

含酞菁锰光电导功能高分子的合成*

汪 茫 沈菊李 荣 宇 杨士林

(浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027)

摘 要 通过重氮盐方法合成含酞菁锰乙烯基卟啉单体, 再经自由基共聚合, 分别获得了具有光电导性能的含酞菁锰聚合物 I、II、III. 讨论了采用 IR、V_V /Vis、元素分析、原子吸收等手段对单体和聚合物 I、II、III 的结构表征, 通过荧光光谱分析, 初步探讨了它们的光电导机理.

关键词 酞菁锰、光电导、重氮盐

近 20 年来, 以酞菁类化合物作为有机光电导材料的研究报道已经很多^[1], 但其难溶难熔性和难以成膜性妨碍了对它的进一步研究与应用. 我们从光电导功能高分子的分子设计出发, 将具有良好光电导性能的酞菁锰与相匹配的乙烯基卟啉通过重氮盐的方法结合成一个单体分子, 再用该单体与其它受电性单体或供电性单体进行自由基共聚合, 以期得到聚合物结构与光电导性能相关的信息, 进而获得具有高光敏性的可溶性酞菁类聚合物.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙烯基卟啉(VK), 浙江三门化学厂产品, 使用前用正己烷重结晶纯化. 丙烯腈(AN)、4-乙烯基吡啶(VP), 上海试剂厂产品, 使用前均经减压蒸馏处理.

岛津-480 红外光谱仪; Beckman DU-50UV / Vis 分光光度计; Perkin-Elmer 240C 元素分析仪; 日立 180-50 原子吸收分光光度计; 日立 RF-850 荧光分光光度计; GDT-II 型光电导特性测试仪(联机)(浙江大学测试中心).

1.2 实验操作

1.2.1 含酞菁锰乙烯基卟啉单体的合成 按照文献[2]的方法合成氨基酞菁锰. 5g 氨基酞菁锰加入浓盐酸中, 加热搅拌, 使成均匀悬浊液, 迅速降温至 0 ~ 2 °C, 滴加定量的亚硝酸钠溶液, 在 0 ~ 5 °C 反应约 0.5h 后, 过滤得深绿色酞菁锰重氮盐溶液. 在此溶液中加入过量的 VK, 5 ~ 10 °C 下避光反应 5h, 过滤得深绿色的固体, 再用苯抽提 72h 后, 将深绿色固体溶于二甲基甲酰胺中(DMF), 过滤, 取滤液在去离子水中沉析, 过滤, 用去离子水洗至中性、无氯负离子. 40 °C 下真空干燥, 即得已纯化的含酞菁锰乙烯基卟啉单体.

1.2.2 含酞菁锰均聚物的合成 将 0.66g 含酞菁锰乙烯基卟啉单体溶于 DMF 中, 加入

* 1993-08-10 收稿; 国家自然科学基金和浙江大学科学基金资助项目

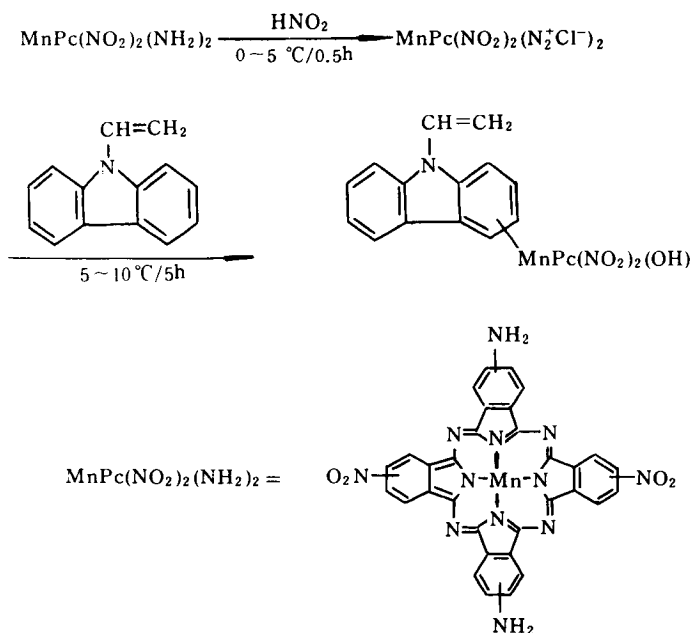
适量的偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂,在氮气氛中 70℃ 下聚合 72h. 反应物在无水甲醇中沉析,过滤,再溶于 DMF 中,用无水乙醇再沉析,过滤,在 60℃ 下真空干燥,即得蓝紫色的含酞菁锰乙烯基咔唑均聚物.

