

烷氧基对聚对苯撑乙炔溶解性和光谱性能的影响

李 武¹, 牛俊峰¹, 赵军子¹, 曾 翎¹, 杨慕杰²

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学系, 浙江 杭州 310023; 2. 浙江大学 材料与化学工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 利用钯催化反应合成了一类侧链含不同烷氧取代基(甲氧基、辛烷氧基、十二烷氧基)的聚对苯撑乙炔, 讨论了侧链烷氧取代基对聚对苯撑乙炔的分子量和溶解性的影响, 比较了聚合物的紫外吸收光谱和荧光光谱特征。

关键词: 烷氧基; 聚对苯撑乙炔; 溶解性; 光谱性能

中图分类号: O632.17; O631.2

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2004)02-0084-04

聚对苯撑乙炔(PPE)是一类主链含 C≡C 的刚性共轭聚合物, 它在溶液和固体状态都有很高的荧光效率^[1]。与聚对苯撑乙烯(PPV)相比, PPE 能将激子限制在一个相对较短的共轭链中^[2~4], 这是由 PPE 特殊的键结构所决定的。如果将相同结构的 PPE 和 PPV 相比较, PPE 的最大荧光发射峰位置相对蓝移^[5]。由于主链刚性结构, 无侧链烷氧基的 PPE 通常是一类不溶、不熔的共轭聚合物。在 PPE 的苯环侧链引入烷氧取代基, 可有效改善其溶解性并提高聚合度, 引入的侧链烷氧基虽然可以提高 PPE 的溶解性, 但同时也导致聚合物固态高度有序的超分子结构, 影响 PPE 固体的再溶解性。

本文通过改变侧链烷氧基的有序度, 有效改善了 PPE 固体的再溶解性, 同时考察了侧链烷氧基对聚合物紫外吸收和荧光发射光谱的影响。

1 实验部分

1.1 试 剂

甲苯: AR, 杭州化学试剂厂; 三乙胺: AR, 上海试剂三厂; 甲醇: AR, 上海试剂公司(使用前都经回流通氩气除氧, 并经活性氧化铝浸泡处理)。三苯基膦(PPh₃): CP, 上海试剂一厂(使用前经乙醇重结晶); 苯乙炔: AR, ITC 公司(日本); 碘化亚铜: AR, 上海振兴试剂厂; 二氯化二(三苯基膦)钯[Pd(PPh₃)₂Cl₂]按文献[6]合成, 产率为 96.77%; 单体 I, II, III, N, V, VI 的合成参见文献[7]。

1.2 仪 器

聚合物分子量用 Waters 208 型(美国)凝胶渗透色谱仪测定, 紫外吸收光谱的仪器为 UV-240 Recording Spectrophotometer(日本), 荧光光谱的仪器为 HITACHI 850 Fluorescence Spectrophotometer(日本), 溶剂: THF, $C_p = 5 \times 10^{-3}$ mg/mL。

1.3 聚合物的合成

图 1 中聚合物的合成方法类似, 现以 PPE3 为例详述合成方法。

在 50 mL 三颈瓶中加入 Pd(PPh₃)₂Cl₂ 0.046 mmol(32 mg), CuI 0.175 mmol(33 mg), 甲苯 25 mL, 三乙胺 25 mL, 鼓氮气 30 min, 将 0.525 mmol(200 mg)的 1,4-二(乙炔基)-2,5-二(辛氧基)苯和 0.262 mmol

收稿日期: 2004-03-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(29974025); 浙江省自然科学基金项目(599100); 中国科学院化学研究所有机固体国家重点实验室, 浙江大学硅材料国家重点实验室项目资助

作者简介: 李 武(1967—), 男, 浙江杭州人, 工程师, 主要从事精细化工研究。

(102 mg)的1,4-二(甲氧基)-2,5-二碘苯和0.262 mmol(153 mg)1,4-二(辛氧基)-2,5-二碘苯加入到反应瓶中,室温25℃反应6 h。将反应物过滤,用含10% HCl的甲醇溶液沉淀,过滤。分别用蒸馏水、甲醇洗涤沉淀物三遍,再用甲苯溶解,过滤,旋转蒸发除去溶剂,室温真空干燥24 h。

