

Polyesters à base de bicarbazyle dans la chaîne et composés modèles : synthèse, propriétés électrochimiques et d'électroluminescence

T. Benazzi¹, D. Adès¹, A. Siove^{1*}, D. Romero²,
F. Nuësch² et L. Zuppiroli²

¹ Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules, CNRS, Institut Galilée,
Université Paris-Nord, 93430 Villetaneuse, France

² Département de Physique, École Polytechnique Fédérale de Lausanne,
1015 Lausanne, Switzerland

* Correspondance et tirés-à-part.

RÉSUMÉ

Des polyesters à base de bicarbazyle dans la chaîne ont été synthétisés par polycondensation en masse en deux étapes à partir du dichlorure d'acide bicarbazyle et de l'éthylène glycol. Les propriétés électrochimiques et d'électroluminescence des matériaux ont été étudiées et comparées avec celles de molécules modèles du motif unitaire. Les études électrochimiques ont permis de montrer que les matériaux sont électroactifs et de déterminer les conditions optimales de leur stabilité. Les études de photo- et d'électroluminescence des polyesters et des composés modèles ont permis d'établir une hiérarchie des performances des diodes, au sommet de laquelle se situent celles du dispositif à base de bicarbazyle (lumière bleue).

Mots-clés: polycondensation, polyesters, bicarbazyle, électroactivité, diodes.

ABSTRACT

Polyesters with bicarbazyl groups in the main chain were synthesized by a two-steps polycondensation in bulk from the bicarbazylidoyl chloride and ethylene glycol. Electrochemical and electroluminescence properties of polyesters were studied and compared with those of model compounds of the repetitive unit. Electrochemical studies showed that the materials are electroactive and allowed the determination of the optimal stability conditions. From the photo- and electroluminescence studies of both the polyesters and the model compounds, a classification of the performances of the corresponding diodes was established. The best results were obtained with bicarbazyl (blue-light).

Keywords: polycondensation, polyesters, electroactivity, diodes.

INTRODUCTION

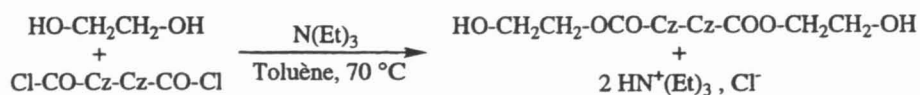
Nous nous intéressons depuis plusieurs années à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire des dérivés carbazoliques en vue d'applications dans des domaines tels que ceux de la photoconduction, du thermochromisme, de l'électrochromisme et de l'électroluminescence. Nous avons obtenu des résultats encourageants dans ces différents domaines en synthétisant respectivement des polyesters à groupes carbazoliques dans la chaîne à propriétés photoconductrices [1] des copolymères multiblocs (carbazole - thiophène) à propriétés thermochromes, électrochromes et électroluminescentes [2-3]. Dans ces copolymères conjugués, l'électroactivité carbazolique est essentiellement celle d'enchaînements de deux unités carbazole c'est-à-dire de dyades bicarbazyle. Nous avons cherché à savoir si une telle propriété pouvait être obtenue avec des bicarbazyles incorporés dans des chaînes de polymères traditionnels tels que les polyesters.

RÉSULTATS

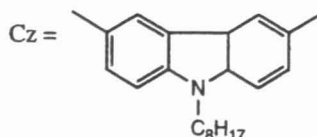
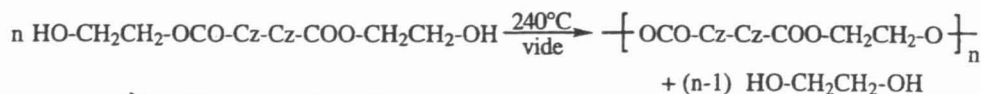
Les polymères sont obtenus par polycondensation en masse en deux étapes à partir du dichlorure d'acide du bicarbazyle et de l'éthylène glycol. Les détails de la synthèse, de la caractérisation et des propriétés des polymères, du monomère et des précurseurs feront l'objet d'une prochaine publication.

Synthèse et caractérisation des polyesters

Dans une première étape le chlorure de N,N'-dioctyl-3,3'-bicarbazyl-6,6'-dioyle est estérifié par de l'éthylène glycol, en solution dans le toluène à 70°C, en présence de triéthylamine, selon la réaction suivante :



Le bishydroxyéthylester du bicarbazyle ainsi obtenu est isolé, purifié et caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C . Dans une deuxième étape le diester est polycondensé en masse, à 240°C, sous pression réduite, selon la réaction :



Les polyesters obtenus sont totalement solubles dans le THF et le tétrachloroéthane (TCE) à température ambiante. L'analyse par CES des matériaux révèle des masses molaires $\overline{M}_n = 9000$ g/mol (en équivalent polystyrène) correspondant à des \overline{DP}_n de 26. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont conformes à la structure attendue. La RMN ^{13}C permet en particulier d'observer les signaux des différents carbones aromatiques du noyau carbazolique entre 100 et 145 ppm ainsi que le signal du carbone de la fonction ester à 167 ppm.

