

·研究简报·

聚间亚苯亚乙烯的性能研究*

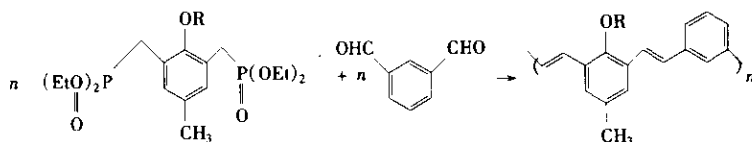
闫家国 卢江 梁晖**

(中山大学化学与化学工程学院 广州 510275)

关键词 聚间亚苯亚乙烯, 合成, 性能比较, 蓝色发光

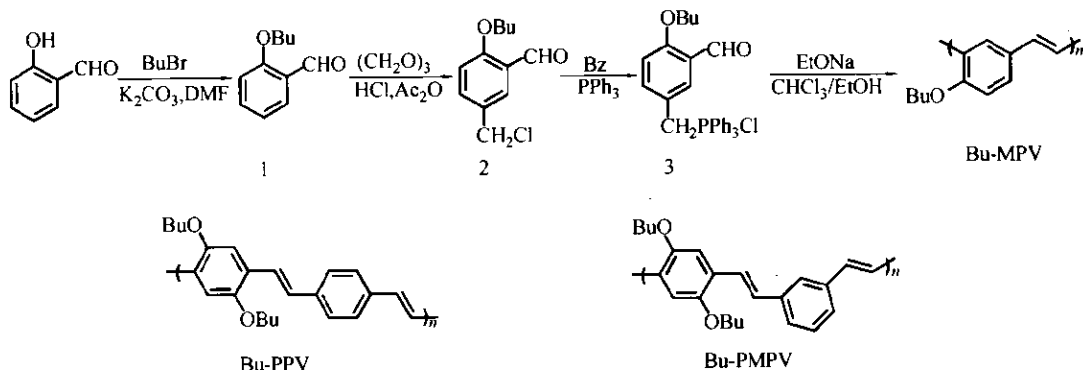
自1990年Burroughes等^[1]首次报道聚对亚苯亚乙烯的电致发光以来, 由于电致发光高分子材料在平面显示(特别是大面积显示)方面具有其他显示材料难以比拟的优势, 因而近年来受到人们的广泛关注, 在合成方法、加工性能、发光颜色的调控以及器件性能等多方面取得显著进展^[2], 不断涌现出各种不同类型的电致发光高分子^[3], 聚亚苯亚乙烯类是其中重要的类型之一, 获得蓝色发光聚亚苯亚乙烯的途径之一是合成具有确定共

轭长度的发光链段与非共轭链段的嵌段共聚物^[4], 但其缺点是破坏了聚合物的完全共轭结构. Ding等报道间亚苯结构的引入可有效降低聚亚苯亚乙烯的共轭长度, 从而使聚合物的发光颜色蓝移^[5], 因而合成含间亚苯结构的聚亚苯亚乙烯可能是合成蓝色发光高分子的有效途径之一^[4e, 6, 7]. 如Liao等报道了一种由相应的磷酸酯与间苯二甲醛通过Wittig-Horner反应合成的含两种不同单体单元的蓝色发光聚间亚苯亚乙烯^[6]:



本文以水杨醛为起始原料, 通过Wittig反应成功地合成了只含一种单体单元的规整连接的聚(1-丁氧基-2,4-间亚苯亚乙烯)(Bu-MPV), 合成路线见反应式1, 同时为作性能比较, 还相应地合成了主链分别为聚对亚苯亚乙烯的Bu-PPV和主链

为对亚苯亚乙烯与间苯亚乙烯交替连接的Bu-PMPV, 由于这三种聚合物中取代基相同、位置相似、平均每个单体单元所含的取代基数目一致, 因此研究这三者性能的对比能较好地体现间亚苯单元的引入对聚合物性能的影响.



