

Synthèse de polymère de la famille des polyparaphénylènes vinylènes (PPV) substitués par déshydrogénation de précurseurs préparés par voie anionique

B. François*, C. Lartigau et L. Da Cunha

*Laboratoire de Recherche sur les Matériaux Polymères, CNRS-UPPA, UPRESA 5067,
Hélioparc Pau-Pyrénées, 2 avenue du Président Angot, 64000 Pau, France*

* Correspondance et tirés-à-part.

RÉSUMÉ

On a préparé et caractérisé un polymère de la famille des PPV substitués par deshydrogénation d'un copolymère quasi alterné Styène(St) /1.3 cyclohexadiène (CHD) préparé par voie anionique. Cette nouvelle méthode permettra la synthèse de copolymères à blocs PPV dont on étudiera les propriétés d'électroluminescence.

Mots-clés: Polyparaphénylène vinylène (PPV), Electroluminescence, Polymère précurseur anionique.

ABSTRACT

One reports on the synthesis and characterisation of substituted PPV prepared by deshydrogenation of a quasi alternated styrene/1-3 Cyclohexadiene anionic copolymer. This new method allows the easy synthesis of block copolymers for studies of electroluminescent properties.

Key words : Polyparaphenylene vinylene (PPV) , Electroluminescence , Anionic precursor copolymer.

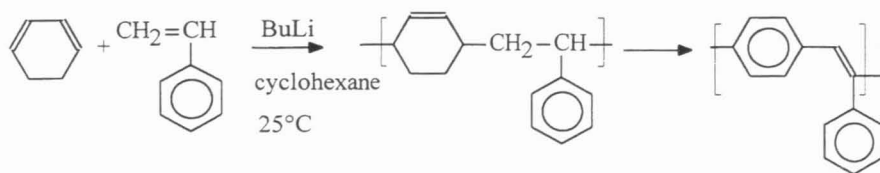
INTRODUCTION

Il est reconnu que les polymères de la famille des poly phénylène-vinylènes présentent d'intéressantes propriétés de photo et d'électroluminescence. Toutefois la synthèse des PPV s'effectue généralement selon des processus de polycondensation

ne conduisant pas à un parfait contrôle de la masse moléculaire ni à la préparation de copolymères à blocs bien définis qui permettraient une dispersion et une organisation des chaînes conjuguées dans une matrice inerte. Pour tenter de résoudre ce problème nous avons cherché à préparer des polymères de type PPV par modification chimique de polymères précurseurs obtenus par voie anionique. Une telle démarche a déjà permis la synthèse de copolymères polystyrène - polyparaphénylène [1].

Nous rapportons ici les premiers résultats d'une étude portant sur la synthèse de polymères de la famille des PPV dont la solubilité est assurée par la présence d'un groupement phenyl sur la double liaison vinylique.

Le polymère précurseur est obtenu par copolymérisation de styrène (St) et de 1-3 cyclohexadiène (CHD), amorcée par le butyllithium en milieu non polaire, puis déshydrogéné selon le schéma suivant:



Le solvant et l'amorceur utilisés assurent la stéréorégularité de la polymérisation du 1-3 CHD en position 1-4, la difficulté essentielle étant de se rapprocher au maximum d'une copolymérisation alternée - (St-CHD)_n-. Une étude cinétique a donc été entreprise de façon à déterminer les paramètres de copolymérisation et à contrôler la distribution des monomères le long de la chaîne.

PARTIE EXPERIMENTALE

• Synthèse du copolymère précurseur

Les monomères ainsi que les solvants sont purifiés par distillation sur composés organométalliques. Les polymérisations sont effectuées sous pression de

gaz inerte. La concentration des monomères résiduels est analysée en fonction du temps par C.P.G.

Les résultats expérimentaux (Fig 1,2) sont comparés à des courbes théoriques calculées en imposant les constantes d'homopolymérisations k_{ss} et k_{cc} déduites de la littérature [2,3] et en ajustant les valeurs des constantes croisées k_{sc} et k_{cs} . Le même jeu de constantes ($k_{sc}=0.0063 \text{ M}^{-1/2}\text{L}^{1/2}\text{sec}^{-1}$, $k_{cs}=0.0033 \text{ M}^{-1/2}\text{L}^{1/2}\text{sec}^{-1}$) rend compte correctement des résultats d'autres expériences non reproduites ici.

