

溶于溶剂正丁醇中,在氮气保护下加入 1 份氢氧化钠加热搅拌回流 0.5 h 后,缓慢滴加 1 份二缩三乙二醇二氯化物的丁醇溶液(约需 2 h),继续回流 1 h,冷却至 90℃ 以下,再补加 1 份氢氧化钠,回流 0.5 h 后滴加第 2 份二缩三乙二醇二氯化物的丁醇溶液,再回流 16 h 后冷却,加入稀酸调成酸性,旋转蒸发除去溶剂后,用冷丙酮和醚研提成可过滤的固体,然后再用 THF 重结晶两次即得到灰白色粉末状固体.熔点 123 ~ 126℃.元素分析实测值(理论计算值)%:C 62.07(61.90),H 6.39(6.35).

1.1.2 聚合物(DB-PV)的合成 在装备有氮气进出口和滴加装置的三口烧瓶中分别投入 0.002 mol 的单体二醛基化二苯并-24-冠-8, 0.002 mol 的 1,4-二甲苯基二溴化三苯基磷和 50 mL 绝对无水乙醇/氯仿(3/1)的混合溶剂,通氮气 0.5 h 后开始滴加 0.005 mol 金属钠的 10 mL 无水乙醇溶液,继续搅拌反应 12 h,用稀盐酸终止反应.收集固体,并用乙醇/水(3/1)反复洗涤以除去副产物三苯基磷的氧化物和氯化钠.然后用氯仿在催化量碘存在下回流 4 h.除去溶剂后,用 5 mL 氯仿溶解,乙醇沉淀,真空干燥即得到黄色粉末状固体.产率约 51%.分子量为 $\overline{M}_n = 6896$, $\overline{M}_w = 12071$, MWD = 1.75.元素分析实测值(理论值)%:C 69.12(70.08),H 6.51(6.62).

1.2 聚合物膜的制备

将 DB-PV 溶于氯仿中配成浓度约 1.2% (wt%) 的溶液,在 4000 r/min 的转速下旋转涂覆于 ITO 玻璃上以产生一层厚度约 90 nm 的膜,然后置于真空中干燥备用.

1.3 仪器

FT-IR 使用 Nicolet 560 型红外分光光度计测定,KBr 压片; $^1\text{H-NMR}$ 使用 Varian 公司的 Unity-200 型核磁共振仪测定, CDCl_3 为溶剂,TMS 作内标;分子量测定仪器为 Waters150C,使用 2410 型折光检测器和 $\mu\text{-Styragel HT2 + HT3 + HT4}$ 分离柱,DMF 为淋洗液,流速 1 mL/min,PEO 为标样,温度 35℃;熔点、DSC、TGA 采用 Universal V2.3C TA 型热分析仪测定,升温速率 10 K/min, N_2 气氛;元素分析使用 Carlo Zrba 1106 型仪器;UV-Vis 使用 Perkin-Elmer Lambda Bio 40 紫外分光光度计.氯仿溶液的光致发光谱采用 Perkin-Elmer LS 50B 荧光分光光度计,聚合物膜的光致发光谱的测定采用 Hitachi 850 型荧光分光光度计.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 是单体二醛基化二苯并-24-冠-8 和共聚物 DB-PV 的 FT-IR 谱图,图中可以看到,单体的红外谱中 1695 cm^{-1} 处强而尖的 α, β -不饱和醛的吸收峰在 DB-PV 的谱图中已经消失,而相应地在 960 cm^{-1} 产生一个新的归属于反式 $\text{CH}=\text{CH}$ 的吸收峰.在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上(图 2,图 3)也同样可以看到单体中 $\delta = 9.82$ 处的醛基氢的化学位移峰在形成共聚物后消失.结合元素分析的结果可以断定文中所合成的单体和共聚物即为目标化合物.