Scheme 1 Synthetic route of Bu-MPV and structures of Bu-PPV and Bu-PMPV

* 2003-07-14 收稿, 2003-10-31 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 50103013)、广东省自然科学基金团队项目(基金号 039184);

** 通讯联系人

1 试剂与测试

1-溴代正丁烷($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, 自制), 三聚甲醛(CP, 上海来泽精细化学品研究所, 使用前用水重结晶提纯), HBr (33 wt% 冰醋酸溶液, ACROS ORGANICS), 三苯基膦(CP, 上海试剂一厂, 直接使用), 水杨醛(纯度 $\geq 96\%$, 北京市旭东化工厂, 新蒸使用), 氮气(纯度 $\geq 99.999\%$, 广州气体厂); 反应中所用的其他试剂和溶剂等均为分析纯, 除特别注明外, 均直接使用. 无水乙醇使用前加金属钠回流新蒸使用; 氯仿使用前加 CaH_2 回流新蒸使用; 甲苯使用前加 CaH_2 回流新蒸使用.

$^1\text{H-NMR}$ 由 Varian INVOA 500NB NMR 核磁共振仪在室温下测定, 内标为四甲基硅, 溶剂为 CDCl_3 ; 紫外吸收光谱由 Varian, Ltd. CARY 100 紫外-可见分光光度仪在室温下测定; 荧光光谱由 HITACHI F-4500 荧光仪在室温下测定; 分子量由 Waters Breeze 凝胶色谱仪在室温下测定, 流动相为四氢呋喃, 参比为聚苯乙烯样标.

溶解度测定, 在一定量溶剂中加入过量的聚合物放置过夜形成饱和溶液, 离心后量取一定量的清液称重, 然后真空干燥除去溶剂, 称重得所溶解聚合物的质量. 溶解度 = 所溶解聚合物的质量 / 饱和聚合物溶液质量.

2 化合物 1 的合成

在 250 mL 两口烧瓶中加入水杨醛 24.4 g, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 27.4 g, K_2CO_3 30.9 g 和 DMF 120 mL, 氮气保护下在 80°C 搅拌反应 24 h 后, 将反应物倒入水中, 用乙酸乙酯萃取两次, 有机相分别用蒸馏水、饱和食盐水洗涤, 用无水硫酸镁干燥后, 旋转蒸发除去溶剂, 残留物减压蒸馏得产物 28.6 g (真空度为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 温度为 $126 \sim 128^\circ\text{C}$), 产率为 80%.

$^1\text{H-NMR}$: δ 0.99 (t , 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.53 (hexa, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.83 (quint, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.07 (t , 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 6.98 (d , 1H, Ar—H), 7.01 (d , 1H, Ar—H), 7.52 (t , 1H, Ar—H), 7.82 (d , 1H, Ar—H), 10.51 (s , 1H, $-\text{CHO}$).

3 化合物 2 的合成

氮气保护下在 250 mL 两口烧瓶中加入化合物 19.66 g, 三聚甲醛 4.37 g 和浓盐酸 (37%) 24 mL, 在不断搅拌下滴加醋酸酐 100 mL, 保持在 75°C 反应 72 h 后降至室温, 倒入水中, 用乙酸乙酯

萃取 3 次, 有机相分别用蒸馏水、饱和食盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥后, 旋转蒸发除去溶剂, 粗产物用石油醚过硅胶柱提纯, 得产物 5.2 g, 产率为 42.3%.

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.00 (t , 3H, $-\text{CH}_3$), 1.52 (hexa, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.84 (quint, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.10 (t , 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.59 (s , 2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 6.98 (d , 1H, Ar—H), 7.57 (d , 1H, Ar—H), 7.82 (s , 1H, Ar—H), 10.48 (s , 1H, $-\text{CHO}$).

4 化合物 3 的合成

氮气保护下, 在 50 mL 两口烧瓶中加入化合物 22.28 g, 三苯基膦 3.14 g 和苯 25 mL, 在 85°C 下搅拌反应 72 h 后降至室温, 过滤, 沉淀物用氯仿溶解后, 滴入乙醚中重结晶, 抽滤, 真空干燥得产物 2.7 g, 产率为 55%.

$^1\text{H-NMR}$: δ 0.99 (t , 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.53 (hexa, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.83 (quint, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.07 (t , 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 5.27 (s , 2H, $-\text{CH}_2\text{PPh}_3\text{Cl}$), 6.98 (d , 1H, Ar—H), 7.52 (d , 1H, Ar—H), 7.82 (d , 1H, Ar—H), 10.51 (s , 1H, $-\text{CHO}$).

