

·研究简报·

烷氧取代聚对苯乙炔共聚合物的合成*

王建营 胡文祥

(总装备部后勤部军事医学研究所 9702 信箱 北京 100101)

李银奎 龙永福

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

关键词 聚对苯乙炔, 烷氧取代基, 共聚合

聚对苯乙炔(PPV)及其衍生物具有独特的光电性能,也是到目前为止性能最好的电致发光材料^[1],用 PPV 作发光层而装配的发光二极管(LED),具有制造方便、驱动电压低、亮度高等优点,可实现大面积、多色显示,成为电致发光领域研究的热点。

PPV 及其衍生物的合成一直受到人们的关注,国内外大都采用 Wessling 等发明的可溶性预聚合物法^[2],但采用该方法的缺陷是产率低,而且高温反应使得发光二极管中基质材料的选择受到限制。脱氯化氢法合成 PPV 及其衍生物具有合成步骤短、操作简便的优点,但往往得到的是不溶性的聚合物,因而有关脱氯化氢法合成高产率可溶性 PPV 衍生物的报道很少。最近我们采用脱氯化氢法合成出一系列的氯仿可溶性 PPV 衍生物^[3,4]。本文报道了 1,4-双氯甲基-2-甲氧基-5-乙氧基苯(BCMMOEOB)分别与 1,4-双氯甲基-2-甲氧基-5-丁氧基苯(BCMMOBOB)和 1,4-双氯甲基-2-甲氧基-5-辛氧基苯(BCMMOOOB)共聚而得到两种新的聚合物,共聚路线如图 1 所示。

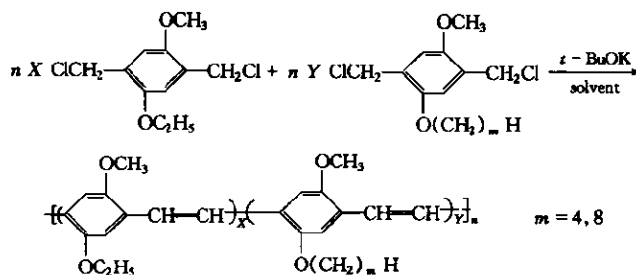


Fig. 1 The synthetic route of copolymer

产品结构由 UV/Vis. IR 和 ¹H-NMR 得到确认。

1 主要试剂及规格

对甲氧基苯酚、溴代正丁烷、溴代正辛烷、DMSO 均为化学纯,1,4-二氧六环、THF、多聚甲醛和甲醛为分析纯。

2 1,4-双氯甲基-2-甲氧基-5-烷氧基苯的合成

以对甲氧基苯酚为原料,经醚化和双氯甲基化反应完成^[5],合成过程如图 2 所示。

* 1998-03-20 收稿,1998-07-27 修稿

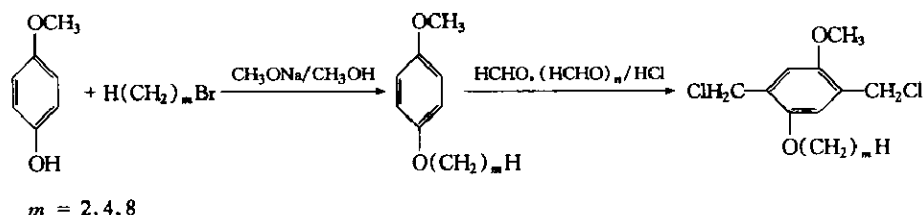


Fig. 2 The synthetic route of 1,4-bis(chloromethyl)-2-methoxy-5-alkoxy benzene

对甲氧基苯酚在 N_2 氛下与 CH_3ONa/CH_3OH 回流反应达 0.5h 得到酚钠, 酚钠与 $(CH_2)_mHBr$ ($m = 2, 4, 8$) 回流反应约 12h, 得到 1-甲氧基-4-烷氧基苯 (MOAOB); MOAOB 与双氯甲基化试剂—— $HCHO$ 、 $(HCHO)_n$ (多聚甲醛)/ $HCl_{(液)}$ 在溶剂 1,4-二氧六环中直接回流 5h, 得到 1,4-双氯甲基-2-甲氧基-5-烷氧基苯 (BCMMOAOB)

3 聚合物的合成

根据图 1 所示的合成路线进行合成, 将 BCMMOEOB 溶解在经干燥处理的无水 THF (DMSO) 中, 向其滴加适量叔丁醇钾 ($t-BuOK$) 的无水 THF (DMSO) 溶液, 室温下搅拌 24 (12)h; 然后向反应混合物中加入适量的甲醇/水 (体积比为 1:1), 分离出红色沉淀物, 在温热的乙醇中浸泡大约 2h, 过滤, 分别用乙醇和去离子水洗涤, 得到红色的 PMOEOPV 并真空保存; 共聚物的合成按同样方法进行。

