μm². Pour les impressions 3D, la région sondée est semblable à celle des films minces, alors que pour les fibres, la région sondée est de 10 μm dans l'axe de la fibre. Chaque acquisition de spectre dure 15 secondes et donc la mesure d'un spectre se fait dans un intervalle de 2,5 °C. Tous les échantillons composés du mélange P3HT-POE contiennent 10% m/m de P3HT pour s'assurer que les intensités des spectres soient suffisamment grandes pour limiter la dégradation du P3HT. Cette relativement haute concentration permet l'utilisation d'un filtre de plus faible transmission qui diminue l'impact de la dégradation.

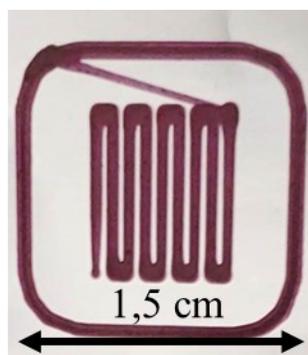


Figure 4.1. Image d'une impression 3D assistée par évaporation de solvant de P3HT-POE 10% m/m sur substrat d'aluminium.

4.2 Analyses de la transition vitreuse du P3HT par calorimétrie différentielle à balayage

La première étape justifiant le développement de cette méthode est de confirmer que la transition de phase vitreuse du P3HT n'est pas observable dans les analyses DSC des échantillons d'intérêt

(fibres électrofilées et impressions 3D de P3HT-POE). Le thermogramme d'un tapis de fibre de P3HT-PEO est présenté à la Figure 4.2 et est comparé au thermogramme du P3HT pur en masse et du POE pur en masse.

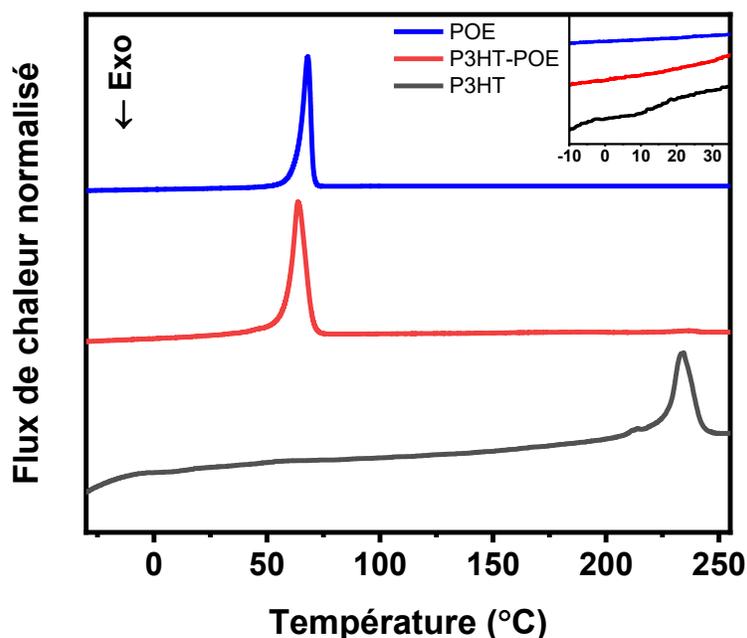


Figure 4.2. Thermogrammes du POE en masse, de fibres électrofilées de P3HT-POE (10% m/m) et du P3HT régiorégulier en masse. La zone de la transition vitreuse du P3HT est représentée dans l'agrandissement. La vitesse de balayage pour les échantillons contenant du P3HT est de 50 °C/min alors que celle pour le POE est de 10 °C/min.

Le thermogramme DSC de l'échantillon de tapis de fibres de P3HT-POE montre deux transitions distinctes. D'une part, la fusion du POE est très intense à 64 °C et d'autre part, la fusion du P3HT, d'intensité très faible en raison de la faible composition de P3HT dans le mélange, est visible à 237 °C. Cependant, la transition vitreuse du P3HT, rapportée entre 10 et 12 °C dans la littérature, n'est pas visible dans le thermogramme.^{88, 89} Tel que mentionné précédemment, les faibles mobilité et flexibilité des chaînes de P3HT se traduisent en des flux de chaleur très faibles pour les mouvements présents à la T_g . La faible quantité de PC dans le mélange est également une raison pour laquelle la transition vitreuse n'est pas visible dans le thermogramme. Pour ce qui est du P3HT pur en masse, son thermogramme montre une transition intense à 234 °C, associée à la fusion

du PC. Une chauffe à 10 °C/min n'a pas révélée la transition vitreuse du polymère, mais celle-ci a pu être observée faiblement vers 15 °C lorsque l'échantillon a été chauffé à une vitesse de 50 °C/min, L'agrandissement de la Figure 4.2 montre cette transition vitreuse de faible intensité associée à l'échantillon de P3HT (courbe noire). Ces observations montrent bel et bien que la T_g du P3HT est difficilement observable par DSC, et ce, même s'il est la seule composante de l'échantillon. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser d'autres méthodes qui permettront d'identifier sa T_g lorsqu'il est contenu dans les matériaux d'intérêt, comme les fibres électrofilées et les impressions 3D assistées par évaporation de solvant. Les méthodes spectroscopiques présentées lors de la première étude sont de bonnes candidates pour y parvenir. En plus de fournir des informations quant à la T_g du polymère, les données recueillies permettront d'approfondir la connaissance de l'organisation du P3HT dans les mélanges polymères.

4.3 Analyses de la transition vitreuse du P3HT par spectroscopie Raman

Lors de la première étude (chapitre 3), la spectroscopie Raman polarisée s'est avérée être une technique intéressante pour déterminer l'orientation moléculaire des chaînes de P3HT dans les fibres électrofilées, entre autres celles composées de P3HT-POE. Le spectre Raman du P3HT contient deux modes vibrationnels forts associés au squelette conjugué : le mode d'élongation symétrique à 1448 cm^{-1} et le mode d'élongation C-C à 1380 cm^{-1} dans le cycle thiophène. Les positions et les intensités de ces bandes sont sensibles à l'ordre moléculaire du polymère : un changement de température influence entre autres l'ordre de ces composantes et donc, la position des bandes correspondantes.⁹⁰ Étant donné que le P3HT est photodégradé par l'irradiation du laser, l'intensité de la bande Raman décroît d'une façon telle qu'il est impossible de comparer des spectres mesurés à différentes températures de manière continue et d'identifier la T_g en choisissant l'intensité comme paramètre de suivi. Toutefois, la position de la bande est indépendante de son intensité et donc son suivi en température semble l'avenue la plus pertinente pour parvenir à identifier la T_g . La position de la bande transmet également des informations par rapport à la conformation des chaînes de P3HT dans les échantillons à l'état solide. En effet, le déplacement Raman de la bande varie lorsque les chaînes se trouvent dans des régions plus ou moins ordonnées (cristallines ou amorphes).⁹¹⁻⁹⁴ Ce paramètre est alors celui choisi pour identifier la T_g du P3HT dans les mélanges de polymères par spectroscopie Raman. La position de la bande associée au

mode d'élongation symétrique C=C à environ 1448 cm^{-1} est donc suivie en chauffant les échantillons autour de la T_g du P3HT comme illustré à la Figure 4.3 pour des films de P3HT régiorégulier pur. La variation du déplacement de la bande est suivie par rapport à une référence représentant le déplacement Raman le plus élevé associée à la bande.

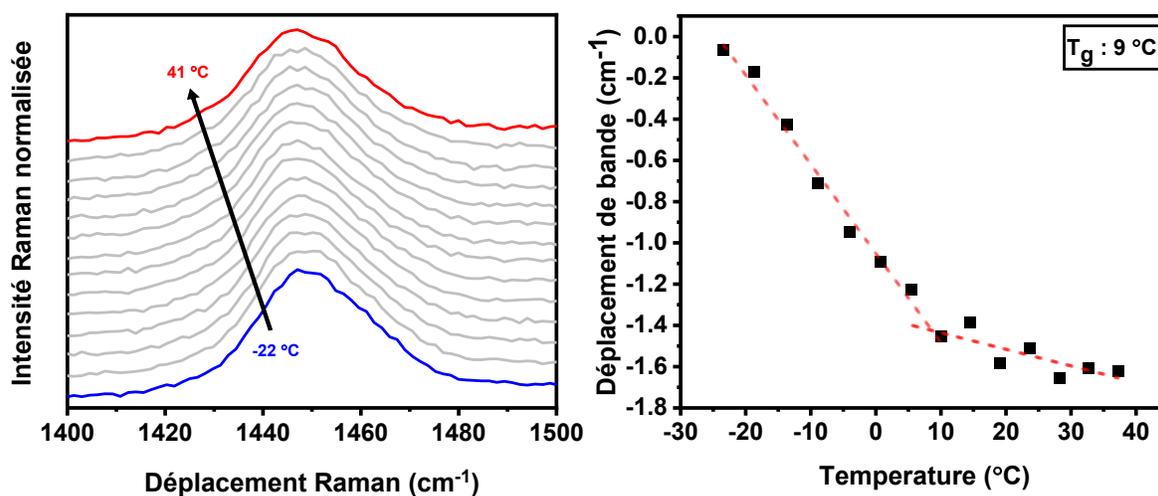


Figure 4.3. Spectres Raman d'un film de P3HT régiorégulier pur en fonction de la température de chauffe (gauche). Déplacement de la bande associée au mode d'élongation C=C du P3HT en fonction de la température de chauffe pour des films minces (6 par points) préparés par la méthode de la goutte à partir d'une solution de 2 mg/ml de P3HT (droite).

