

聚丙烯酸苄酯的电化学氧化交联反应及其表征^{*}

朱召进^{1,2} 李玉真² 裴梅山^{1**} 徐景坤^{2**} 卢宝阳² 李 龙² 申 亮²

(¹ 济南大学化学化工学院 济南 250022)

(² 江西科技师范学院江西省有机功能分子重点实验室 南昌 330013)

摘 要 合成了侧链带有苄的聚丙烯酸苄酯(PFM),在含40%三氟化硼乙醚的二氯甲烷混合电解质溶液中,直接阳极氧化PFM获得了自支撑交联网状的聚(聚丙烯酸苄酯)(CPFM)薄膜.通过UV-Vis、FTIR和¹H-NMR对CPFM结构进行了表征.荧光光谱表明得到的聚合物薄膜CPFM在415 nm附近处具有强的荧光发射峰,表明聚丙烯酸结构的引入没有影响聚苄的蓝色发光性能并有利于提高聚合物薄膜的力学性能.TGA表明得到的CPFM薄膜具有良好的热稳定性.

关键词 聚苄,导电高分子,聚丙烯酸酯,电化学交联反应,交联网状膜

自20世纪70年代末导电高分子发现至今,导电高分子的相关研究方兴未艾,并在众多领域得到应用,如抗静电剂、超电容器、有机电致发光材料等^[1~5].相关研究主要集中在小分子芳香聚合物,如聚噻吩^[6,7]、聚吡咯^[8]等.近年来,苄类化合物由于具有刚性平面联苯结构、宽能隙、高发光效率等优点^[9],同时具有很好的热稳定性、光稳定性和化学稳定性,因而作为高分子电致发光显示器件中的蓝色发光材料得到了广泛研究.对于聚苄及其衍生物的制备,大部分研究都采用化学方法.电化学方法是制备高性能导电高分子的重要方法之一.同化学方法复杂的处理过程相比,电化学直接氧化单体制备导电高分子薄膜具有独特的优点,可以一步获得导电膜,操作简单等.前人对苄及其衍生物的电化学聚合研究较少,大部分都是在中性溶液中进行,如CH₂Cl₂,CH₃CN^[10].在中性电解液中获得聚苄薄膜质量很差,一般都是粉末.三氟化硼乙醚(BFEE)是芳香化合物电化学聚合时经常使用的一种优良的电解质.它不仅可以降低单体的氧化电位,还具有电催化的作用,因而在其中能够获得高性能的聚噻吩等导电高分子膜^[11].我们在BFEE中通过电化学聚合方法获得了一系列的聚苄以及聚苄衍生物膜^[12~14],并试图通过对苄进行功能化修饰改善其相关性能.但总体来说获得的聚苄薄膜性能较差.而通过丙烯酸基团对芳香性导电分子

进行功能化修饰可以提高聚合物薄膜的性能^[15~18].通过引入丙烯酸基团对苄进行功能化修饰,首先通过自由基聚合得到聚丙烯酸苄酯,然后通过电化学聚合苄交联、分子间以及分子内作用有可能得到立体网状聚合物薄膜.经过交联形成的自支撑薄膜有可能提高聚合物薄膜的性能.本文通过利用丙烯酸酐对苄进行功能化修饰获得了丙烯酸苄酯(FM),先后通过自由基聚合和电化学交联反应获得了自支撑立体网状交联聚合物薄膜,并对得到的聚合物薄膜进行了初步表征.

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

9-羟基苄(分析纯,Acros Organics);丙烯酸、二氯亚砷、二氯甲烷、三乙胺、乙酸乙酯、石油醚、碳酸氢钠、无水硫酸镁、甲苯(均为分析纯,北京化工厂);偶氮二异丁腈(AIBN,分析纯);四氟化硼四丁基铵(95%,Acros Organics,60℃真空干燥24 h);三氟化硼乙醚(BFEE,化学纯,北京长阳化工厂)使用前重蒸,-20℃储藏;CDCl₃(色谱纯,北京化工厂核磁试剂).丙烯酸酐由丙烯酸与二氯亚砷制备;凝胶渗透色谱(GPC)测定聚合物分子量,利用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作标样,四氢呋喃(THF)为洗脱剂;紫外可见光谱使用PerkinElmer公司Lambda-900