5 聚合物 Bu-MPV 的合成

将 50 mL 两口烧瓶在火灼烧下抽真空除水后, 充入氮气, 在氮气保护下加入化合物 31.72 g, 无水氯仿 50 mL 和无水乙醇 5 mL, 在室温下滴加 5% 的乙醇钠溶液 (0.1 g Na 溶于 7.5 mL 无水乙醇中) 后继续搅拌反应 48 h, 将反应物倾入甲醇中沉淀, 离心后用甲醇洗三次, 真空干燥得聚合物 Bu-MPV 重 0.34 g, 产率为 56.5%.

$^1\text{H-NMR}$: δ 7.0 ~ 7.8 (3H, Ar—H), 6.4 ~ 6.9 (2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), (3.5 ~ 3.7, 顺式烯烃结构相关的 $-\text{OCH}_2-$; δ 3.8 ~ 4.2, 反式烯烃结构相关的 $-\text{OCH}_2-$ 合计为 2H, 1.2 ~ 1.8 (4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 0.8 ~ 1.1 (3H, $-\text{CH}_3$), ~ 5.2, ~ 5.8 为端基乙烯基.

6 聚合物的异构化

在经除水除氧处理的 50 mL 两口烧瓶中, 加入聚合物 Bu-MPV 0.5 g, 碘 12 mg, 无水甲苯 15 mL, 回流 4 h 后, 旋转蒸发除去甲苯, 固体真空干燥后用氯仿溶解, 加甲醇沉淀. 重复上述溶解、沉淀操作两遍, 真空干燥得产物.

$^1\text{H-NMR}$: δ 7.0 ~ 7.8 (3H, Ar—H), 6.4 ~ 6.9 (2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), (3.5 ~ 3.7, 反式烯烃结构

相关的 $\text{—OCH}_2\text{—}$, 2H), 1.2 ~ 1.8 (4H, $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$), 0.8 ~ 1.1 (3H, —CH_3), ~ 5.2, ~ 5.8 为端基乙烯基.

Bu-PPV 和 Bu-PMPV 参考文献方法^[5]合成,并经异构化处理.

7 Bu-MPV 的合成与光性能

7.1 合成 如反应式 1 所述,首先对水杨醛的酚羟基进行烷基化,参考通常的酚羟基烷基化反应,先分别考察了以 DMSO 和 DMF 为溶剂在 KOH 催化下进行烷基化,结果发现所得产物的¹H-NMR 谱中无 —CHO 峰,可能是在强碱性条件下导致了一 CHO 发生 Cannizzaro 歧化反应所致,而改用相对弱碱 K_2CO_3 后,则成功地获得了目标烷基化产物.对烷基化产物 **1** 进行卤甲基化反应时,考虑到 —CHO 的钝化作用,因而首先考察了高活性的溴甲基化反应(以冰醋酸为溶剂、HBr 醋酸溶液加三聚甲醛为溴甲基化试剂),结果发现,溴甲基化产物成份复杂,难以提纯,因此改为氯甲基化反应,虽反应活性不高,产率较低,但可获得纯的氯甲基化产物.由于采用 Wittig 反应法聚合时必须要在聚合体系中加入聚合物的沉淀剂乙醇,致使聚合物链增长到一定程度后,便从聚合体系中沉析出来,难以再继续增长,因而所得聚合物的分子量较低,其 M_n 为 1860,多分散系数 PDI 为 1.39,与通常的逐步聚合产物的 $\text{PDI} < 2$ 相符.

由 Wittig 反应合成的聚亚苯亚乙烯中通常都同时含有反式和顺式烯烃,可用 I_2 对聚合物进行异构化处理^[8],使其中的顺式烯烃转化为反式烯烃.图 1 为异构化前后聚合物的¹H-NMR 谱图.