Les résultats compilés à la Figure 4.3 montrent que la position de la bande à 1448 cm^{-1} diminue au fur et à mesure que la température augmente. Tel que mentionné précédemment, cette variation est associée à un changement dans l'organisation du P3HT dans le matériau à l'état solide. Cette diminution se produit selon deux régimes différents. En effet, entre environ -25 et -5 °C , le déplacement de la bande vers de plus petits nombres d'onde est plus abrupt que pour les températures de chauffe entre environ 10 et 40 °C . En moyennant les résultats de six films minces de P3HT, ce changement de régime se produit graphiquement à une température d'environ 9 °C , correspondant à l'intersection des deux pentes. Cette valeur est très près de la valeur réelle de la T_g du P3HT mesurée par DSC qui se situe entre 10 et 12 °C .^{88, 89} Ces observations confirment donc que la méthode utilisée pour identifier la T_g du P3HT dans des matériaux contenant uniquement le PC est fiable.

Dans le but de confirmer que la méthode peut être précise et exacte pour des nanomatériaux autosupportés tels des fibres électrofilées et des impressions 3D, des films minces reproduisant leur concentration sont d'abord préparés. Les films ayant une concentration volumique de POE de 2,5% (reproduisant la solution pour obtenir des fibres électrofilées) et 5% (reproduisant la solution pour obtenir des impressions 3D) respectivement et une concentration massique de P3HT de 10% sont alors chauffés à une vitesse de 10 °C/min. Les analyses faites sur ces échantillons sont alors comparées à celles du P3HT pur, des fibres et des impressions 3D. La Figure 4.4 montre le déplacement moyen, obtenu à partir de 6 échantillons indépendants, de la bande Raman du P3HT en fonction de la chauffe pour ces quatre types de matériaux.

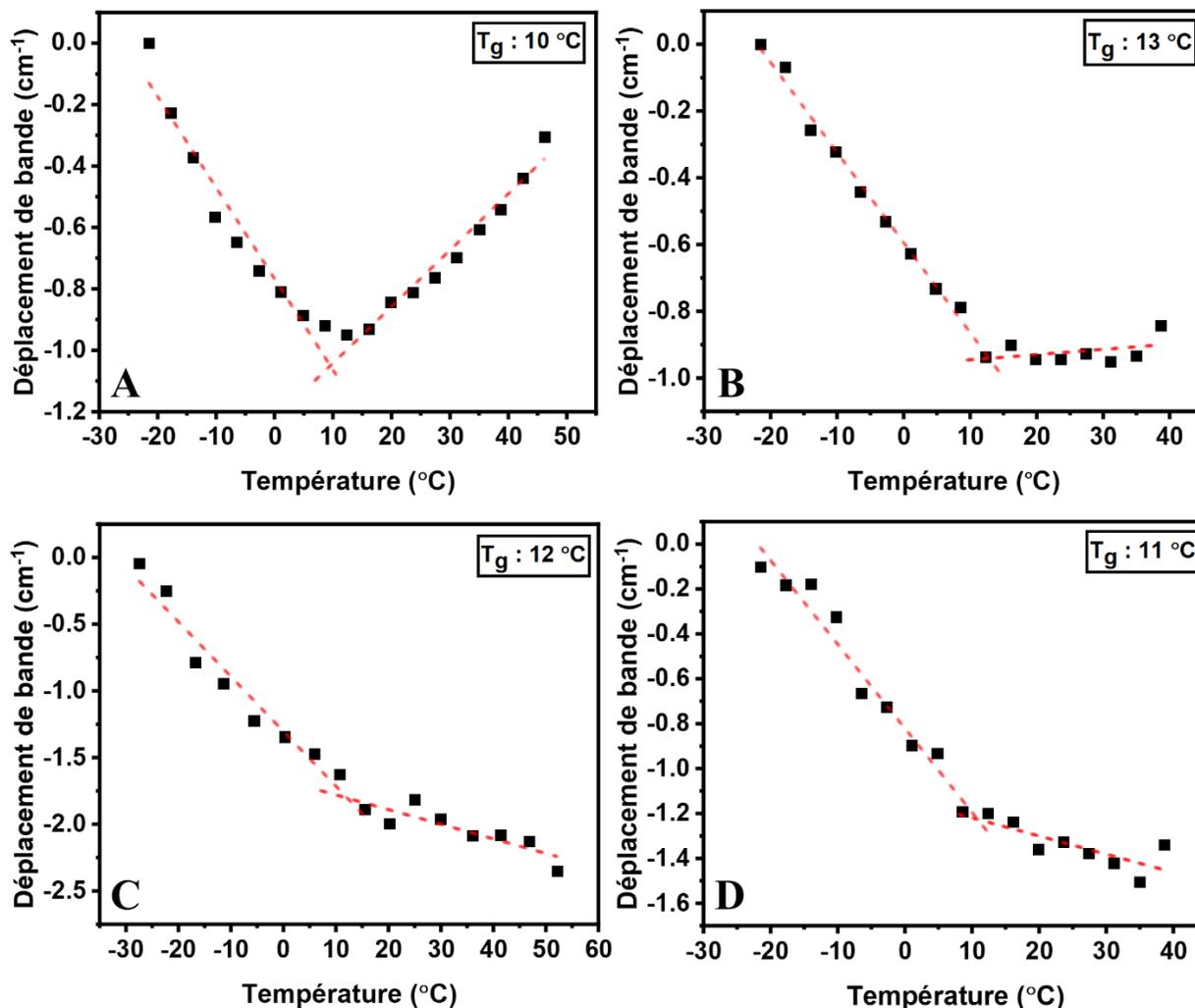


Figure 4.4. Déplacements moyens de la bande associée au mode d'élongation C=C du P3HT en fonction de la température de chauffe pour des échantillons de P3HT-POE (P3HT 10% m/m). A : Films (P3HT-POE 2,5% m/v), B : Films (P3HT-POE 5% m/v), C : Fibres électrofilées (P3HT-POE 2,5% m/v) et D : Impressions 3D (P3HT-POE 5% m/v).

À la lumière des résultats montrés à la Figure 4.4, plusieurs informations intéressantes peuvent être extraites. Premièrement, pour ce qui est de l'allure des courbes du déplacement de bande en fonction de la température, les quatre séries d'échantillons montrent une similitude. Toutes présentent une baisse abrupte du déplacement Raman entre environ -25 et 10 °C et un régime différent entre environ 10 et 40-50 °C, mais qui n'est pas le même pour les quatre échantillons. Ceci étant dit, l'intersection entre les pentes des régimes respectifs, représentant la T_g , pour les quatre séries de matériaux se trouve dans une gamme de température entre 10 et 13 °C, des valeurs

près entre elles et également de celle mesurée en DSC pour les films de P3HT pur et de celle retrouvée dans la littérature, mesurée par DSC.^{88, 89} Ces résultats montrent que la méthode a la sensibilité nécessaire pour mesurer la T_g du P3HT dans de tels systèmes. De plus, le déplacement de la bande Raman lors de la chauffe, même s'il est faible, transmet des informations structurales importantes du P3HT dans les matériaux. Pour les deux types de films minces, la position de la bande change approximativement de 1 cm^{-1} pendant la chauffe. En comparaison, le déplacement atteint $1,5 \text{ cm}^{-1}$ pour les impressions et jusqu'à environ $2,5 \text{ cm}^{-1}$ pour les fibres électrofilées. Ces plus grandes variations pour les impressions et les fibres pourraient être expliquées par le fait que les chaînes de polymères dans ces échantillons ont plus de facilité à changer d'organisation lors de la chauffe. C'est donc dire que la contribution spectrale à plus haut nombre d'onde associée aux régions amorphes du P3HT dans ces échantillons semble perdre davantage en intensité au profit de la contribution spectrale des régions cristallines à plus bas nombre d'onde, comparativement aux films de P3HT-POE. Les contributions spectrales des régions cristallines de différents types peuvent également varier entre elles et expliquer ce déplacement spectral plus ou moins prononcé de la bande. L'orientation générée par la méthode de mise en forme des fibres pourrait être la cause de ce phénomène plus prononcé. Normalement, afin de favoriser la cristallisation du P3HT, des techniques de recuits thermiques sont souvent utilisées.^{95, 96} Comme l'orientation moléculaire du P3HT dans les fibres électrofilées est plus grande par rapport à celle dans les films minces, les chaînes seraient déjà prédisposées à se réorganiser d'une façon plus ordonnée lors de la chauffe. Le processus d'électrofilage favoriserait donc la cristallisation et ferait en sorte que les chaînes de polymères passent plus facilement d'un environnement amorphe à cristallin lors de la chauffe (recuit).

