

# 含液晶基团的聚对亚苯基亚乙炔基类交替共聚物的合成、表征及性能研究\*

王 培<sup>1</sup> 马 淳<sup>1</sup> 王熾熾<sup>1</sup> 范曲立<sup>2</sup> 汪联辉<sup>1\*\*</sup> 黄 维<sup>2\*\*</sup>

(<sup>1</sup> 复旦大学先进材料实验室 上海 200433) (<sup>2</sup> 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院 南京 210003)

**摘 要** 合成了两种含氰基联苯液晶基团的新型聚对亚苯基亚乙炔基(PPE)类交替共聚物,并对其进行了结构表征和性能研究. 示差扫描量热仪(DSC)和偏光显微镜(POM)的结果证明了在液晶单元含量较大时聚合物才会出现明显的液晶形态. 荧光光谱表明,在降温前后液晶聚合物的发光光谱发生了明显的变化. 同时,对聚合物进行能量转移研究发现随着溶液浓度的增加, Förster 能量转移更加完全. 另外,利用原子力显微镜(AFM)对聚合物降温前后的形态变化进行了观察. 结果表明,液晶性质可以导致聚合物形态的变化进而带来发光光谱的改变,为今后制备液晶可控型发光聚合物提供了理论依据.

**关键词** 共轭聚合物, 液晶高分子, 能量转移, PPE

共轭聚合物发光材料因具有一系列独特的物理化学性能,近年来引起了人们的极大兴趣<sup>[1]</sup>. 对于侧链型液晶高分子,人们也进行了大量的研究<sup>[2]</sup>. 但是,将液晶基团引入共轭高分子体系的研究还很少<sup>[3~7]</sup>,大部分集中在液晶形态的观察以及单纯的发光性能的表征,并且由于大多数共轭聚合物本身也具有一定的液晶性质<sup>[8,9]</sup>,因此,了解液晶性质在聚合物发光过程中所起的作用至关重要. 聚对亚苯基亚乙炔基(PPE)类聚合物由于含有苯炔结构作为主链<sup>[10]</sup>,其光谱随外界因素的变化比较敏感<sup>[11,12]</sup>,聚合物主链的转动或者链间的堆积都会使 PPE 的发光产生较大变化,很适合作为功能性聚合物的研究对象. 由于液晶分子在降温前后的形态会有较大的变化,直接引入液晶基团后,通过研究在液晶态形成前后聚合物发光性质的变化,从而可有效地对共轭聚合物的发光性能进行改进. 在相关体系的前期积累上<sup>[13]</sup>,本文在 PPE 的侧链引入特定的液晶基团,研究聚合物的液晶行为,并研究液晶基团及其含量对聚合物发光性质的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与试剂

对苯二酚(分析纯),1-溴己烷(化学纯),液溴(分析纯),对甲苯磺酰氯(分析纯),购于中国医药

集团上海化学试剂公司;三甲基硅炔(98%),6-溴正己醇(98%),4'-羟基-4-氰基联苯(98%),购于 Aldrich 公司. 其它均为分析纯试剂.

### 1.2 仪器与测试方法

所有合成材料的核磁共振氢谱和碳谱(<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR)均在 Varian Mercury Plus 400 型核磁共振仪(400 MHz, 100 MHz)上完成,质谱仪采用岛津 GCMS-QP2010,元素分析采用 elemental vario EL III. 聚合物的数均分子量( $M_n$ )和重均分子量( $M_w$ )在 Shimadzu GPC LC10A 型凝胶渗透色谱仪上测得,其中 PS 作为内标,四氢呋喃作为流出液,在 40℃和流速 0.8 mL/min 的条件下测定. 紫外可见光谱在 Shimadzu UV-3150 型光谱仪上测得,荧光光谱由 Shimadzu RF-5300PC 型荧光光谱仪获得. 玻璃化温度以及相转变温度在 Shimadzu DSC-60A 型示差扫描量热仪(DSC)上测得,升温 and 降温速率均为 10 K/min. 偏光显微镜(POM)为 LEICA DM4000 型,原子力显微镜(AFM)采用 DI Nanoscope IIIa,薄膜采用新剥制的云母,制样采取滴膜的方式(氯仿 5 mg/mL).

