

# 共轭刚性苯并二噁唑类聚合物的合成及其光物理性能研究\*

郭沛瑛 王山峰 雷 晖 吴平平 韩哲文\*\*

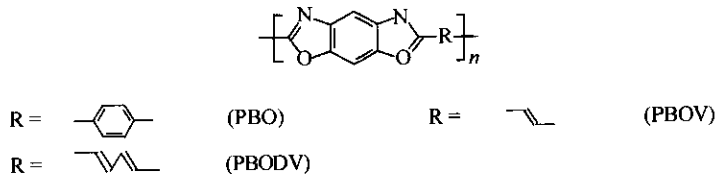
(华东理工大学材料科学与工程学院 超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

**摘 要** 设计并合成了一系列共轭高分子——聚亚苯基苯并二噁唑(PBO),聚亚乙烯基苯并二噁唑(PBOV)和聚亚丁二噁唑(PBODV),并对它们进行了表征.用紫外吸收光谱和荧光光谱对聚合物的溶液和薄膜进行了详细的研究,研究表明分子结构中双键的引入可以降低聚合物的光带能隙, $\lambda_{max}$ 从PBO溶液的428.5 nm ( $E_g = 2.76$  eV),到PBOV溶液的480.5 nm ( $E_g = 2.46$  eV),再到PBODV溶液的496.0 nm ( $E_g = 2.38$  eV).共轭程度的增加使得聚合物溶液更容易发生集聚从而导致荧光自熄灭.

**关键词** 高分子合成, 光物理性能, 紫外, 荧光光谱, 聚苯并二噁唑

共轭聚合物作为导电、光电和非线性光学材料可应用于很多领域,它们的合成与研究得到了广泛的关注.刚性苯并二噁唑类聚合物有聚苯并二噁唑、聚苯并咪唑和聚苯并咪唑,这类聚合物除了具有高强度、高模量、优异的环境和热稳定性外,苯并噁结构对共轭体系的荧光也有重要的影响<sup>[1]</sup>,被认为是聚合物发光二极管中电子传递和空穴传导阻滞的具有潜力的材料<sup>[2]</sup>.美国Rochester大学的Jenekhe教授<sup>[3]</sup>以聚亚苯基苯并

二噁唑(PBZT)为基础,合成了一系列PBZT类聚合物,研究了共轭基团的改变对聚合物性质的影响.研究表明,随着共轭基团中亚乙烯基链段的增加,这类聚合物的光带能隙降低,而且随着光带能隙的降低,聚合物的光吸收峰红移.有望在一定的波长范围内,人们可以根据需要选择聚合物的共轭结构,从而调节光致发光的颜色和波长.本文以聚亚苯基苯并二噁唑(PBO)为基础研究设计合成了一系列苯并二噁唑类聚合物,如结构式1所示.



Scheme 1 Structure of PBO, PBOV and PBODV

## 1 实验部分

### 1.1 原料

4,6-二氨基间苯二酚盐(DABDO)是按照文献[4]合成,使用前在氩气保护下进行重结晶提纯,纯化的4,6-二氨基间苯二酚在真空干燥器中干燥.对苯二甲酸(TPA)经过粉碎备用.反式丁烯二酸,反式,反式-己二烯二酸通过溶解在大量沸水中进行重结晶.由1:1(重量比)的 $P_2O_5$ 和磷酸在130℃反应制得80.8%的多聚磷酸(PPA).甲基磺酸从Aldrich购得,直接使用.

### 1.2 聚合物的合成

聚合物参照文献[5]的方法合成.

### 1.3 聚合物薄膜和溶液的制备

用于紫外测试的具有良好光学性能的聚合物薄膜是按照Jenekhe等<sup>[6]</sup>提到的方法制备的.将涂有聚合物的玻片放入真空烘箱中60℃干燥24h,即得到紫外吸收光谱测试用的样品.用于紫外和荧光光谱测试的溶液是将计算量的聚合物溶液甲基磺酸中得到,并通过逐步稀释得到所需的浓度.

### 1.4 测试

所有聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 是在30℃的甲基磺酸中用乌氏粘度计测定.

