

·研究简报·

一种主链含有离子导电性链段的功能发光共聚物*

王海桥 刘德山 王晓工**

(清华大学化工系 材料研究中心 先进材料实验室 北京 100084)

关键词 离子传导链段, 功能, 发光, 共聚物, 合成, 表征

1990年英国剑桥大学的 Burroughes 等人^[1]使用聚对苯乙炔(PPV)成功的制备了第一个聚合物电致发光二极管(LED)的报道引起了电致发光领域世界范围内的研究高潮,特别是1995年裴启兵等人^[2,3]发明的电化学发光电池(LEC)的技术更进一步地推动了聚合物发光器件商业化的步伐。

LEC相对于LED具有很多优势^[4],但是LEC中一个关键技术是要克服共轭非极性荧光聚合物与非共轭极性离子传导聚合物的相分离问题从而制备高质量的发光薄膜。目前较好的解决方法是将极性的离子传导侧链接枝在荧光聚合物的主链上而得到直接可加工的可溶性的发光聚合物^[5,6],然而这类材料也存在着不尽人意的地方。基于上述原因,寻找更适合制备LEC的新型结构的聚合物的工作刻不容缓。

早在1993年, Yang等^[7]为了克服Wessling可溶预聚法存在的需要高温消除而不利于在热塑性塑料等基材上装配发光二极管等方面的不足,调节聚合物的发光区间,探索合成了一种由短链PPV与柔性非极性烷氧基链段交替排列的可溶性新型蓝色发光聚合物。受这个工作的启发,随后国内外同行们报道了较多类似的聚合物^[8~10]。然而,这些聚合物中引进的都是柔性非极性链段,且仅仅只起降低共轭链长度和改善聚合物溶解性的

目的。

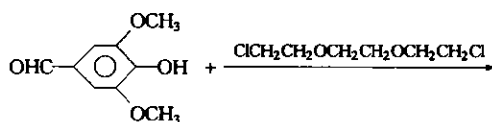
本文中作者采用Wittig反应合成了一种荧光非极性链段PPV与强极性离子传导链段PEO交替排列的新型结构的聚合物。该聚合物中的软链段不但可以明显改善聚合物的溶解性能,使之可溶于氯仿、四氢呋喃、苯、甲苯等普通有机溶剂,具有很好的成膜性能,而且还具有离子传导功能,通过改变PEO与PPV的相对长度很容易调控两种不同极性链段的相容性,以期克服在制备LECs时所存在的两相分离问题。

1 原料

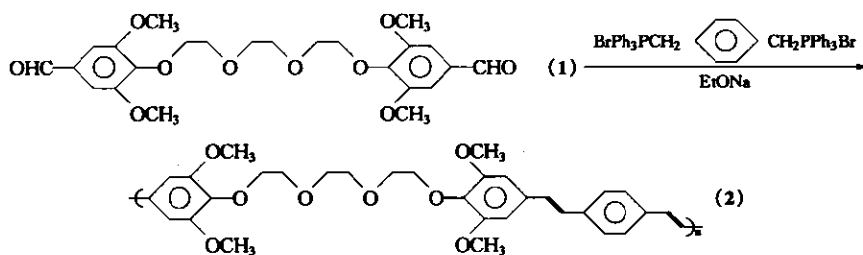
二缩三乙二醇二氯化物按文献^[11]合成,无色透明溶液。b. p. 84℃/533.28Pa, ¹H-NMR(δ): (CDCl₃), 3.74~3.78(t, 4H, ClCH₂); 3.58~3.64(t, 4H, ClCH₂CH₂); 3.66(s, 4H, OCH₂CH₂O)。FT-TR(ν cm⁻¹): 670(Cl—C), 1130(C—O—C), 2870(CH₂)。3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛(98%)、1,4-二甲苯基二溴化三苯基膦(96%)从ACROS公司购买。无水乙醇经绝对无水处理后置于干燥器中备用。氯仿用0.3nm分子筛干燥备用。其它试剂均为分析纯或化学纯试剂,未加进一步纯化。

2 单体与共聚物的合成

单体和共聚物的合成路线如下:



* 2000-05-08 收稿, 2000-08-24 修稿; ** 通讯联系人



2.1 单体(1)的合成 将 3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛,二缩三乙二醇二氯化物,氢氧化钠和溶剂乙二醇单甲醚在氮气保护下回流 24h 后,冷却,加入稀酸调成酸性,旋转蒸发除去溶剂后,用乙醇重结晶两次即得到灰白色粉末状固体.产率约 40%,熔点 107~109℃.元素分析实测值(理论计算值)(%):C 59.91(60.25),H 6.36(6.28).