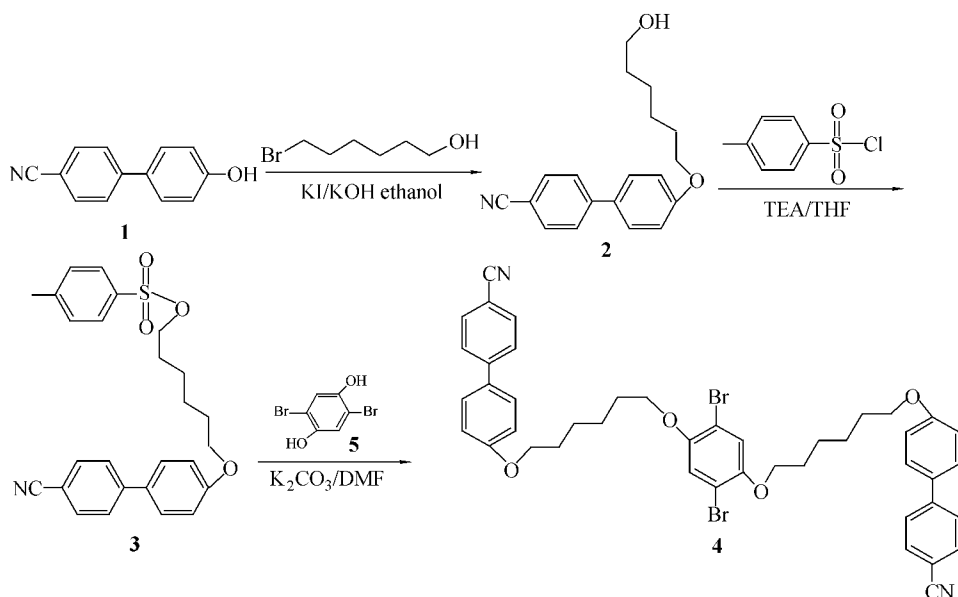
### 1.3 主要单体及聚合物的合成方法

1.3.1 液晶单体 4 的合成 在 250 mL 双颈瓶中加入 4.0 g (20.5 mmol) 化合物 1,和 1.147 g (20.5 mmol) KOH,进行无水无氧处理后,注入 20 mL 无水乙醇,在氮气保护下 50℃反应 0.5 h,再将

\* 2006-12-25 收稿,2007-03-09 修稿. 国家自然科学基金(基金号 60537030,90406021,30425020)资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: wlhui@fudan.edu.cn; wei-huang@fudan.edu.cn

3.712 g (20.5 mmol) 6-溴正己醇注入体系中, 60℃ 反应 16 h. 旋蒸除去大部分溶剂, 然后用二氯甲烷进行萃取, 有机相分别用水和饱和食盐水洗涤 3 次. 将有机相用无水硫酸镁干燥后, 旋蒸除去大部分溶剂, 用正己烷作溶剂重结晶后得到白色片状

固体产物 **2** (5.45 g, 90%). MS  $m/z$ : 295.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.69 (d, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.51 (d, 2H), 6.97 (d, 2H), 4.01 (t, 2H), 3.66 (q, 2H), 3.41 (m,  $^1\text{H}$ ), 1.82 ~ 1.23 (m, 8H).



Scheme 1 Synthetic routes of the liquid crystal (LC) monomer **4**

在 250 mL 双颈瓶中, 加入 2.0 g (6.78 mmol) 化合物 **2**, 20 mL 三乙胺 (TEA) 和 50 mL THF, 将 2.585 g (13.56 mmol) 对甲苯磺酰氯溶于 40 mL THF 中并滴加到该体系溶液中. 反应在常温下进行 12 h 后, 过滤, 旋蒸除去大部分溶剂, 用适量的 10% HCl 水溶液进行洗涤, 然后用二氯甲烷进行萃取, 有机相分别用水和饱和食盐水洗涤 3 次. 将有机相用无水硫酸镁干燥后, 旋蒸除去大部分溶剂, 通过硅胶柱层析分离 (洗脱剂为石油醚: 乙酸乙酯 = 1:1) 得到白色片状产物 **3** (2.56 g, 84%). MS  $m/z$ : 449.

在 50 mL 双颈瓶中, 将 0.41 g (1.52 mmol) **2**, 5-二溴对苯二酚和 0.629 g (4.56 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  加入到 15 mL  $N,N$ -二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 在  $\text{N}_2$  保护 60℃ 下搅拌 15 min, 等溶液变成黄色, 加入 1.5 g (3.34 mmol) 化合物 **3**. 反应在 60℃ 下进行 48 h 后, 将反应液加入到 500 mL 水中, 然后用二氯甲烷进行萃取, 有机相用水和饱和食盐水洗涤 3 次. 将有机相用无水硫酸镁干燥后, 旋蒸除去大部分溶剂, 通过硅胶柱层析分离 (洗脱剂为石油醚: 二氯甲烷 = 2:3) 得到白色固体状液晶单体 **4** (1.175 g, 94%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.71 (d, 4H),

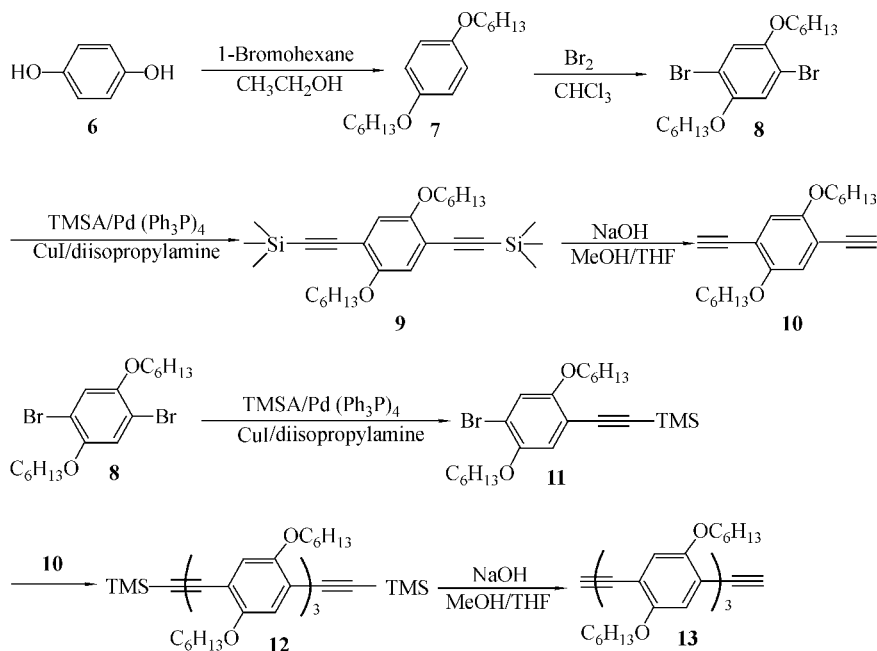
7.66 (d, 4H), 7.55 (d, 4H), 7.11 (s, 2H), 7.10 (d, 4H), 4.05 (t, 4H), 4.00 (t, 4H), 1.9 (br, 8H), 1.6 (m, 8H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 159.76 (phenyl), 150.00 (phenyl), 145.27 (phenyl), 132.56 (phenyl), 131.28 (phenyl), 128.32 (phenyl), 127.07 (phenyl), 119.86 (phenyl), 119.12 (—CN), 115.09 (phenyl), 111.32 (phenyl C—CN), 110.00 (phenyl), 70.51 (— $\text{PHOCH}_2$ —), 68.02 (— $\text{PHOCH}_2$ —), 29.19 ( $\text{CH}_2$ ), 25.55 ( $\text{CH}_2$ ). 元素分析:  $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$ , 理论含量 C 64.24; H 5.15; N 3.14; 实际含量 C 64.85; H 5.26; N 3.08.