\* 2003-11-24 收稿, 2004-01-19 修稿; 863 计划资助项目(项目号 2002AA305109)和上海市重点学科建设资助项目; \*\* 通讯联系人

FTIR 在 Nicolet Magna-IR 550 型 FTIR 仪上进行, PBO 是将样品剪碎后制成 KBr 压片测试的, PBOV、PBODV 聚合物的红外分析是用薄膜直接进行分析的。

紫外分析在 VARIAN Cary 500 型紫外分光光度计上测定, 扫描频率为 300 nm/min. 荧光分析在 VARIAN Cary Eclipse 荧光分光光度计上测定, 扫描频率为 600 nm/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物结构表征

对于 PBO 的聚合机理早有详细的研究<sup>[7]</sup>. 在 PBO、PBOV 和 PBODV 的聚合过程中, 聚合介质 PPA 都起着非常关键的作用, 聚合物链的增长取决于氨基和羧基的磷酸化(官能团的活化), 即使在很低的温度下脂肪酸的磷酸酐化也可使官能团非常活泼, 而芳族羧酸的官能团活化相对困难, 多聚磷酸介质在闭环缩合反应中起了催化剂的作用. 从反应过程可知, 与 PBO 的合成温度(180℃)相比, PBOV 的合成温度(120℃)相对较低, 而 PBODV 则在 80℃ 聚合速度就已经很快. 红外谱图显示 3 种聚合物在 1720  $\text{cm}^{-1}$  和 1670  $\text{cm}^{-1}$  处都没有明显的羰基和酰胺键( $-\text{NHC}(\text{O})-$ )吸收峰, 说明聚合物闭环已基本完全. 这表明二元酸在磷酸化过程中, 磷酸化对二元酸反应性的增强作用有如下顺序: 反式, 反式-己二烯二酸 > 反式丁烯二酸 > 对苯二甲酸. 聚合物的结构主要通过 FTIR 和  $^1\text{H-NMR}$  谱图来确定. 图 1 比较了 PBO、PBOV 和 PBODV 的红外谱图。

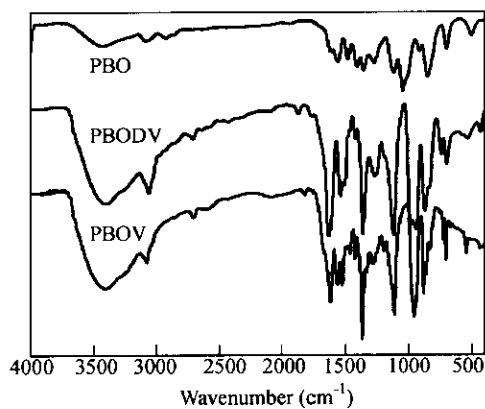


Fig. 1 FTIR spectra of PBO, PBODV and PBOV

PBOV、PBODV 以及 PBO 模型化合物的  $^1\text{H-NMR}$  谱图是通过将聚合物溶于氘代硫酸中测得的, 如图 2 所示. 各峰的归属主要通过峰的积分来

确定, 同时参考了 Jenekhe 等对 PBTV 的研究结果<sup>[3]</sup>.

