

不同低聚乙二醇链长的聚对亚苯基亚乙烯基类交替型发光共聚物*

王海桥¹ 刘 宇¹ 宋 娜¹ 何 畅² 李永舫² 李效玉^{1**}

(¹北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室 北京 100029)

(²中国科学院化学研究所 有机固体重点实验室 北京 100080)

摘 要 合成了3种分子主链由1,4-二苯乙烯基苯(DSB,聚对亚苯基亚乙烯基PPV三单元的低聚物)与不同长度的离子传导型隔离链段低聚乙二醇(OEO,或聚氧乙烯)组成的交替型蓝色发光共聚物 DSB-二缩三乙二醇(TEO)、DSB-五缩六乙二醇(SEO)和 DSB-PEG₁₅₀₀。研究了3种聚合物在其氯仿溶液中的电荷传输机理。通过多种手段考察了不同长度的 OEO 链段对聚合物的结晶能力、相结构以及其对锂盐溶解能力的影响,并讨论了此类材料的合理结构设计原则。以 DSB-TEO 为发光层材料,装配了电致发光器件。

关键词 聚对亚苯基亚乙烯基, 交替共聚物, 发光, 性能, 相结构

为了解决聚合物发光电化学池(LEC)中,非极性荧光共轭聚合物与强极性离子导电聚合物聚氧乙烯(PEO)的低聚物 OEO 组成的复合膜存在着严重相分离的问题,人们常将 OEO 或聚乙二醇(PEG)链段以侧链或主链形式链接于发光聚合物分子上。最先将 PEG 链段引入到发光聚合物聚对亚苯基亚乙烯基(PPV)主链上的是 Benfaremo 等^[1]。1998 年他们采用 Mitsunobu 反应,合成了离子传导链段 PEG(平均分子量 900)与共轭发光链段 1,4-二苯乙烯基苯(DSB)(PPV 的三单元的低聚物)交替排列的新型发光聚合物,并尝试用之来装配聚合物发光二极管(LED)和 LEC,但是未能获得成功。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^[2-6],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^[7],也报道了五缩六乙二醇与发光链段 DSB 交替链接的蓝绿色发光聚合物(DSB-SEO)的合成及其良好的器件性能。

由于在上述这类发光体系中,发光链段与离子传导链段 OEO 极性相差很大,不同的发光链段与不同链长的 OEO 的组合,会导致聚合物的分子结构及其相态发生很大的变化,而聚合物的发光性能,包括发光颜色都与其分子结构及其相态密切相关,所以不同的 OEO 链段与 DSB 的组合会得到发光性能完全不同的聚合物。这也可能正是上

述几种同类聚合物在性能上存在很大差异的一个重要原因。可是到目前为止,还很少见到这方面的报道。

为了更深入地了解和掌握这类发光聚合物分子中不同链长的 OEO 链段与其光物理性能之间的内在规律,为此类材料的设计提供更好的理论指导,本文合成了几种发光链段均为 DSB,而离子传导链段 OEO 长度不等的主链交替型发光聚合物,并研究了 OEO 链段的长度对聚合物的相态及其光物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要试剂及规格

聚乙二醇-1500 为 ACROS 产品;五缩六乙二醇(hexaethylene glycol)为 Lancaster 产品,其纯度为 96%;对羟基苯甲醛为化学纯;二缩三乙二醇、对甲苯磺酰氯、碳酸钾、*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;对二氯苄、亚磷酸三乙酯纯度大于 98%。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 0.3 nm 分子筛干燥备用。

1.2 仪器与测试

¹H-NMR 使用德国 Bruker 公司的 AV 600 MHz 高分辨液体核磁共振波谱仪测定,CDCl₃ 为溶剂, TMS 做内标;元素分析使用意大利的 Carlo Erba 1106 型仪器;分子量测定仪器为 Waters 515-2410, THF 为淋洗液,PSI 做标样,折光率检测器;紫外光

* 2004-03-24 收稿,2004-05-26 修稿;国家自然科学基金(基金号 50473042)和北京市自然科学基金(基金号 2042017)资助项目;