4.4 Analyses de la transition vitreuse du P3HT par spectroscopie de fluorescence

Les analyses de spectroscopie de fluorescence montrées dans le chapitre 3 ont également amené une connaissance plus globale de l'orientation structurale du P3HT dans les mélanges. En effet, les spectres de fluorescence obtenus ont contribué à démontrer que pour certains échantillons et dans certaines conditions, des types d'agrégats spécifiques associés à de plus fortes interactions intrachânes sont obtenus en majeure partie alors que pour d'autres échantillons, une plus grande quantité d'agrégats favorisant les interactions interchânes est obtenue. Les transitions

électroniques du P3HT sont également sensibles à l'ordre moléculaire du polymère tel que vu lors dans la première étude. La position des bandes associées aux transitions de même que le ratio d'intensité de fluorescence I_{0-0}/I_{0-1} peuvent donc être utiles pour identifier la T_g du P3HT en balayant en température. Comme la première étude se basait sur le ratio d'intensité pour déterminer le type d'agrégation du P3HT, la même façon de procéder est répliquée pour le développement de la méthode. L'intensité de la bande 0-0 est déterminée à 654 cm^{-1} , alors que pour la bande 0-1, en raison de son déplacement, l'intensité est déterminée approximativement en fonction du maximum d'intensité de la bande. La Figure 4.5 montre l'effet de la température sur le ratio I_{0-0}/I_{0-1} pour des films de P3HT régiorégulier pur.

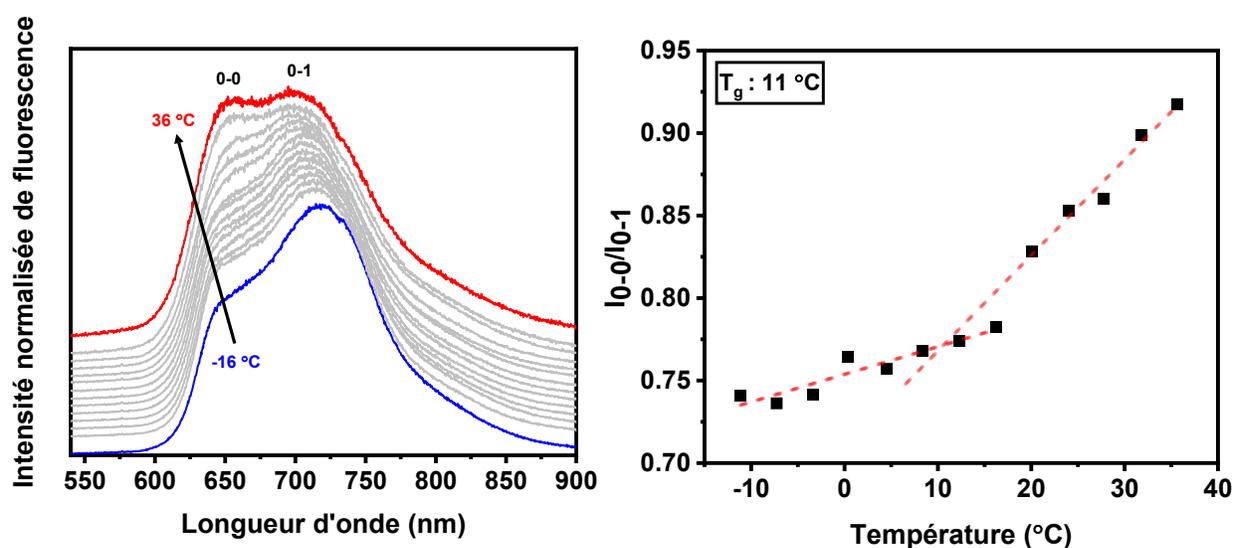


Figure 4.5. Spectres de fluorescence en fonction de la température (gauche) et ratios moyens I_{0-0}/I_{0-1} du spectre de fluorescence du P3HT en fonction de la température de chauffe pour des films minces (6 par point) préparés par la méthode de la goutte à partir d'une solution de 2 mg/ml de P3HT (droite).

La superposition des spectres de fluorescence à la Figure 4.5 (gauche) montre qu'au fur et à mesure que la température à laquelle les films de P3HT sont soumis augmente, la position de la bande associée à la transition électronique 0-1 se déplace vers de plus petites longueurs d'onde. Ce changement spectral est engendré par le désordre thermique résultant de l'augmentation de la température. Il est également possible d'observer que la bande associée à la transition électronique 0-0 augmente en intensité par rapport à la bande 0-1 en fonction de la température. Les résultats

compilés de la variation du ratio I_{0-0}/I_{0-1} en fonction de la température pour les films de P3HT régiorégulier pur montrent d'abord que le ratio augmente avec la température. C'est donc dire qu'en chauffant, les chaînes de P3HT se positionnent d'une façon qui favorise davantage les interactions intrachânes au détriment des interactions interchaînes. Les mouvements accrus des chaînes de polymère en chauffant en haut de la T_g pourraient être responsables du changement dans la longueur de conjugaison « idéale » qui permet de plus fortes interactions interchaînes. La moyenne sur six films montre également très clairement que cette augmentation se passe en deux temps. D'environ -10 à 17 °C, la hausse est faible et entre 20 et 36 °C, elle est plus marquée. L'intersection de ces deux pentes résulte en une valeur de T_g calculée de 11 °C. En comparant cette valeur avec celle reconnue dans la littérature, cette méthode d'identification de la T_g pour ce PC semble efficace. Les mêmes matériaux que ceux analysés par spectroscopie Raman à la section 4.2 ont été analysés par spectroscopie de fluorescence et les résultats sont présentés à la Figure 4.6.

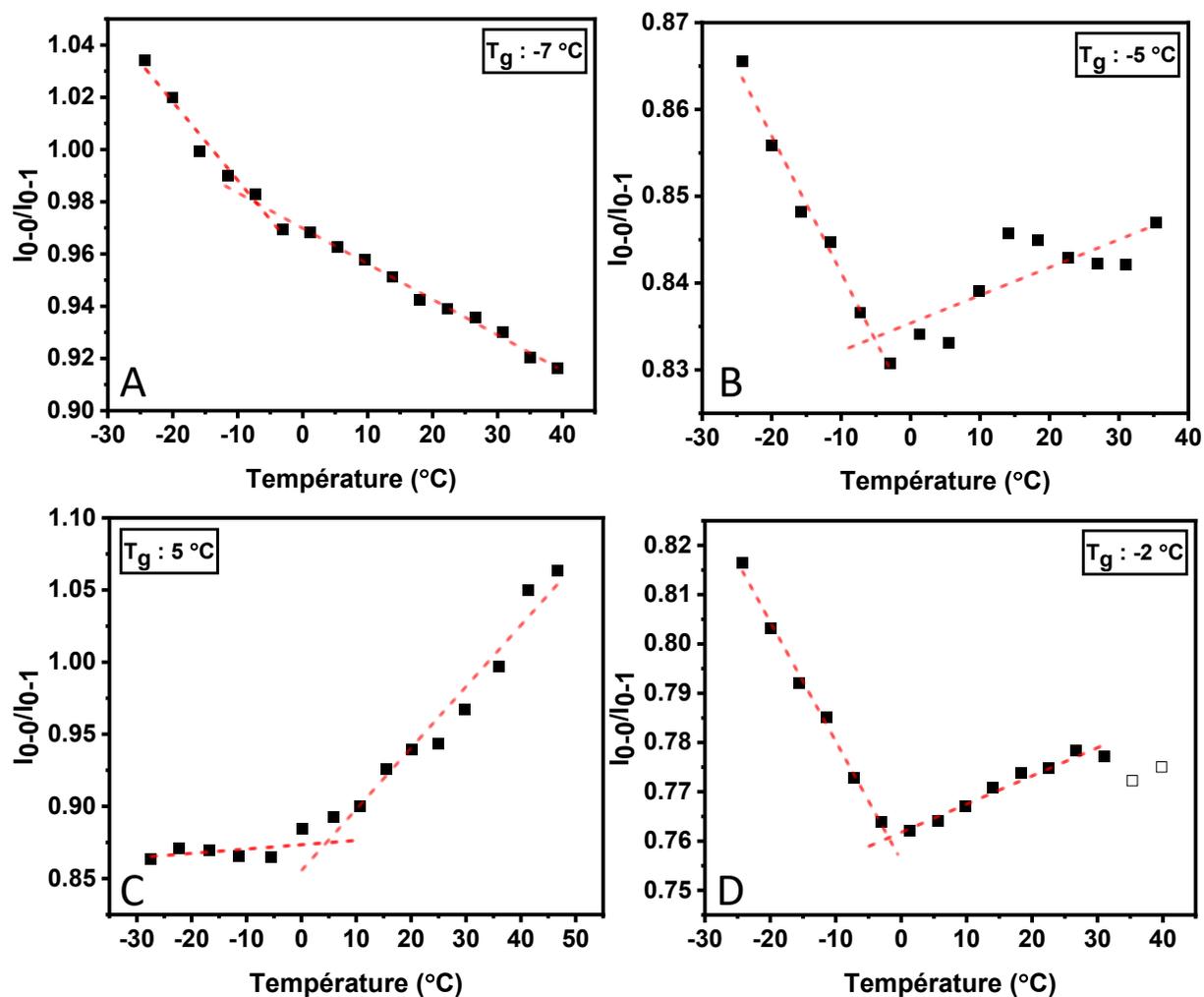


Figure 4.6. Ratios moyens I_{0-0}/I_{0-1} du spectre de fluorescence du P3HT en fonction de la température de chauffe pour des échantillons de P3HT-POE (P3HT 10% m/m). A : Films (P3HT-POE 2,5% m/v), B : Films (P3HT-POE 5% m/v), C : Fibres électrofilées (P3HT-POE 2,5% m/v) et D : Impressions 3D (P3HT-POE 5% m/v).