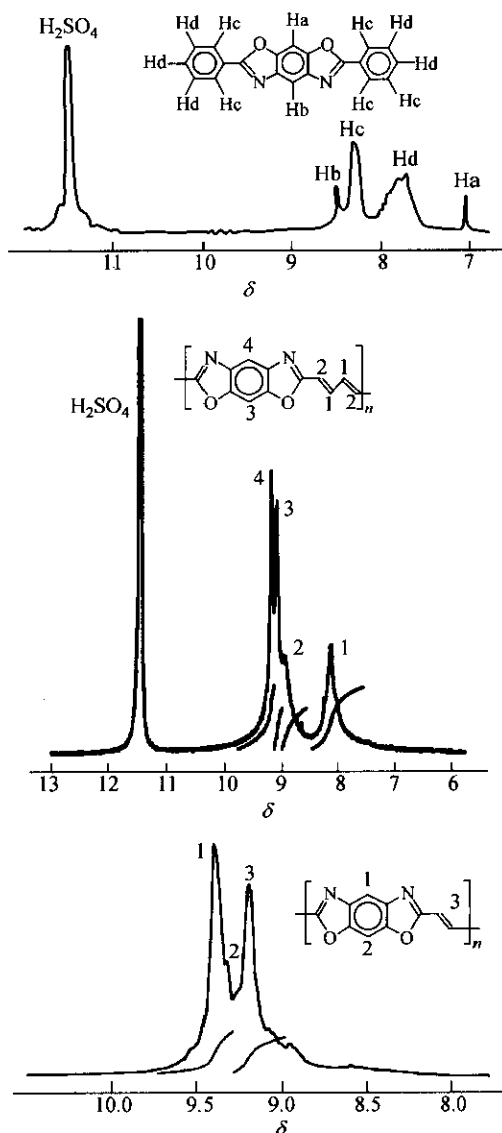


Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PBO model compound, PBODV and PBOV in  $\text{D}_2\text{SO}_4$  and their assignments

### 2.2 特性粘数

所有苯并二噁唑类聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 是在 30℃ 的甲基磺酸中用乌氏粘度计测定, 如表 1 所示。

Table 1 Physical properties of benzobisoxazole polymers and their copolymers

Polymer	Intrinsic viscosity $[\eta]^*$
PBO	24.5
PBOV	2.4
PBODV	5.7

\* In methanesulfonic acid at  $30 \pm 0.2$

## 2.3 苯并二噁唑类聚合物光物理性能研究

2.3.1 聚合物溶液和薄膜的紫外光谱研究 图3显示了聚合物甲基磺酸溶液的紫外吸收光谱,溶液的浓度为 0.00044 g/dL. 明显地看到, PBO, PBOV 和 PBODV 的能带隙依次逐渐减小并且  $\lambda_{\max}$  逐渐红移, 从 PBO 溶液的 428.5 nm ( $E_g = 2.76$  eV), 到 PBOV 溶液的 480.5 nm ( $E_g = 2.46$  eV), 再到 PBODV 溶液的 496 nm ( $E_g = 2.38$  eV). PBO, PBOV 和 PBODV 中间峰的位置分别为 405, 451 和 463 nm. 这主要是因为这些苯并二噁唑类聚合物的  $\pi$  电子离域作用具有如下顺序 PBO < PBOV < PBODV, 而它们的  $\pi$ - $\pi^*$  电子跃迁的带宽则顺序相反. 这个实验结果与 Jenehke<sup>[3]</sup> 报道的有关 PBZT 类聚合物的结论 (PBZT 的  $E_g = 2.48$  eV, PBTV 的  $E_g = 2.21$  eV, 比 PBZT 低, 吸收峰红移) 相一致.

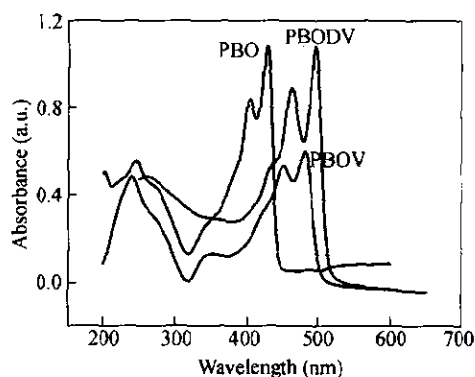


Fig. 3 UV Optical absorption spectra of PBO, PBOV, and PBODV in methanesulfonic acid solution

图4显示了聚合物薄膜的紫外吸收光谱. 值得注意的是与聚合物溶液的吸收光谱相比, 薄膜的吸收光谱有些蓝移并且缺少精细结构, 尤其是 PBODV. 聚合物凝聚态结构和晶态结构可以通过 X 射线衍射测定. 至于在溶液中的聚集结构, 这和溶剂环境有很大关系. 我们知道, 在良溶剂中, 高分子链易于伸展, 扩张的程度较大, 而在非良溶剂中, 高分子链倾向于团缩. 一般来说, 从能量的角度上考虑, 极性较强的物种在极性溶剂中较稳定, 而极性较弱的物种在非极性溶剂中较稳定. 如果分子激发后极性增加, 则在极性较大的溶剂中激发态的稳定化作用比起基态更加强烈, 导致总的效应是随溶剂极性增加跃迁能量减小. 这种趋势共同存在于平衡的和非平衡的态中, 所以不论是吸收光谱还是发射光谱, 随极性的增加均发生红