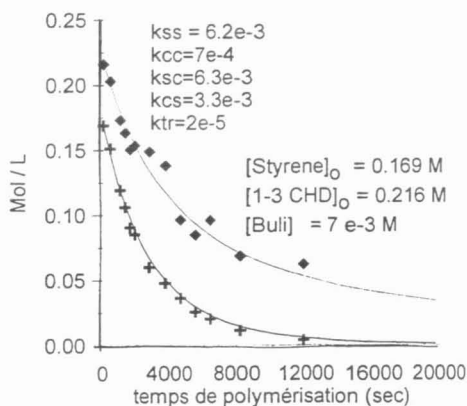


Fig 1: Cinétique de copolymérisation. Comparaison entre points expérimentaux et courbes calculées.

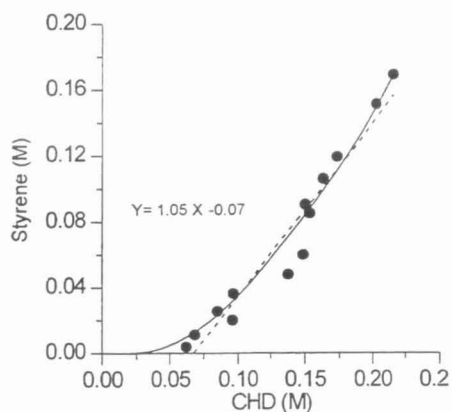


Fig 2 : Evolution de la concentration en St en fonction de celle du CHD. La pente donne la composition instantanée du copolymère formé.

On notera que pour le mélange de CHD et de St de composition 0.216 M / 0.169 M une part importante de la chaîne est constituée par un copolymère de composition voisine de 1 / 1 conforme à l'objectif visé.

- **Aromatisation du copolymère précurseur:**

La déshydrogénation partielle du copolymère a été effectuée par réaction avec le

parachloranil en solution dans le 1-2 dichlorobenzène selon un processus déjà utilisé dans le cas du poly1-3 CHD. La réaction est effectuée à 135°C / 150°C. Les masses molaires mesurées par GPC évoluent peu au cours de la réaction. L'indice de polydispersité reste inférieur à 1.25. Le spectre UV/Vis du polymère (330-340 nm) augmente progressivement en se déplaçant vers les plus grandes longueurs d'onde.

(Fig 3: résultats correspondants aux conditions de polymérisation des fig 1 et 2).

On a reporté sur la Fig 4 les spectres d'absorption UV/visible et de fluorescence de deux polymères obtenus à partir de mélanges ST/CHD différents.

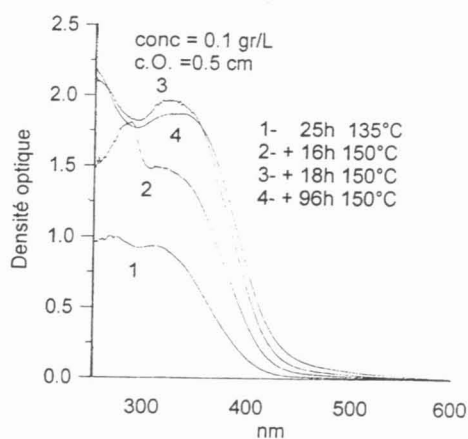


Fig 3: Cinétique de déhydrogénation d'un copolymère St/CHD. Evolution du spectre UV/Vis avec le temps.

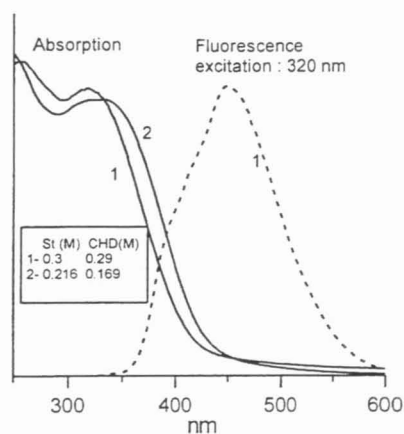


Fig 4: Spectres d'absorption et de fluorescence de deux copolymères St/CHD deshydrogénés.

CONCLUSION

Ce travail démontre la possibilité d'obtenir des polymères conjugués solubles de la famille des PPV et de faible indice de polydispersité à partir d'un précurseur anionique. Malgré le faible degré d'ordre obtenu dans de telles chaînes cette méthode ouvre la voie à la synthèse de nouveaux copolymères à blocs utilisables dans les diodes électroluminescentes.

REFERENCES

- 1- X.F.Zhong , B.François Makromol.Chem. 192 2277 (1991)
- 2-D.J.Worsfold J.of Pol.Sci. part A-1 Vol5 2783-2789 (1967)
- 3- X.F.Zhong , B.François Makromol.Chem. 191 2735 (1990)