1.3.2 二炔类单体的合成<sup>[14]</sup> 在 250 mL 双颈瓶中加入 20.0 g (0.192 mol) 对苯二酚和 32.3 g (0.577 mol) KOH, 进行无水无氧处理后, 注入 100 mL 无水乙醇溶液, 在氮气保护下 50℃ 反应 0.5 h, 将 63.39 g (0.384 mol) 1-溴己烷注入体系中 60℃ 反应 16 h. 旋蒸除去大部分溶剂, 然后用二氯甲烷进行萃取, 有机相分别用水和饱和食盐水洗涤 3 次. 将有机相用无水硫酸镁干燥后, 旋蒸除去大部分溶剂, 正己烷重结晶得到白色片状固体产物 **7** (48.1 g, 90%).

在 250 mL 双颈瓶中加入 20.0 g (71.8 mmol)

化合物 7, 注入 80 mL 氯仿溶剂, 慢慢滴入 2.1 倍量的液溴氯仿溶液 30 mL, 室温反应过夜. 加入 NaOH 溶液淬灭反应, 用氯仿进行萃取, 有机相分别用水和饱和食盐水洗涤 3 次. 将有机相用无水硫酸镁干燥后, 旋蒸除去大部分溶剂, 通过硅胶柱

层析分离(洗脱剂为石油醚)得到白色晶体产物 8 (28.19 g, 90%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6.88 (s, 2H), 3.93 (t, 4H), 1.81 ~ 1.76 (m, 4H), 1.53 ~ 1.33 (m, 12H), 0.88 (t, 6H).



Scheme 2 Synthetic routes of the alkyne's monomers

在 100 mL 双颈瓶中加入 5.0 g (11.46 mmol) 化合物 8, 53.04 mg (0.046 mmol) 四(三苯基膦)钯, 8.8 mg (0.046 mmol) 碘化亚铜和 2.81 g (28.65 mmol) 三甲基硅炔, 进行无水无氧处理后, 注入 45 mL 二异丙胺. 反应在 70℃ 下进行 48 h 后, 用适量的水进行洗涤, 然后用二氯甲烷进行萃取, 有机相分别用水和饱和食盐水洗涤 3 次. 将有机相用无水硫酸镁干燥后, 旋蒸除去大部分溶剂, 通过硅胶柱层析分离(洗脱剂为石油醚: 二氯甲烷 = 4:1)得到白色固体产物 9 (4.0 g, 74%). 熔点 91.0 ~ 91.5℃, MS  $m/z$  : 470.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6.88 (s, 2H), 3.93 (t, 4H), 1.81 ~ 1.76 (m, 4H), 1.53 ~ 1.33 (m, 12H), 0.88 (t, 6H), 0.25 (s, 18H).

将 3.76 g (8 mmol) 化合物 9 加入到盛有 100 mL 甲醇和 100 mL THF 的 500 mL 双颈瓶中, 加入含 0.8 g (20 mmol) NaOH 的 16 mL 水溶液. 室温下反应 3.5 h 后, 过滤, 旋蒸除去大部分溶剂, 然后用二氯甲烷进行萃取, 有机相分别用水和饱和食盐水洗涤 3 次. 将有机相用无水硫酸镁干燥后, 旋蒸除去大部分溶剂, 通过硅胶柱层析分离(洗脱剂为石油醚: 乙酸乙酯 = 4:1)得到白色固体状产物

10 (2.35 g, 90%). 熔点 71.1 ~ 72.0℃, MS  $m/z$  : 326.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6.95 (s, 2H), 3.97 (t, 4H), 3.33 (s, 2H), 1.84 ~ 1.75 (m, 4H), 1.50 ~ 1.26 (m, 12H), 0.90 (t, 6H). 元素分析,  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , 理论含量 C, 80.94; H, 9.26; 实际含量 C, 81.24; H, 9.34.

产物 11 (50%) 反应同产物 9. MS  $m/z$  : 453.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.04 (s, 1H), 6.94 (s, 1H), 3.96 ~ 3.91 (m, 4H), 1.84 ~ 1.72 (m, 4H), 1.56 ~ 1.33 (m, 12H), 0.91 (t, 6H), 0.25 (s, 9H).