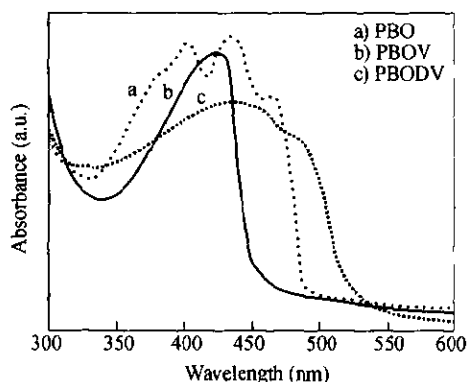


Fig. 4 UV Optical absorption spectra of PBO, PBOV, and PBODV thin films

移<sup>[8]</sup>. 固态时, 分子链间相互作用会使共轭高分子的骨架限于最为平面的构象, 即最小环间扭转角的一种几何构象. 链越平面,  $\pi$  电子越易离域化, HOMO 与 LUMO 水平之间的能级差 (或  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁能带) 越低, 产生吸收光谱与发射光谱的红移<sup>[9]</sup>. 但在本文中所采用的溶剂为甲基磺酸, 它是一种强质子酸, 同时也是质子给予体, 而苯并噁唑类聚合物的杂环中含有 N 原子, 是一个质子接受体, 这就使得溶剂与聚合物之间会有强烈的质子化作用. Monkman 等<sup>[9]</sup> 在对聚(*p*-噁唑)/质子酸溶液的研究发现, 随着溶剂的质子化能力的提高将导致吸收谱图精细结构的消失 (而且磺酸的这种作用比其他非磺酸更大), 同时还会导致吸收谱图和荧光发射谱图的红移. 因此推断, 由于溶剂质子化所产生的红移要大于固态分子链间相互作用所产生的红移, 从而使得溶液的紫外吸收谱图相对薄膜产生了红移. 这与 So 等<sup>[10]</sup> 的研究是一致的, 他们发现在吸收光谱中 PBO 薄膜的  $\lambda_{\max}$  是 402 nm, 而 PBO/MSA 溶液的  $\lambda_{\max}$  为 429 nm. 他们同时还发现当一些苯并噁唑类和苯并噁唑类化合物溶解在甲基磺酸中是可以观察到最低能量吸收带的红移和明显的振动精细结构的宽化.

2.3.2 聚合物溶液的荧光光谱研究 图5给出了浓度为 0.00044 g/dL 时, PBO、PBOV 和 PBODV 在甲基磺酸中的荧光激发 Excitation 和发射 Emission 光谱, 尽管峰的精细结构非常相似, 但不同聚合物激发和发射峰位置有很大不同, 其激发和发射峰位置列于表2中. 从图5和表2可以看出, 与吸收光谱的情况相同, PBOV 和 PBODV 的荧光谱图相对于 PBO 都有明显红移, 如最大激发光谱值由 PBO 的 433.1 nm 红移至 PBOV 的 483.9

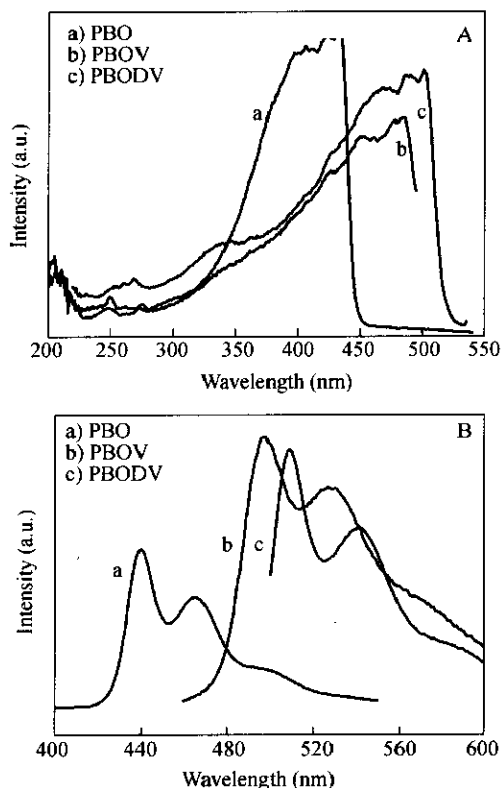


Fig. 5 Photoluminescence ((A): excitation, (B): emission) spectra of poly(benzobisoxazole)s in methanesulfonic acid solution

