

一种聚对亚苯基亚乙烯基类交替型发光共聚物的合成与性能

刘宇 王海桥 李效玉*

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室,北京 100029)

摘要: 采用 Wittig 反应合成了一种分子主链由烷氧基取代的 1,4-二苯乙炔基苯(聚对亚苯基亚乙烯基(PPV)的三个单元的齐聚物)与柔性隔离链段五缩六乙二醇组成的交替型蓝绿色发光共聚物(DMDSB-SEO)。相对于苯环的 2,5-位上没有甲氧基的聚合物 DSB-SEO 来说,DMDSB-SEO 结构中甲氧基的引入,显著提高了聚合物的光量子效率,调整了其电子结构和光物理性能,同时大大改善了聚合物的溶解性和成膜加工性。该聚合物可溶于氯仿、四氢呋喃等有机溶剂,具有优良的溶解性和成膜加工性能。文中应用原子力显微镜(AFM)和相差显微镜等手段,研究了聚合物的相态结构以及聚合物对锂盐的溶解能力,并对此类材料的合理结构设计进行了讨论。

关键词: 聚对亚苯基亚乙烯基;交替共聚物;合成;性能;相态结构

中图分类号: TQ317

1998 年 Benfaremo 等人^[1]采用 Mitsunobu 反应,将强极性的低聚乙二醇(PEG₉₀₀)与 1,4-二苯乙炔基苯(DSB)(聚对亚苯基亚乙烯基(PPV)的三个单元的齐聚物)交替键接于分子主链上,合成出一种新的兼具离子传导性和发光性的 PPV 类嵌段聚合物。然而非常遗憾的是,他们使用该聚合物装配聚合物发光二极管(LED)和发光电化学池(LEC)时未能获得成功。随后,本研究组合成了一系列由离子传导链段——二缩三乙二醇或冠醚与多种不同发光链段组成的蓝色或蓝绿色交替型发光聚合物^[2-3],并成功的制备了性能良好的电化学发光器件 LED 和 LEC。与此同时,英国剑桥大学著名的 Friend 研究小组^[4],也报道了两种类似的蓝绿色发光聚合物的合成及其良好的器件性能。

在上述这类发光体系中,发光链段与离子传导链段 PEO 极性相差很大,不同的发光链段与不同链长的 PEO 的组合,会导致聚合物的相态结构发生很大的变化,而聚合物的发光性能,包括发光颜色都与其相态结构密切相关。为了保证其一定的离子导电性,PEO 必须具有足够的长度以充分溶解锂盐,然

而稍具长度的 PEO 链段极易产生结晶,从而引起聚合物发光性能的降低。基于上述原因,可以认为,除了器件制备工艺方面的因素,不同的 PEO 链长很可能是导致文献[1]、[2-3]和[4]中几种同类聚合物发光性能存在很大差别的一个最主要原因。但是,到目前为止,还没有人注意到这个问题。

为了更深入地了解上述带有不同链长的 PEO 链段的聚合物分子中 PEO 链段的结晶情况、聚合物的相态结构、聚合物对锂盐的溶解能力及其 PEO 链段与发光链段不同组合对其发光性能的影响,本课题组在前期工作的基础上,又合成了几种新的、离子传导链段更长(五缩六乙二醇或低聚乙二醇)的交替型发光聚合物。本文将报道其中一个聚合物——聚二甲氧基取代二苯乙炔基苯共五缩六乙二醇(DMDSB-SEO)的合成及其有关性能,并研究了 PEO 链段的长度对聚合物形态结构及其相关性能的影响。

1 实验

1.1 主要试剂及规格

五缩六乙二醇为 Lancaster 产品,其纯度为 96%;对羟基苯甲醛为化学纯;对甲苯磺酰氯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、乙酸乙酯、正己烷等均为分析纯。无水乙醇,使用前经绝对无水处理后置于干燥器中备用;氯仿用 3A 分子筛干燥备用。

收稿日期:2004-03-16

基金项目:北京市自然科学基金(2042017)

第一作者:女,1979年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail:lixxy@mail.buct.edu.cn