2.2 聚合物(2)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 0.002mol 的单体(1),0.002mol 的 1,4-二亚甲基二溴化三苯基膦和 50mL 绝对无水乙醇/氯仿(3/1)的混合溶剂,通氮气 0.5h 后在 50℃ 下开始滴加 0.005mol 金属钠的 10mL 无水乙醇溶液,继续搅拌反应 4h,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膦的氧化物和氯化钠.然后用甲苯在催化量碘存在下回流 4h.除去溶剂后,反复用 5mL THF 溶解,正己烷沉淀三次,真空干燥即得到黄色粉末状固体.产率约 65%. $T_g = 50.5^\circ\text{C}$.元素分析实测值(理论值)(%):C 70.16(70.07),H 6.47(6.57).分子量为 $\bar{M}_n = 2025$, $\bar{M}_w = 5153$, $\text{MWD} = 2.53$.

3 仪器

FT-IR 使用 Nicolet 560 型红外分析仪测定, KBr 压片. $^1\text{H-NMR}$ 使用 Bruker-Spectrospin AM-500 核磁共振仪测定, CDCl_3 为溶剂, TMS 作内标.熔点、DSC、TGA 采用 Universal V2.3C TA 型热分析仪测定,升温速率 10K/min, N_2 气氛.元素分析使用 Carlo Zrba 1106 型仪器,分子量测定仪器为 PL-GPC210,流速 1mL/min,检测器为 IR 检测器, THF 为淋洗液, PS 为标样,温度 40℃. UV-Vis 使用 Pekin-Elmer Lambda Bio 40 紫外分析仪.光致发光谱采用 Pekin-Elmer LS 50B 荧光光谱仪.

4 表征

单体(1)和共聚合物(2)经元素分析、FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 等方法测试,结果与其化学结构相一致.图 1 是其 FT-IR 谱图.从图上看,单体(1)谱图中,

1695, 2750, 2270 cm^{-1} 处醛基的吸收峰在共聚合物(2)中已消失,而共聚合物(2)在 960 cm^{-1} 处产生一个新的归属于反式 $\text{CH}=\text{CH}$ 的吸收峰.

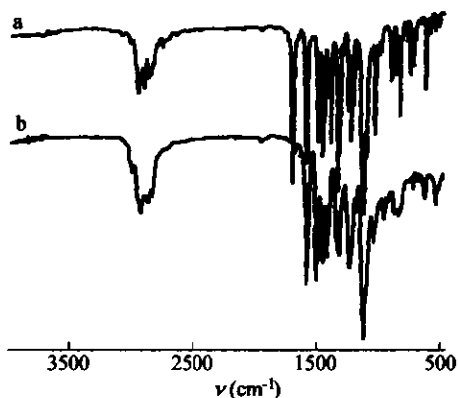


Fig. 1 FT-IR spectra of monomer (a) and copolymer (b)

图 2 和图 3 分别是单体和共聚合物的核磁谱图.图 2 中 $\delta = 9.90$ 对应于单体(1)的醛基氢的化学位移, 7.15 归属于苯环上氢的化学位移, 3.94 归属甲基氢的化学位移, 4.26~4.28, 3.84~3.86, 3.75 分别对应于结构中 1, 2, 3 三种氢的化学位移.图 3 中 7.52, 7.03 则归属共聚合物相应于单体新引入的亚苯基和亚乙烯基上氢的化学位移. DSC 分析结果表明该共聚合物的玻璃化转变温度为 50.5℃, 在发生分解以前图上未观察

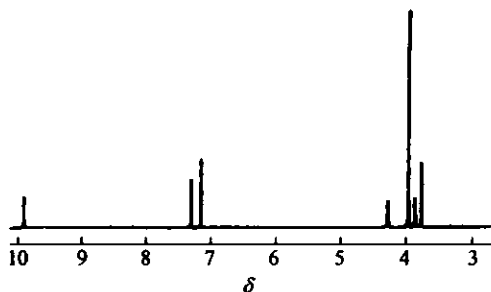


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of monomer

到其它的热变化,说明该共聚物是一种无定形均相结构.从 TGA(图 4)上可以看出共聚物的分解主要包括两个阶段.204~375℃ 应该对应于苯环上甲氧基的裂解,375℃ 以后则发生主链上 PEO 链的断裂.