nm 和 PBODV 的 490.0; 而最大发射光谱值 ( $E_{m1}$ ) 由 PBO 的 440.0 nm 红移至 PBOV 的 498.0 nm 和 PBODV 的 508.9,  $E_{m2}$  值由 PBO 的 466.1 nm 红移至 PBOV 的 527.0 nm 和 PBODV 的 541.0 nm. 这主要是因为 PBO 中的亚苯基分别被 PBOV 和 PBODV 中的反式乙烯键和丁二烯键取代, 使后两者  $\pi$  电子离域作用更大, 并使  $\pi$  电子共轭度增大, 尤其是 PBODV. (由于不同样品测试的条件不完全相同, 峰的强度值仅供参考.)

Table 2 Excitation and emission wavelength in Fig. 5

	PBO	PBOV	PBODV
$E_x^*$ (nm)	433.1	483.9	490.0
$E_{m1}^b$ (nm)	440.0	498.0	508.9
$E_{m2}^b$ (nm)	466.1	527.0	541.0

\* Excitation wavelength; <sup>b</sup> Emission wavelength

2.3.3 聚合物甲基磺酸溶液的荧光光谱随溶液浓度的变化 对合成的 PBO、PBOV 和 PBODV 在甲基磺酸中不同浓度下的荧光光谱的激发光谱和发射光谱进行了比较研究. 下面列出不同聚合物在甲基磺酸中荧光激发光谱和发射光谱随浓度变

化的情况, 如图 6、图 7 和图 8 所示.

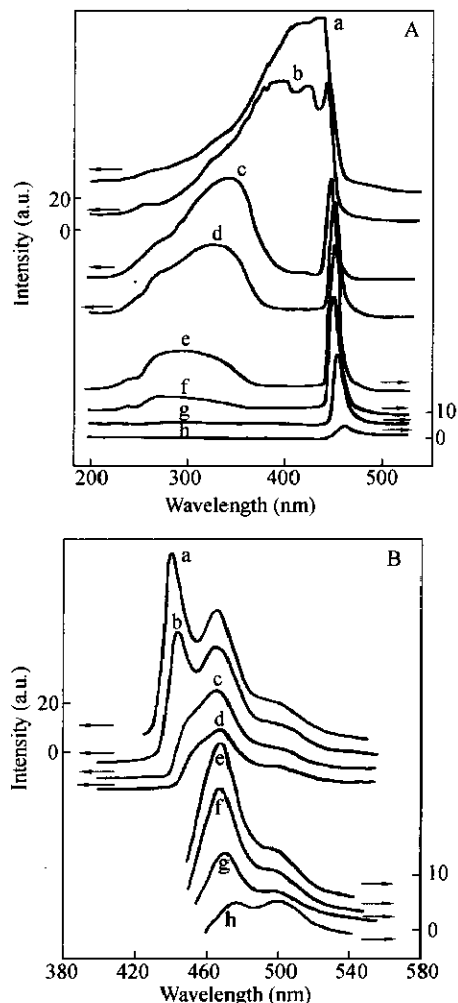


Fig. 6 Photoluminescence ((A): excitation, (B): emission) spectra of PBO in methanesulfonic acid solution

a), b), c) ~ h): 0.00044, 0.0008, 0.0048, 0.011, 0.02, 0.0277, 0.06 and 0.12 g/dL

从图以及原来的研究结果可以看出, 这些聚合物在甲基磺酸中的荧光发射光谱的变化趋势是一致的. 首先, 激发光谱的峰形随着浓度变化很大, 随着溶液浓度的升高, 荧光激发峰强度下降, 荧光量子效率下降, 这与早期的报道一致<sup>[11]</sup>; 其次, 随着溶液浓度增加, 发射峰的强度逐渐减小, 峰宽加大而且精细结构逐步消失.

从激发光谱曲线可以看出, PBO、PBOV 和 PBODV 的荧光激发光谱的变化趋势是相同的. 在我们考察的最稀溶液 0.00044 g/dL 时 (曾经测试过浓度更低的溶液, 得到的结果与这个最稀浓度没有什么大的区别), 它们的荧光激发光谱都是一个宽的峭壁峰, 随着溶液浓度的增加, 逐渐分离.