Les analyses enthalpiques différentielles et thermogravimétriques montrent que ces matériaux sont globalement amorphes, ont une température de transition vitreuse de 146°C et sont thermostables jusqu'à 425 °C (5% de perte de poids).

Propriétés électrochimiques

L'étude de l'oxydation électrochimique des polyesters montre que l'on retrouve l'électroactivité du bicarbazyle [4]. Cette électroactivité est voisine de celle des modèles du motif unitaire que nous avons synthétisés à savoir : le N,N'-dioctyl-3,3'-bicarbazyle, le dialdéhyde 6,6', le diacide et bishydroxyester correspondants. L'étude voltampérométrique de l'oxydation des polyesters à l'état de film et des modèles en solution révèle que tous ces matériaux s'oxydent réversiblement en deux étapes associées successivement à la formation du cation-radical bicarbazolylium - lequel présente une stabilité remarquable - puis à la formation d'un dication moins stable. Les processus d'oxydo-réduction sont cinétiquement contrôlés par la diffusion. Les films de polyester, jaunâtres à l'état neutre, présentent deux transitions électrochromes associées aux étapes d'oxydation :

jaune \longleftrightarrow vert (1,1V/ECS) et vert \longleftrightarrow bleu (1,3V/ECS).

L'étude chronoampérométrique de la diffusion de divers électrolytes tels que LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , NBu_4ClO_4 , NBu_4PF_6 , et NBu_4BF_4 dans les films de polyester et l'étude de la cyclabilité en potentiel des matériaux en fonction de la nature de l'électrolyte nous ont permis d'établir une relation entre hiérarchie de diffusion et hiérarchie de stabilité au cyclage. Les sels à diffusion rapide tels que LiClO_4 , LiPF_6 et NBu_4ClO_4 conduisent à une plus grande stabilité au cyclage que les sels à diffusion lente tels que NBu_4PF_6 , LiBF_4 et NBu_4BF_4 .

Électroluminescence

Les études de photo- et d'électroluminescence des polyesters et des composés modèles nous ont permis d'évaluer les différents paramètres de ces systèmes et

d'établir que dans la série carbazolique étudiée, les performances d'électroluminescence suivent la hiérarchie croissante suivante :

polyester, bishydroxyester << diacide < dialdéhyde < bicarbazyle.

On passe d'une électroluminescence très faible pour le polyester et le bishydroxyester à une électroluminescence bleue, de bon niveau, pour le bicarbazyle. Les caractéristiques d'une diode monocouche de bicarbazyle sont représentées figure 1. La bonne électroluminescence du bicarbazyle est due, d'une part à un bon équilibre de double injection de charges dans le matériau et d'autre part à une bonne conversion de recombinaison des charges en excitons radiatifs, les états excités étant confinés dans la molécule.

La substitution en 6,6' du bicarbazyle par des groupes électroaccepteurs tels que les carboxyles qui semblent jouer le rôle de pièges, est un facteur d'altération de l'électroluminescence. Par ailleurs, les résultats montrent que l'effet polymère des polyesters sur l'électroluminescence est très négatif probablement en raison de la présence dans les chaînes des bras espaceurs non-conjugués éthylène glycol.

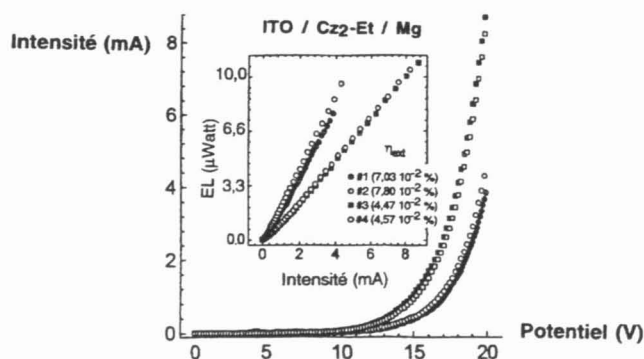


Figure 1 : Caractéristiques d'une diode simple couche à base de *N,N'*-diéthyl-3,3'-bicarbazyle.

RÉFÉRENCES :

- 1 Drzewinski I, Adès D, Bélorgey G, Siove A *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* (sous presse).
- 2 Siove A, David D, Adès D, Roux C, Leclerc M (1995) *J. Chem. Phys.* 92, 787-790.
- 3 Romero D, Schaer M, Adès D, Siove A, Zuppiroli L (1996) *Synth. Met.* 80, 271-277.
- 4 Ambrose JF, Nelson RF (1968) *J. Electrochem. Soc.* 115, 11, 1159-1164.