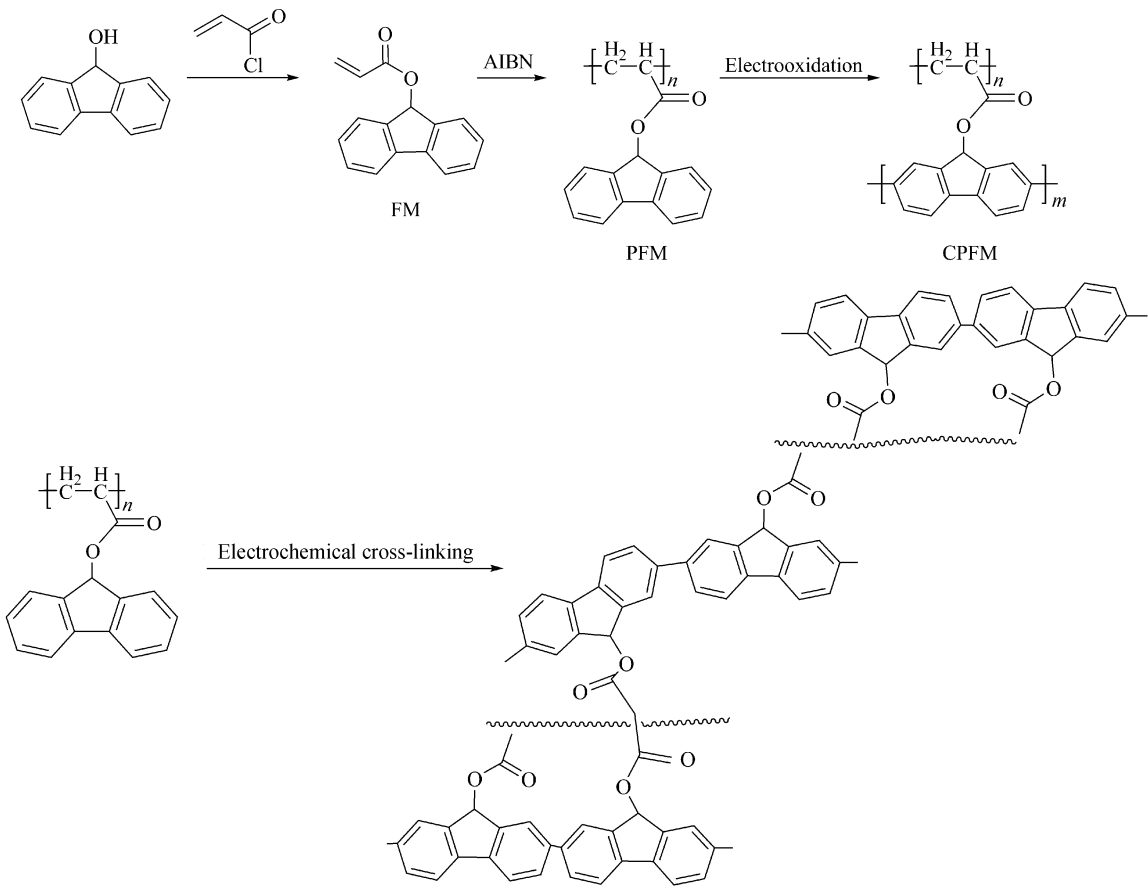
^{*} 2009-07-28 收稿,2009-11-13 修稿;国家自然科学基金(基金号 50663001)、教育部重点科技项目(项目号 207058)和江西省教育厅基金(基金号 GJJ06369)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:chm_peims@ujn.edu.cn;xujingkun@tsinghua.org.cn

型紫外可见近红外光谱仪测定, 导电 ITO 玻璃作为透明载体; 红外光谱使用 Bruker Vertex 70 FTIR 红外光谱仪测定 (KBr 压片); 核磁共振波谱使用 Bruker AV 400 波谱仪测定; 荧光光谱使用 Hitachi 公司 F-4500 型荧光光谱仪测定, 导电 ITO 玻璃作为透明载体; 热重分析 (TGA) 使用 Neusch TG 209 热重分析仪测定; 电镜照片在 VEGA\\TESCAN 电子扫描电镜上测得.