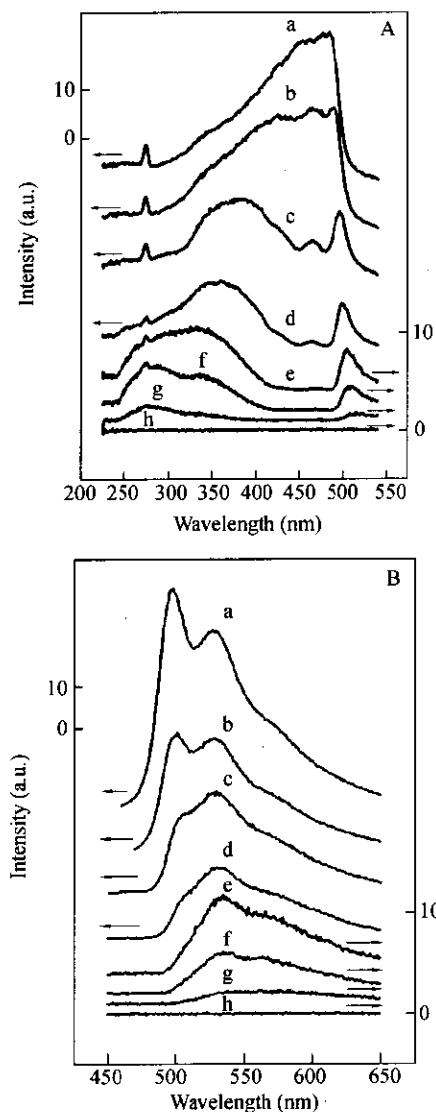


Fig. 7 Photoluminescence ((A): excitation, (B): emission) spectra of PBOV in methanesulfonic acid solution

a), b), c) ~ h): 0.00044, 0.00088, 0.0022, 0.0044, 0.0088, 0.011, 0.0192 and 0.048 g/dL.

其一是长波峰,随着浓度的增加相对变化不大, PBO 约在 430 ~ 460 nm 之间, PBOV 约在 480 ~ 520 nm 之间, PBODV 约在 501 ~ 518 nm 之间;第二个峰的位置没有明显变化,但随着浓度增加很快就消失了,这对 PBODV 和 PBOV 来说表现得比 PBO 更为明显.第三个成份为短波峰,随着浓度的增加逐渐分离出来并且有明显的蓝移, PBO 由 0.0008 g/dL 时的 390 nm 蓝移到了 0.0277 g/dL 时的 280 nm, PBOV 从最初 0.00088 g/dL 时的 434 nm 蓝移至 0.011 g/dL 的 296 nm, PBODV 从最初 0.00088 g/dL 时的 446 nm 蓝移至 0.0088 g/dL 的 300 nm. 这 3

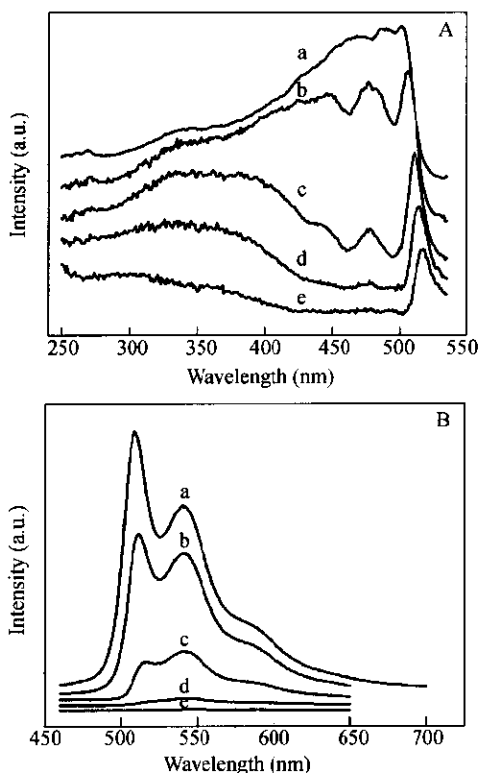


Fig. 8 Photoluminescence (A): excitation, (B): emission) spectra of PBODV in methanesulfonic acid solution

a), b) ~ e): 0.00044, 0.00088, 0.0022, 0.0044 and 0.0088 g/dL.