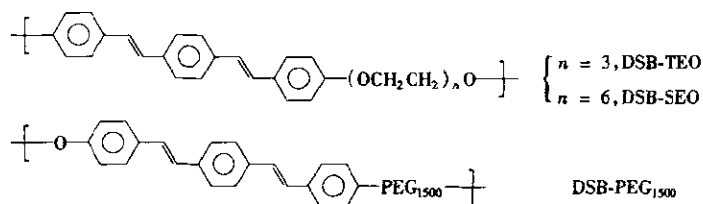
** 通讯联系人, E-mail: lixy@mail.buct.edu.cn

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;薄膜的光致发光谱采用 Hitachi 850 型荧光光谱仪测定;而电致发光谱则采用 KGF-2 型快速光谱辐射测色测光仪在室温中空气条件下测定.TGA 使用北京光学仪器厂 PCT-1A 型热重分析仪测定;DSC 使用美国 Perkin

Elmer 公司的 Pyris 1 型功率热补偿型差示扫描量热仪测定;XRD 使用日本理学公司的 D/Max2500VB2 + /PC 型 X 射线衍射仪测定;偏光显微镜是德国 Leitz 公司的 SM-LUX-POL.

1.3 聚合物的合成

几种聚合物的结构示意图如下.



DSB-TEO 按文献[8,9]的方法合成.产物为米色固体粉末,产率为 33%.元素分析结果,实测值(理论计算值):C 77.96%(78.48%),H 6.49%(6.58%).¹H-NMR(CDCl₃, 600 MHz, δ): 7.449 ~ 6.901 (12 H, ArH), 6.453 ~ 6.458 (4 H, —CH=CH—), 3.760 ~ 4.141 (12H, —CH₂CH₂O—).

DSB-SEO 按文献[7]的方法合成.产物为黄绿色固体,产率为 50%.元素分析结果,实测值(理论计算值):C 69.90%(72.83%),H 7.11%(7.19%).¹H-NMR(CDCl₃, 600 MHz, δ): 6.780 ~ 7.839 (12 H, ArH), 6.455 ~ 6.765 (4H, —CH=CH—) 4.208 (m, 4H, —CH₂—), 3.860 (m, 4H, —CH₂—), 3.665 (m, 16 H).

DSB-PEG₁₅₀₀ 按文献[1]的方法.产物为黄绿色固体粉末,产率为 93%.元素分析结果,实测值(理论计算值):C 58.01%(60.25%),H 8.98%(8.54%).¹H-NMR(CDCl₃, 600 MHz, δ): 7.449 (s, 4H, Ar central ring), 7.420 ~ 7.435 (d, 4H, Ar), 6.937 ~ 7.062 (4H, Ar), 6.887 ~ 6.901 (dd, 4H, olefinic), 4.129 ~ 4.145 (s, 4H, —CH₂OAr), 3.847 ~ 3.863 (s, 4H, —CH₂CH₂OAr), 3.658 ~ 3.597 (s, 128H, —OCH₂CH₂O—).

上述 3 种聚合物都经过了严格的纯化和表征.由于聚合物 DSB-TEO 和 DSB-SEO 只在氯仿里表现出一定的溶解性,不溶于四氢呋喃,因此未能准确测定其分子量大小.从其相应的 ¹H-NMR 谱上推算(以残留的醛基峰做为端基,根据峰面积的比例推算而得),DSB-TEO 的分子量约为 3500 左右;DSB-SEO 的分子量在 12700 附近.GPC 方法测得 DSB-PEG₁₅₀₀ 的分子量及其分子量分布分别为 $\overline{M}_n = 6580$, $\overline{M}_w = 7730$, $MWD = 1.18$.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的光物理性能

在 DSB-TEO、DSB-SEO 和 DSB-PEG₁₅₀₀ 3 种聚合物分子中,其发光链段的长度和结构是一致的,都是 DSB,其主要结构差异就是分子中 OEO 链段的长度不一样,因此可以认为,3 种聚合物在光物理性能方面所表现出来的差异,应主要归因于分子主链上 OEO 链段的长度不同而引起的.