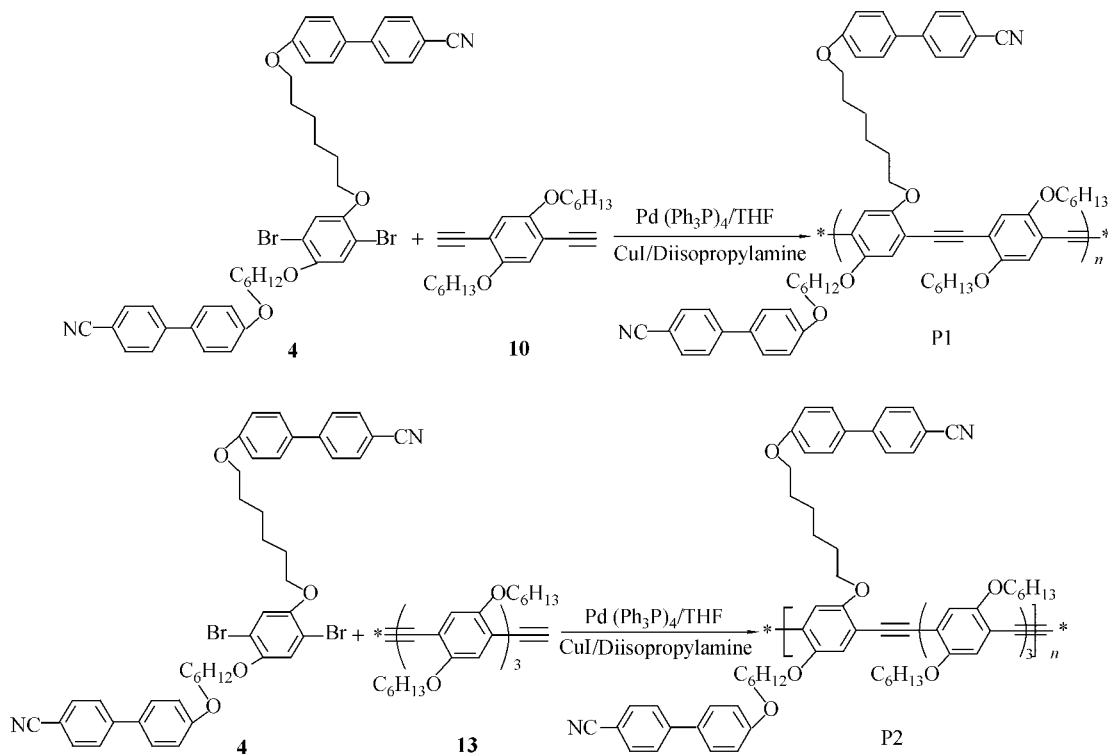
产物 12 (75%) 反应同产物 9. 熔点 109.5 ~ 110.6℃.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.01 (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 4.05 ~ 3.97 (m, 12H), 1.87 ~ 1.84 (m, 12H), 1.59 ~ 1.53 (m, 12H), 1.36 ~ 1.28 (m, 24H), 0.93 ~ 0.88 (m, 18H), 0.28 (s, 18H).

产物 13 (85%) 反应同产物 10.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7.80 (d, 4H), 7.35 (d, 4H), 4.15 (t, 4H), 3.67 (t, 4H), 3.53 (t, 4H), 2.45 (s, 6H).

1.3.3 聚合物的合成 在 50 mL 双颈瓶中加入 0.5 g (0.608 mmol) 单体 4, 198.5 mg (0.608 mmol) 单体 10, 27.7 mg (0.024 mmol) 四(三苯基

膦)钯, 4 mg (0.024 mmol) 碘化亚铜, 进行无水无氧处理后, 注入 15 mL DMF/二异丙胺(3:2). 反应在 70℃ 下进行 48 h 后, 加入 20 mL 水合肼, 搅拌过夜, 用适量的水进行洗涤, 然后用二氯甲烷进行萃取, 有机相用饱和食盐水洗涤 3 次. 有机相用无水硫酸钠进行干燥, 旋转蒸发浓缩后, 在甲醇中进行沉降、干燥后得到浅黄色粉末状产物 P1 (415

mg, 70%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ )  $\delta$ : 7.7 ~ 7.6 (m, 8H), 7.55 (d, 4H), 7.11 (s, 2H), 7.1 ~ 6.9 (m, 6H), 4.1 ~ 3.9 (m, 12H), 1.8 ~ 1.2 (m, 32H), 0.95 ~ 0.75 (m, 6H). 元素分析:  $\text{C}_{66}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_6$ , 理论含量 C, 80.19; H, 7.15; N, 2.84; 实际含量 C, 80.87; H, 7.62; N, 2.70.



Scheme 3 Synthetic routes of the polymers

聚合物 P2 (65%) 合成方法同 P1.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ )  $\delta$ : 7.7 ~ 7.4 (m, 12H), 7.11 (s, 2H), 7.1 ~ 6.8 (m, 10H), 4.1 ~ 3.9 (m, 20H), 1.8 ~ 1.2 (m, 64H), 0.95 ~ 0.75 (m, 18H). 元素分析:  $\text{C}_{106}\text{H}_{126}\text{N}_2\text{O}_{10}$ , 理论含量 C 80.17; H 8.00; N 1.76; 实际含量 C 81.05; H 8.35; N 1.72.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体和聚合物的制备

液晶单体的合成采用了对甲苯磺酸酯基 (OTs) 脱保护的方式进行 (示意式 1). 在碳酸钾的作用下, OTs 在 DMF 溶液中会脱保护, 并与酚羟基进行取代反应, 从而得到 LC 单体. 这种合成方式简单, 产率高, 产物极性较大, 用极性适当的洗脱剂 (石油醚: 二氯甲烷 = 3:2) 过硅胶柱分离, 得到产物为白色粉末状. 二苯炔的合成采用传统的

Sonogashira 方法, 在零价钯和碘化亚铜的催化下, 在二异丙胺的环境中, 溴与甲基硅炔进行偶合反应得到含有炔键的单体, 然后在碱性条件下使三甲基硅脱落得到最终可聚合二炔类单体 (示意式 2).