Les résultats montrent que pour les quatre séries d'échantillons, la relation entre le ratio I_{0-0}/I_{0-1} et la température en chauffe est relativement différente. En comparaison avec les films minces de P3HT pur, seule la série de fibres électrofilées montre une allure graphique semblable, alors que les autres séries d'échantillons ont un comportement autre. En effet, le ratio I_{0-0}/I_{0-1} diminue fortement entre environ -25 et -5 °C pour les deux types de films minces de P3HT-POE et les impressions mais diminue plus légèrement (films P3HT-POE 2,5% m/v) ou augmente légèrement (films/impressions 5% m/v) entre environ 5°C et 40 °C. Cependant, pour les quatre séries de

matériaux, un changement de pente est observable, mais l'intersection de celles-ci ne correspond pas à la même température pour chacun des échantillons. La température associée à l'intersection des deux pentes pour chaque série se situe entre -7 °C pour les films minces et 5 °C pour les fibres électrofilées. Ces différences dans les T_g calculées sont significatives et pourraient tirer leur origine de l'interaction matrice polymère-P3HT dans les processus radiatifs issus de la fluorescence, mais aussi de la nature de l'information moléculaire qu'il est possible d'obtenir à partir des spectres de fluorescence.

4.5 Comparaison des résultats entre les méthodes spectroscopiques d'analyses de la transition vitreuse du P3HT

Afin de choisir une méthode appropriée qui permettra l'identification de la T_g du P3HT contenu dans des fibres électrofilées et des impressions 3D, il est nécessaire de comparer les méthodes spectroscopiques de caractérisation développées et présentées précédemment. Le Tableau 4.1 présente les T_g moyennes sur 6 échantillons obtenues par les deux techniques spectroscopiques.

Tableau 4.1. Regroupement des températures de transition vitreuse calculées du P3HT selon la méthode spectroscopique de mesure pour cinq séries d'échantillons différents contenant du P3HT.

	$T_{g,Raman}\text{ (°C)}$	$T_{g,Fluorescence}\text{ (°C)}$
Films P3HT	9 ± 4	12 ± 2
Films P3HT-POE (2,5% m/v)	10 ± 3	-8 ± 6
Films P3HT-POE (5% m/v)	13 ± 2	-7 ± 3
Fibres P3HT-POE (2,5% m/v)	13 ± 5	6 ± 10
Impressions P3HT-POE (5% m/v)	12 ± 3	-1 ± 8

À la suite des analyses des résultats provenant des deux méthodes d'identification de la transition vitreuse du P3HT dans les divers échantillons de P3HT-POE, certaines conclusions peuvent être avancées. D'une part, les résultats issus de la spectroscopie Raman montrent que tous les échantillons ont une T_g calculée dans une gamme entre 9 et 13 °C , des valeurs qui sont relativement précises et surtout conséquentes avec les valeurs de T_g retrouvées dans la littérature mesurées par DSC. Pour sa part, la spectroscopie de fluorescence montre des résultats qui sont très différents de ce qu'on retrouve avec la spectroscopie Raman et même entre les différents échantillons sondés de la même façon. Par exemple, la T_g calculée pour les films minces est d'environ -8 °C , et de 6 °C

pour les fibres. Ces valeurs sont très différentes de ce qu'on retrouve pour les films de P3HT pur, où la T_g calculée est de 12 °C, une valeur se rapprochant davantage de la valeur de la littérature mesurée par DSC. Une hypothèse pouvant expliquer ce phénomène pourrait venir du fait que la réponse spectrale dépend des mouvements qu'il est possible de sonder à certaines températures. Par exemple, pour de plus faibles températures, seule l'agrégation du P3HT se traduirait par des changements spectraux permettant de déterminer une T_g alors que les mouvements vibrationnels ne seraient pas assez sensibles pour déclencher la réponse spectrale associée à la T_g . De plus, la variation de valeur entre les T_g d'une même série d'échantillons est également plus grande que celle des analyses en spectroscopie Raman. Il se pourrait alors que la matrice polymère joue un rôle important dans l'environnement moléculaire du P3HT et dans sa mobilité qui influencent les processus radiatifs de fluorescence. L'environnement dans lequel se trouvent les chaînes de P3HT change dépendamment de la méthode de mise en forme des matériaux polymères. C'est pourquoi les films minces ont une T_g calculée par fluorescence semblable entre eux alors que pour les impressions et les fibres, les valeurs sont différentes. La T_g calculée pour les fibres se rapproche le plus de celle du P3HT dans la littérature, ce qui pourrait être expliqué par le fait que la matrice polymère, positionnée différemment en raison de la cristallisation du PEO lors du processus d'électrofilage, permette moins de mouvement aux chaînes de P3HT à basse température contrairement aux films minces. Ces différences entre les deux méthodes de caractérisation de la T_g du P3HT mènent donc à la conclusion que les résultats issus de la spectroscopie Raman sont dépendants presque uniquement du P3HT dans les échantillons alors que pour la spectroscopie de fluorescence, la matrice polymère influence les processus radiatifs du P3HT, se traduisant par des pseudo T_g dépendantes de la méthode de mise en forme. La méthode de caractérisation par spectroscopie Raman semble alors être la méthode à retenir afin d'obtenir des informations précises, fiables et en accord avec les valeurs mesurées par DSC relatives à la T_g du P3HT dans des mélanges de polymères sous forme de nano-objet.

4.6 Conclusion

Cette étude avait pour objectif le développement d'une méthode d'analyse de la transition vitreuse du P3HT dans des fibres électrofilées composées d'un mélange polymère P3HT-POE. L'analyse de cette transition, indétectable par des mesures de DSC en raison de la faible composition de P3HT dans les mélanges, a été possible par les spectroscopies Raman et de fluorescence. D'une part, il a

été possible d'identifier la T_g du P3HT en suivant le déplacement de la bande Raman associée à son mode d'élongation C=C, et ce, sur différents types d'échantillons (films, impressions et fibres). Les résultats obtenus avec cette méthode d'analyse se sont avérés précis, conséquents entre les échantillons préparés de manière différente et en phase avec les valeurs de T_g se trouvant dans la littérature. D'autre part, la T_g du P3HT a également pu être observée par spectroscopie de fluorescence en suivant la variation du ratio d'intensité des transitions électroniques 0-0 et 0-1 en fonction de la température. Les résultats obtenus avec cette méthode montrent des T_g qui ne sont pas très reproductibles d'un essai à un autre et qui sont différentes pour les matériaux préparés de manière différente. Les températures de transition vitreuse déterminées avec cette méthode sont en général plus faibles que celles retrouvées dans la littérature. La spectroscopie Raman semble donc une meilleure avenue pour analyser de façon plus fiable la transition vitreuse du P3HT dans des mélanges polymères.

Chapitre 5 – Conclusions et perspectives

5.1 Conclusions

Les études présentées dans ce mémoire de recherche se sont penchées sur le développement d'un système modèle et de méthodes expérimentales permettant de caractériser l'organisation moléculaire et structurelle du P3HT dans des fibres électrofilées et des impressions 3D. Ces matériaux étaient composés de mélange du PC avec une matrice diélectrique dans le but d'approfondir notre compréhension sur les relations structure-mise en forme-propriété-fonction.

Dans la première étude, le comportement du P3HT dans les matériaux a été observé en faisant varier la nature cristalline de la matrice et la composition du P3HT dans les mélanges. L'utilisation de la matrice polymère avait le potentiel d'améliorer la mise en forme et la tenue mécanique de matériaux autosupportés tels des fibres électrofilées. L'obtention de fibres à partir de mélanges de P3HT-POE et P3HT-PMMA au cours de cette étude a prouvé que cette composante est nécessaire afin de produire le matériau désiré. L'hypothèse de départ de cette étude était que plus le P3HT pouvait s'orienter moléculairement dans un matériau, plus le transport de charge dans des dispositifs électroniques ayant comme matière active ce PC pourrait être optimisé. Deux façons ont été utilisées pour induire de l'orientation dans les matériaux polymères. D'une part, la production de fibres par électrofilage a pu se traduire par de hautes orientations du P3HT dans une matrice de POE, en comparaison avec des orientations nulles pour des films minces préparés par la méthode de la goutte. D'autre part, la nature plus ou moins cristalline de la matrice polymère a joué un rôle important dans l'orientation moléculaire du P3HT dans les fibres électrofilées. L'utilisation d'une matrice semi-cristalline de POE a montré en général que l'orientation était supérieure à celle pour des fibres où la matrice polymère est amorphe (PMMA atactique). Ces résultats ont pu être expliqués par le fait que la relaxation des chaînes lors du processus d'électrofilage a lieu principalement dans les régions amorphes de la matrice polymère. Comme il y en a davantage dans le PMMA que dans le POE, il y a plus de relaxation, et l'orientation induite lors de la fabrication des fibres est donc perdue. La nature hautement cristalline du POE contraint alors davantage les chaînes de P3HT à s'orienter le long de l'axe principal de la fibre.