1.2 丙烯酸苄酯(FM)的合成

单体 FM 的合成如示意图 1 所示, 将 2.0 g (11 mmol) 羟基苄, 1.17 g (11 mmol) 三乙胺, 50 mL 二氯甲烷放入 100 mL 单口圆底烧瓶中, 冷却

至 0℃. 搅拌下逐滴滴加 5 mL 含 0.99 mL 丙烯酰氯的二氯甲烷溶液, 滴加完毕升温到室温继续反应 12 h. 反应液用饱和 NaHCO₃ 溶液洗涤 3 次, 再用蒸馏水洗涤 3 次, 无水硫酸镁干燥, 旋转蒸发, 硅胶过柱洗脱剂为石油醚/乙酸乙酯 = 20 得白色固体. 产率 80%. 单体 FM 核磁图谱如图 1 (a) 所示, ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 7.68 (d, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H), 7.57 (d, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H), 7.42 (t, J_{HH} = 14.8 Hz, 2H), 7.30 (t, J_{HH} = 14.8 Hz, 2H), 6.89 (s, 1H), 6.51 (d, J_{HH} = 17.2 Hz, 1H), 6.22 (m, 1H), 5.91 (d, J_{HH} = 10.4 Hz, 1H).



Scheme 1 The synthesis routes of poly(fluorene acrylate) (PFM) and its electrochemical oxidation cross-linking reaction

1.3 聚合物制备

1.3.1 自由基聚合制备 PFM 将 2.0 g (9.26 mmol) FM 溶于干燥的 20 mL 甲苯中, 通 N₂ 30 min, 加入 AIBN, 再次通 N₂ 30 min. 升温到 60℃ 反应 2 天. 反应液冷却到室温, 把反应液倒入甲醇中, 不断搅拌沉积出白色固体. 产率 65%. 聚丙烯酸苄酯(PFM)的核磁波谱如图 1(b) 所示, δ = 6.40 ~ 7.72 为聚合物侧链所带苄基上氢原子, δ

= 1.42 ~ 2.80 为聚合物主链亚甲基基团氢原子, 核磁图谱可以看出丙烯酸双键已经发生自由基聚合. GPC 测定聚合物分子量, M_n = 4600; M_w = 8100; M_w/M_n = 1.76.

1.3.2 电化学交联反应制备 CPFM 电化学聚合和电化学性能的测试均使用一室三电极体系. 电化学分析仪为 Model 263 恒电位/恒电流仪 (EG&G Princeton Applied Research). 电化学性能

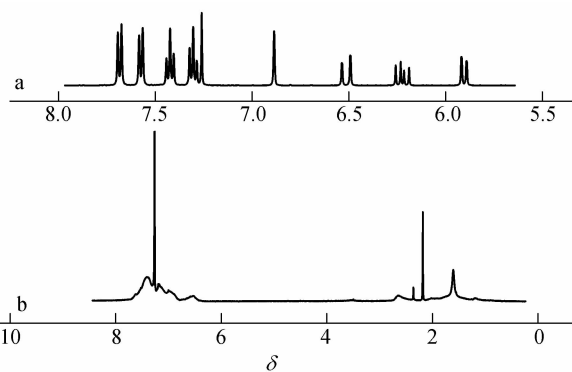


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of FM (a) and PFM (b)
Solvent: CDCl_3

测试中使用的参比电极、工作电极和对电极同为铂丝(直径为 1 mm),相距 0.15 cm. 为了获得大量聚合物进行结构表征,采用了两块不锈钢片(AISI304, 4 cm^2)分别作为工作电极和对电极. 使用前,不锈钢电极用 1500 目的砂纸仔细打磨,然后依次用水、甲醇、丙酮冲洗,吹干. 电解质溶液为 BFEE + CH_2Cl_2 溶液, BFEE 与 CH_2Cl_2 体积比为 2:3, PFM 浓度为 6.25 g L^{-1} . 实验前,通干燥的 N_2 10 min,并在 N_2 保护下进行整个交联实验. 在一定电位下,深红色的交联聚丙烯酸苄酯(CPFM)沉积在电极表面. 该聚合物用 25% 的氨水浸泡 3 天去掺杂,然后用去离子水洗涤 3 次,置于 60°C 真空烘箱干燥 24 h.

