

烷基取代聚对亚苯基亚乙烯基衍生物的合成和性质研究*

郑俊荣^{1,2} 何谷峰¹ 杨春和¹ 王荣秋¹ 黄 兰² 李永舫^{1**}

(¹中国科学院化学研究所分子科学中心 北京 100080) (²北京大学化学学院 北京 100871)

摘 要 设计了一种合成烷基取代聚对苯撑乙烯(PPV)衍生物的新方法,合成了一种新的烷基取代 PPV-聚(2-甲基-5-十二烷基对苯撑乙烯),并用 NMR、IR、GPC、元素分析等方法对化合物进行了表征与鉴定.同时,测试了化合物的热学性质、紫外可见吸收和光致荧光性质.发现化合物的玻璃化温度和第一分解温度随着共轭程度的增加而升高;化合物的 THF 稀溶液的光致荧光相对量子产率随共轭程度的降低而增加.

关键词 烷基取代聚对苯撑乙烯,合成路线,玻璃化转变温度,紫外可见吸收光谱,光致荧光相对量子产率

1990 年,英国剑桥大学 Friend 等人制成共轭聚合物发光二极管(PLED)^[1],从而掀起了研究 PLED 的热潮.短短几年,全世界各国科学家就研制出了从红到蓝不同发光波长的 PLED^[1~6].与传统无机 LED 相比,PLED 具有以下优点:(1)加工性能好,易于制成大面积显示;(2)能隙可调,发光波长可覆盖整个可见光区;(3)制作成本低.近年来研究表明,在作为 PLED 发光层的众多共轭聚合物中,聚对苯撑乙烯——PPV[poly(1,4-phenylenevinylene)]是最好的一类材料,因为 PPV 类化合物热稳定性好;成膜性能好;不同取代基衍生物具有不同的发光波长(从蓝绿到橙红);能带与电极功函数能较好地匹配.

PPV 本身不溶不熔,难于加工,但我们能通过 PPV 苯环上引入长链的烷氧基、烷基取代基获得其可溶性衍生物.有研究表明,烷基类衍生物作为发光材料性能优于烷氧基类^[7,8].然而,目前对烷基类 PPV 衍生物的研究却远不如烷氧基类

的广泛,这可能是因为烷基类 PPV 衍生物的合成远比烷氧基类困难.迄今为止,据作者所知,只有两种烷基类 PPV 衍生物的合成方法被报道^[9,10],并且这两种方法均有一定缺陷.因此,我们设计了一种新的合成方法,合成出了发绿光的烷基类衍生物并对其进行了热学性能及光致荧光性能的测试.

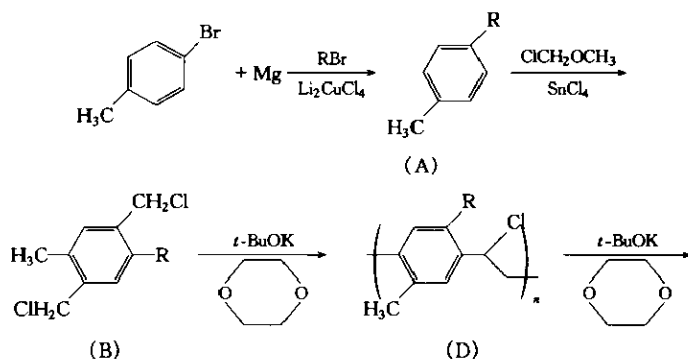
1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂皆为市售分析纯.用 Varian Unity 200 MHz 核磁共振仪、Hitachi U-3010 型紫外可见光谱仪、Hitachi F-4500 荧光光谱仪、PERKIN-ELMER 7 热分析系统、Waters 510GPC 等仪器测聚合物结构和性质.

1.2 合成

合成路线如下:



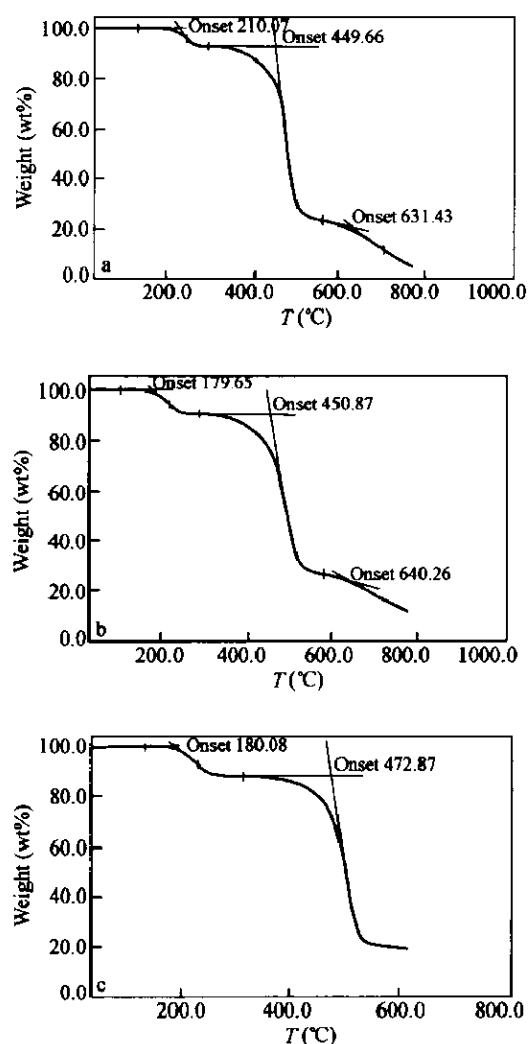


Fig. 1 TG curves of polymer(E) with different chlorine contents

a) Polymer(E) with 7.00% chlorine; b) Polymer(E) with 9.35% chlorine; c) Polymer(E) with 11.04% chlorine

Table 1 T_g and T_1, T_2, T_3 of polymer(E) with different chlorine contents

Cl%	T_g (°C)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)
7.00	98.27	210.07	449.66	631.43
9.35	85.36	179.35	450.87	640.26
11.04	72.63	180.08	472.87	

当聚合物完全不共轭时,即化合物(D), Cl% = 11.08%. 由表 1 知,随着含氯量的减少,聚合物共轭程度增加,刚性增大,玻璃化转变温度 T_g 升高. 第一分解温度 T_1 略有升高,而第二、第三分解温度 T_2, T_3 基本不变. 这是因为 T_1 是脱 HCl 的温度(由元素分析氯百分含量与图 1 中 T_1 时失重的百分比相比较,两者约相等而得知),随着

聚合物含氯量的减少,脱 HCl 更困难,因而 T_1 升高;而 T_2, T_3 是完全脱 HCl 后的分解温度,不同含氯量的聚合物在完全脱 HCl 后结构基本相同,故脱完 HCl 后的分解温度也基本相同.

2.3 紫外可见吸收和荧光特性

我们还对不同含氯量的聚合物的 THF 稀溶液进行了紫外可见吸收(UV-vis)、光致荧光(Photoluminescence, PL)(见表 2)、光致荧光相对量子产率(Φ)(见图 2)及膜荧光的测定(见表 3). 荧光激发波长为 400 纳米,量子产率的测定以 9, 10-二苯蒽的环己烷溶液为标准物.

可以看出,随着含氯量的减少,聚合物的共轭程度增加,紫外可见吸收向长波方向移动;膜和溶液荧光发射波长红移,溶液荧光量子效率降低. 一

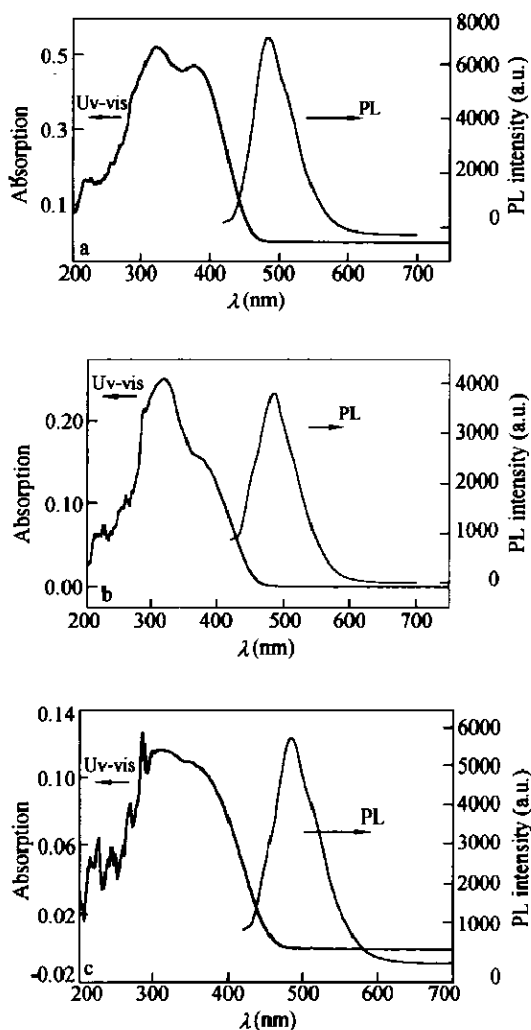


Fig. 2 The UV-vis and photoluminescence(PT) spectra of polymer(E) with different chlorine contents in THF
a) Polymer(E) with 7.00% chlorine; b) Polymer(E) with 9.35% chlorine; c) Polymer(E) with 11.04% chlorine in THF