聚合同样采用的是传统的 Sonogashira 聚合 (示意式 3), 其中溶剂选用的是极性较强的 DMF, 最终得到聚合物 P1 的重均分子量  $M_w$  为 8500, 数均分子量  $M_n$  为 4100, P2 的  $M_w$  为 23800,  $M_n$  为 10700, 分散度分别是 2.07 和 2.22. 由于三联寡聚单体 13 的溶解性要优于苯炔单体 10, 因此获得的聚合物 P2 分子量较大. 另外, 两种聚合物的分子量分布也基本符合传统的 Sonogashira 聚合体系.

### 2.2 结构与性质表征

2.2.1  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  核磁共振谱 图 1(A), (B) 分别是 LC 单体的核磁氢谱谱图和碳谱谱图. 从图

中可以看到,对应的峰的归属和位置均已经用字母标出.其中在图 1(A)中可以清楚地看到低场处  $\delta = 7.11$  的单峰,它代表单体最中间苯环上两个氢的峰, $\delta = 7.71, 7.66, 7.55, 7.10$  的 4 个两重裂分的峰代表氰基联苯上的四组氢,另外,根据  $^{13}\text{C}$  谱中  $\delta = 119.12$  处的氰基碳峰以及  $\delta = 110.00$  对应中间苯环上与 Br 原子直接相连的碳峰,说明制得了液晶单体 4.

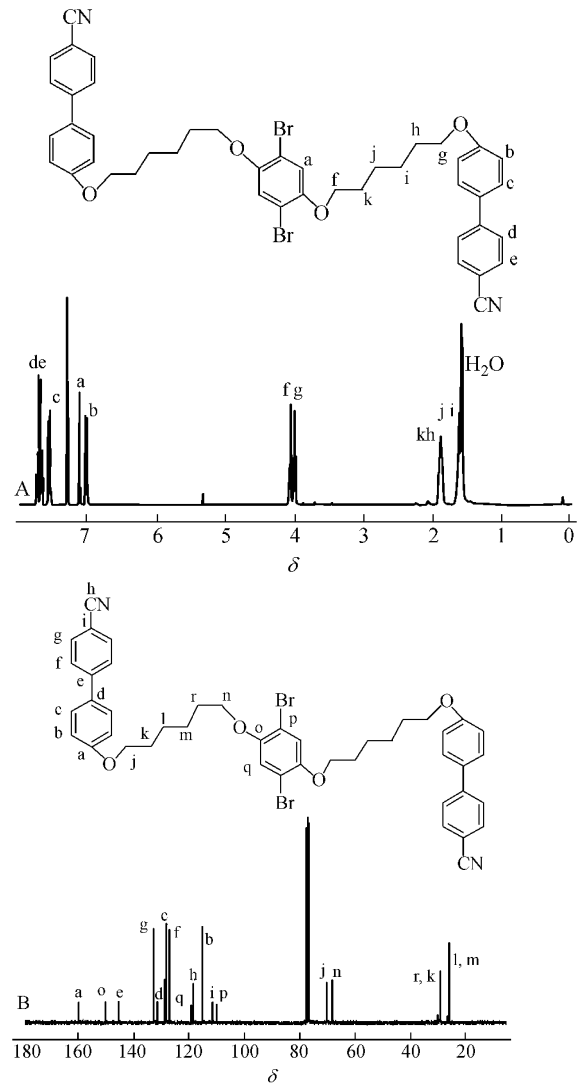


Fig. 1  $^1\text{H}$ -NMRB (A) and  $^{13}\text{C}$ -NMR (B) spectra of LC monomer

图 2(A), (B) 分别是聚合物 P1 和 P2 的核磁氢谱图. 同样的,从图中可以看到,对应的峰的归属和位置均已经用字母标出. 由于聚合物本身分子量较大,因此裂分不是很明显,处于  $\delta = 0.8 \sim 0.9$  左右的 H 的裂分峰正代表了快单体带有的烷基链的末端氢,而处于低场处的几组峰同液晶单体的氢谱基本一致,说明已成功完成了对液晶

聚合物的聚合. 随着聚合度的增加,聚合物 P2 的分裂峰重叠情况更加严重. 同样地根据  $\delta$  处于大于 7.5 的 LC 单体苯环处特征峰以及  $\delta$  位于 0.8 ~ 1.0 的末端甲基氢的分裂峰积分面积可以判断出聚合物的主链结构同设计的分子相同<sup>[13]</sup>.