2 结果与讨论

2.1 PFM 的电化学交联反应

9-羟基苄可以很容易与丙烯酰氯反应获得单体 FM. 经自由基聚合 FM 后,获得了 $M_w = 8079$ 的聚丙烯酸苄酯(PFM). PFM 在 BFEE + CH_2Cl_2 混合电解质中测试其循环伏安曲线,如图 2 所示. 该曲线与典型的循环伏安法合成导电高分子的曲线相似,如聚噻吩和聚吡咯等^[8-10]. 随着电位扫描的进行,可以观察到氧化偶合后获得的交联聚合物 CPFM 薄膜不断在电极表面沉积. 同时对应着 CPFM 的还原和氧化,在循环伏安曲线中有一对氧化还原峰,其电位在电位扫描的初期分别位于 0.04 V 和 0.28 V 明显降低了起始氧化电位^[19]. 随着扫描圈数的增加,氧化还原电流密度在不断增加,这表明电极表面沉积的交联聚合物薄膜的量逐渐增多. 同时也可以观察到溶液中工作电极表面生成的交联聚合物薄膜厚度在不断增加,聚合物膜的颜色也逐渐由浅加深,由浅红色

逐渐变为深红色. 此时不断沉积的 CPFM 膜也增加了电极的电阻,因而需要一个过电位来克服这个电阻,在循环伏安图中表现为聚合物的氧化峰电位正移,而还原峰电位负移^[20].

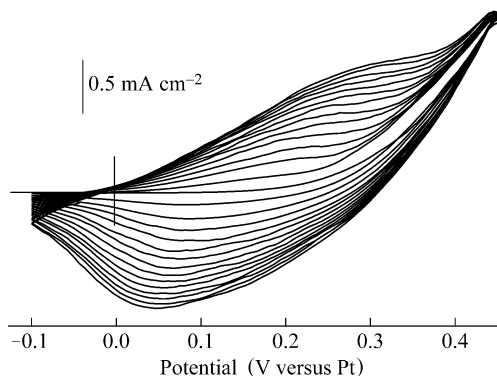


Fig. 2 Cyclic voltammograms of PFM in BFEE + CH_2Cl_2 6.25 g/L

Potential scan rate: 100 mV s^{-1}

2.2 CPFM 的光谱性质

红外光谱能够提供聚合物结构相关的丰富信息,是判断单体是否发生聚合反应以及聚合物氧化偶合位点的重要依据. 图 3 为单体 FM (a)、自由基聚合制备的聚合物 PFM (b) 以及 BFEE + CH_2Cl_2 中电化学聚合制备的 CPFM (c) 的红外光谱. 从图 3 可以看出,单体 FM 典型的吸收峰分别位于 1720, 1457, 1407, 1296, 1193, 979, 807, 761, 738 cm^{-1} . 其中 761, 738 cm^{-1} 附近的吸收峰表明苯环与五元环相连的邻二取代苯的存在^[21]. 聚合物 PFM 在 759, 738 cm^{-1} 峰没有发生变化,表明在自由基聚合过程中苯环与五元环相连的邻二取代苯没有遭到破坏,即侧链所带电活性基团苄没有发生变化. CPFM 在 804, 754, 720 cm^{-1} 处的 3 个吸收峰(图 3c)表明聚合物单元上的苯环是 1,2,4-三取代^[22]. 上述结果表明的电化学交联反应可能主要发生在 2,7 位,与以前文献中报道结果相符^[15-17].

自由基聚合制备的聚合物 PFM 可溶于四氢呋喃(THF)、二甲基亚砜(DMSO)等极性溶剂,而难溶于乙腈等. 因此聚合物 PFM 的紫外光谱在 THF 溶液中进行. 图 4 插图是单体 FM (a) 以及聚合物 PFM (b) 在 THF 中的紫外可见吸收光谱. 单体 FM 在 272 nm 处有一最强吸收并在 221, 227, 234, 283 nm 处有 4 个弱吸收峰. 同单体相比,丙烯酸双键聚合后聚合物 PFM 的紫外