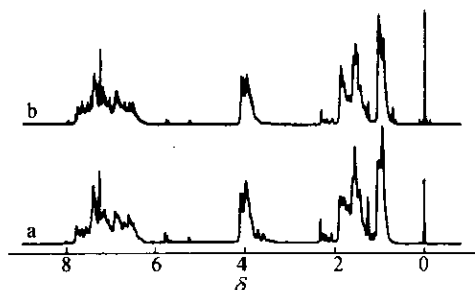


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of original (a) and isomerized (b) Bu-MPVs

可见,聚合物在异构化处理前(图 1, a),在 3.6 ~ 4.2 之间有两组峰,其中 3.4 ~ 3.8 可归属为与顺式烯烃结构相关联的 $\text{—OCH}_2\text{—}$ 吸收峰,而 3.8 ~ 4.2 可归属为与反式烯烃结构相关联的 $\text{—OCH}_2\text{—}$ 吸收峰^[5],两者的积分比约为 1:9,即

聚合物中约 90% 的亚乙烯为反式结构.而在异构化处理以后,3.4 ~ 3.8 处与顺式烯烃结构相关联的 $\text{—OCH}_2\text{—}$ 吸收峰消失,说明经异构化处理,顺式烯烃结构已异构化成反式烯烃结构.

7.2 光性能 图 2 为异构化前后聚合物在 CHCl_3 溶剂中的 UV-Vis 吸收和荧光光谱,可见两者的 UV-Vis 吸收谱都呈现出一个带微弱肩峰 (~ 350 nm) 的主吸收峰,其最强吸收波长分别为 314 nm 和 316 nm,即经异构化后聚合物的紫外吸收红移了 2 nm,这是因为由于顺式结构异构化成反式结构后,其共轭长度有所增长,因而其紫外吸收稍有红移.异构化前后聚合物的荧光光谱则都显示双峰,但与紫外吸收谱不同,两聚合物荧光光谱的最强发射波长 λ_{max} 相同,都分别在 419 nm 和 434 nm,只是两个峰的相对强度稍有变化.这是因为虽然在异构化前,聚合物中同时存在顺式结构和反式结构,但由于顺式结构的共轭程度比反式结构低,因而其能级高,当聚合物吸收能量后,能量就会由高能级转移到低能级,因而聚合物中真正的发光单元是反式结构,也就是说,异构化前后聚合物中的发光单元是相同的,因而其最强荧光波长相同.值得注意的是,该聚合物的荧光光谱波长范围特别窄,其半峰宽约为 50 nm ~ 60 nm,比 Liao 等报道^[6]的聚间亚苯亚乙烯要窄 10 nm ~ 20 nm.

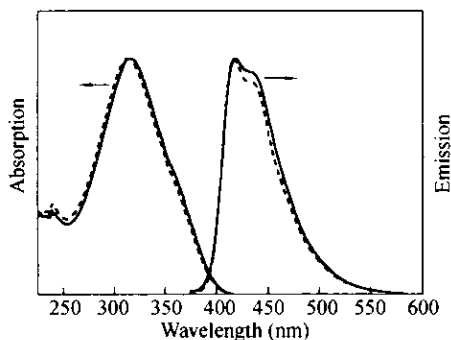


Fig. 2 Normalized UV-Vis absorption and emission spectra (excited at 314 nm) of Bu-MPVs in CHCl_3 original Bu-MPV (dash lines); isomerized Bu-MPV (solid lines)

8 Bu-MPV、Bu-PMPV 和 Bu-PPV 的性能比较

8.1 溶解度 表 1 为 Bu-PPV、Bu-PMPV 和 Bu-MPV 在不同溶剂中的溶解度.可见,在 3 种溶剂中,Bu-PMPV 的溶解度比 Bu-PPV 的显著增加,几乎都大一个数量级,而 Bu-MPV 与 Bu-PMPV 相比,溶解度虽仍有增加,但增加程度减小,为 2 ~ 5 倍.这可能是由于全对位聚合物 Bu-PPV 为刚性的线

形棒状分子,对称性好,因而分子之间堆砌紧密,相互作用强,溶剂不易渗入聚合物分子之间,因而溶解度较差;而随着聚合物结构中间亚苯结构的引入,改变了其线形棒状结构,降低了分子的对称性,使分子扭曲度增加,使聚合物链更易形成螺旋构象^[9],从而加大了聚合物分子之间的距离,减弱了分子间的相互作用,使溶剂分子较容易渗入聚合物分子之间,从而使聚合物溶解性增强.由 Bu-PPV 到 Bu-PMPV,分子由线形棒状变为螺旋状,分子形态发生了根本改变,因而溶解度显著增加,而由 Bu-PMPV 到 Bu-MPV 则只是程度不同,分子形态并没有发生根本变化,因而溶解度增加的幅度相对要小.