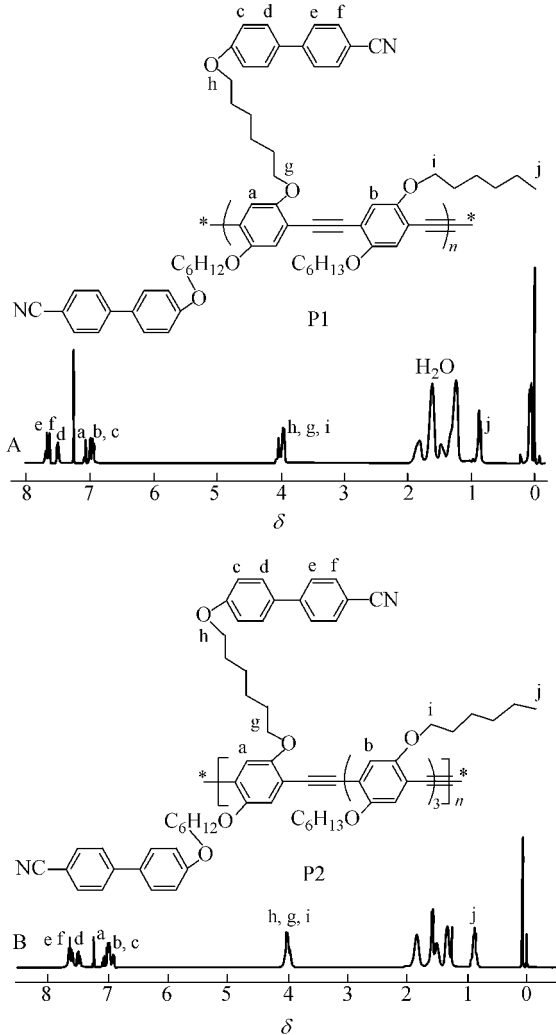


Fig. 2  $^1\text{H}$ -NMR spectra of P1 (A) and P2 (B)

2.2.2 液晶性质的表征 根据 DSC 和 POM 的结果,我们分析了单体和两种聚合物的液晶性质,其中 DSC 的数据是第一次降温和第二次升温过程得到的曲线,升降温速率为 10 K/min,具体数值见表 1. 由表 1 可知,LC 单体不存在聚合物所特有的玻璃化转变温度  $T_g$ ,但在升温和降温的过程中有很明显的吸热峰和放热峰出现,证明有相变过程存在. 聚合物 P1 的相转变温度较单体稍低,而 P2 在测量范围内 (30 ~ 240 $^{\circ}\text{C}$ ) 没有发生明显的相转变. 可以认为,在 LC 单体基团含量较少的情况

下,P2 不存在液晶相转变过程,因此从一个侧面证实 LC 单元的含量决定了液晶态的性能.图 3(a),(b)分别是单体和聚合物 P1 偏光显微镜照片,样品均是在以 10 K/min 升温到 185℃,然后降温到室温下得到的照片,可以看出降温后两种物质均保持了其在液晶态所具有的晶体结构,我们认为这种结构与文献报道的近晶型液晶相类似<sup>[13]</sup>.

Table 1 DSC data of LC monomer,polymer P1 and P2

| Sample     | $T_g$ (°C) | Transition temp (°C)     |                          |
|------------|------------|--------------------------|--------------------------|
|            |            | Heating<br>( $T_{s-i}$ ) | Cooling<br>( $T_{i-s}$ ) |
| LC monomer | —          | 179                      | 146                      |
| P1         | 143        | 174                      | 134                      |
| P2         | 126        | —                        | —                        |

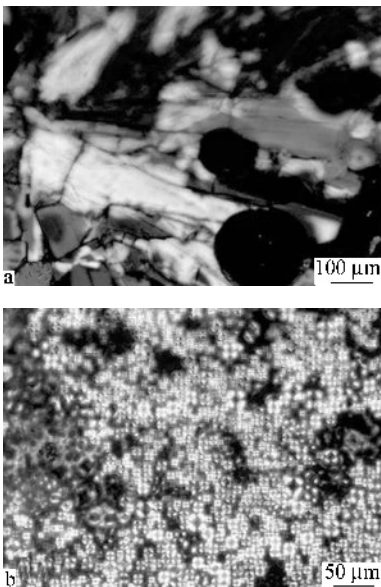


Fig. 3 POM images of LC monomer (a) and polymer P1 (b)

2.2.3 UV-Vis 和 PL 光谱 用 THF 作溶剂,测定了 10 mg/L 共聚物溶液及膜的紫外-可见光谱(见图 4),共聚物 P1 和 P2 溶液的最大吸收波长为 433 nm 和 440 nm,很好地符合了 PPE 的特征吸收<sup>[14]</sup>.相应的两种聚合物的发射峰分别位于 470 nm 和 475 nm.从图中可以看出,对于间隔一个苯炔基团的交替共聚物 P1 来说,由于氰基密度较大,对聚合物的发光性质有更大的影响,对于这种吸电子基团的引入,导致光谱相对 P2 的吸收及发射峰有所蓝移.另外,大量液晶基团的引入也易导致 PPE 分子主链的扭转,从而使 P1 的发射峰有所展宽.