4 聚合物的表征

紫外光谱在 Perkin-Elmer Lambda 17 型紫外可见光谱仪上绘制; 红外光谱在日本生产的 HITACHI 270-30 型红外光谱仪上绘制, KBr 压片; ^1H-NMR 光谱在日本电器公司生产的 FX-90Q 型核磁共振仪上绘制, 溶剂为 $CDCl_3$, TMS 作内标。

5 BCMMOEOB 的均聚和共聚

Table 1 The synthesis of homopolymer and copolymer of BCMMOEOB

Material	Product ^a	Solvent	React time(h)	Solubility ^b	Yield(%)
BCMMOEOB	PMOEOPV	THF	24	insoluble	47.5
		DMSO	12	insoluble	80.6
BCMMOEOB/ BCMMOEOB = 1:1	PMOEOPV-Co- MOBOPV	DMSO	12	insoluble	73.2
BCMMOEOB	PMOBOPV	THF	24	soluble	45.4
		DMSO	12	soluble	82.6
BCMMOEOB/ BCMMOEOB = 1:2	PMOEOPV-Co- MOOPV	DMSO	12	soluble	75.8
BCMMOEOB	PMOOPV	DMSO	12	soluble	85.2

a All product is red-orange states and does not melt when heated to $300^\circ C$. b Soluble means thoroughly dissolved in $CHCl_3$, concentration is about 0.5% ~ 2% wt/wt

从表 1 可以看出, (1) 聚合物都显橙红色, 结合紫外光谱图 (图 3), 说明经过聚合反应, 已生成了长的共轭键。因为根据有机物发色原理, 只有长链共轭体系或含有发色基团的化合物才能显色; 而 PPV 衍生物不含发色基团却显色, 表明长链共轭体系的存在。(2) 从溶剂对聚合产率的影响看出, 以 DMSO 作溶剂得到的产物产率高于以 THF 作溶剂时的产率, 原因可能是 DMSO 的极性强于 THF 的极性, DMSO 的溶剂化作用导致聚合产率

提高。(3)从取代基的链长度对聚合物溶解性的影响看出,随着取代基链的增长,溶解性变大。PMOEPV 不溶,而 PMOBOPV、PMOOOPV 则在氯仿中可溶。(4)采用共聚可以提高聚合物的溶解性。共聚物的溶解性取决于两种单体的结构及其摩尔配比。由 BCMOEOB 直接聚合而得到的 PMOEPV 不溶,但当 BCMOEOB 与 BCMOEOB 进行共聚(摩尔比为 1:2)时,得到的共聚物 PMOEPV-co-MOOOPV 则是可溶的。所以提高 PPV 衍生物的溶解性,可采取两种策略,一是对苯环进行化学修饰,如引入长链烷氧取代基;二是采用共聚的方法^[6]。上述两种方法都引起聚合物结构的改变,进而导致聚合物其它性质(如聚合物的带隙能、溶解性等)的变化。

6 聚合物的紫外可见(UV/Vis)光谱

图 3 中曲线 a 在 310nm 附近有一小的吸收峰,这是由苯环上的 p 电子发生 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的;而在 470nm 附近的长波区域有一大的吸收,是由共轭链中的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起。同曲线 a 相比,曲线 b(PMOOOPV)最大吸收处的波长发生红移($\lambda_{\max} \approx 480\text{nm}$)。二者之间的差别主要是由于共轭链的长短不同引起的,共轭链越长, $\lambda_{\max}$ 红移愈明显;说明 PMOOPV 的共轭链长度比共聚物 PMOEPV-co-MOOOPV 的共轭链长。

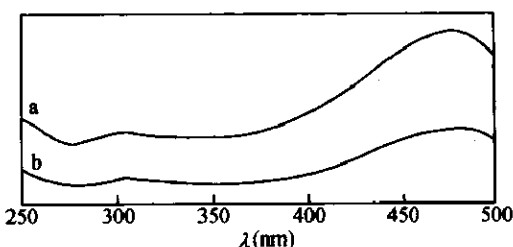


Fig. 3 The UV/Vis spectrum of PMOOPV(a) and PMOEPV-co-MOOOPV(b)