个峰的强度都随着溶液浓度的增大而减小,但位于长波位置的峰的减小速率比另外两个峰要小得多,最后都因聚合物浓度过高,伴随相应的自熄灭效应和内滤作用,这些峰消失了.但这种消失我们认为仅仅是由于检测不到的缘故,而不能断定产生该波位峰的因素消失了.

苯并二噁唑类聚合物的荧光发射光谱情况与荧光激发光谱有很大不同,将实验结果进行比较可以发现, PBODV 和 PBOV 的变化趋势是相同的.聚合物的荧光发射光谱随浓度变化很大,我们将 PBODV 和 PBOV 的荧光发射光谱分为两类峰,而 PBO 的荧光发射光谱中有三类峰. PBODV 的第一类峰出现在 510 nm 左右,第二类峰出现在 540 nm 左右; PBOV 的第一类峰出现在 500 nm 左右,第二类峰出现在 530 nm 左右.与 PBO 的前两类峰相比较均发生了红移.最稀溶液的发射光谱为有精细振动结构的尖峰,包括第一类峰和第二类峰,溶液浓度增加到 0.0008 g/dL 时,这时激发光谱刚刚出现峰分离的趋势,但还没有彻底分开,对应的发射光谱仍然和最稀溶液时的谱图相似.随着浓度继

续增加,发射光谱开始发生明显变化,原本第一类峰的强度减弱到成为肩峰,第二类峰开始增强,占主导地位;第一类峰和第二类峰的比值 PBODV 由 0.00044 g/dL 的 1.44 下降到 0.0022 g/dL 时的 0.78,而 PBOV 则由 0.00044 g/dL 时的 1.23 下降到 0.0044 g/dL 的 0.65.当浓度增加到 0.0088 g/dL,第一类峰几乎完全消失.

另一个值得关注的现象是聚合物溶液随着浓度增加所发生的荧光自熄灭.引起这个现象的原因是多方面的.首先,物质的吸收在浓度较大时与浓度不是成比例增加的,这就导致了激发效率相对较低.其次,在高浓度时,处于激发态的分子通过其它途径耗散能量的可能性也增大了,例如形成基态缔合物和类似的聚集状态或者发生能量转移都可能发生激发态的去活过程.这样使得溶液浓度的增加不但不能增加荧光强度,还可能发生荧光衰减,往往在溶液中当荧光物质的浓度达到  $10^{-2}$  mol/L 时,所能观察到的荧光发射已经很微弱了.在实验中我们看到 PBODV 和 PBOV 的荧光自熄灭现象比 PBO 更为明显,当 PBODV 浓度达到 0.0088 g/dL 只能观测到微弱的荧光激发峰,当 PBOV 浓度达到 0.048 g/dL 时,已经观察不到明显的荧光发射和激发峰,而当 PBO 的浓度达到 0.12 g/dL 仍有微弱的荧光激发和发射峰.这主要是由于 PBODV 和 PBOV 分子共轭程度较高, $\pi$  电子离域能力更强,使分子之间的能量耗散比 PBO 分子之间的更大,更容易产生荧光自熄灭现象.自熄灭的原因与聚合物溶液中形成了某种聚集态有关.以前的研究表明甲基磺酸中 PBO 分子链聚集体 (Aggregate) 的形成是导致荧光自熄灭的主要原

因<sup>[12]</sup>.