1.2 仪器与测试

$^1\text{H-NMR}$ 使用德国 Bruker 公司的 AV 600MHz 高分辨液体核磁共振波谱仪测定, CDCl_3 为溶剂, TMS 做内标; FTIR 使用 NICOLET-210 型红外分光光度计测定, KBr 压片; 元素分析使用意大利的 CARLO ERBA 1106 型仪器; 相对分子质量测定仪器为 Waters 515-2410, THF 为淋洗液, PSt 做标样, 折光率检测器; 紫外光谱 (UV-Vis) 使用日本 Horiba 公司的 U-3010 紫外分析仪测定; 荧光光谱 (PL) 使用日本 Horiba 公司的 F-4500 荧光光谱仪测定; 循环伏安曲线使用德国 Zahner 公司的 Zahner IM6e 电化学工作站测定; 相差显微镜是日本 Nikon 公司的 Biophot; 原子力显微镜是 Digital Instruments 的 Multimode NanoScope a 型; 涂膜采用中国科学院微电子中心的 KW-4A 型台式匀胶机。

1.3 单体与聚合物的合成

1.3.1 五缩六乙二醇双对甲苯磺酸酯()的合成

按文献^[5]方法合成。得到产物为黄色黏稠油状液体, 产率为 97.8%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz)

2.40 (6 H, ArCH₃), 3.53 (s, 8 H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.56 (s, 8 H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.62 ~ 3.69 (m, 4 H, $-\text{TsOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.05 ~ 4.17 (m, 4 H, $-\text{TsOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 7.24 (A), 7.69 (B) (AABB, 8 H, $J_{AB} = 8 \text{ Hz}$, ArH)。

1.3.2 单体 1,19-二(4-醛基苯撑)-1,4,7,10,13,16,19-七氧化十九烷()的合成

按文献^[6]方法合成。经过柱分离得到白色固体, 产率为 54%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) 9.886 (s, 2 H, $-\text{CHO}$), 7.838 (d, 4 H, ArH), 7.014 (d, 4 H, ArH), 4.221 (t, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 3.896 (t, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 3.739 (m, 16 H)。

1.3.3 聚合物 DMDSB-SEO 的合成 在装备有氮气进出口和滴加装置的三口瓶中分别投入 0.9800 g (0.002 mol) 的单体(), 1.5181 g (0.002 mol) 的 2,5-二甲氧基-1,4-二亚甲苯撑基二氯化三苯基膦和 50 mL 无水乙醇与氯仿体积比 (3/1)^[7] 的混合溶剂, 通氮气 0.5 h 后在室温下开始滴加 0.005 mol 金属钠的 10 mL 无水乙醇溶液, 继续搅拌反应 24 h, 用稀盐酸终止反应。旋转蒸发掉溶剂, 用氯仿溶解后在大量甲醇中沉淀, 抽滤, 所得黄色固体于真空烘箱中室温干燥一周。产率: 68%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) 6.771 ~ 6.915, 7.095 ~ 7.485 (10 H, ArH), 7.047 ~ 7.074 (2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6.562 ~

6.568 (2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.095 ~ 4.21 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 3.868 ~ 3.916 (m, 4 H, $-\text{CH}_2-$), 3.669 ~ 3.739 (m, 16 H), 3.816 ~ 3.853, 3.453 ~ 3.530 (6 H, $-\text{OCH}_3$)。元素分析结果: 实测值(理论计算值) C, 69.72% (69.66%); H, 7.35% (7.14%)。GPC 测试结果: $M_n = 13774$, $M_w = 16806$, $M_n/M_w = 1.22$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 是单体()和聚合物 DMDSB-SEO 的 FTIR 谱图。从图中可以看出, 单体中 1690 cm^{-1} 处强而尖的 $\text{C}=\text{O}$ 不饱和醛的吸收峰在聚合物 DMDSB-SEO 中已经很弱, 而在 956 cm^{-1} 处有强的吸收峰说明聚合物有反式乙烯撑结构的存在。 1206 , 1109 及 1045 cm^{-1} 处的吸收峰, 说明 $\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2$ 结构的存在, 1109 cm^{-1} 则对应于 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动吸收峰。结合红外、核磁表征及元素分析的结果, 说明所合成的聚合物与目标产物的结构完全一致, 聚合物具有较高的化学纯度。GPC 测定结果表明聚合物具有很窄的相对分子质量分布。