图 1 给出了 3 种共聚物 DSB-TEO、DSB-SEO 和 DSB-PEG₁₅₀₀ 的氯仿溶液(浓度为 1 mg/100mL)的 UV-Vis 吸收光谱.由图可以看出这 3 种聚合物的紫外-可见吸收光谱存在一定的差异.其中 DSB-TEO 对应于共轭链上由离域的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的最大吸收峰位于 348 nm,DSB-SEO 的最大吸收峰位于 320 nm,而 DSB-PEG₁₅₀₀ 的最大吸收峰位于 368 nm.归属于苯环上由定域或离域的 π 轨道跃迁引起的吸收峰则存在更大的差别.其中,DSB-TEO 和 DSB-SEO 的吸收峰位于 250 nm 以下,而 DSB-PEG₁₅₀₀ 则位于 290 nm 附近.很明显的看出吸收峰的位置并没有按照 OEO 链段长度的变化规律而变化.一般可以根据吸收边来估算聚合物的禁带宽度.从图上可以看到这 3 种聚合物的吸收边没有大的差别,其禁带宽度基本上都在 2.88 eV,因此进一步说明 3 种聚合物在光物理性能方面所表现出来的差异,应主要归因于分子主链上不同 OEO 链段的长度引起的.

图 2 是共聚物 DSB-TEO、DSB-SEO 和 DSB-PEG₁₅₀₀ 的氯仿溶液(浓度为 1 mg/100 mL)的光致发光光谱(PL).由图可以看出,DSB-TEO 在氯仿溶液中表现出双峰发射特征,两个发射峰分别处于

410 nm、430 nm,但在 452 nm 附近有一个小的肩峰;DSB-SEO 的两个发射峰分别处于 455 nm、485 nm;而 DSB-PEG₁₅₀₀ 也表现出双峰发射特征,两个发射峰分别处于 408 nm、430 nm.3 个聚合物都属于蓝光材料.它们的 PL 谱之所以显示为分辨的双发射峰,与分子间的振动耦合有关.同样的,这几个聚合物的光致发光谱图之间的差异也很大.其中 DSB-TEO 和 DSB-PEG₁₅₀₀ 的最大发射峰基本都处于 430 nm,只是 DSB-TEO 的发射峰更宽,且在 452 nm 附近出现了一个因 OEO 与 DSB 相互作用产生的新的振动态,而 DSB-SEO 的最大发射峰却红移到了 485 nm.这些差异说明上述 3 个聚合物的发光存在不同的光物理过程.

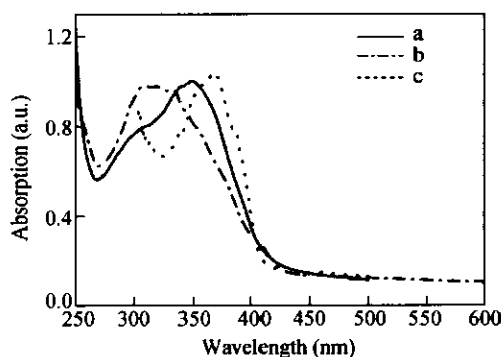


Fig. 1 UV-Vis spectra of polymers in chloroform solution
a) DSB-TEO; b) DSB-SEO; c) DSB-PEG₁₅₀₀

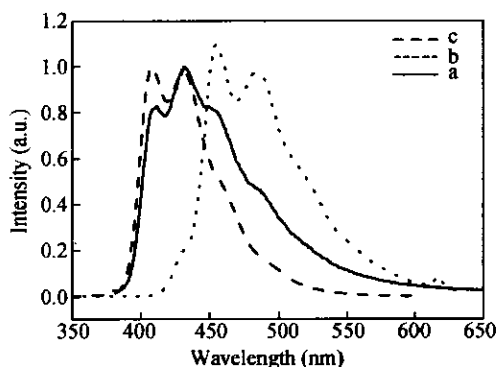


Fig. 2 Photoluminescence spectra of polymers in chloroform solution
a) DSB-TEO; b) DSB-SEO; c) DSB-PEG₁₅₀₀