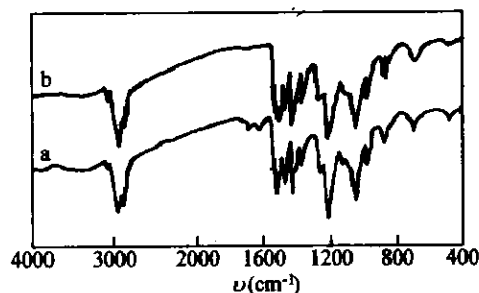


Fig. 4 IR spectrum of PMOEPV-co-MOOOPV(a) and PMOEPV-co-MOBOPV(b)

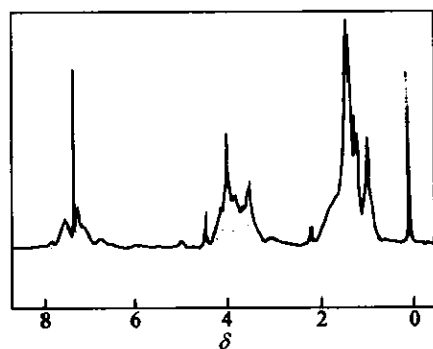


Fig. 5 ^1H -NMR spectrum of PMOEPV-co-MOOOPV

7 聚合物的红外(IR)表征

从图 4 可以看出, (1) 共聚物 PMOEPV-co-MOOOPV (a) 和 PMOEPV-co-MOBOPV(b) 在 $1600\sim 1450\text{cm}^{-1}$ 之间都有三个吸收峰, 这是由苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动引起的; 各曲线在 1210cm^{-1} 、 1100cm^{-1} 及 1045cm^{-1} 处的吸收, 说明 $\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2$ 结构的存在。(2) 曲线 a 和 b 在 880cm^{-1} 附近的吸收, 说明苯环是 1, 2, 4, 5-四取代。(3) 曲线 a 和 b 在 690cm^{-1} 处的吸收峰, 归因于 $\text{C}-\text{Cl}$ 伸缩振动, 表明 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的存在。(4) 在 970cm^{-1} 都有一强的吸收峰, 说明脱氯化氢法合成得到的聚合物具有反式共轭结构。

8 聚合物的¹H-NMR 表征

图 5 是共聚物 PMOEOPV-co-MOOOPV 的¹H-NMR 谱图. 图中 $\delta = 7.20$ 左右的吸收归属于苯环(2H)及烯键(2H); $\delta = 3.80$ 处的吸收归属于 $-\text{OCH}_2$ (2H); $\delta = 3.50$ 处的吸收归属于 $-\text{OCH}_3$ (3H); $\delta = 1.10 \sim 1.60$ 处的大吸收归属于 $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 中的 $(\text{CH}_2)_6$ 和 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 中 CH_3 吸收; $\delta = 0.90$ 处的吸收归属于 $-\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{HCH}_3$ 吸收; $\delta = 5.00$ 的小包吸收说明共聚物两端仍有少量 CHCl_2 存在, 这与红外表征一致.

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: 539~542
- 2 Wessling R A, Zimmerman R G. US Pat, 3, 401, 152. 1968-09-10
- 3 Wang J Y, Li Y K, Hu W X, Tan S J, Long Y F. *Chin Chem Lett*, 1998, 9(1): 61~62
- 4 Wang J Y, Li Y K, Hu W X, Long Y F. *Chin Chem Lett*, 1998, 9(1): 63~64
- 5 Wang J Y(王建营), Li Y K(李银奎), Hu W X(胡文祥), Long Y F(龙永福). *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报), in press
- 6 Wang J Y(王建营), Li Y K(李银奎), Hu W X(胡文祥). CN Pat, 97116974. 8. 1997-10-06

THE SYNTHESIS OF COPOLYMER OF POLY(*p*-PHENYLENE VINYLENE) SUBSTITUTED BY ALKOXYL GROUPS

WANG Jianying, HU Wenxiang

(The Centre of Research and Development of Medicine Pharmaceuticals,

Commission of Science & Technology and Industry for National Defence, P. O. Box 9702, Beijing 100101)

LI Yinkui, LONG Yongfu

(Materials Engineering and Applied Chemistry, National University of Defence Technology, Changsha 410073)

Abstract Poly(*p*-phenylene vinylene)(PPV) and its derivatives have special optoelectronics properties and have aroused great interest in the world as excellent electroluminescent materials up to now. In this paper, a series of soluble PPV derivatives were synthesized by dehydrochlorination reaction with *p*-methoxy phenol as raw materials. The results showed that attaching the longer alkoxy-substitutes in benzene ring or applying copolymerization could improve the solubility of PPV derivatives and DMSO as a strong polar solvent could increase the yield of polymer. The structure of polymer was indentified by UV/Vis, IR and ¹H-NMR.

Key words Poly(*p*-phenylene vinylene), Alkoxy-substitutes, Copolymerization