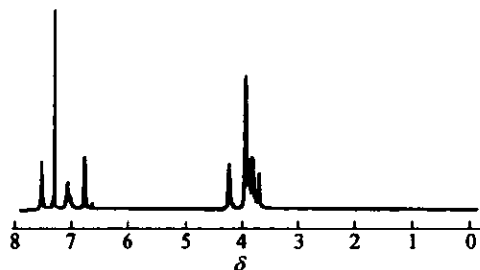


Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of copolymer

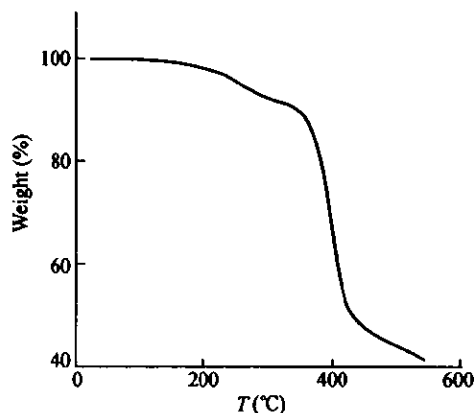


Fig. 4 TG curve of copolymer

5 共聚物的 UV-Vis 和光致发光谱

图 5 是共聚物的氯仿溶液的 UV-Vis 吸收谱和 PEO-PPV 的氯仿溶液和其膜的光致发光谱 (PL). PEO-PPV 氯仿溶液的最大 UV-Vis 吸收峰位于 354nm, 吸收边估算的光学禁带宽度 $E_g =$

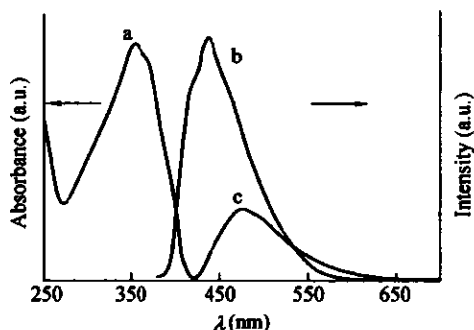


Fig. 5 a) UV-Vis spectrum of PPV-PEO in chloroform
PL spectra;
b) In chloroform;
c) A film (measured at room temperature with an excitation wavelength of 373nm and 420nm, respectively)

2.99eV. 它在氯仿溶液中的光致发光最大发射峰处于 438nm, 而固体膜的最大发射峰位于 475nm, 即固体膜的发光相对于氯仿溶液发生了红移. 这可能是由于 PEO-PPV 的浓度越高, 聚合物链越倾向于紧密线团结构, 由于链能量转移, 形成扩展共轭长链, 因而导致光谱红移. PEO-PPV 在紫外光照射下, 可以观察到明亮的蓝色发光. 从商业应用的角度来看, 蓝色高聚物发光材料的获得具有很大的实际使用价值^[12]. 本文合成的 PPV-PEO 共聚物能够溶于氯仿、四氢呋喃、苯、甲苯等普通有机溶剂, 具有优良的成膜性能, 而且通过调节 PPV 与 PEO 相对长度很容易控制两种不同极性链段的相容性和共聚物的溶解加工性能, 因此可以直接采用旋涂等方法制膜而加工成 LED 或 LEC. 关于该聚合物的相态结构与其 PPV 和 PEO 两链段相对长度的关系以及相应的 LED、LEC 器件性能的研究结果我们将尽快报道.

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. 1994-06-28
- 3 Pei Q B, Yu G, Zhang C, Yang Y, Heeger A J. Science, 1995, 269: 1086~1088

- 4 Li Yongfan(李永舫), Pei Qibing(裴启兵). *Polymer 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 Yang Z, Sokolik I, Karasz F E. *Macromolecules*, 1993, 26: 1188~1190
- 8 Kim D U, Aminaka E I, Tsutsui T, Saito S. *Jpn J Appl Phys*, 1995, 34: 6255~6259
- 9 Chang E C, Chen S A. *J Appl Phys*, 1999, 85(4): 2057~2061
- 10 Yin Shougen(印寿根), Yang Xiaohui(杨晓辉), Xu Zheng(徐征), Hua Yulin(华玉林), Zhang Fuqiang(张福强), Huang Wenqiang(黄文强), Xu Xurong(徐叙珩). *J Functional Polym(功能高分子学报)*, 1999, (4): 93~96
- 11 Pedersen C J. *J Am Chem Soc*, 1967, 89: 7017~7036
- 12 Grem G, Leditzky G, Ullrich B, Leising G. *Adv Mater*, 1992, 4: 36~37

A FUNCTIONAL LIGHT-EMITTING COPOLYMER CONTAINING IONIC CONDUCTIVE BLOCKS IN THE MAIN CHAIN

WANG Haiqiao, LIU Deshan, WANG Xiaogong

(*Department of Chemical Engineering, Materials Research Center,*

Laboratory for Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A novel blue-light-emitting functional copolymer containing alternating rigid conjugated PPV and flexible ionic conductivity PEO blocks in the main chain was synthesized by using the Wittig reaction. The copolymer was characterized by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis, DSC, GPC, etc. The results show that the copolymer can be soluble in chloroform and tetrahydrofuran, with $T_g = 50.5^\circ\text{C}$, $T_d = 205^\circ\text{C}$, a maximum absorption peak in UV-Vis spectrum at 354nm and an emission peak in the photoluminescent spectrum at 438nm for solution in chloroform and at 475nm for film. It is a good blue emitter for fabricating LED or LEC.

Key words Ionic conductivity block, Light-emitting, Functional copolymer, Synthesis, Characterization