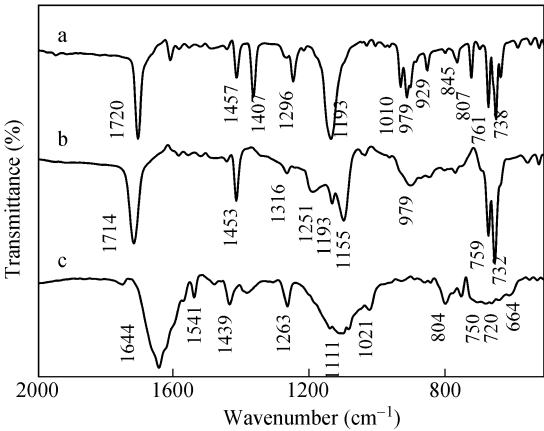


Fig. 3 FTIR spectra of monomer FM (a) , PFM (b) and CPFM (c)

可见吸收没有发生变化,表明在丙烯酸自由基聚合前后,侧链所带电活性基团并没有发生变化.图4是不同电位下(0.6~1.0 V)BFEE+CH₂Cl₂中电化学氧化交联反应 PFM 的固体紫外可见吸收光谱.从图中可以看出电化学交联反应后,CPFM 吸收峰明显红移,在352 nm 附近处有一强吸收峰,在434~588 nm 和600~1030 nm 附近处有两处吸收峰.352 nm 附近的吸收峰属于共轭链上价电子的 $\pi-\pi^*$ 迁移,434~588 nm 和600~1030 nm 附近的吸收峰则为导电粒子单极化子或双极化子的跃迁.随着电位的升高,CPFM 的吸收峰出现了红移.一般而言,紫外吸收光谱的红移说明聚合物共轭链长的增加,吸收波长越长,聚合物的共轭链越长^[23].由此表明通过自由基聚合得到的聚合物 PFM 发生了电化学交联反应生成了长链共轭聚合物.

图5是聚合物 PFM 和 CPFM 的固体荧光光谱.从插图可以看出聚合物 PFM 的最大激发波长和发射波长分别为346 nm 和368 nm.对于CPFM 的荧光性能而言,从图5中可以看出随着电位的升高,聚合物的发射峰强度先增大后减小,随着电位的升高,发射峰出现了红移,表明随着聚合电位的升高形成了CPFM 的共轭链更长.电化学交联在导电 ITO 玻璃上形成的CPFM 固态薄膜的发射峰出现在415 nm 附近,电化学聚合后CPFM 与聚合物 PFM 相比发射峰发生了明显的红移.这些结果表明电化学交联后得到的聚合物CPFM 是一种良好的蓝色荧光物质,即丙烯酸基团的引入并没有影响聚苄基团的蓝色发光性能.遗憾的是由于CPFM 不溶于任何溶剂,因

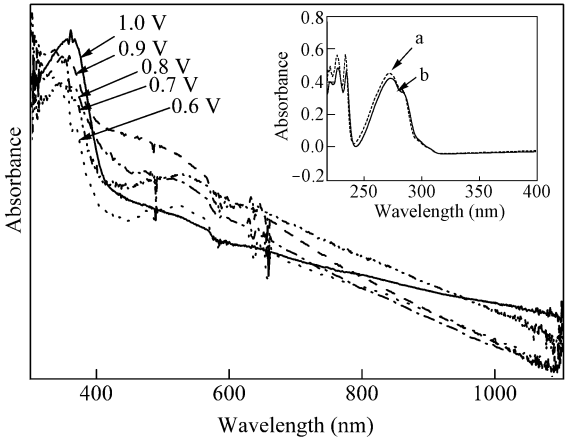


Fig. 4 UV-Vis spectra of CPFM films coated on an optically transparent ITO electrode at applied potential of 0.6 ~ 1.0 V and monomer FM (a) , PFM (b) in THF (inset)

此没有获得它相应的溶液荧光光谱.