La composition de P3HT dans les mélanges est également un élément intéressant à faire varier et à mettre en relation avec l'orientation moléculaire du composé d'intérêt, car elle est directement reliée à la conductivité électrique. Une bonne adéquation entre la mobilité de charges et la composition du P3HT est donc primordiale pour favoriser de meilleures performances. La combinaison appropriée entre ces variables permettra de favoriser la conductivité électrique par la formation d'un réseau tridimensionnel de percolation qui acheminera les charges vers les électrodes. Les analyses menées par spectroscopie Raman ont montré que pour de faibles quantités de P3HT dans les fibres électrofilées, l'orientation moléculaire des chaînes de P3HT était supérieure en utilisant une matrice polymère semi-cristalline plutôt que sa contrepartie amorphe. À plus haute composition ($>15\%$ m/m) de P3HT, l'orientation chute graduellement pour atteindre l'isotropie dans les mélanges P3HT-POE, alors que pour les mélanges P3HT-PMMA, une séparation de phase macroscopique, observée en microscopie de fluorescence, semble mener à des résultats plus intéressants en termes de percolation efficace.

Cette étude a également permis de comprendre comment se comporte le P3HT au niveau de son orientation structurale lorsqu'il est incorporé dans une matrice de cristallinité différente et lorsque sa composition varie. En effet, les spectres de fluorescence des mélanges de P3HT ont montré que le type d'agrégat majoritaire favorisant les interactions inter ou intrachaine varie en fonction de la composition massique de P3HT dans les mélanges. L'information recueillie sur l'organisation structurale peut jouer un rôle important sur le transport de charge dépendamment de la position des électrodes dans un dispositif électronique. Par exemple, un transport de charge intrachaine permettrait d'obtenir de plus hautes mobilités dans les OFETs. Les résultats en spectroscopie de fluorescence ont premièrement montré que la nature cristalline de la matrice polymère n'a pas d'impact significatif sur le type d'agrégat majoritaire dans les fibres électrofilées à une composition de P3HT donnée. Par contre, un changement dans la composition de P3HT pour les matériaux composés de P3HT-POE a montré que la contribution de chaque type d'agrégat varie grandement. En effet, de 0,25 à 15% m/m de P3HT dans les fibres électrofilées, on passe d'une contribution majeure des interactions intrachaine par rapport à interchaîne vers une contribution égale des deux types d'interaction à 15%. Cette observation est en phase avec le fait qu'aux plus petites compositions de P3HT dans les fibres de P3HT-POE, l'orientation moléculaire est plus élevée. À terme, la meilleure compréhension de l'orientation moléculaire et structurale du P3HT dans les fibres électrofilées composées du PC et d'une matrice polymère différente qu'ont amené les

analyses en spectroscopie Raman et de fluorescence permettra d'une part de fabriquer des dispositifs électroniques qui auront de meilleures performances, mais également de contrôler la microstructure du P3HT dans le but de moduler ses propriétés selon l'application désirée.

La deuxième étude portait sur le développement de méthodes spectroscopiques qui permettraient de palier aux limitations amenées par les analyses des transitions thermiques via la calorimétrie différentielle à balayage, qui sont souvent inefficaces pour caractériser la température de transition vitreuse du P3HT, un PC semi-cristallin ayant une faible flexibilité. En plus de remédier à ce problème, l'intérêt de cette étude repose sur l'identification de la T_g pour des nanoobjets tels des fibres électrofilées, laquelle est possible par l'utilisation d'un microscope intégré au spectromètre. L'information recueillie au niveau moléculaire fournit des connaissances plus globales sur le comportement du P3HT dans les matériaux. Les analyses thermiques par DSC ont confirmé que la température de transition vitreuse du P3HT est difficilement observable pour les fibres électrofilées de P3HT-POE et le serait tout autant pour les impressions 3D de P3HT-POE. De ce fait, l'alternative fournie par les mesures spectroscopiques Raman et de fluorescence a le potentiel d'identifier la T_g du P3HT. Le suivi de la bande associée au mode d'élongation C=C du P3HT en fonction de la température de chauffe des échantillons par spectroscopie Raman a montré que les T_g des tous les matériaux de P3HT (films, impressions et fibres) sont dans le même intervalle de températures et qu'elles correspondent à la T_g du P3HT à l'état pur et à celle répertoriée dans la littérature, mesurée par DSC.

Les analyses par spectroscopie de fluorescence ont toutefois montré des résultats différents de ceux recueillis par spectroscopie Raman. En effet, les T_g calculées en mettant en relation le ratio de transitions électroniques I_{0-0}/I_{0-1} et la température de chauffe des échantillons sont dans un intervalle de -8 à 6 °C avec des écarts-type plus élevés. Ces différences avec la T_g du P3HT répertoriée dans la littérature et entre elles portent à croire que pour les analyses en fluorescence, la matrice polymère joue un rôle important sur les processus radiatifs qui régissent les intensités des bandes 0-0 et 0-1. Comme les deux types de films de P3HT-POE (2,5 et 5 % m/v) sont préparés de la même manière et qu'ils présentent des T_g semblables, contrairement à celles déterminées pour les fibres électrofilées et les impressions 3D, cette hypothèse semble plausible. À terme, bien que cette méthode spectroscopique ne procure pas l'information quant à la T_g réelle du P3HT dans les mélanges, elle apporte tout de même des informations importantes sur l'orientation structurelle

(transfert de charge inter/intra chaîne majoritaire) du P3HT dans les matériaux polymères en fonction de la température, ce qui permet d'accroître notre compréhension de leurs relations structure-mise en forme-propriété-fonction. Au contraire, la spectroscopie Raman en température semble être à la fois précise et fiable pour déterminer la T_g de PC ou de molécules souffrant de manque de flexibilité. La première étude a montré que l'orientation des chaînes de P3HT dans les fibres étaient plus grandes lorsque de faibles compositions de P3HT étaient utilisées, ce qui pourraient se traduire par de plus hautes mobilités de charge. Dans ce cas, l'utilisation de la spectroscopie Raman afin d'identifier la T_g du P3HT est très intéressante dans la mesure où les techniques d'analyses thermiques n'ont pas la sensibilité nécessaire pour fournir ces informations pour ces mélanges à faibles compositions.

5.2 Perspectives

La première étude a rendu possible la démonstration que des différences au niveau de l'orientation moléculaire et structurelle du P3HT dans les fibres électrofilées étaient observables en utilisant des matrices polymères de cristallinité différente. Pour démontrer ce point, le POE et le PMMA atactique ont été choisis car ils présentent une cristallinité aux antipodes. Par contre, les interactions qu'ont ces polymères avec le P3HT sont également différentes et donc il serait intéressant de comparer des matrices polymères qui possèderaient à la fois une structure semblable et un taux de cristallinité très différent. La tacticité, i.e. le degré d'ordre de la répartition des groupements substituants par rapport à la chaîne principale d'un polymère, peut mener à des différences au niveau de leur taux de cristallinité. En effet, un polymère isotactique présente généralement une plus grande cristallinité que son homologue atactique. Cette différence de cristallinité pour une même matrice polymère permettrait de mieux comparer le comportement du P3HT dans chacune d'entre elles puisque les paramètres d'interaction matrice/P3HT et matrice/solvant seraient plus semblables que pour deux matrices de nature chimique différente. En plus de dresser des conclusions sur l'orientation du P3HT dans une matrice polymère de tacticité différente, il serait possible de faire un lien plus direct avec ce que Goffri *et al.* ont démontré à la Figure 1.5 de ce mémoire, où la tacticité du PS influençait non seulement la mobilité de charge, mais également la composition de P3HT nécessaire dans le mélange, composé soit de PS isotactique ou atactique, pour atteindre des niveaux de transport de charge semblables à celui du P3HT pur. Cette différence

dans la tacticité sur l'orientation des chaînes de polymères dans des matériaux telles des fibres électrofilées pourrait s'avérer être une étude future fort intéressante.

D'autre part, le choix de la méthode de mise en forme des matériaux polymères est crucial pour obtenir des orientations moléculaires élevées, qui ont le potentiel de se traduire par de plus hautes mobilités de charge pour le P3HT. Les analyses de spectroscopie Raman ont montré que l'électrofilage du P3HT dans des mélanges P3HT-POE peut mener à de hautes orientations moléculaires des chaînes du PC. Bien que cet avantage soit non-négligeable dans la préparation de la matière active de dispositifs électroniques, la fabrication de fibres électrofilées présente des limitations qui nécessiteraient de se pencher sur des alternatives. Par exemple, la polydispersité des diamètres de fibres engendrée par le processus d'électrofilage mène à des orientations moléculaires qui sont parfois très différentes d'une fibre à l'autre. Comme les applications électroniques nécessitent des matériaux comprenant plus qu'une fibre, il est alors difficile de sélectionner uniquement celles qui présentent de plus grandes orientations moléculaires. La plus grande limitation réside cependant dans le manque de diversité d'architectures complexes atteignables. Au niveau microscopique, le processus d'électrofilage produit uniquement des fibres cylindriques ou des tubes lorsque l'électrofilage de type coaxial est utilisé. Au niveau macroscopique, les fibres électrofilées restent un matériau qui se décline en 2D. Ces limitations architecturales peuvent être un frein à leur utilisation pour des nouvelles technologies électroniques qui nécessiteront des architectures complexes.