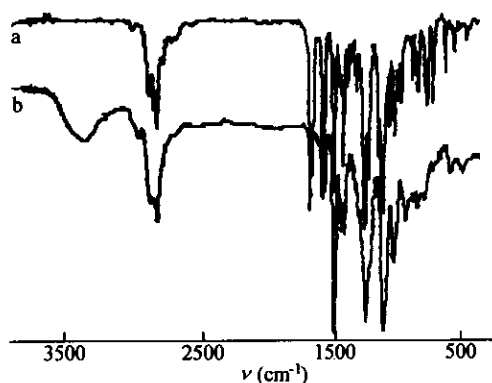


Fig. 1 FT-IR spectra of monomer (a) and copolymer DB-PV (b)

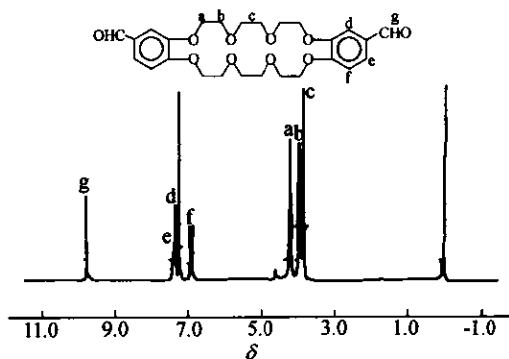


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of monomer 1

2.2 性能研究

共聚物的热失重曲线记录在图 4 中.由图可知,DB-PV 的热分解过程分为两个阶段.低温阶段的起始分解温度约为 395℃,其失重速度最大处的温度为 432℃,失重后的残留重量百分率约为 52.9%.此阶段应该对应于分子主链上冠醚链段的断裂;而高温阶段则对应于主链上的共轭链段的裂解.究其原因,是因为共轭链段具有较大的共

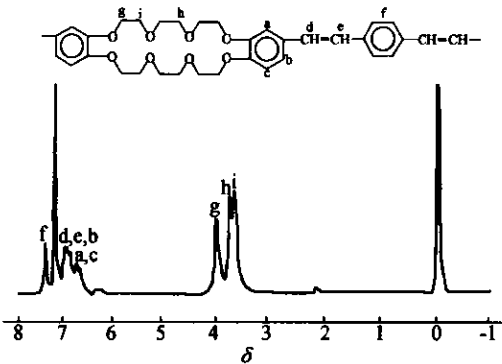


Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of copolymer DB-PV

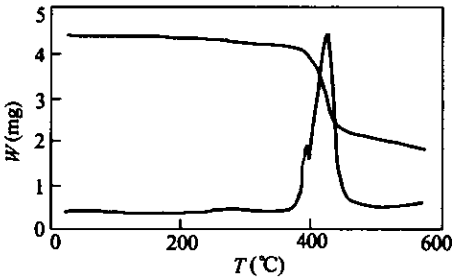


Fig. 4 TGA curve of copolymer DB-PV

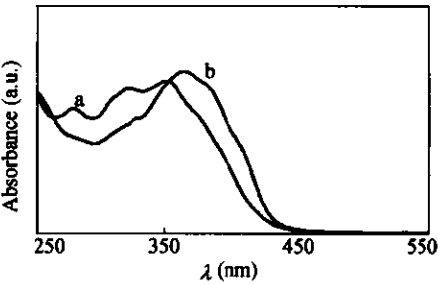


Fig. 5 UV-Vis spectra of copolymer DB-PV
a) In chloroform solution; b) In film

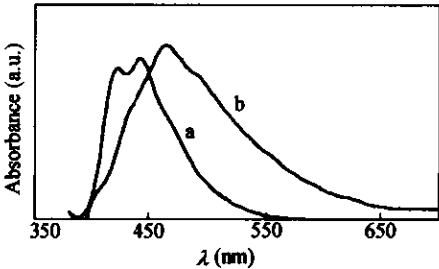
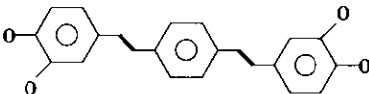
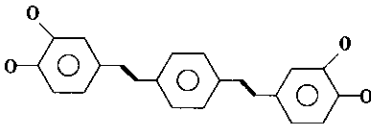