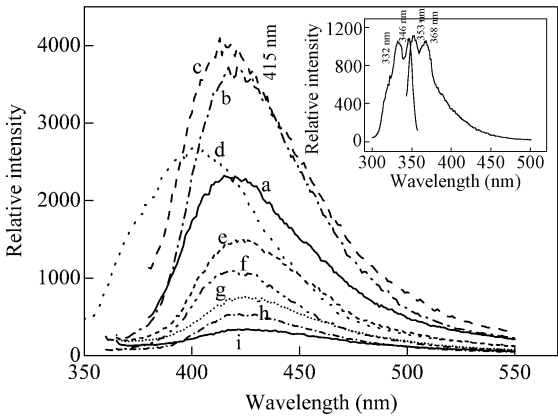


Fig. 5 Fluorescence spectra of PFM in THF (inset) and CPFM films coated on an optically transparent ITO electrode for 200 s at applied potentials of 0.6 V (a) , 0.7 V (b) , 0.8 V (c) , 0.9 V (d) , 1.0 V (e) , 1.1 V (f) , 1.2 V (g) , 1.3 V (h) and 1.4 V (i) , respectively

图6为不同电化学聚合时间得到不同厚度CPFM 的荧光光谱.从图中可以看出随着膜厚度的增加,聚合物发射峰强度先增大后减小.这是由于随着膜厚度的增加,生成聚合物增多发光基团增加,从而使得发射峰强度增加,当膜厚度增加到一定程度,透光度下降和聚合物分子链间的相互作用而产生的荧光淬灭作用,从而使得发射峰强度减弱.一般聚苄中的缺陷与聚集作用,均会影响聚苄的蓝色发光性能,而丙烯酸基团的引入使得聚苄的聚集作用减弱,得到的聚合物依然能够保持较好的蓝色发光性能.

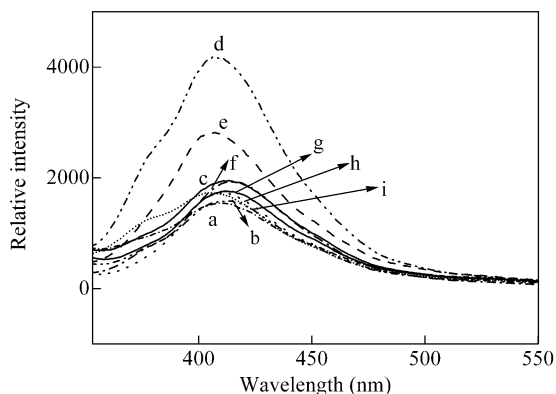


Fig. 6 Fluorescence spectra of CPFM films coated on an optically transparent ITO electrode at a constant applied potential of 1.0 V for 20 s (a), 50 s (b), 80 s (c), 100 s (d), 140 s (e), 160 s (f), 180 s (g), 200 s (h), 220 s (i)

2.3 CPFM 的热分析

热学稳定性对导电聚合物的应用具有重要影响. 图 7 为 CPFM (a) 以及 PFM(b) 的热重曲线. 热重分析在氮气保护下温度从 300 ~ 1030 K, 升温速率 10 K min^{-1} . 从图 7 中曲线(b)可以看出聚合物 PFM 从 530 K 开始降解到达 800 K 几乎完全降解. 曲线(a)可以看出聚合物 CPFM 在 300 ~ 400 K 失重了 3.28%, 主要是由于聚合物中所含水分的蒸发引起的. 从 400 ~ 620 K 失重了 13.67%, 主要是由于聚合物中掺杂离子的挥发引起的去掺杂以及降解. 从 620 ~ 820 K 失重了 12.09% 是由于聚合物膜中所含没有电化学交联反应的聚合物 PFM 的降解. 从 820 ~ 1030 K 失重了 14.63%, 说明电化学获得的交联网状膜 CPFM 的主链骨架开始降解, 表明 CPFM 具有非常好的热稳定性. 该热重结果表明在 BFEE + CH_2Cl_2 混合溶液中通过电化学二次聚合后获得的 CPFM 应为交联网状聚合物薄膜, 且具有良好的热稳定性. 良好的热学稳定性将有利于 CPFM 在有机光电子领域中的应用.