另外值得讨论的是 Stokes 位移,即吸收峰与荧光发射峰之间的距离,为了方便,用荧光激发峰代替吸收峰,它代表着结构松弛的程度.在用于发光二极管(LED)材料的含有芳杂环的聚合物中,几何结构松弛的一个重要因素是与环扭转相关的<sup>[13]</sup>.曾经有人认为激发转移以及向具有最低  $\pi-\pi^*$  激发能量发色团的迁移导致了  $\pi$ -共轭聚合物(约 0.3 ~ 0.7 eV)具有较大的 Stokes 位移<sup>[14]</sup>.而 Jenekhe 等则认为激发二聚体的形成使得共轭聚合物和刚柔共聚物具有大的  $\Delta\lambda_{\max}$ <sup>[6]</sup>.在我们的系列聚合物中,Stokes 位移可能有两个来源<sup>[14]</sup>,发射在时间允许时采取一种更为共平面的构象之后从同一链节上产生,或发射产生于环扭转没有被阻碍的不同链节上.在最稀的聚合物/MSA 溶液中,Stokes 位移很小,PBO 仅为 12.2 nm,PBOV 为 14.1 nm,PBODV 为 18.9 nm,而且发射图谱为有精细结构的尖峰,它应当归因于单链分子(或孤立的发色团)<sup>1</sup>A\* 的单线激发态荧光<sup>[11]</sup>.随溶液浓度增加 Stokes 位移逐渐变宽,到固态最宽的 Stokes 位移表明了聚合物分子链发生了集聚.因为随着溶液浓度增加分子间相互作用增强,尤其是对 PBOV 和 PBODV 而言分子共轭程度较高,分子间  $\pi$  电子离域能力更强,分子链扭转遇到的空间位阻也随着浓度增加而变大,达到相同的构象要比在稀溶液中需要更大的能量,从而导致了大的 Stokes 位移.因此,我们认为随着聚合物溶液的浓度增加,分子间作用力增强,使发色团在被激发前形成了聚集态;这也是这些聚合物溶液在不同浓度具有不同的光物理行为的原因.

## REFERENCES

- 1 Reiser A, Leyshon L J, Saunders D, Mijovic M V, Bright A, Bogie J. J Am Chem Soc, 1972, 94: 2414 ~ 2425
- 2 Alam M M, Jenekhe S A. Chem Mater, 2002, 14: 4775 ~ 4780
- 3 Osaheni J A, Jenekhe S A. Chem Mater, 1992, 4: 1282 ~ 1290
- 4 Zenon L, Midland, Mich. US patent, US4766244. 1988-08-23
- 5 Guo P Y, Wang S F, Wu P P, Han Z W. Polymer, 2004, 45: 1885 ~ 1893
- 6 Osaheni J A, Jenekhe S A. J Am Chem Soc, 1995, 117: 7389 ~ 7398
- 7 So Y H, Heeschen J P, Bell B, Bonk P, Briggs M, DeCaire R. Macromolecules, 1998, 31: 5229 ~ 5239
- 8 Huang Chunhui(黄春辉), Li Fuyou(李富友), Huang Yanyi(黄岩谊). Photoelectric Ultra-thin Film (光电功能超薄膜). Beijing(北京): Press of Peking University(北京大学出版社), 2001. 151 ~ 231
- 9 Monkman A P, Halim M, Samuel I D W. J Chem Phys. 1998, 109(23): 10372 ~ 10378
- 10 So Y H, Zaleski J M, Murlick C, Ellaboudy A. Macromolecules, 1996, 29: 2783 ~ 2795
- 11 Jenekhe S A, Osaheni J A. Science, 1994, 265: 765 ~ 768
- 12 Wang S F, Wu P P, Han Z W. Macromolecules, 2003, 36: 4567 ~ 4576

13 Bredas J L, Jerome C, Heeger A. J *Adv Mater*, 1996, 8: 447 ~ 452

14 Rauscher L, Bassler H, Bradley D D C, Hemmecke M. *Phys Rev B*, 1990, 42: 9830 ~ 9836

## SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF NOVEL CONJUGATED RIGID-ROD POLY(BENZOBISOXAZOLE)S

GUO Peiying, WANG shanfeng, LEI Hui, WU Pingping, HAN Zhewen

(*Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

**Abstract** New conjugated rigid-rod polymers, poly(*p*-phenylene-benzobisoxazole) (PBO), poly(benzobisoxazole-2,6-diylvinylene) (PBOV), and poly(benzobisoxazole-2,6-diyldivinylene) (PBODV) were synthesized, and their molecular structures, thermal stabilities and morphology of polymers were determined by FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, TGA and WAXD respectively. The photophysical properties of polymer/MSA solutions were investigated by UV and photoluminescence spectroscopies. The UV spectra and photoluminescence spectra of these new polymers in methanesulfonic acid suggest that the absorption spectra and optical bandgap of PBODV and PBOV have a red shift compared with those of the conjugated PBO. That is caused by the different conjugation structures in molecular chains of PBO, PBOV and PBODV.

**Key words** Macromolecule synthesis, Photophysical property, Ultraviolet, Fluorescence, Polybenzobisoxazole