1.2.3 含酞菁锰共聚物的合成^[3] 将 0.33g 含酞菁锰乙烯基咔唑单体溶于 DMF 中,加入适量的 AIBN 和定量的 AN 或 VP,在氮气氛中 70℃ 下聚合 72h. 反应物在无水乙醇中沉析,再溶于 DMF 中,用无水乙醇再沉析,过滤,分别得到蓝绿色和蓝色固体物. 然后分别用 $\text{CaCl}_2 / \text{ZnCl}_2$ 的饱和水溶液和无水乙醇洗去各自的均聚物 PAN 和 PVP, 60℃ 下真空干燥至恒重,分别获得绿色的含酞菁锰乙烯基咔唑——丙烯腈共聚物和蓝色的含酞菁锰乙烯基咔唑——4-乙烯基吡啶共聚物.

2 结果与讨论

2.1 含酞菁锰乙烯基咔唑单体合成路线的可行性

合成路线如下:



将产物进行红外光谱(IR)分析和紫外光谱(UV/Vis)分析,分别得到图1和图2. 由图1可见,在 1335cm^{-1} 、 910cm^{-1} 处出现酞菁环的特征吸收峰,而在 1680cm^{-1} 处出现乙烯基的特征吸收峰. 由于咔唑环在 1335cm^{-1} 、和 910cm^{-1} 附近也有特征吸收,所以要从图2作进一步的判断. 由图2可见,在 690nm、660nm 处的吸收峰是由酞菁环引起的,而 550~260nm 处的吸收峰是由咔唑环引起的. 元素分析的结果与理论计算值(表1)相当吻合. 该产物还可使新鲜溴水褪色. 从而确证了含酞菁锰乙烯基咔唑单体的结构,说明用重氮盐方法的合成路线是可行的. 该单体具有较好的溶解性,可溶于 DMF、二甲基亚砜,微溶于四氢呋喃、氯仿,不溶于苯、水.

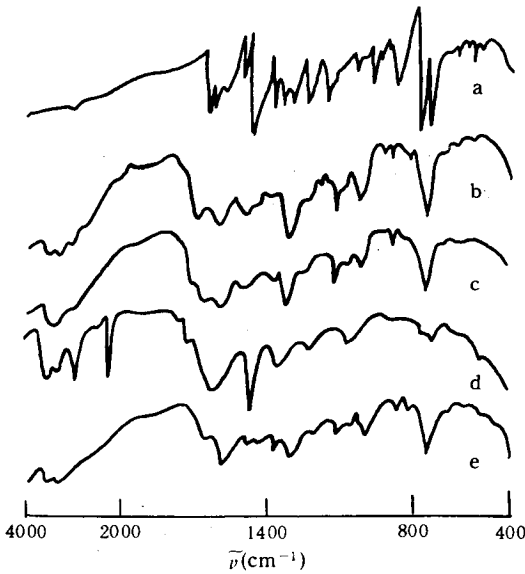


Fig.1 IR Spectra of VK(a); MnPc-VK monomer(b); Polymer (I) (c); (II) (d) and (III) (e)