在全共轭型发光聚合物分子的稀溶液样品里,聚合物分子间的相互作用极弱,所以激发跃迁所得的高激发态只能在同一链中驰豫到低能激发态.但是,对于主链上含有柔性隔离链的上述两亲性分子的稀溶液样品来说,隔离链赋予分子很大的柔性,同种极性的链段之间具有很强的自聚集倾向,因此同一分子内的生色团 DSB 与 DSB 之间

也有可能存在较强的相互作用,在光激发下,电子能在邻近的生色团之间迁移形成电荷转移缔合物,从而观察到激基缔合物或激基复合物的发光,即发射光的红移.激基缔合物和激基复合物的形成与 DSB 链段之间的距离密切相关,而分子中 OEO 链段的长短和柔性大小又直接影响了 DSB 之间的距离.基于上述基本理论观点,认为 DSB-TEO、DSB-SEO 和 DSB-PEG₁₅₀₀ 3 个聚合物分子在 PL 发射行为上的差别可以解释如下,对于 DSB-TEO 来说,由于 OEO 链段较短,分子链的柔性较弱,分子内 DSB 链段的聚集受到了一定程度的制约,只有少量的激基缔合物或激基复合物生成;而在 DSB-SEO 中,加长的 OEO 链段增加了分子的柔性,可以使分子内 DSB 链段的聚集更加容易,生色团之间的距离更近,因此有大量的激基缔合物或激基复合物生成,其 PL 光谱相对于 DSB-TEO 就发生了很大程度的红移;但是对于 DSB-PEG₁₅₀₀ 分子来说,很可能过长的 OEO 链段自动聚集在 DSB 周围而形成了一层隔离层,有效的阻止了 DSB 间激基缔合物或激基复合物生成,所以相对于前两种聚合物,DSB-PEG₁₅₀₀ 的发射光的波长更短,而且发射峰峰宽也更窄.

以 9,10-二苯蒽的环己烷溶液作标准溶液,标定了 DSB-TEO、DSB-SEO 和 DSB-PEG₁₅₀₀ 3 种聚合物在氯仿溶液中的相对荧光量子产率,它们分别是 20.08%、46.56% 和 85.36%.很明显,荧光量子产率随着聚合物中离子传导链段长度的增加而显著提高.很容易理解,OEO 链段在聚合物分子中不但具有离子传导功能,而且在发光基元中间还可以起着隔离作用.这段隔离链段越长,那么对生色团的稀释作用越大,因此就越有利于阻止生色团间发生“浓度自淬灭”作用,从而荧光量子效率越高.

以 DSB-TEO 为发光层,构筑了结构为 ITO/聚二氧乙基噻吩-聚对苯亚乙烯基磺酸 (PEDOT-PSS)/DSB-TEO /Ca(Al) 的发光二极管,其中 PEDOT-PSS 层的膜厚约 60 nm,Ca 层的膜厚约 20 nm,Al 层的膜厚约 200 nm.图 3 记录的是器件的电流-电压-亮度曲线.器件具有良好的单向导通性.当给器件施加反向电压时,装置中没有电流通过,也不发光;当施加正向偏压时,器件在 5 V 左右开始发光;继续增加偏压,器件中注入的电子和空穴数目急剧增加,引起发光强度和电流密度的迅速增加,当施加的正向偏压达到 33 V 时,装置亮度达到最

大,为 450 cd/m^2 . 器件的最大外量子效率达到 0.052 cd/A (20 V). 考虑到没有对器件结构进行优化,因此还有可能得到更好的器件性能结果.