Afin de pallier ces désavantages ou simplement pour diversifier l'offre de la forme sous laquelle se présentent les matériaux polymères conjugués semi-conducteurs utilisés dans des applications électroniques, l'impression 3D peut s'avérer être une excellente candidate. En plus de permettre le design et la production d'architectures plus complexes, cette méthode de mise en forme permettrait également d'induire de l'orientation moléculaire par les forces de cisaillement présentes lors du processus d'impression en comparaison à une technique d'enduction telle la déposition de la goutte.^{97, 98} Cependant, des analyses préliminaires en spectroscopie Raman n'ont montré aucune orientation du P3HT dans des impressions de mélanges P3HT-POE en utilisant la technique d'impression 3D assistée par évaporation de solvant discutée préalablement à la section 1.3.2. L'hypothèse la plus probable pour expliquer ce résultat est que le solvant s'évapore trop lentement à la suite de l'impression, ce qui se traduit par une relaxation des chaînes et donc par une perte de

l'orientation induite lors de l'impression. Dans ce cas, d'autres types d'impression 3D pourraient être utiles pour retenir l'orientation induite par les forces de cisaillement. De celles-ci, les techniques d'impression en fondu semblent l'avenue la plus intéressante dans la mesure où l'impression se fait sans la présence de solvant. Comme celui-ci est responsable en majeure partie de la relaxation des chaînes par la mobilité qu'il leur confère, l'orientation moléculaire serait supérieure après une impression en fondu. Il faudrait s'assurer que la cinétique de cristallisation du P3HT après l'impression soit assez rapide pour empêcher la viscosité d'entraver la formation de cristaux qui amènent un certain degré d'orientation dans le matériau. Le faible enchevêtrement des chaînes de P3HT résultant de sa faible masse molaire aurait cependant pour effet de limiter cette viscosité, entraînant alors un impact minimal sur la cristallisation. À terme, ces avancées scientifiques permettraient de diversifier l'offre de matériaux polymères électroniques pour des applications spécifiques de niche.

Références bibliographiques

1. Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M., The nature of pi-pi interactions. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (14), 5525-5534.
2. Persson, N. E.; Chu, P.-H.; McBride, M.; Grover, M.; Reichmanis, E., Nucleation, Growth, and Alignment of Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers for High-Performance OFETs. *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50* (4), 932-942.
3. Shahrim, N. A. A.; Ahmad, Z.; Wong Azman, A.; Fachmi Buys, Y.; Sarifuddin, N., Mechanisms for doped PEDOT:PSS electrical conductivity improvement. *Materials Advances* **2021**, *2* (22), 7118-7138.
4. Guo, X.; Facchetti, A., The journey of conducting polymers from discovery to application. *Nature Materials* **2020**, *19* (9), 922-928.
5. De Boer, B.; Facchetti, A., Semiconducting Polymeric Materials. *Polymer Reviews* **2008**, *48* (3), 423-431.
6. 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) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, (16), 578.
7. Arias, A. C.; Mackenzie, J. D.; McCulloch, I.; Rivnay, J.; Salleo, A., Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches. *Chemical Reviews* **2010**, *110* (1), 3-24.
8. Fang, H.; Popere, B. C.; Thomas, E. M.; Mai, C.-K.; Chang, W. B.; Bazan, G. C.; Chabinyk, M. L.; Segalman, R. A., Large-scale integration of flexible materials into rolled and corrugated thermoelectric modules. *Journal of Applied Polymer Science* **2017**, *134* (3).
9. Liu, C.; Xiao, C.; Xie, C.; Li, W., Flexible organic solar cells: Materials, large-area fabrication techniques and potential applications. *Nano Energy* **2021**, *89*, 106399.
10. Liu, H.; Ge, J.; Ma, E.; Yang, L., 10 - Advanced biomaterials for biosensor and theranostics. In *Biomaterials in Translational Medicine*, Yang, L.; Bhaduri, S. B.; Webster, T. J., Eds. Academic Press: 2019; pp 213-255.
11. Tourillon, G.; Garnier, F., Stability of Conducting Polythiophene and Derivatives. *Journal of The Electrochemical Society* **1983**, *130* (10), 2042-2044.
12. Kausar, A., Chapter 6 - Emerging hybrids derived from polythiophene and graphene. In *Conducting Polymer-Based Nanocomposites*, Kausar, A., Ed. Elsevier: 2021; pp 129-156.
13. Obata, S.; Shimoi, Y., Molecular Arrangements of Regioregular and Regiorandom Poly(3-hexylthiophene): Molecular Dynamics Simulations. *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **2012**, *37* (2), 311-314.
14. Park, H.; Ma, B. S.; Kim, J.-S.; Kim, Y.; Kim, H. J.; Kim, D.; Yun, H.; Han, J.; Kim, F. S.; Kim, T.-S.; Kim, B. J., Regioregular-block-Regiorandom Poly(3-hexylthiophene) Copolymers for Mechanically Robust and High-Performance Thin-Film Transistors. *Macromolecules* **2019**, *52* (20), 7721-7730.
15. Janasz, L.; Chlebosz, D.; Gradzka, M.; Zajaczkowski, W.; Marszalek, T.; Müllen, K.; Ulanski, J.; Kiersnowski, A.; Pisula, W., Improved charge carrier transport in ultrathin poly(3-hexylthiophene) films via solution aggregation. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4* (48), 11488-11498.
16. Andersson, R. L.; Ström, V.; Gedde, U. W.; Mallon, P. E.; Hedenqvist, M. S.; Olsson, R. T., Micromechanics of ultra-toughened electrospun PMMA/PEO fibres as revealed by in-situ tensile testing in an electron microscope. *Scientific Reports* **2015**, *4* (1), 6335.

17. Laforgue, A.; Robitaille, L., Fabrication of poly-3-hexylthiophene/polyethylene oxide nanofibers using electrospinning. *Synthetic Metals* **2008**, *158* (14), 577-584.
18. Goffri, S.; Müller, C.; Stingelin-Stutzmann, N.; Breiby, D. W.; Radano, C. P.; Andreasen, J. W.; Thompson, R.; Janssen, R. A. J.; Nielsen, M. M.; Smith, P.; Sirringhaus, H., Multicomponent semiconducting polymer systems with low crystallization-induced percolation threshold. *Nature Materials* **2006**, *5* (12), 950-956.
19. Nicho, M. E.; García-Escobar, C. H.; Arenas, M. C.; Altuzar-Coello, P.; Cruz-Silva, R.; Güizado-Rodríguez, M., Influence of P3HT concentration on morphological, optical and electrical properties of P3HT/PS and P3HT/PMMA binary blends. *Materials Science and Engineering: B* **2011**, *176* (17), 1393-1400.
20. Papkov, D.; Delpouve, N.; Delbreilh, L.; Araujo, S.; Stockdale, T.; Mamedov, S.; Maleckis, K.; Zou, Y.; Andalib, M. N.; Dargent, E.; Dravid, V. P.; Holt, M. V.; Pellerin, C.; Dzenis, Y. A., Quantifying Polymer Chain Orientation in Strong and Tough Nanofibers with Low Crystallinity: Toward Next Generation Nanostructured Superfibers. *ACS Nano* **2019**, *13* (5), 4893-4927.
21. Ji, Y.; Li, B.; Ge, S.; Sokolov, J. C.; Rafailovich, M. H., Structure and Nanomechanical Characterization of Electrospun PS/Clay Nanocomposite Fibers. *Langmuir* **2006**, *22* (3), 1321-1328.
22. Reza, M.; Bertinetto, C.; Kesari, K. K.; Engelhardt, P.; Ruokolainen, J.; Vuorinen, T., Cellulose elementary fibril orientation in the spruce S1-2 transition layer. *Scientific Reports* **2019**, *9* (1).
23. Nikzad, S.; Wu, H.-C.; Kim, J.; Mahoney, C. M.; Matthews, J. R.; Niu, W.; Li, Y.; Wang, H.; Chen, W.-C.; Toney, M. F.; He, M.; Bao, Z., Inducing Molecular Aggregation of Polymer Semiconductors in a Secondary Insulating Polymer Matrix to Enhance Charge Transport. *Chemistry of Materials* **2020**, *32* (2), 897-905.
24. Peng, J.; Han, Y., Recent advances in conjugated polythiophene-based rod-rod block copolymers: From morphology control to optoelectronic applications. *Giant* **2020**, *4*, 100039.
25. Son, S. Y.; Park, T.; You, W., Understanding of Face-On Crystallites Transitioning to Edge-On Crystallites in Thiophene-Based Conjugated Polymers. *Chemistry of Materials* **2021**, *33* (12), 4541-4550.
26. Lee, Y.; Mongare, A.; Plant, A.; Ryu, D., Strain-Microstructure-Optoelectronic Inter-Relationship toward Engineering Mechano-Optoelectronic Conjugated Polymer Thin Films. *Polymers* **2021**, *13* (6), 935.
27. Cui, Y.; Yao, H.; Zhang, J.; Xian, K.; Zhang, T.; Hong, L.; Wang, Y.; Xu, Y.; Ma, K.; An, C.; He, C.; Wei, Z.; Gao, F.; Hou, J., Single-Junction Organic Photovoltaic Cells with Approaching 18% Efficiency. *Advanced Materials* **2020**, *32* (19), 1908205.
28. Scriven, L. E., Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Proceedings* **1988**, *121*, 717.
29. Miwa, M.; Furuhashi, H., Morphologies of P3HT and P3HT/PCBM Thin Films Prepared by Drop Casting and Spin Coating. *Advanced Materials Research* **2013**, *718-720*, 3-6.
30. Chen, J.-Y.; Kuo, C.-C.; Lai, C.-S.; Chen, W.-C.; Chen, H.-L., Manipulation on the Morphology and Electrical Properties of Aligned Electrospun Nanofibers of Poly(3-hexylthiophene) for Field-Effect Transistor Applications. *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2883-2892.
31. Chen, J.-Y.; Hsieh, H.-C.; Chiu, Y.-C.; Lee, W.-Y.; Hung, C.-C.; Chueh, C.-C.; Chen, W.-C., Electrospinning-induced elastomeric properties of conjugated polymers for extremely

stretchable nanofibers and rubbery optoelectronics. *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8* (3), 873-882.