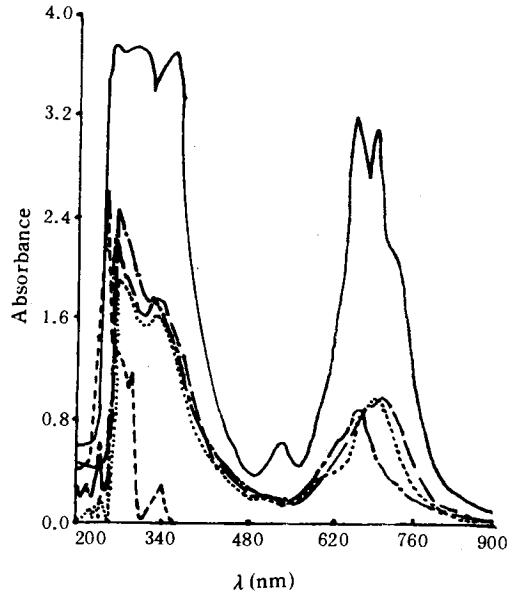


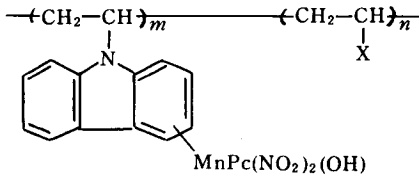
Fig.2 UV /Vis Spectra of VK (---); MnPc-VK monomer (—); Polymer (I) (— —); (II) (— —) and (III) (.....)

Tab.1 Elemental analytical data of MnPc-VK (MnC₄₆N₁₁H₂₃) monomer

Formula		Mn%	C%	N%	H%
MnC ₄₆ N ₁₁ H ₂₃	Calc.	6.36	63.93	17.84	2.66
	Found	6.26	63.36	16.87	2.74

2.2 含酞菁锰乙烯基卟啉均聚物与共聚物合成路线的可行性

2.2.1 含酞菁锰乙烯基卟啉均聚物(I) 由聚合物(I)的 IR 谱图(图 1)可见,酞菁环的特征吸收已移到 1320cm⁻¹、900cm⁻¹处;在 UV /Vis 谱图上(图 2)也出现了酞菁环的吸收峰(690nm、660nm)和卟啉环的吸收峰(400 ~ 200nm 处),而且聚合物(I)不能使新鲜溴水褪色,表明聚合物(I)中已不再含有双键.用原子吸收分光光度法测得酞菁环的摩尔含量为 5.76%,略低于理论值 6.36%,这可能是由于聚合物(I)的聚合度较低,而引发剂残余片段存在于聚合物链上所致.



- (I): $n=0$
- (II): $\text{X} = \text{---CN}, m/(m+n)=0.0015$
- (III): $\text{X} = \text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}, m/(m+n)=0.017$

2.2.2 含酞菁锰乙烯基卟啉——丙烯腈共聚物(II) 含酞菁锰乙烯基卟啉——丙烯腈

共聚物(II)可溶于 DMF、DMA 等有机溶剂。其 IR 谱图(图 1)在 1334、900cm⁻¹ 处出现了酞菁环的特征吸收峰；在 1440cm⁻¹[δ(CH₂)] 及 2242cm⁻¹[γ(C ≡ N)] 则有很强的 (AN)_n 的特征吸收峰^[4]，说明所得的聚合物(II)中主要为丙烯腈的链节，酞菁锰乙烯基咪唑的聚合活性远远小于丙烯腈，由(图 2)，在 670nm 附近出现酞菁环的特征峰。原子吸收分光光度法测得酞菁环的摩尔含量为 0.15%，从而也证实了以上推论。

2.2.3 含酞菁锰乙烯基咪唑 —— 4- 乙烯基吡啶共聚物(Ⅲ) 含酞菁锰乙烯基咪唑 —— 4- 乙烯基吡啶共聚物(Ⅲ)可溶于氯仿、吡啶中，其 IR 谱图(图 1)中，1320、900cm⁻¹ 系酞菁环的特征吸收，它们与吡啶环的红外特征吸收有所重叠；但它的 UV /Vis 谱图(图 2)则在 700nm 左右出现一个很明显的酞菁环特征吸收峰。原子吸收分光光度法测得酞菁环的 mol% 为 1.7%。

2.3 含酞菁锰乙烯基咪唑聚合物的光电导性

Tab.2 Photoconductivity of MnPc and Polymers (I), (II) and (III)