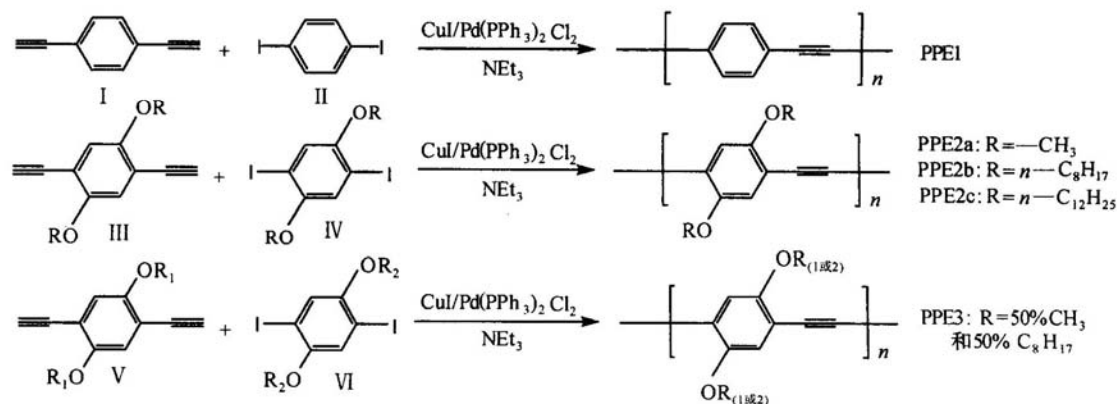


图1 聚合物的合成方法

2 结果与讨论

2.1 聚对苯撑乙炔的分子量和溶解性

聚对苯撑乙炔类聚合物的分子量及分布宽度用GPC法测定,标样为聚苯乙烯,四氢呋喃(THF)作流动相,测定结果见表1。由于PPEs的主链属刚性结构,无侧链烷氧取代基的聚对苯撑乙炔(PPE1)分子量很低,按数均分子量计算,PPE的聚合度也只有6,故PPE的成膜性很差。当在PPE1的苯环侧链引入烷氧基链时,PPE1的分子量和成膜质量有明显的提高。研究发现:侧链是甲氧基的PPE2a分子量比其他长链烷氧基低,但比无侧链烷氧取代基PPE1明显提高。侧链是十二烷氧基(PPE2c)和辛烷氧基(PPE2b)两种聚合物的分子量比较接近。

研究发现:PPE2a, PPE2b, PPE2c经过干燥后,放置在空气中一段时间,再溶解时(用THF或甲苯)总是有一部分聚合物不溶;将聚合物放置在氩气或高纯氮气中并避光保存,放置一段时间后,再溶解时仍然有部分聚炔不溶,这初步排除了聚合物样品被空气氧化而使溶解性变差的可能性。将4种有不同侧链烷氧基的聚炔在室温条件下放置若干天,比较它们在四氢呋喃溶剂中的溶解性(表2),考察侧链烷氧基对聚对苯撑乙炔溶解性的影响规律。

从表2可以看出,当聚对苯撑乙炔的侧链只有一种烷氧基时(例如:甲氧基、辛烷氧基、十二烷氧基),它们放置若干天后都会出现不能完全再溶解现象,会出现含量不一的不溶物。但是,PPE3却表现出较为特殊的性质,在相同条件下,PPE3在THF中的再溶解性几乎没有降低。PPE3与其他3种聚合物结构不同之处在于它的侧链是由2种不同长度的烷氧基链组成。对此现象的解释是:由于主链是含

C≡C刚性结构,固态聚对苯撑乙炔大分子链之间相互作用力很强,具有相同长度烷氧基侧链空间有序度较高,不能有效降低聚对苯撑乙炔大分子链间的相互作用。但无序侧链却能使主链长程有序趋势下降,即不规则侧链会有效降低聚炔大分子链间相互作用力,使聚合物在溶剂中的再溶解能力提高。

表1 PPEs的GPC分析及溶解性

聚合物	GPC		
	\bar{M}_n	\bar{M}_w	MWD
PPE1	740	690	1.04
PPE2a	3 040	1 890	1.60
PPE2b	12 700	5 190	2.44
PPE2c	13 850	6 200	2.22
PPE3	14 200	6 480	2.20

表2 相同条件下的PPEs的溶解性

t/d	聚合物				
	PPE1	PPE2a	PPE2b	PPE2c	PPE3
1	75	90	91	91	100
2	73	88	86	85	100
3	73	88	86	88	100
7	70	85	88	88	100