2.4 PPFM 的表面形态

电化学交联聚合得到的聚合物 CPFM 的典型扫描电镜照片如图 8 所示, 图 A 为掺杂态 CPFM 薄膜的表面形貌. 从图中可以看出尺寸在 100 nm 左右规则的纳米颗粒. 与此同时, CPFM 薄膜可以从电极上直接剥离, 形成小块的自支撑聚合物薄膜. 用恒电位 -0.2 V 去掺杂后的表面形态如图 8(b) 所示, 从图中可以看出, 去掺杂态膜表面的纳米颗粒遭到一定程度的破坏, 这是由于掺杂态的交联网状聚合物中包覆了大量的掺杂离子以

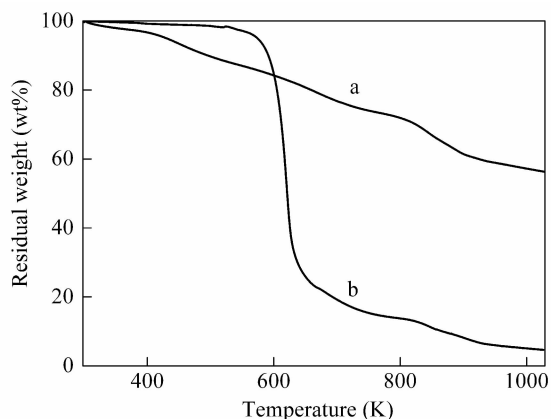


Fig. 7 TGA curves of CPFM (a) and PFM (b)

及未发生电化学交联的 PFM, 经过去掺杂后从聚合物膜中离去而破坏了聚合物膜的表面形貌.

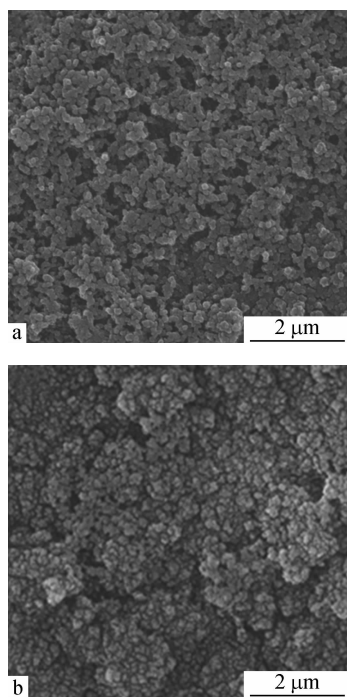


Fig. 8 SEM micrographs of CPFM films on ITO electrode
a) Doped; b) Dedoped

3 结论

合成了侧链带有电活性基团苄基的丙烯酸类单体 FM, 首先通过自由基聚合形成聚丙烯酸苄酯 PFM, 然后在 BFEE + CH_2Cl_2 体系中实现了 PFM 的电化学交联反应, 直接阳极氧化 PFM 得到了交联网状聚合物薄膜 CPFM. 荧光光谱测试表明得到的聚合物薄膜在提高力学和热学性能的基础上仍然保持蓝色发光性能, 将有利于电化学合成 CPFM 在有机光电子领域中的应用.

REFERENCES

1 Groenendaal L,Jonas F,Freitag D,Pielartzik H,Reynolds J R. Adv Mater,2000,2:81 ~ 494

2 Groenendaal L,Zotti G,Aubert P H,Waybright S M,Reynolds J R. Adv Mater,2003,5:55 ~ 879

3 Li Yongfang(李永舫). Prog Chem(化学进展),2002,14:207 ~ 211

4 Xu J K,Shi G Q,Chen F E,Hong X Y. Chinese J Polym Sci,2002,20(5):425 ~ 430

5 Wu Xufeng(吴旭峰),Shi Gaoquan(石高全),Qu Liangti(曲良体),Chen Fengen(陈凤恩),Hong Xiaoyin(洪啸吟). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(1):147 ~ 149

6 Zhang Zhipan(张志攀),Shi Gaoquan(石高全),Wu Xufeng(吴旭峰),Qu Liangti(曲良体). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(1):140 ~ 144

7 Zhang Zhuo(张卓),Tang Hong(唐洪),Wu Xuefeng(吴旭峰),Liang Xiao(梁晓),Shi Gaoquan(石高全). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(6):943 ~ 946

8 Xu J K,Shi G Q,Qu L T,Zhang J. Synth Met,2003,221:135 ~ 136

9 Jiang Hongji(姜鸿基),Feng Jiachun(冯嘉春),Wen Guian(温贵安),Wei Wei(韦玮),Xu Xiaojie(徐筱杰),Huang Wei(黄维). Progress in Chemistry(化学进展),2005,17(5):818 ~ 825