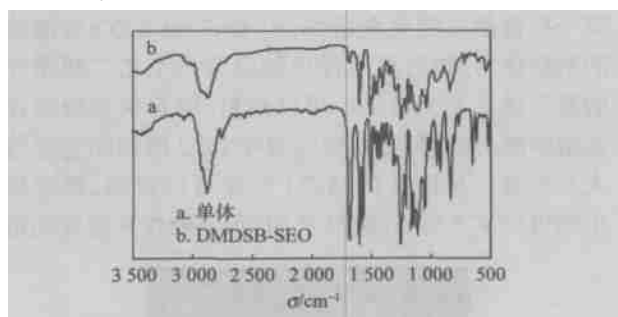


图1 单体()和聚合物 DMDSB-SEO 的红外谱图

Fig.1 FTIR spectra of monomer and polymer DMDSB-SEO

为了便于更深入的研究 DMDSB-SEO, 同时还合成了在共轭发光链段的中心苯环上不带甲氧基的 DSB-SEO。实验发现, DSB-SEO 的溶解性要比 DMDSB-SEO 差许多。尽管 DSB-SEO 在苯、甲苯、氯仿等溶剂中有一定的溶解性, 但是整个溶液呈浑浊状。在其它的普通有机溶剂中, 溶解性更差。在对其氯仿溶液仔细过滤后, 用以旋涂成膜, 其膜的质量也不是很理想。但是聚合物 DMDSB-SEO 在普通有机溶剂却具有相当好的溶解性, 可以溶解在氯仿、四氢呋喃、甲苯等许多溶剂中。采用氯仿溶液旋涂制成的膜, 非常均匀, 其原子力显微镜的照片上,

基本看不到任何针孔。因此,在苯环上引入两个甲氧基侧链后,极大的改善了聚合物的溶解成膜性。

2.2 聚合物的相态结构

在以前的工作中发现,当聚合物中的离子传导链段为二缩三乙二醇时,聚合物对锂离子的溶解能力较差^[8-9],因此直接使用发光聚合物与锂盐的混合物装配的 LEC 器件的性能不理想。要得到性能较佳的器件,必须要添加一定量的 PEO 以增加锂盐的溶解能力,提高膜的离子传导性。但是随着 PEO 的加入,复合膜中出现了明显的微相分离^[10]。当将聚合物中离子传导链段延长到六个乙二醇单元后,从图 2 聚合物的相差显微照片中可以看到,尽管还

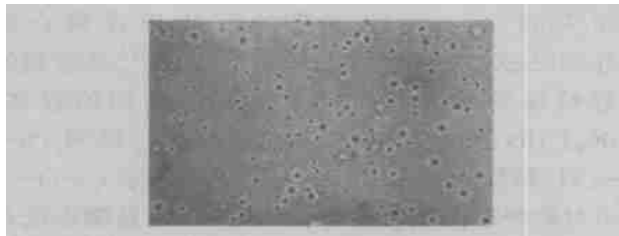


图 2 聚合物 DMDSB-SEO 和 LiCF_3SO_3 的质量比为 20:1 膜的相差显微照片(放大 100 倍)

Fig. 2 Phase-contrast micrograph of DMDSB-SEO and LiCF_3SO_3 (Ratio 20:1) ($\times 100$)

有一些锂盐未能完全溶解,但 DMDSB-SEO 对锂盐的溶解能力,较之离子传导链段为三个乙二醇单元的聚合物已大大增加。可以预料,随着聚合物对锂盐溶解能力的增加,其相应器件 LEC 的性能也必将大大改善。从图 3 的 AFM 照片可以看到,聚合物中的极性离子传导链段(软相)和非极性共轭发光链



图 3 聚合物 DMDSB-SEO 和 LiCF_3SO_3 的质量比为 20:1 膜的原子力显微镜图片

Fig. 3 AFM phase-detection image of DMDSB-SEO and LiCF_3SO_3 (Ratio 20:1)

段(硬相)在纳米范畴内呈双连续分布,没有看到在纯 PEO 中常见的球晶出现。很明显,较短的 PEO 链段在受限情况下,其结晶能力基本消失。如果继续加大聚合物中 PEO 链段的长度,如用 PEG1500 链段代替 SEO,发现发生明显的 PEO 链段的结晶。