注:实验条件为四氢呋喃,室温

2.2 PPEs 的紫外-可见吸收光谱

图 2 给出了 PPEs 系列聚对苯撑乙炔在四氢呋喃溶液中的紫外-可见吸收光谱。通过比较,从吸收光谱可以看出,PPE2a、PPE2b、PPE2c 的紫外-可见吸收峰非常相似,都在 319 nm 处有一个小吸收峰,而在 451 nm 左右有一个分布较宽的强吸收峰。由于聚合物 $\pi-\pi^*$ 跃迁共轭链长度存在一个分布,使得电子跃迁能带宽度也不尽相同,因此,吸收峰宽度很大。图中给出的各吸收峰位都很相近,表明侧链烷氧基的长度并不能明显影响聚对苯撑乙炔的光谱吸收峰位,因此,侧链烷氧基只对聚对苯撑乙炔的溶解性和分子量有影响,对聚合物电子结构不构成影响,而刚性共轭主链结构是影响聚对苯撑乙炔电子结构的决定因素。

2.3 侧链烷氧基对 PPEs 荧光光谱的影响

PPE2a、PPE2b 和 PPE2c 的聚炔侧链不同,但许多光物理性质却非常类似。PPEs 溶液的荧光发射光谱(见图 3)显示,PPE2a、PPE2b 和 PPE2c 的荧光光谱非常类似,它们在 474 nm 左右都有一个强的荧光发射峰,而在 506 nm 左右有一个弱的荧光发射肩峰。由于聚合物共轭链长度存在一个分布,使得具有不同共轭链长度的分子的电子跃迁能带宽度也不同,因此,吸收峰较宽。

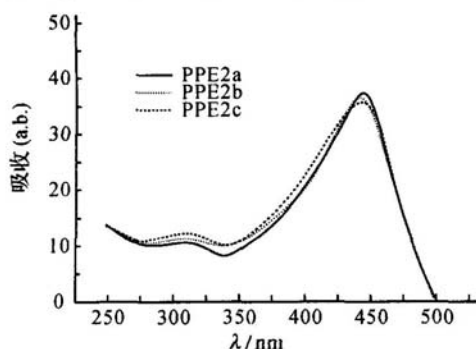


图 2 PPE2a、PPE2b 和 PPE2c 的紫外吸收光谱图

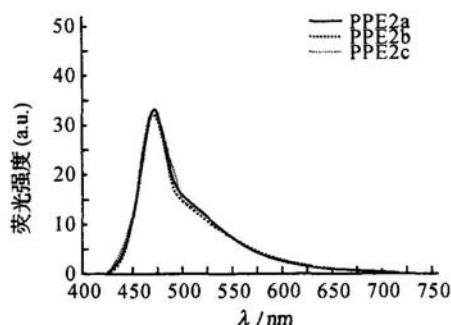


图 3 PPE2a、PPE2b 和 PPE2c 的荧光光谱图

当用不同激发波长激发聚对苯撑乙炔稀溶液时,其荧光光谱峰形不变,只是发光强度不同。以 PPE2b 为例,分别用 260, 300, 350 nm 波长激发,其荧光发射光谱见图 4。

2.4 固态 PPEs 薄膜的发光性质

分别对原始 PPEs(PPE2a~2c)薄膜和退火后的(PPE2a~2c)薄膜进行了研究,退火过程如下:将 PPEs 在氩气氛中加热至 189 °C 并保持 1 h,然后以 2 °C/min 的速度缓慢降至室温。

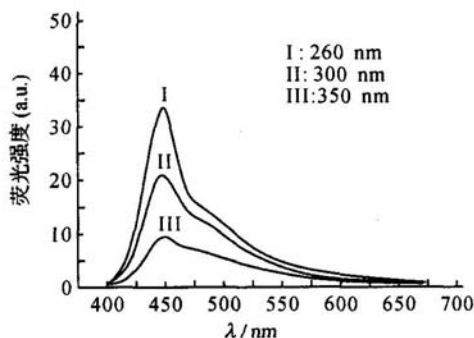


图 4 以波长 260, 300, 350 nm 激发时的 PPE2b 的荧光光谱图

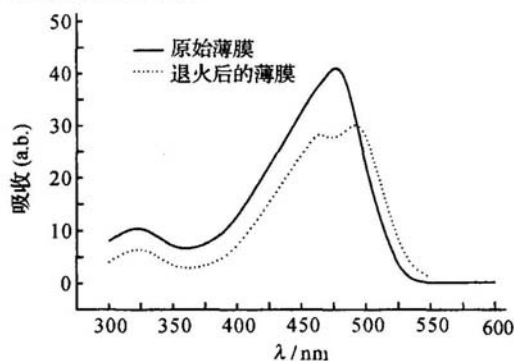


图 5 PPE2b 的原始薄膜及退火后薄膜的紫外吸收光谱图

对于同一个聚合物来说,退火后薄膜的吸收峰与退火前相比略有红移,同时,退火后吸收峰相对值和强度与原始膜不同,而且出现重新分布的趋势。图 5 是 PPE2a 固体薄膜退火前后的紫外吸收光谱,从图中可明显看出,退火前 PPE2a 分别在 325 nm(弱)和 482 nm(强)各有一个吸收峰,退火后 PPE2a 薄膜的紫外吸收有所变化,分别在 325 nm(弱),462 nm(强)和 498 nm(强)出现吸收峰,而原始薄膜在 482 nm 的吸收峰被分裂为两个峰,出现了吸收峰的再分配。