10 Sharma H S,Park S M. J Electrochem Soc,2004,15:E61 ~ E68

11 Shi G,Jin S,Xue Q,Li C. Science,1995,267:994 ~ 996

12 Chen Wen(陈文),Fan Changli(范长利),Zeng Liqiang(曾理强),Wang Xingcong(王幸聪),Chu Qi(褚奇),Xu Jingkun(徐景坤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(9):861 ~ 866

13 Xu J K,Zhang Y J,Hou J,Wei Z H,Pu S Z,Zhao J Q,Du Y K. Eur Polym J,2006,42:1154 ~ 1163

14 Xu Jingkun(徐景坤),Zhang Yajuan(张雅娟),Wei Zhenhong(魏振宏),Zhou Weiqiang(周卫强),Zhao Jiquan(赵继全). Acta Chimica Sinica(化学学报),2006,(9):911 ~ 916

15 Ravindranath R,Parayil K A,Sheeja B,Nurmawati B M,Akira B,Rigoberto C A,Wolfgang K,Suresh V. J Phys Chem B,2007,111:6336 ~ 6343

16 Satyananda B,Suresh V. Macromolecules,2008,41(17):6376 ~ 6386

17 Huang C Y,Jiang G Q,Advincula R. Macromolecules,2008,41:4661 ~ 4670

18 Timothy M. F,Prasad T,Rigoberto C A. Macromolecules,2008,41:5681 ~ 5687

19 Wan X,Lu Y,Liu X,Zhou L,Jin S,Xue G. Chinese J Polym Sci,1999,17:99 ~ 111

20 Otero T,Larreta A E. Polymer,1988,9:1522 ~ 1527

21 Rong Guogbin(荣国斌),Zhu Shizheng(朱仕正). Structure Determination of Organic Compounds2Tables of Spectral Data(波谱数据表——有机化合物的结构解析). Shanghai(上海):Eastchina University of Science and Technology(华东理工大学出版社),2002. 255 ~ 265

22 Nofle R E,Pletcher D J. Electroanal Chem,1987,227(122):229 ~ 235

23 Guo L,Shi G Q,Liang Y Q. Synth Met,1999,104:129 ~ 135

ELECTROCHEMICAL OXIDATION CROSS-LINKING REACTION OF POLY(FLUORENYLACRYLATE) AND ITS CHARACTERIZATION

ZHU Zhaojin^{1,2}, LI Yuzhen², PEI Meishan¹, XU Jingkun², LU Baoyang², LI Long², SHEN Liang²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022)

(² Jiangxi Key Laboratory of Organic Chemistry, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013)

Abstract High quality freestanding polyfluorene network films were synthesized successfully in CH_2Cl_2 containing additional 40% (by volume) boron trifluoride diethyl etherate (BFEE) by direct anodic oxidation of its precursor polymer, a polyacrylate functionalized with fluorene, which was first obtained through radical polymerization of fluorenyl acrylate. The possibility of *inter*- and *intra*-molecular oxidation cross-linking resulted in a crosslinked conjugated network microstructure. UV-Visible and FTIR spectra were used to study the structures of the polymers, respectively. According to the UV-Visible spectra of FM, poly(fluorenyl acrylate) (PFM) and cross-linked poly(fluorenyl acrylate) (CPFM), the spectra of CPFM showed red-shifted absorption at 352 nm compared to those of FM and PFM, indicating higher conjugation length of the backbone of the polymer. In the FTIR spectrum of CPFM, three peaks at 800, 754 and 720 cm^{-1} suggested that CPFM was 1,2,4-trisubstituted. Furthermore, the maximum emission peak of PFM appeared at 346 nm while that of CPFM in solid state appeared at 415 nm, implying the blue-light emitting property of CPFM. Polyfluorene network films obtained from this medium showed good thermal stability. Scanning electron microscopic results indicated that network CPFM films composed of ordered nanostructures were obtained electrochemically in this paper.

Keywords Conducting polymer, Polyfluorenes derivatives, Electrochemical oxidation cross-linking reaction, Polyacrylate derivatives, Intercrossed network films