Table 1 Solubilities of Bu-PPV, Bu-PMPV and Bu-MPV in different solvents

Solvent	Solubility [*]		
	Bu-PPV	Bu-PMPV	Bu-MPV
Tol	7.65×10^{-3}	7.20×10^{-2}	0.17
THF	1.34×10^{-3}	1.80×10^{-2}	8.39×10^{-2}
CHCl ₃	1.30×10^{-3}	5.74×10^{-3}	1.50×10^{-2}

^{*} Grams of the polymer dissolved in 1 g saturated solution

8.2 光性能比较 图 3 和图 4 分别为 3 种聚合物在四氢呋喃稀溶液中的紫外吸收和荧光光谱.

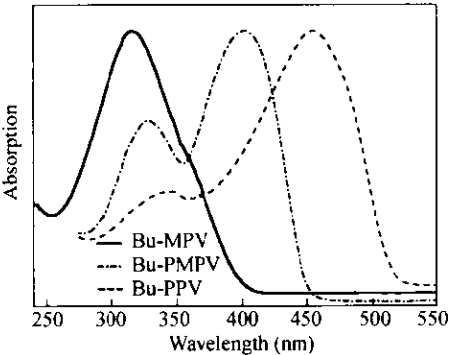


Fig. 3 Normalized UV-Vis absorption of Bu-MPV, Bu-PPV and Bu-PMPV in THF

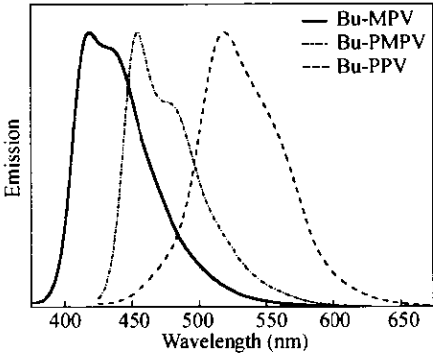


Fig. 4 Normalized fluorescence of Bu-MPV, Bu-PPV and Bu-PMPV in THF (excited at 316 nm)

由图 3 可见,Bu-PPV 的吸收峰表现为一强一弱的双峰,其 $\lambda_{\max}$ 分别为 455 nm 和 346 nm, Bu-PMPV 的吸收峰也表现为双峰,但吸收峰特别是最强吸收峰发生明显蓝移,其 $\lambda_{\max}$ 分别为 402 nm 和 328 nm, Bu-MPV 的吸收峰则表现为一带微弱肩峰的单吸收峰,吸收峰进一步蓝移,其 $\lambda_{\max}$ 为 316 nm. 相应地,其荧光光谱也依次蓝移, Bu-PPV 的荧光光谱的 $\lambda_{\max}$ 为 519 nm,光谱主要落在绿色到黄绿色区域,荧光为黄绿光; Bu-PMPV 的荧光光谱表现为双峰,其 $\lambda_{\max}$ 分别为 454 nm 和 457 nm,光谱主要落在蓝绿光区域,荧光为蓝绿光; Bu-MPV 的荧光光谱为双峰,其 $\lambda_{\max}$ 分别为 419 nm 和 434 nm,主要落在蓝色区域,荧光为深蓝色.可见随着聚亚苯亚乙烯的结构由全对位结构到对位和间位相间结构,再到全间位结构,共轭长度依次减小,能级差依次增大.

利用 Wittig 反应,以水杨醛为起始原料合成了规整连接的取代聚间亚苯亚乙烯.聚亚苯亚乙烯中间亚苯结构的引入可明显地增加聚合物的溶解度,并使聚合物的紫外吸收与荧光光谱发生蓝移.所得聚间亚苯亚乙烯紫外吸收谱表现为一个强吸收峰,其荧光为深蓝色,光谱波长范围很窄,其半峰宽约为 50 ~ 60 nm.