Fig. 6 PL spectra of copolymer DB-PV
a) In chloroform solution; b) In film

能,结构相对稳定.DSC 分析结果表明 DB-PV 的玻璃化转变温度为 77℃.在发生分解以前图上未观察到其它的热变化,说明该共聚物是一种无定形均相结构.图 5 是 DB-PV 的氯仿溶液和其膜的 UV-Vis 吸收谱.由于在氯仿溶液和膜中共聚物的聚集结构不同,因此两者在吸收峰的形状和最大吸收峰的位置上存在一定的差异,其氯仿溶液的吸收峰表现出三个肩峰,最大吸收峰为 351 nm,而固体膜的吸收峰相对较简单,其最大吸收峰处于 363.5 nm.膜的吸收相对其溶液发生了轻微的红移.这可能是由于在固体状态下共聚物的堆集密度更大而产生共轭程度扩展引起的.根据其吸

收边估算出共聚物在溶液中的禁带宽度为 $E_g = 2.98\text{ eV}$,而相应膜状态下的禁带宽度则为 $E_g = 2.95\text{ eV}$.图 6 是共聚物的氯仿溶液和膜的光致发光谱(PL).DB-PV 的氯仿溶液表现出双峰发射特征,两个发射峰分别处于 420、440 nm,而其膜则表现出一种典型的单峰发射,其最大发射峰处于 463 nm,但在 485 nm 附近有一个小的肩峰.这个现象与文献[8,9]报道的具有较短共轭长度的 PPV 类聚合物没有肩峰的发射谱图不一样.DB-PV 之所以在溶液中表现出双峰发射和其膜的发射峰上有一个肩峰,可能是因为 DB-PV 的发光链段在结构上存在着如下的两个异构体:



与 UV-Vis 吸收谱图一样,由于同样的原因, DB-PV 在固体状态下的发射峰较氯仿溶液中也发生了轻微的红移.具有较长共轭链段的 PPV 类聚合物一般难溶难熔,而 DB-PV 却可以溶于氯仿等

有机溶剂,可以直接采用旋转涂覆的方法成膜,因此加工器件非常方便.关于 LED 和 LEC 的制备以及器件性能的研究工作我们将另做报道.

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 Pei Q B, Klavetter F. US patent, 08/268763. 1994-06-28
- 3 Pei Q B, Yu G, Zhang C, Yang Y, Heeger A J. *Science*, 1995, 269: 1086 ~ 1088
- 4 Li Y F(李永舫), Pei Q B(裴启兵). *Polym Bulletin(高分子通报)*, 1997, (1): 8 ~ 14
- 5 Cao Y, Yu G, Heeger A J. *J Appl Phys Lett*, 1996, 68: 3218 ~ 3220
- 6 Holzer L, Winkler B, Wenzl F P, Tasch S, Dai L, Mau A W H, Leising G. *Synth Met*, 1999, 100: 71 ~ 77
- 7 Pedersen C J. *J Am Chem Soc*, 1967, 89: 7017 ~ 7036
- 8 Yang Z, Sokolik I, Karasz F E. *Macromolecules*, 1993, 26: 1188 ~ 1190
- 9 Chang E C, Chen S A. *J Appl Phys*, 1999, 85: 2057 ~ 2061

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(PHENYLENE VINYLENE)-BASED COPOLYMER CONTAINING A CROWN-ETHER IN THE MAIN CHAIN

WANG Haiqiao, LIU Deshan, WANG Xiaogong

(*Department of Chemical Engineering, Institute of Materials Research Center, Laboratory for Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract A new functional electroluminescent copolymer (DB-PV) containing an ionic conductive block—crown ether and an electronically conductive one——alkoxy substituted poly(phenylene vinylene) in the main chain was synthesized. The copolymer was characterized by FT-IR, ¹H-NMR, DSC, elemental analysis, etc. The photoluminescence properties of the copolymer in chloroform solutions and in films were investigated, respectively. The results show that DB-PV is an ideal functional blue-emission polymer fitted for fabricating light-emitting electrochemical cells, because it can be soluble in chloroform, pyridine and possesses a good film-forming property.

Key words Crown-ether, Poly(phenylene vinylene), Blue-emission, Functional copolymer, Synthesis, Properties