同样,Benfaremo 等人在他们合成的样品中也观察到了 PEO 的结晶^[1],这可能就是他们制备器件未能成功的重要原因。

为进一步改善锂盐的溶解状况,在聚合物 DMDSB-SEO 中又掺入了 PEO,并用 AFM 和相差显微镜研究了这种混合物的相态结构。图 4 是其 AFM 图。很显然,从图上已看不到游离锂盐的存在,说明锂盐已得到充分的溶解,但此时相分离的情



图 4 聚合物 DMDSB-SEO、 LiCF_3SO_3 和 PEO 的质量比为 20:1:5 膜的原子力显微镜图片

Fig. 3 AFM phase-detection image of DMDSB-SEO and LiCF_3SO_3 and PEO (Ratio 20:1:5)

况明显加剧。图 5 是其相差显微照片。此图更清楚

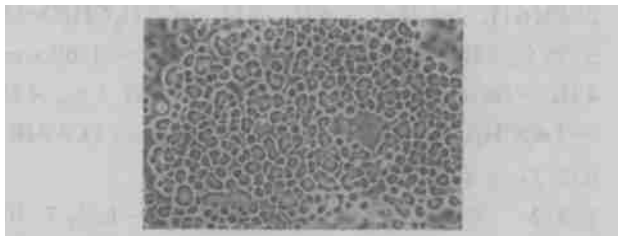


图 5 聚合物 DMDSB-SEO、 LiCF_3SO_3 和 PEO 的质量比为 20:1:5 膜的相差显微照片(放大 100 倍)

Fig. 5 Phase-contrast micrograph of DMDSB-SEO and LiCF_3SO_3 and PEO (Ratio 20:1:5) ($\times 100$)

的说明,此时已经是明显的两相分离结构,其中大量的 PEO 分子聚集形成一个孤岛。可以认为,在聚合物分子链上的 PEO 链段对锂盐具有较强的溶解能力时,最好不要另外掺入 PEO 以片面追求锂盐的完全溶解,以免发生严重的相分离。这个结论与全共轭 PPV 分子中的情形是有差别的^[11]。在全共轭分子中,PEO 可以与 PPV 在纳米范畴内形成互穿的网状结构。以上研究说明,适当的增加聚合物结构中 PEO 链段的长度,将会有效的增加聚合物对锂盐的溶解能力,从而改善其发光器件的性能。但是如果分子中所设计的 PEO 链太长,就可能产生结晶。所以,要想得到既对锂盐有充分溶解能力,同时又不会产生 PEO 链段结晶的分子,必须要考虑极性与非极性两种不同链段的性能,仔细的去设计其各

段的合理长度。另外,虽然在聚合物中加入 PEO 可以显著的改善聚合物对锂盐的溶解能力,但同时也会发生 PEO 结晶的情况,而导致器件性能受损。这也就是在组装器件时一个不容忽视的问题。

2.3 聚合物的光学和电化学性能

从图 6 中可以看出,氯仿溶液的最大吸收峰位于 383 nm,起始位在 449 nm;固体膜的最大吸收峰为 395 nm,起始位在 460 nm。膜的吸收相对其溶液发生了轻微的红移。根据其吸收边可以估算出共聚物在溶液中的光学禁带宽度为 $E_{g,opt} = 2.76 \text{ eV}$,而相应膜状态下的禁带宽度则为 $E_{g,opt} = 2.70 \text{ eV}$ 。由图 7 可看出,DMDSB-SEO 的氯仿溶液的最大发射峰处于 445 nm,同时在 471 nm 处有一个肩峰;而其膜的最大的发射峰处于 498 nm,在 526 nm 附近有一个小的肩峰。其膜的发射峰较溶液红移了 53 nm,发光颜色也从蓝色红移到了蓝绿色。很明显,相对于溶液中的情况,在凝聚状态下,吸收和发射峰的红移是由于体系中链间激子的形成而引起的。

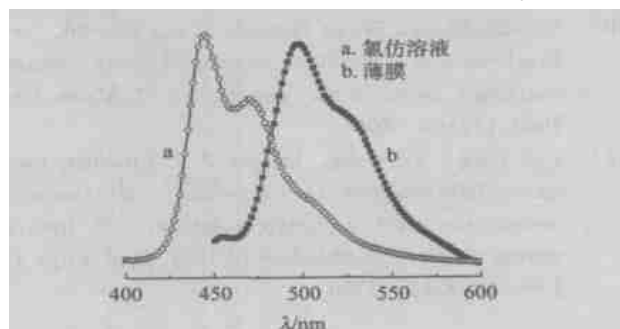


图 6 聚合物 DMDSB-SEO 的紫外吸收光谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of DMDSB-SEO