REFERENCES

1 Burrouges J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B. Nature, 1990, 347: 539 ~ 541
2 Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, Burrouges J H, Marks R N, Taliani C, Bradley D D C, Dos Santos D A, Brédas J L, Löglund M, Salaneck W R. Nature, 1999, 397: 121 ~ 128
3 see reviews: (a) Martin R E, Geneste F, Holmes A B. C R Acad Sci Paris, t. 1, Serie IV, 2000: 447 ~ 470; (b) Dai L. J M S-Rev Macromol Chem Phys, 1999, C39(2): 273 ~ 387; (c) Dai L, Winkler B, Dong L, Tong L, and Mau A W H. Adv Mater, 2001, 13: 915 ~ 925; (d) Pron A, Rannou P. Prog Polym Sci, 2002, 27: 135 ~ 190; (e) Yin Shougen(印寿根), Li Chenxi(李晨曦), Huang Wenqiang(黄文强), He Binglin(何炳林), Peng Junbiao(彭俊彪), Liu Xingyuan(刘星元), Li Wenlian(李文连). Acta Polym Sin(高分子学报), 1998, (2): 248 ~ 251; (f) Hou Qiong(侯琼), Niu

- Yuhua(牛于华), Yang Wei(杨伟), Yang Renqiang(阳仁强), Yuan Min(袁敏), Cao Yong(曹镛). *Acta Polym Sin*(高分子学报), 2003, (2): 161 ~ 165
- 4 (a) Yang Z, Karasz F E, and Geise H J. *Polymer*, 1994, 35: 391 ~ 397; (b) Yang Z, Sokolik I, Karasz F E. *Macromolecules*, 1993, 26: 1188 ~ 1190; (c) Yang Z, Hu B, Karasz F E. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem*, 1998, A35: 233 ~ 247; (d) Pasco S T, Lahti P M, Karasz F E. *Macromolecules*, 1999, 32: 6933 ~ 6937; (e) Sarker A M, Gürel E E, Zheng M, Lahti P M, Karasz F E. *Macromolecules*, 2001, 34: 5897 ~ 5901
- 5 Pang Y, Li J, Hu B, Karasz F E. *Macromolecules*, 1999, 32: 3946 ~ 3950
- 6 Liao L, Pang Y, Ding L M, Karasz F E. *Macromolecules*, 2001, 34: 7300 ~ 7305
- 7 (a) Cacialli F, Chuah B S, Friend R H, Moratti S C, Holmes A B. *Synth Met*, 2000, 111 ~ 112: 155 ~ 158; (b) Schlick H, Stelzer F, Meghdadi F, Leising G. *Synth Met*, 2001, 119: 529 ~ 530
- 8 Liao L, Pang Y. *Macromolecules*, 2002, 35: 6055 ~ 6059
- 9 (a) Hong S Y, Kim D Y, Kim C Y, Hoffmann R. *Macromolecules*, 2001, 34: 6474 ~ 6481; (b) Curran S A, Ajayan P M, Blau W J, Carroll D L, Coleman J N, Dalton A B, Davey A P, Drury A, McCarthy B, Maier S, Strevens A. *Adv Mater*, 1998, 10: 1091 ~ 1093

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(*m*-PHENYLENEVINYLENE)

YAN Jianguo, LU Jiang, LIANG Hui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract Regioregular poly(1-butoxy-2, 4-*m*-phenylenevinylene) was synthesized by Wittig reaction with salicylaldehyde as the starting material, and its properties were compared with poly(2, 5-dibutoxy-1, 4-*p*-phenylenevinylene-alter-*p*-phenylenevinylene) (Bu-PPV) and poly(2, 5-dibutoxy-1, 4-*p*-phenylenevinylene-alter-*m*-phenylenevinylene) (Bu-PMPV). The results showed that the introduction of *m*-phenylene could obviously improve the solubility. Thus, the solubility of Bu-PMPV was almost one order of magnitude higher than that of Bu-PPV, and Bu-MPV had a solubility 2 ~ 5 times of that of Bu-PMPV. The introduction of *m*-phenylene also caused obvious blue-shifts in the UV-Vis absorption and fluorescence spectra. The UV-Vis spectrum of Bu-MPV in CHCl₃ showed one absorption band $\lambda_{\max}$ at 316 nm. The fluorescence of Bu-MPV solution in CHCl₃ exhibited a very narrow emission peak with emission maxima at about 419 and 434 nm, the full width at half-maximum of the emission peak is about 60 nm.

Key words Poly(*m*-phenylenevinylene), Synthesis, Property comparisom, Blue luminescent