为了更直接地得到液晶基团对于共轭聚合物发光性质的影响,分别将 P1 和 P2 的 5 g/L 的 THF 溶液旋涂于石英玻璃表面,在空气中加热至

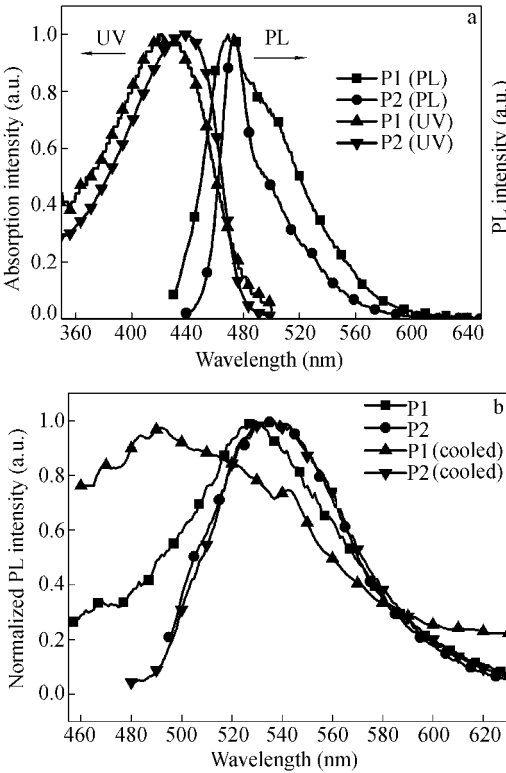


Fig. 4 UV and PL spectra of P1 and P2 in THF solution (a) and PL spectra of P1 and P2 in solid film state and cooled state (b) (excited at 440 nm)

175℃后,直接取出冷却后测其 PL 光谱变化.图 4(b)是 175℃降温前后,两种共轭聚合物的固态薄膜荧光发射峰.从图中可以清晰地看出,对于液晶基团含量少的聚合物 P2 来说,降温前后的发光光谱几乎没有任何变化,发射峰一直位于 535 nm 左右.根据 DSC 和偏光显微镜观察的现象,P1 在 175℃达到了其清亮点温度.因此在 175℃降温冷却后,液晶基团会有重新排列的迹象,导致其发射峰的明显变化.由 P1 发射峰的蓝移以及明显的展宽来看,液晶基团的重新排列使 PPE 主链的扭转更加无序,有效共轭长度的减少导致了发射峰的蓝移,而 PPE 主链的强烈扭转导致了发射峰的展宽.

2.3 能量转移研究

由于侧链上氰基联苯基团本身具有一定的发光性能,对聚合物可能存在的能量转移过程也进行了研究<sup>[13]</sup>.图 5(a)是液晶单体的发射峰以及聚合物 P2 的 UV-Vis 吸收谱线,从图中阴影部分的交叉区域可以看出,单体的发射峰同聚合物的吸收峰有部分的重叠现象,虽然不是完全匹配,但是根据 Förster 能量转移理论,对于这种重叠现象,

可能会有部分能量转移发生.图 5(b)是针对 P2 的 THF 溶液在浓度  $10^{-3} \sim 10^{-1}$  g/L 的变化过程中的发射谱图,其中激发波长选用了 300 nm(液晶单体的最大吸收波长).为了更清楚地表达能量转移进程,我们将长波长处的发射峰进行了归一化处理.从图中可以看出,随着浓度的不断增加,位

于 360 nm 处的氨基联苯基团发射峰不断地减小,表明能量从液晶单元传递到了聚合物主链,且随着浓度的不断增加能量转移也更加完全.位于长波长的发射峰也观察到轻微的红移现象,这部分红移可以归结为浓度增加导致的分子更加平面化的结果.

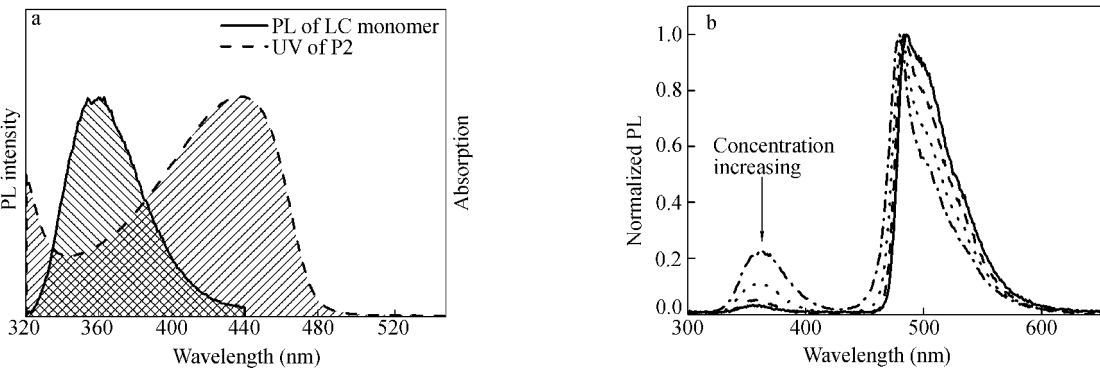


Fig. 5 UV spectrum of P2 and PL spectrum of LC monomer in THF solution (a) and PL spectra of P2 with different concentrations (b)

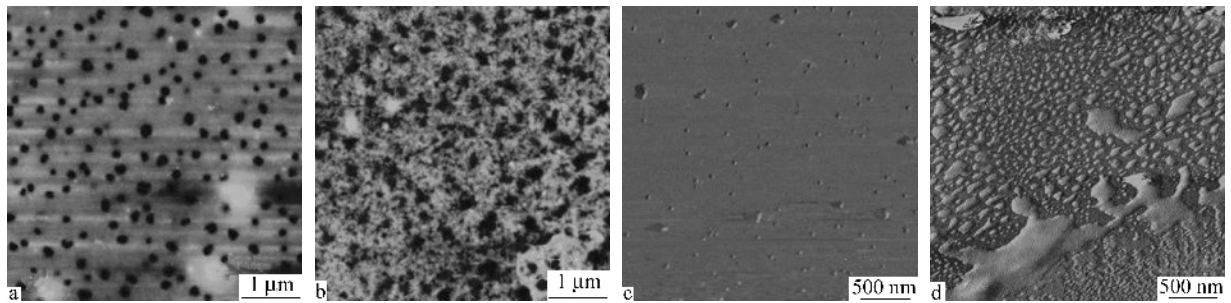


Fig. 6 AFM image of P2 (a), AFM image of P2 cooled (b); AFM image of P1 (c) and AFM image of P1 cooled (d)