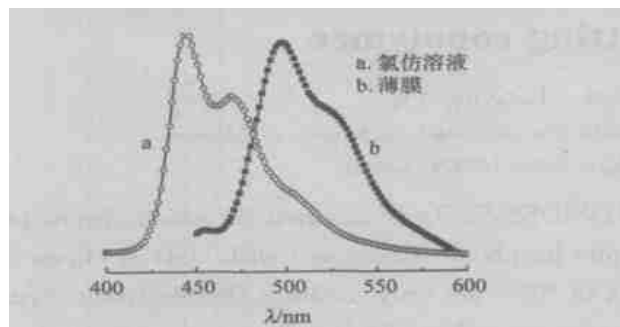


图 7 聚合物 DMDSB-SEO 的光致发光光谱

Fig. 7 PL spectra of DMDSB-SEO

烷氧基侧链取代 PPV 后,导致聚合物的电子结构和光学性能发生了明显的改变。如测得 DMDSB-SEO 氯仿溶液的量子效率高达 79.5%,而 DSB-SEO 却只有 46.5%。这可能是因为甲氧基的空

间位阻效应,增加了分子间的距离,减小了载流子在分子间跃迁的几率,从而提高了 DMDSB-SEO 的发光量子效率。另外,相对于 DSB-SEO 来说,DMDSB-SEO 的吸收和发射峰都发生了显著的红移,其膜的最大吸收峰从 320 nm 红移到了 395 nm,发射峰从 485 nm 红移到了 498 nm。目前有两种机理来解释这个现象,一种观点认为这是由于供电子的甲氧基增加了共轭体系的离域程度引起的,另一种则认为这是甲氧基改变了苯环的轨道所致。不过,Davenas 等人以为,因为甲氧基是饱和链,第一种看法不太合理,第二种观点更易令人接受。

实验采用循环伏安法对 DMDSB-SEO 的电化学参数进行了测定(图 8)。该聚合物的 p 型掺杂/脱掺杂过程为一可逆过程。在连续扫描条件下,发生氧化的起始电位在 0.56 V,掺杂峰和脱掺杂峰的峰位置和强度保持不变,说明了该聚合物良好的 p 型掺杂/脱掺杂特性。从图中还可看出,发生还原的起始电位在 -2.15 V,但出现了两个不可逆的还原峰,说明聚合物的 n 型掺杂/脱掺杂过程为一不可逆过程。推测可能因为该聚合物具有很好的空穴传输能力,通常更容易发生 p 型掺杂而不易发生 n 型掺杂;也可能 DMDSB-SEO 对应有两种不同的还原反应,其详细的机理正在研究之中。

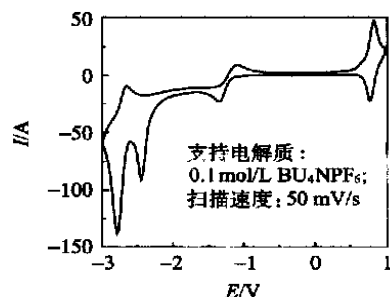


图 8 聚合物 DMDSB-SEO 的循环伏安曲线

Fig. 8 Cyclic voltammogram of DMDSB-SEO with

0.1 m Bu_4NPF_6 as the supporting electrolyte

根据 $E_g = eE_{ox} - eE_{red}$ (E_{ox} 和 E_{red} 分别为 p -型掺杂和 n -型掺杂的起始电位)计算出该聚合物的电化学禁带宽度 $E_{g,ele} = 2.71 \text{ eV}$,与 2.3.1 计算出的聚合物光学禁带宽度 $E_{g,opt} = 2.70 \text{ eV}$ 结果一致。