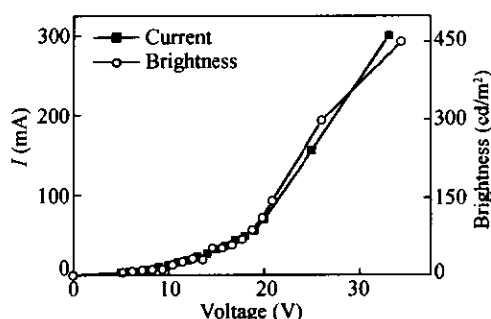


Fig. 3 I - V and B - V characteristics of the light-emitting diode based on DSB-TEO

2.2 OEO 链段对聚合物的物理性能以及相态结构的影响

将 OEO 链段引入到分子主链上,不但可以赋予聚合物以离子传导功能,同时也提高了聚合物的溶解性. 全共轭 PPV 是不溶不熔的材料,但 DSB-TEO 在氯仿、甲苯等溶剂中有一定的溶解性,DSB-SEO 在氯仿和甲苯等溶剂中的溶解性更好,特别是 DSB-PEG₁₅₀₀ 还可以溶解在 THF、DMF 等大量有机溶剂中,因此,相比全共轭 PPV,其溶解加工性能得到了很大的改善. 这几个聚合物分子都具有较高的热分解温度,DSB-TEO 在 420°C 以上才发生热分解,DSB-SEO 热分解温度高于 305°C ,而 DSB-PEG₁₅₀₀ 的失重发生在 340°C 以上.

一个好的发光电化学池材料,必须要有足够的离子传输能力,同时分子中两种极性不同的链段要尽量不发生宏观上的相分离,因此在设计这类材料时,一方面要尽量的引入分子链较长的 OEO 链段,另一方面还要考虑到稍长的 OEO 链段容易结晶和可能导致两相严重分离的矛盾. 我们用 DSB-TEO 和三氟甲烷磺酸锂盐的混合物装配 LEC 时,发现器件性能不理想. 究其原因,主要是由于聚合物分子对锂盐的溶解能力不好所致. 考察 DSB-SEO 与锂盐溶解性时发现,从 AFM 照片上可以清晰的看到,尽管此时仍然还有少量锂盐未能完全溶解,但 DSB-SEO 对锂盐的溶解能力已大大增加,特别是在 DSB-PEG₁₅₀₀ 中锂盐已基本溶解.

为了了解聚合物中 OEO 链段的长度对其相态结构的影响,分别使用了原子力显微镜、偏光显微镜、相差显微镜和扫描透射电镜等对其相态进行了观察. 发现在 DSB-TEO 和 DSB-SEO 中,两种

极性不同的链段——强极性的 OEO 软段和非极性的 DSB 硬段在纳米范畴内呈双连续分布,基本看不见 OEO 链段的结晶,而在 DSB-PEG₁₅₀₀ 中发现了大量的 OEO 链段结晶情况的出现. XRD 和 DSC 测试也进一步证实了上述观测的结果. 图 4 是共聚合物 DSB-TEO、DSB-SEO 和 DSB-PEG₁₅₀₀ 的固体粉末的 X 射线衍射曲线. 由图可以看出,对于 DSB-TEO、DSB-SEO,曲线 a 和 b 没有明显的锐利的结晶峰,只是在几乎相同的位置上出现了两个很矮的宽峰(曲线 a: $d = 4.39/2T = 20.21$ 和 $d = 3.99/2T = 22.27$; 曲线 b: $d = 4.31/2T = 20.59$ 和 $d = 3.91/2T = 22.70$),这应该归属于 DSB-TEO 和 DSB-SEO 分子中的非晶相峰或纳米结晶峰,说明在受限情况下,聚合物中较短的 OEO 链段结晶能力很小或已基本丧失结晶能力. 图 5 是聚合物 DSB-SEO 在偏光显微镜下的照片(DSB-SEO 的氯仿溶液,浓度 15 mg/mL). 图上可观察到几个小小的亮点,说明 DSB-TEO 和 DSB-SEO 中确有少量纳米结晶生成. 而对于聚合物 DSB-PEG₁₅₀₀ 来说,在图 4(c)上有两个明显的聚乙二醇的特征峰($d = 4.65/2T = 19.05$ 和 $d = 3.84/2T = 23.16$),另外还有两个极小的峰出现($d = 3.39/2T = 26.29$ 和 $d = 2.48/2T = 36.19$),可以推断这些峰完全是聚合物中长的 OEO 链段结晶产生的. 结合图 6 DSB-PEG₁₅₀₀ 的 DSC 曲线,可以看到,图中在 50.4°C 处有一个吸热熔融峰,因此进一步说明聚合物 DSB-PEG₁₅₀₀ 中已明显产生结晶.