Table 2 The photoluminescent emission peaks λ (nm) and relative quantum yields Φ of the dilute solutions of polymer(E) with different chlorine contents

Cl(%)	λ (nm)	Φ
4.15	489	52
7.00	483	59
9.35	482	78
11.04	484	77

Table 3 The photoluminescent emission peaks λ (nm) of the thin films of polymer(E) with different chlorine contents

Cl(%)	7.00	4.15	0.00
λ (nm)	505	517	533

般常见的烷氧基类 PPV(如 MEH-PPV)THF 稀溶液的荧光量子产率只有 20%~30%^[7],而我们合成的化合物的量子产率要比它们高出一倍多.这可能是,(1)柔顺的长侧链缠绕在共轭主链上,减少了激发态的复合;(2)未共轭部分将共轭部分分开,在一定程度上阻止了激发态的复合及激子向淬灭陷阱转移.

一般而言,PLED 工作温度要求在 80℃ 以下;发光材料高的光致荧光产率是 PLED 高电致荧光量子产率的一个重要前提.以上热学性质及荧光性质测试的数据表明,我们合成的聚合物有可能用于制作高效率的 PLED.

REFERENCES

1 Burroughes J H,Bradley D D C,Brown A R,Marks R N,Mackay K,Friend R H,Burns P L,Holms A B. Nature,1990,347:539~541
2 Braun D,Heeger A J. Appl Phys Lett,1991,58:1982~1984
3 Bradley D D C. Synth Met,1993,54:401~415
4 Grem G,Leising G. Synth Met,1993,55-57:4105~4110
5 Yang Z,Sokolik I,Karasz F E. Macromolecules,1993,26:1188~1190
6 Parker I D,Pei Q B,Marrocco M. Appl Phys Lett,1994,65:1272~1274
7 Andersson M R,Yu G,Heeger A J. Synth Met,1997,85:1275~1276
8 Fumitomo H,Diaz-Garcia M A.,Schwartz B J,Andersson M R,Pei Q,Heeger A J. Science,1996,273:1833~1836
9 Sonoda Y,Kaeriyama K. Bull Chem Soc Jpn,1992,65:853~857
10 Staring E G J,Demandi R C J E,Braun D,Rikken G L J,Kessener Y A R R,Venhuizen T H J,Hoeve H W W,Spoelstra K J. Adv Mater,1994,12:934~937
11 Tamura M,Cochi J. Synthesis,1971,(6):303~305
12 Marvel C S,Porter P K. Org Synth,1941,Coll Vol 1:377~379

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ALKYL SUBSTITUTED POLY(1,4-PHENYLENEVINYLENE) DERIVATIVES

ZHENG Junrong^{1,2}, HE Gufeng¹, YANG Chunhe¹,
WANG Rongqiu¹, HUANG Lan², LI Yongfang¹

(¹ Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(² College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A new synthetic route was designed for synthesizing the luminescent polymers of alkyl substituted poly(1,4-phenylenevinylene) derivatives (alkyl-PPV). The monomer of the polymers was synthesized by two steps: first, using Li_2CuCl_4 to catalyze cross-coupling of aryl grignard reagent with alkyl halides to introduce alkyl long-chained substituents to benzene ring, second, using SnCl_4 to catalyze chloromethylation of the alkyl long-chained substituted benzene. The yield of the monomer synthesized by this method was much higher than that by any other methods that were ever reported. The polymerization of the monomer was carried out by using *t*-BuOK to remove HCl. Poly(2-dodecyl-5-methyl-1,4-phenylenevinylene) was synthesized with that synthetic route. The structure and properties of the polymers were identified and characterized by IR, UV-Vis, luminescent spectra, GPC, thermal(DSC and TGA) and elemental analysis. It was found that the glass transition temperature increases and the photoluminescent relative quantum yield decreases with the increase of the conjugation extent of the polymers, and the photoluminescent relative quantum yield of the polymers can be as high as 78%.

Key words Alkyl-poly(1,4-phenylenevinylene), Synthetic route, Glass transition temperature, UV-Vis absorption spectra, Photoluminescent relative quantum yield