由公式 $I_p = E_{HOMO} = eE_{ox,on} + 4.4 \text{ eV}$, $E_A = E_{LUMO} = eE_{red,on} + 4.4 \text{ eV}$;可以计算出聚合物的电离势 I_p 和电子亲和能 E_A 分别为

$$I_p = E_{HOMO} = 4.96 \text{ eV}, E_A = E_{LUMO} = 2.25 \text{ eV}$$

3 结论

DMDSB-SEO 可溶于氯仿、四氢呋喃等许多有机溶剂中,具有良好的成膜加工性能。其禁带宽度约为 2.70 eV,最大 PL 发射峰位于 498 nm。其氯仿溶液的量子发光效率高达 79.5%。相差显微和原子力显微观察结果表明,DMDSB-SEO 相对于本研究小组早期报道的聚合物,对锂盐有更好的溶解能力。聚合物中非极性硬段和极性软段呈双连续分布,没有发生 PEO 链段的结晶。如果继续增加聚合物分子中 PEO 链段的长度,虽然能改善聚合物对锂盐的溶解能力,但同时会出现 PEO 链段的结晶。在材料中掺入一定量的 PEO 分子,则会导致混合物发生相分离。

参 考 文 献

- [1] Benfaremo N, Sandman D J, Tripathy S. Synthesis and characterization of luminescent polymers of distyrylbenzenes with oligo (ethylene glycol) spacers [J]. *Macromolecules*, 1998, 31:3595 - 3599
- [2] 王海桥,段 炼,邱 勇,等.主链含 PEO 链段的聚对苯乙炔类蓝色电致发光共聚物[J]. *功能高分子学报*, 2000, 13:393 - 396
- [3] Wang Haiqiao, Sun Qingjiang, Li Yongfang, *et al.* A luminescent copolymer containing PPV-based chromophores and flexible tri(ethylene oxide) spacers[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2002, 52:61 - 69
- [4] Cacialli F, Friend R H, Feast W J, *et al.* Poly(distyrylbenzene-block-sexi (ethylene oxide)), a highly luminescent processable derivative of PPV [J]. *Chem Commun*, 2001, 18:1778 - 1779
- [5] Newcomb M, Moore S, Cram D J. Host-guest complexation. 5. convergent functional groups in macrocyclic polyethers[J]. *J Am Chem* 1977, 99:6405
- [6] Cacialli F, Feast W J, Friend R H, *et al.* Synthesis and characterization of poly(distyrylbenzene-block-hexa(ethylene oxide)) and its fluorinated analogue—two new block copolymers and their application in electroluminescent devices[J]. *Polymer*, 2002, 43:3555 - 3561
- [7] Yang Chunhe, He Gufeng, Wang Rongqiu, *et al.* Luminescent block copolymer containing PEO-like segments for polymer light-emitting devices[J]. *Mol Cryst and Liq Cryst*, 1999, 337:473 - 476
- [8] 孙清江,杨春和,何谷峰,等.基于嵌段共聚物的发蓝绿色聚合物发光电池的制备和表征[J]. *发光学报*, 2002, 23:473 - 476
- [9] Sun Qingjiang, Yang Chunhe, Zhai Jin, *et al.* Light emitting devices based on a bifunctional block copolymer containing crown ether spacers [J]. *Synthetic Metals*, 2003, 137:1089 - 1090
- [10] Sun Qingjiang, Wang Haiqiao, Yang Chunhe, *et al.* Synthesis and electroluminescence of novel copolymers containing crown ether spacers [J]. *J Mater Chem*, 2003, 13:800 - 806
- [11] Cao Yong, Yu Gang, Heeger A J. Efficient, fast response light-emitting electrochemical cells: electroluminescent and solid electrolyte polymers with interpenetrating network morphology [J]. *J Appl Phys Lett*, 1996, 68:3218 - 3220

Synthesis and properties of a poly(*p*-phenylene vinylene)-based alternating light-emitting copolymer

Liu Yu Wang Hai-qiao Li Xiao-yu

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new functional electroluminescent copolymer (DMDSB-SEO) is reported in which chromophores and hexa(ethylene oxide) segments alternate along the polymer backbone. Compared with DSB-SEO, an introduction of two methoxy groups into the central benzene ring of PPV not only modifies the electronic structure and photophysical properties, greatly increases the quantum efficiency, but also improves the solubility in common organic solvents of copolymer. Thus, DMDSB-SEO possesses an excellent solubility and a good film-forming property. The phase structure of the copolymer was studied and the solvency to the lithium salt of the copolymer was evaluated by using phase-contrast microscope and AFM. At last, a proposal was offered for a rational design of this kind of copolymers.

Key words: poly(phenylene vinylene); alternating copolymer; synthesis; property; phase structure

(责任编辑 朱晓群)