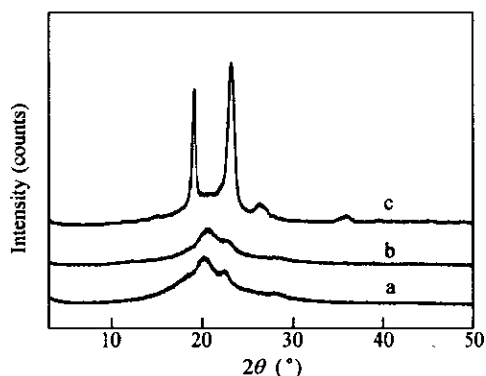


Fig. 4 XRD profiles of DSB-TEO, DSB-SEO and DSB-PEG₁₅₀₀
a) DSB-TEO; b) DSB-SEO; c) DSB-PEG₁₅₀₀

还考察了在此类聚合物分子中另外掺入 PEG 分子时聚合物的相态结构. 图 7 是 DSB-SEO 和 PEG₁₅₀₀ 混合膜的偏光显微镜的照片(DSB-SEO 与 PEG₁₅₀₀ 以 1:1 的比例混合溶于氯仿中载玻片上涂

膜观察,浓度 15 mg/mL).从照片中可以看到,这时出现了明显的 PEG 的球晶.相差显微分析也表明,复合膜中出现了两相分离,其中 PEG 分子和

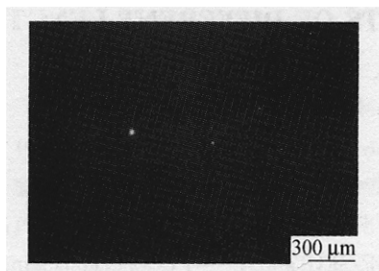


Fig. 5 Polarized optical micrograph of DSB-SEO

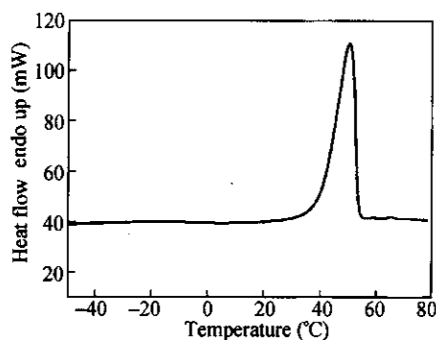


Fig. 6 DSC profile of DSB-PEG₁₅₀₀

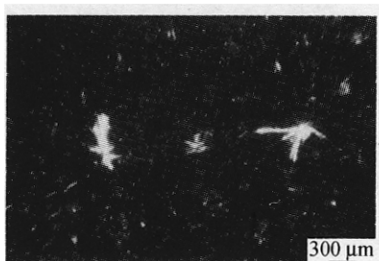


Fig. 7 Polarized optical micrograph of DSB-SEO and PEG₁₅₀₀
Ratio 1:1

发光聚合物中的 OEO 链段发生严重的聚集,形成了一个孤岛.这个结论说明,为了增加此类聚合物对锂盐的溶解能力,在聚合物分子中另外加入 PEG 的方法存在明显的问题,那就是,虽然改善了聚合物分子对锂盐的溶解能力,但同时也引起了严重的相分离.这类聚合物与 PEG 分子不能形成类似全共轭 PPV 中的纳米互穿结构^[10].所以要得到良好性能的此类聚合物以装配 LEC,一定要在保证分子链中 OEO 链段不产生严重结晶的前提下,在主链上尽量引入较长的 OEO 单元,以免需要额外掺入 PEG 聚合物来提高材料对锂盐的溶解能力.