32. Chen, J.-Y.; Wu, H.-C.; Chiu, Y.-C.; Lin, C.-J.; Tung, S.-H.; Chen, W.-C., Electrospun Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers with Highly Extended and Oriented Chains Through Secondary Electric Field for High-Performance Field-Effect Transistors. *Advanced Electronic Materials* **2015**, *1* (1-2), 1400028.

33. Gratson, G. M.; García-Santamaría, F.; Lousse, V.; Xu, M.; Fan, S.; Lewis, J. A.; Braun, P. V., Direct-Write Assembly of Three-Dimensional Photonic Crystals: Conversion of Polymer Scaffolds to Silicon Hollow-Woodpile Structures. *Advanced Materials* **2006**, *18* (4), 461-465.

34. Lewis, J. A., Direct Ink Writing of 3D Functional Materials. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16* (17), 2193-2204.

35. Abiko, K.; Kato, Y., Analysis of the Molecular Orientation of Poly(3-hexylthiophene) on Silicon Treated with Silane Coupling Agents, by Infrared p-Polarized Multiple-angle Incidence Resolution Spectrometry. *Chemistry Letters* **2017**, *47* (3), 332-335.

36. Shioya, N.; Shimoaka, T.; Eda, K.; Hasegawa, T., Controlling Mechanism of Molecular Orientation of Poly(3-alkylthiophene) in a Thin Film Revealed by Using pMAIRS. *Macromolecules* **2017**, *50* (13), 5090-5097.

37. Richard-Lacroix, M.; Pellerin, C., Raman spectroscopy of individual poly(ethylene oxide) electrospun fibers: Effect of the collector on molecular orientation. *Vibrational Spectroscopy* **2017**, *91*, 92-98.

38. Purvis, J.; Bower, D. I., A study of molecular orientation in poly(methyl methacrylate) by means of laser-Raman spectroscopy. *Polymer* **1974**, *15* (10), 645-654.

39. Perevedentsev, A.; Campoy-Quiles, M., Rapid and high-resolution patterning of microstructure and composition in organic semiconductors using 'molecular gates'. *Nature Communications* **2020**, *11* (1).

40. Tsoi, W. C.; James, D. T.; Kim, J. S.; Nicholson, P. G.; Murphy, C. E.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J.; Kim, J.-S., The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (25), 9834-9843.

41. John, N.; George, S., Chapter 5 - Raman Spectroscopy. In *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Thomas, S.; Thomas, R.; Zachariah, A. K.; Mishra, R. K., Eds. Elsevier: 2017; pp 95-127.

42. Rousseau, M.-E.; Lefèvre, T.; Beaulieu, L.; Asakura, T.; Pézolet, M., Study of Protein Conformation and Orientation in Silkworm and Spider Silk Fibers Using Raman Microspectroscopy. *Biomacromolecules* **2004**, *5* (6), 2247-2257.

43. Vangindertael, J.; Camacho, R.; Sempels, W.; Mizuno, H.; Dedeker, P.; Janssen, K. P. F., An introduction to optical super-resolution microscopy for the adventurous biologist. *Methods and Applications in Fluorescence* **2018**, *6* (2), 022003.

44. Shrivastava, A., 1 - Introduction to Plastics Engineering. In *Introduction to Plastics Engineering*, Shrivastava, A., Ed. William Andrew Publishing: 2018; pp 1-16.

45. Ellison, C. J.; Torkelson, J. M., Sensing the glass transition in thin and ultrathin polymer films via fluorescence probes and labels. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2002**, *40* (24), 2745-2758.

46. Bao, S.; Wu, Q.; Qin, W.; Yu, Q.; Wang, J.; Liang, G.; Tang, B. Z., Sensitive and reliable detection of glass transition of polymers by fluorescent probes based on AIE luminogens. *Polymer Chemistry* **2015**, *6* (18), 3537-3542.

47. Evans, C. M.; Torkelson, J. M., Determining multiple component glass transition temperatures in miscible polymer blends: Comparison of fluorescence spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Polymer* **2012**, *53* (26), 6118-6124.
48. Bertoldo Menezes, D.; Reyer, A.; Benisek, A.; Dachs, E.; Pruner, C.; Musso, M., Raman spectroscopic insights into the glass transition of poly(methyl methacrylate). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23* (2), 1649-1665.
49. Menezes, D. B.; Reyer, A.; Marletta, A.; Musso, M., Glass transition of polystyrene (PS) studied by Raman spectroscopic investigation of its phenyl functional groups. *Materials Research Express* **2017**, *4* (1), 015303.
50. Yoon, S.; Han, Y.; Hwang, I., Probing molecular orientation of P3HT nanofibers in fiber-based organic solar cells. *Electronic Materials Letters* **2018**, *14* (1), 46-51.
51. Botiz, I.; Durbin, M. M.; Stingelin, N., Providing a Window into the Phase Behavior of Semiconducting Polymers. *Macromolecules* **2021**.
52. Lee, Y.; Zhou, H.; Lee, T.-W., One-dimensional conjugated polymer nanomaterials for flexible and stretchable electronics. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6* (14), 3538-3550.
53. Park, Y.; Jung, J. W.; Kang, H.; Seth, J.; Kang, Y.; Sung, M. M., Single-Crystal Poly[4-(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2-yl)-alt [1,2,5]thiadiazolo[3,4c]pyridine] Nanowires with Ultrahigh Mobility. *Nano Letters* **2019**, *19* (2), 1028-1032.
54. Zheng, Y.-Q.; Lei, T.; Dou, J.-H.; Xia, X.; Wang, J.-Y.; Liu, C.-J.; Pei, J., Strong Electron-Deficient Polymers Lead to High Electron Mobility in Air and Their Morphology-Dependent Transport Behaviors. *Advanced Materials* **2016**, *28* (33), 7213-7219.
55. McCullough, R. D.; Lowe, R. D., Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, (1), 70.
56. Roesing, M.; Howell, J.; Boucher, D., Solubility characteristics of poly(3-hexylthiophene). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2017**, *55* (14), 1075-1087.
57. Chan, K. H. K.; Yamao, T.; Kotaki, M.; Hotta, S., Unique structural features and electrical properties of electrospun conjugated polymer poly(3-hexylthiophene) (P3HT) fibers. *Synthetic Metals* **2010**, *160* (23-24), 2587-2595.
58. Wang, G.; Persson, N.; Chu, P.-H.; Kleinhenz, N.; Fu, B.; Chang, M.; Deb, N.; Mao, Y.; Wang, H.; Grover, M. A.; Reichmanis, E., Microfluidic Crystal Engineering of π -Conjugated Polymers. *ACS Nano* **2015**, *9* (8), 8220-8230.
59. Yu, J. H.; Fridrikh, S. V.; Rutledge, G. C., Production of Submicrometer Diameter Fibers by Two-Fluid Electrospinning. *Advanced Materials* **2004**, *16* (17), 1562-1566.
60. Li, D.; Babel, A.; Jenekhe, S. A.; Xia, Y., Nanofibers of Conjugated Polymers Prepared by Electrospinning with a Two-Capillary Spinneret. *Advanced Materials* **2004**, *16* (22), 2062-2066.
61. Qiu, L.; Wang, X.; Lee, W. H.; Lim, J. A.; Kim, J. S.; Kwak, D.; Cho, K., Organic Thin-Film Transistors Based on Blends of Poly(3-hexylthiophene) and Polystyrene with a Solubility-Induced Low Percolation Threshold. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (19), 4380-4386.
62. Rinehart, S. J.; Yuan, G.; Dadmun, M. D., The interplay of thermodynamics and kinetics: imparting hierarchical control over film formation of self-stratified blends. *Soft Matter* **2020**, *16* (5), 1287-1297.
63. Kiefer, D.; Yu, L.; Fransson, E.; Gómez, A.; Primetzhofer, D.; Amassian, A.; Campoy-Quiles, M.; Müller, C., A Solution-Doped Polymer Semiconductor:Insulator Blend for Thermoelectrics. *Advanced Science* **2017**, *4* (1), 1600203.