2.4 AFM 形态研究

为了更加直观地观察温度对聚合物形态的影响,通过 AFM 图像对聚合物进行了形态学研究.分别将浓度为  $10^{-3}$  mg/mL 的样品滴加于新制备的云母层表面,将样品在室温下加热至  $110^{\circ}\text{C}$ ,保持 30 min 后测得如图 6 所示的降温前后的变化情况.图 6(a)和(b)分别是降温前后 P2 的形态变化情况,可以看出,P2 由一层致密的膜状结构形成了另一种无规的层状结构,这与普通 PPE 的形态变化类似.图 6(c)和(d)分别是降温前后 P1 的形态变化情况,从(d)图中可以看出一种明显的方向

性的有序现象的出现,正面证实了降温后会发生分子重排现象,而液晶取向也是其中的一个主要方面.

综上所述,通过 Sonogashira 反应合成了一类新型的侧链带有液晶基团的聚对亚苯基亚乙炔基类材料.研究了此类材料的液晶性质,发现随着液晶基团单元含量的增加,聚合物显示出更加有序的液晶性能,并且通过降温处理,液晶聚合物的发光波长与峰形发生了明显的改变.另外,对此类聚合物进行了能量转移与 AFM 形态学的研究,为今后此类共轭聚合物的发展提供了理论依据.

## REFERENCES

- 1 Burroughes 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 Wu Dacheng(吴大成), Xie Xinguang(谢新光), Xu Jianjun(徐键军). *Polymer Liquid Crystals(高分子液晶)*. Chengdu(成都): Sichuan Education Publishing House(四川教育出版社), 1988. 117 ~ 160
- 3 Park J H, Lee C H, Akagi K, Shirakawa H, Park Y W. *Synthetic Metals*, 2001, 119: 633 ~ 634
- 4 Goto H, Dai Xiaoman, Narihiro H, Akagi K. *Macromolecules*, 2004, 37: 2353 ~ 2362
- 5 Li A K, Yang S S, Jean W Y, Hsu C S. *Chem Mater*, 2000, 12: 2741 ~ 2744
- 6 Soto J P, Díaz F R, Valle M A del, Núñez C M, Bernède J C. *European Polymer Journal*, 2006, 42: 935 ~ 945
- 7 Percec V, Asandei A D, Hill D H, Crawford D. *Macromolecules*, 1999, 32: 2597 ~ 2604
- 8 O'Neill M, Kelly S M. *Adv Mater*, 2003, 15: 1135 ~ 1146
- 9 Hulvat J F, Sofos M, Tajima K, Stupp S I. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 366 ~ 372
- 10 Levitus M, Schmieder K, Ricks H, Shimizu K D, Bunz U H F, Garibay M A G. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 4259 ~ 4265
- 11 Yang Mujie(杨慕杰), Niu Junfeng(牛俊峰), Cheng Jun(程君), Liu Xu(刘旭). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (3): 387 ~ 391
- 12 Jiang Donglin, Sato Takafumi, Aida Takuzo. *Chinese J Polym Sci*, 2001, 19(2): 161 ~ 166
- 13 Yu Xinfei, Lu Su, Ye Chun, Li Tingcheng, Liu Tianxi, Liu Shaoyong, Fan Quli, Chen Er-Qiang, Huang Wei. *Macromolecules*, 2006, 39: 1364 ~ 1375
- 14 Zhou Chuanzhen, Liu Tianxi, Xu Jingmei, Chen Zhikuan. *Macromolecules*, 2003, 36: 1457 ~ 1464

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF POLY(*p*-PHENYLENEETHYNYLENE) CONJUGATED POLYMERS CONTAINING LIQUID CRYSTAL GROUPS

WANG Pei<sup>1</sup>, MA Zhun<sup>1</sup>, WANG Yanyan<sup>1</sup>, FAN Quli<sup>2</sup>, WANG Lianhui<sup>1</sup>, HUANG Wei<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200433)

(<sup>2</sup> Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210003)

**Abstract** Two novel poly(*p*-phenyleneethynylene) (PPE) samples with liquid crystal (LC) groups were synthesized, and their liquid crystal properties and photoluminescent properties were investigated. It was found that the LC properties of these polymers were deeply affected by the density of the side-chain LC groups, and the polymer with high content of LC groups exhibited the obvious smectic mesophase as illustrated by differential scanning calorimetry and polarized optical microscopy. The photoluminescence spectra showed that there was a remarkable change for the LC polymer in the solid film state before and after annealing, likely attributed to the morphological change by thermal annealing. Additionally, Förster energy transfer in the concentrated solution was also reported. Moreover, atom force microscope (AFM) images were investigated with the temperature changing. As a result, we concluded that spectra can be altered by the conjugated polymer morphologies with different LC states, and this provided us a promising aspect for the future preparation of controlled light emitting polymers.

**Key words** Conjugated polymer, Liquid crystal polymer, Energy transfer, PPE