综上所述,合成了 3 种发光链段均为 DSB,而离子传导链段 OEO 长度不等的主链交替型发光聚合物 DSB-TEO、DSB-SEO 和 DSB-PEG₁₅₀₀. 分子主链上 OEO 链段的引入,不仅赋予发光聚合物以离子导电功能,改善了材料的溶解加工性能,而且调整了聚合物的光物理性能.3 种聚合物的氯仿溶液在激发光作用下具有不同的激发态驰豫机理.通过多种手段研究了 3 种聚合物分子中 OEO 链段的结晶能力和相结构.研究表明,分子中较短的 OEO 链段不能赋予聚合物以足够的锂盐溶解能力,而太长的 OEO 链段则容易产生结晶.在发光聚合物中另外加入 PEG 的方法,虽然可以显著的改善材料对锂盐的溶解能力,但同时也会引起严重的相分离.因此在设计此类材料时,一定要保证 OEO 链段有合适的长度以赋予材料强的离子导电能力,但同时也不会产生结晶或引起两相严重分离.文中还装配了以 DSB-TEO 为发光层材料的 LED 器件.

REFERENCES

- Benfaremo N, Sandman D J, Tripathy S. *Macromolecules*, 1998, 31: 3595 ~ 3599
- Wang Haiqiao (王海桥), Duan Lian (段炼), Qiu Yong (邱勇), Wang Xiaogong (王晓工), Liu Deshan (刘德山). *Journal of Functional Polymers (功能高分子)*, 2000, 13: 393 ~ 396
- Wang Haiqiao, Sun Qingjiang, Li Yongfang, Liu Deshan, Wang Xiaogong, Li Xiaoyu. *Reactive & Functional Polymers*, 2002, 52: 61 ~ 69
- Wang Haiqiao, Wang Xiaogong, Liu Deshan. *Synthetic Metals*, 2002, 126: 219 ~ 223
- Wang Haiqiao, Sun Qingjiang, Li Yongfang, Wang Xiaogong, Liu Deshan, Li Xiaoyu. *Thin Solid Films*, 2003, 426(1-2): 40 ~ 46
- Wang Haiqiao, Sun Qingjiang, Li Yongfang, Duan Lian, Qiu Yong, Li Xiaoyu. *Polymer International*, 2003, 52(3): 343 ~ 346
- Cacialli F, Friend R H, Feast W J, Lövenich P W. *Chem Commun*, 2001, 1778 ~ 1779
- Wang Haiqiao (王海桥), Wang Xiaogong (王晓工), Liu Deshan (刘德山). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2001, (2): 265 ~ 267
- Wang Haiqiao (王海桥), Liu Deshan (刘德山), Wang Xiaogong (王晓工). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2001, (4): 433 ~ 436
- Cao Yong, Yu Gang, Heeger A J. *J Appl Phys Lett*, 1996, 68: 3218 ~ 3220

LIGHT-EMITTING PPV-BASED ALTERNATING COPOLYMERS WITH OLIGOMER ETHYLENE OXIDE SEGMENTS OF DIFFERENT LENGTHS

WANG Haiqiao¹, LIU Yu¹, SONG Na¹, HE Chang², LI Yongfang², LI Xiaoyu¹

(¹ The Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(² The Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Three light-emitting alternating copolymers, DSB-TEO, DSB-SEO and DSB-PEG₁₅₀₀, consisting of 1,4-distyrylbenzene (DSB, oligomer of poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) with three units) and ionic conducting oligomer ethylene oxide(OEO) segments in different lengths, were synthesized. The charge transport mechanism of these copolymers in chloroform solution was studied. The relationship of OEO chain length with crystallization, phase structure and solvency to the Li salt of copolymers were investigated. A proposal was offered for a rational design of this kind of copolymers. A light-emitting diode with configuration ITO/PEDOT-PSS/DSB-TEO/Ca (Al) was successfully fabricated.

Key words Poly(*p*-phenylene vinylene), Alternating copolymer, Light-emitting, Property, Phase structure