64. Wei, P.; Shen, Z.; Qin, X.; Zhang, P.; Bu, L.; Chen, Q.; Roth, S. V.; Lu, G., Improving Charge Injection at Gold/Conjugated Polymer Contacts by Polymer Insulator-Assisted Annealing for Transistors. *Small* **2022**, *18* (9), 2105896.
65. Sauv e, G.; Mccullough, R. D., High Field-Effect Mobilities for Diblock Copolymers of Poly(3-hexylthiophene) and Poly(methyl acrylate). *Advanced Materials* **2007**, *19* (14), 1822-1825.
66. Selivanova, M.; Chuang, C.-H.; Billet, B.; Malik, A.; Xiang, P.; Landry, E.; Chiu, Y.-C.; Rondeau-Gagn e, S., Morphology and Electronic Properties of Semiconducting Polymer and Branched Polyethylene Blends. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (13), 12723-12732.
67. Dimitriev, O. P., Effect of Confinement on Photophysical Properties of P3HT Chains in PMMA Matrix. *Nanoscale Research Letters* **2017**, *12* (1).
68. Lee, M. Y.; Hong, J.; Lee, E. K.; Yu, H.; Kim, H.; Lee, J. U.; Lee, W.; Oh, J. H., Highly Flexible Organic Nanofiber Phototransistors Fabricated on a Textile Composite for Wearable Photosensors. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26* (9), 1445-1453.
69. Gumyusenge, A.; Tran, D. T.; Luo, X.; Pitch, G. M.; Zhao, Y.; Jenkins, K. A.; Dunn, T. J.; Ayzner, A. L.; Savoie, B. M.; Mei, J., Semiconducting polymer blends that exhibit stable charge transport at high temperatures. *Science* **2018**, *362* (6419), 1131-1134.
70. Hou, S.; Yu, J.; Zhuang, X.; Li, D.; Liu, Y.; Gao, Z.; Sun, T.; Wang, F.; Yu, X., Phase Separation of P3HT/PMMA Blend Film for Forming Semiconducting and Dielectric Layers in Organic Thin-Film Transistors for High-Sensitivity NO₂ Detection. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11* (47), 44521-44527.
71. Molina-Lopez, F.; Wu, H. C.; Wang, G. J. N.; Yan, H.; Shaw, L.; Xu, J.; Toney, M. F.; Bao, Z., Enhancing Molecular Alignment and Charge Transport of Solution-Sheared Semiconducting Polymer Films by the Electrical-Blade Effect. *Advanced Electronic Materials* **2018**, *4* (7), 1800110.
72. Min, S.-Y.; Kim, T.-S.; Kim, B. J.; Cho, H.; Noh, Y.-Y.; Yang, H.; Cho, J. H.; Lee, T.-W., Large-scale organic nanowire lithography and electronics. *Nature Communications* **2013**, *4* (1), 1773.
73. Laram e, A. W.; Lanthier, C.; Pellerin, C., Electrospinning of Highly Crystalline Polymers for Strongly Oriented Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* **2020**, *2* (11), 5025-5032.
74. Chen, J.-Y.; Su, C.-Y.; Hsu, C.-H.; Zhang, Y.-H.; Zhang, Q.-C.; Chang, C.-L.; Hua, C.-C.; Chen, W.-C., Solvent Effects on Morphology and Electrical Properties of Poly(3-hexylthiophene) Electrospun Nanofibers. *Polymers* **2019**, *11*.
75. Kline, R. J.; McGehee, M. D., Morphology and Charge Transport in Conjugated Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **2006**, *46* (1), 27-45.
76. Ehrenreich, P.; Birkhold, S. T.; Zimmermann, E.; Hu, H.; Kim, K.-D.; Weickert, J.; Pfadler, T.; Schmidt-Mende, L., H-aggregate analysis of P3HT thin films-Capability and limitation of photoluminescence and UV/Vis spectroscopy. *Scientific Reports* **2016**, *6* (1), 32434.
77. Farouil, L.; Alary, F.; Bedel-Pereira, E.; Heully, J.-L., Revisiting the Vibrational and Optical Properties of P3HT: A Combined Experimental and Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry A* **2018**, *122* (32), 6532-6545.
78. Zhang, G.; Lee, S.; Gutiérrez-Meza, E.; Buckley, C.; McBride, M.; Valverde-Chávez, D. A.; Kwon, Y. H.; Savikhin, V.; Xiong, H.; Dunn, T. J.; Toney, M. F.; Yuan, Z.; Silva, C.; Reichmanis, E., Robust and Stretchable Polymer Semiconducting Networks: From Film Microstructure to Macroscopic Device Performance. *Chemistry of Materials* **2019**, *31* (17), 6530-6539.
79. González, R.; Pinto, N. J., Electrospun poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) fiber field effect transistor. *Synthetic Metals* **2005**, *151* (3), 275-278.

80. Papkov, D.; Pellerin, C.; Dzenis, Y. A., Polarized Raman Analysis of Polymer Chain Orientation in Ultrafine Individual Nanofibers with Variable Low Crystallinity. *Macromolecules* **2018**, *51* (21), 8746-8751.
81. Richard-Lacroix, M.; Pellerin, C., Accurate New Method for Molecular Orientation Quantification Using Polarized Raman Spectroscopy. *Macromolecules* **2013**, *46* (14), 5561-5569.
82. Smolarek, K.; Ebenhoch, B.; Czechowski, N.; Prymaczek, A.; Twardowska, M.; Samuel, I. D. W.; Mackowski, S., Silver nanowires enhance absorption of poly(3-hexylthiophene). *Applied Physics Letters* **2013**, *103* (20), 203302.
83. Hu, Z.; Willard, A. P.; Ono, R. J.; Bielawski, C. W.; Rossky, P. J.; Vanden Bout, D. A., An insight into non-emissive excited states in conjugated polymers. *Nature Communications* **2015**, *6* (1), 8246.
84. Root, S. E.; Alkhadra, M. A.; Rodriguez, D.; Printz, A. D.; Lipomi, D. J., Measuring the Glass Transition Temperature of Conjugated Polymer Films with Ultraviolet-Visible Spectroscopy. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (7), 2646-2654.
85. Stingelin, N., On the phase behaviour of organic semiconductors. *Polymer International* **2012**, *61* (6), 866-873.
86. Kim, S.; Roth, C. B.; Torkelson, J. M., Effect of nanoscale confinement on the glass transition temperature of free-standing polymer films: Novel, self-referencing fluorescence method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2008**, *46* (24), 2754-2764.
87. Vignaud, G.; Bardeau, J.-F.; Gibaud, A.; Grohens, Y., Multiple Glass-Transition Temperatures in Thin Supported Films of Isotactic PMMA as Revealed by Enhanced Raman Scattering. *Langmuir* **2005**, *21* (19), 8601-8604.
88. Zhao, Y.; Yuan, G.; Roche, P.; Leclerc, M., A calorimetric study of the phase transitions in poly(3-hexylthiophene). *Polymer* **1995**, *36* (11), 2211-2214.
89. Zhao, J.; Swinnen, A.; Van Assche, G.; Manca, J.; Vanderzande, D.; Mele, B. V., Phase Diagram of P3HT/PCBM Blends and Its Implication for the Stability of Morphology. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (6), 1587-1591.
90. Liem, H.; Cabanillas-Gonzalez, J.; Etchegoin, P.; Bradley, D. D. C., Glass transition temperatures of polymer thin films monitored by Raman scattering. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2004**, *16* (6), 721-728.
91. Brambilla, L.; Capel Ferrón, C.; Tommasini, M.; Hong, K.; López Navarrete, J. T.; Hernández, V.; Zerbi, G., Infrared and multi-wavelength Raman spectroscopy of regio-regular P3HT and its deuterio derivatives. *Journal of Raman Spectroscopy* **2018**, *49* (3), 569-580.
92. Brambilla, L.; Tommasini, M.; Botiz, I.; Rahimi, K.; Agumba, J. O.; Stingelin, N.; Zerbi, G., Regio-Regular Oligo and Poly(3-hexyl thiophene): Precise Structural Markers from the Vibrational Spectra of Oligomer Single Crystals. *Macromolecules* **2014**, *47* (19), 6730-6739.
93. Brambilla, L.; Kim, J. S.; Kim, B. J.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T.; Zerbi, G., Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl): Evidence of different polymer chain conformations in the solid state from a combined study of regioregularity control and Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure* **2020**, *1221*, 128882.
94. Razzell-Hollis, J.; Tsoi, W. C.; Kim, J.-S., Directly probing the molecular order of conjugated polymer in OPV blends induced by different film thicknesses, substrates and additives. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1* (39), 6235-6243.
95. Liang, Q.; Jiao, X.; Yan, Y.; Xie, Z.; Lu, G.; Liu, J.; Han, Y., Separating Crystallization Process of P3HT and O-IDTBR to Construct Highly Crystalline Interpenetrating Network with Optimized Vertical Phase Separation. *Advanced Functional Materials* **2019**, *29* (47), 1807591.

96. Motaung, D. E.; Malgas, G. F.; Nkosi, S. S.; Mhlongo, G. H.; Mwakikunga, B. W.; Malwela, T.; Arendse, C. J.; Muller, T. F. G.; Cummings, F. R., Comparative study: the effect of annealing conditions on the properties of P3HT:PCBM blends. *Journal of Materials Science* **2013**, *48* (4), 1763-1778.
97. Lewicki, J. P.; Rodriguez, J. N.; Zhu, C.; Worsley, M. A.; Wu, A. S.; Kanarska, Y.; Horn, J. D.; Duoss, E. B.; Ortega, J. M.; Elmer, W.; Hensleigh, R.; Fellini, R. A.; King, M. J., 3D-Printing of Meso-structurally Ordered Carbon Fiber/Polymer Composites with Unprecedented Orthotropic Physical Properties. *Scientific Reports* **2017**, *7* (1), 43401.
98. Hausmann, M. K.; Rühls, P. A.; Siqueira, G.; Läger, J.; Libanori, R.; Zimmermann, T.; Studart, A. R., Dynamics of Cellulose Nanocrystal Alignment during 3D Printing. *ACS Nano* **2018**, *12* (7), 6926-6937.