	V_0 (V)	V_r (V)	R_p (V/s)	R_d (V/s)	$\Delta V_1\%$	$t_{1/2}$ (s)
Polymer (I)	750	164	312	29.6	42.15	1.50
Polymer (II)	625	136	125	20.8	45.05	1.25
Polymer (III)	496	97	125	18.4	48.49	1.00
MnPc	526	118	37	8.0	9.60	1.96

* IFL: PMMA; CTM: TPD /PVK /PC=5 : 5 : 1;

V_0 : Surface potential; V_r : Residual potential; R_d : Rate of dark discharge; R_p : Rate of photo discharge; $\Delta V_1\%$: Percentage of potential discharge after 1 s of exposure; $t_{1/2}$: Time from the original potential to half that value on exposure

将含酞菁锰乙烯基咪唑聚合物与 N, N, N', N' - 四苯基联苯胺(TPD)等传输材料相匹配后，制成功能分离型的双层光电导体 (P / R)^[5~6]，测量其光电导性能(见表 2)。发现与酞菁锰相比，聚合物(I)、(II)、(III)均具有更良好的光电导性能。进一步的研究表明，在同样的溶剂中，同样的测试条件下，聚合物的 UV /Vis 谱图(图 2)与它们的荧光光谱(图 3)之间没有呈现镜像对称，聚合物(I)、(II)、(III)的可见光区的荧光强度相对都下降，其中光电导性最好的聚合物(III)下降程度最厉害。这是酞菁环受供电基或受电基的影响，可能形成分子内的电荷转移，导致酞菁环特征吸收的可见光区的荧光发射强度相对减弱，从而引起了荧光光谱和吸收光谱的非镜像对称，致

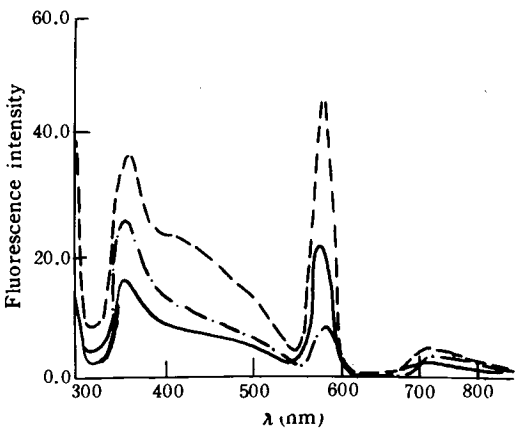


Fig.3 Fluorescence Spectra of Polymer (I) (—), (II) (---) and (III) (----) λ_{ex} =290nm.

使聚合物(I)、(II)、(III)的光电导性提高.

参 考 文 献

- [1] 汪 茫, 杨士林. 复印, 1991, 3: 4
- [2] Chen H Z, Wang M, Feng L X, *et al.* *J Appl Polym Sci*, 1992, 46: 1033
- [3] Hiroshi I, Kondo S, Masuda E, *et al.* *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1986, 7: 585
- [4] Shen D Y. IR Application in Polym Research. Chapter 3. Beijing: Science Press, 1982
- [5] Chen H Z, Wang M, Feng L X, *et al.* *J Polym Sci, A: Polym Chem*, 1993, 31: 1165
- [6] Chen H Z, Wang M, Feng L X, *et al.* *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1993, 70: 179

SYNTHESIS OF PHOTOCONDUCTIVE FUNCTIONAL POLYMERS BONDED MANGANESE PHTHALOCYANINE

WANG Mang, SHEN Juli, RONG Yu, YANG Shilin

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The monomer of vinylcarbazole bonded manganese phthalocyanine (MnPc-VK) was synthesized first by the means of diazo coupling, then photoconductive polymers (I), (II) and (III) containing MnPc were obtained through radical polymerization. The chemical structures of the above monomer and polymers were identified by IR, UV/Vis, elemental analysis and atomic absorption. Meanwhile, the preliminary studies on their photoconductive mechanism were made through fluorescence analysis.

Key words Manganese phthalocyanine, Photoconductivity, Diazonium salt