退火过程对 PPE2b 和 PPE2c 的影响与 PPE2a 非常类似,它们都有一个共同的特点,即退火使聚合物的荧光发射峰位红移,荧光发射强度下降,聚合物的紫外吸收峰和荧光发射峰分裂并出现重新分配的趋势。原始膜和退火后薄膜的荧光光谱最大发射峰的峰形和位置有较大差别,其原因主要在于退火过程是聚对苯撑乙炔大分子链重新排布的过程,它使共轭系统的共平面取向趋势增大,大分子链的长程有序度增加及分子链间的相互作用增强,降低了激子 $\pi-\pi^*$ 跃迁的能隙,使荧光发射产生红移。

3 结 论

聚对苯撑乙炔类聚合物由于主链刚性结构而使其溶解性和成膜性较差,在侧链引入相同长度的烷氧基侧链,可有效改善其溶解性和成膜性,但聚合物再溶解能力仍不理想。而在侧链引入不同长度的烷氧基侧链,聚合物的再溶解性和成膜性大幅度提高。不同 PPEs 的紫外-可见吸收和荧光发射光谱的相似性表明,侧链烷氧基的长度并不能明显影响聚对苯撑乙炔的光谱吸收峰位,侧链烷氧基只对聚对苯撑乙炔的溶解性和分子量有影响,对聚合物电子结构不构成影响,刚性共轭主链结构是影响聚对苯撑乙炔电子结构的决定因素。退火过程对 PPEs 荧光性质的影响有一个共同的特点,即退火使聚合物的荧光发射峰位红移,荧光发射强度下降。

参考文献:

- [1] Swager T M, Gil C J, Wrighton M S. Fluorescence Studies of Poly (p-phenyleneethynylene)s: The Effect of Anthracene Substitution[J]. J Phys Chem, 1995, 99: 4886—4892.
- [2] Tada K, Onoda M, Hirohata M, *et al.* Blue-Green Electroluminescence in Copolymer Based on Poly (1,4-phenylene ethynylene)[J]. Jpn J Appl Phys: Part A, 1996, 35(2B): 251—253.
- [3] Choi C K, Tomita I, Endo T. Synthesis of Novel TV-conjugated Polymer Having an Enyne Unit by Palladium-Catalyzed Three-Component Coupling Polymerization and Subsequent Eetro-Diels-Alder Reaction[J]. Macromolecules, 2000, 33: 1487—1489.
- [4] Pang Y, Li J, Hu B, *et al.* A Processible Poly(phenyleneethynylene) with Steong Photoluminescence: Synthesis and Characterization of Poly [(m-phenyleneethynylene)-alt-(P-phenyleneethynylene)][J]. Macromolecules, 1998, 31: 6730—6734.
- [5] Kent A, Grimsdale A C, Holmes A B. Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Piktbkersin a New Light[J]. Angew Chem Int Ed, 1998, 37: 402—405.
- [6] Novikova T S, Barashkov N N, Yassar A, *et al.* Aromatic Copolyamides and Copolyesters with Vinylenarylene and Terthiophene Fragments in the Polymer Chain: Synthesis and Photophysical Properties[J]. Synth Met, 1996, 83: 47—55.
- [7] 杨慕杰, 牛俊峰, 程 君, 等. 聚对苯乙炔-噻吩共轭聚合物电致发光性能的研究[J]. 高分子学报, 2001, (3): 387—391.

Influence of side alkoxy on the solubility and spectrum characteristic of poly(p-Phenylenethynylene)s

LI Wu¹, NIU Jun-feng¹, ZHAO Jun-zi¹, ZENG Ling¹, YANG Mu-jie²

(1. Dept. of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Dept. of Plymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A series of poly(p-phenyleneethynylene)s were prepared by the palladium-catalyzed cross-coupling polycondensation. By introducing different alkoxy (such as: $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$, $-\text{OC}_{12}\text{H}_{23}$) on the aromatic rings, it is found that the solubility of these polymers can be easily and significantly influence by the nature of the alkoxy substituents and their molecular weights, UV-vis, PL of polymers were measured respectively.

Key words: alkoxy; poly(p-phenyleneethynylene)s; solubility; characteristic of spectrum