

### 第三章 結果與討論

#### 3.1 單體之合成與鑑定

本部份所使用的前驅物單體為含雙苯環液晶基側鏈之化合物 2,3-diphenyl - 5 - (4- heptyloxy- 4'- oxytrimethylene diphenyl) -1,4- bis(chloromethyl)benzene (6), 其合成流程圖詳列於 Scheme 1 中。利用化合物 benzil 與 diethyl 1,3-acetonedicaboxylate 在 KOH 的作用下進行 Aldol condensation, 之後在濃硫酸與醋酸酐的作用下進行脫水反應得到化合物 2,5-dicarbethoxy-3,4-diphenylcyclopentadienone (1)。另以化合物 4,4'-dihydroxydiphenyl 與 1-bromoheptane 在  $K_2CO_3/KI$  作用下進行醚化反應, 得到化合物 4-(n-heptyloxy)-4'-hydroxydiphenyl (2)。之後將 2 與 5-chloro-1-pentyne 在 KOH/KI 作用下進行醚化反應, 得到化合物 4-(n-heptyloxy)- 4'-(4-pentynyloxy)diphenyl (3)。接下來將 1 與 3 直接加熱溶解進行 Diels-Alder reaction, 得到化合物 diethyl 2,3-diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylenediphenyl)terephthalate (4)。接著將 4 以  $LiAlH_4$  將酯基還原形成醇基, 得到化合物 2,3-diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylene diphenyl)-1,4-bis(hydroxymethyl)benzene (5)。最後將 5 與  $SOCl_2$  反應, 將醇基轉變為氯亞甲基, 即得最後單體 6。各產物經  $^1H-NMR$  光譜確認結構無誤, 光譜資料及產率詳列於第二章實驗部份。

### 3.2 聚合反應之探討

本實驗單體的聚合方法是利用溶液聚合，所使用的聚合試劑為 potassium *t*-butoxide (*t*-BuOK)。由於單體具有液晶側取代基，能增加溶解度，我們預測聚合出來的高分子應具有可溶性，因此不採取先聚合成非共軛前驅物高分子，再經由加熱脫去 HCl 形成共軛高分子的途徑；而是採用改良過的 Gilch route，利用絕對大量的 *t*-BuOK 直接脫去 HCl 形成共軛高分子。

有關於 Gilch route 的反應機制，在文獻上有認為是自由基聚合(Radical polymerization) [30]，也有認為是進行陰離子聚合 (Anionic polymerization) [14]，但是目前並沒有確切的解釋，其可能反應機制如 Figure 3-1 所示 [16]：

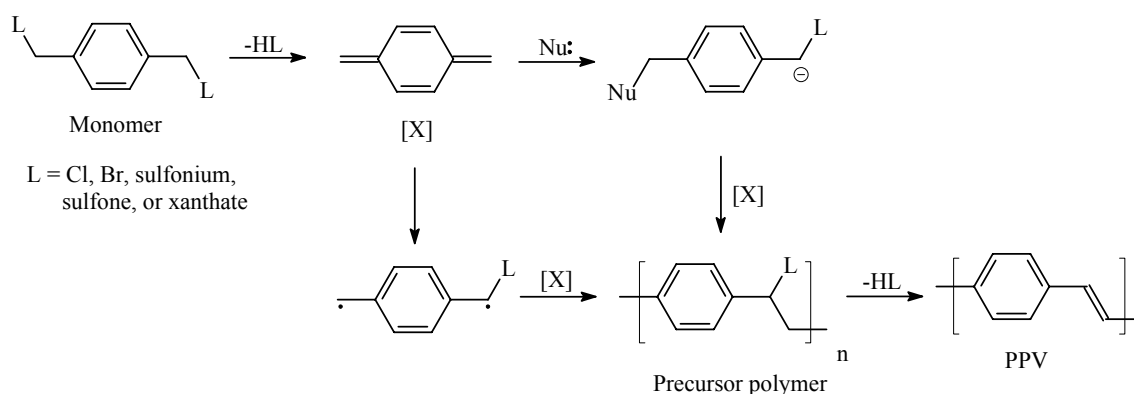


Figure 3-1 Mechanism of the Gilch route

為了找出聚合試劑的最佳使用量，我們控制聚合時間為 1 小時，反應溫度為室溫，在此相同條件下，使用不同量的 *t*-BuOK 來進行聚合反應，分別為單體莫耳數的 8、12、16 倍（依序為 Runs 1~3），再分別利用 <sup>1</sup>H-NMR、IR、TGA 鑑定聚合出來的高分子產物，並利用 GPC 測定其分子量，詳細結果列於 Table 1 中。經由 <sup>1</sup>H-NMR 的鑑定，發現 Run 1 的圖譜在 4.3~4.4 ppm 有吸收峰，意即仍有未脫去的 C-Cl；而 Run 2 的圖譜在相同位置亦有吸收，但強度已經減小很多；而 Run 3 的圖譜已經看不見該吸收峰，表示 HCl 已脫去完全（見下頁 Figure 3-2）。

經由 TGA 也可以發現，Run 1 在 190 開始有重量損失，表示在此溫度下開始脫去 HCl；Run 2 在 195 亦發現有重量損失；而 Run 3 沒有上述的情形，表示 HCl 脫去完全（見下頁 Figure 3-3）。

經由 GPC 測量，顯示 Runs 1~3 的 *M<sub>w</sub>* 均達二十萬以上，且具有 *t*-BuOK 的用量越大，分子量及分子量分佈（Molecular weight distribution）越小的趨勢。根據此結果，我們推測聚合反應機制傾向為陰離子聚合反應。最後選定以 16 倍的 *t*-BuOK 來聚合，再以此聚合之高分子產物進行之後的性質測試。另外我們利用 IR 光譜，嘗試分析是否仍有 C-Cl 鍵的存在（約在 690  $\text{cm}^{-1}$ ），但由於 finger region 的吸收峰鑑定不易，看不出是否仍有 C-Cl 鍵（見下頁 Figure 3-4）。

Table 1 改變 *t*-BuOK 用量對聚合結果鑑定表；Runs 1~3

Run	1	2	3
t-BuO <sup>-</sup> K 相對 於單體莫耳數比	8	12	16
<sup>1</sup> H-NMR	few Cl	few Cl	no Cl
	trans C=C-H δ6.46ppm	trans C=C-H δ6.46ppm	X (註一)
	cis C=C-H δ6.06ppm	cis C=C-H δ6.04ppm	cis C=C-H δ6.06ppm
IR	trans C=C-H ν968 cm <sup>-1</sup>	trans C=C-H ν968 cm <sup>-1</sup>	trans C=C-H ν968 cm <sup>-1</sup>
	cis C=C-H ν698 cm <sup>-1</sup>	cis C=C-H ν699 cm <sup>-1</sup>	cis C=C-H ν699 cm <sup>-1</sup>
TGA	190.1	195.7	X (註二)
	414.8	416.4	437
GPC	Mn 74300	Mn 139700	Mn 147900
	Mw 280200	Mw 270400	Mw 226300
	Pd 3.77	Pd 1.94	Pd 1.53

註一：和苯環的吸收重疊，無法分辨

註二：無重量損失



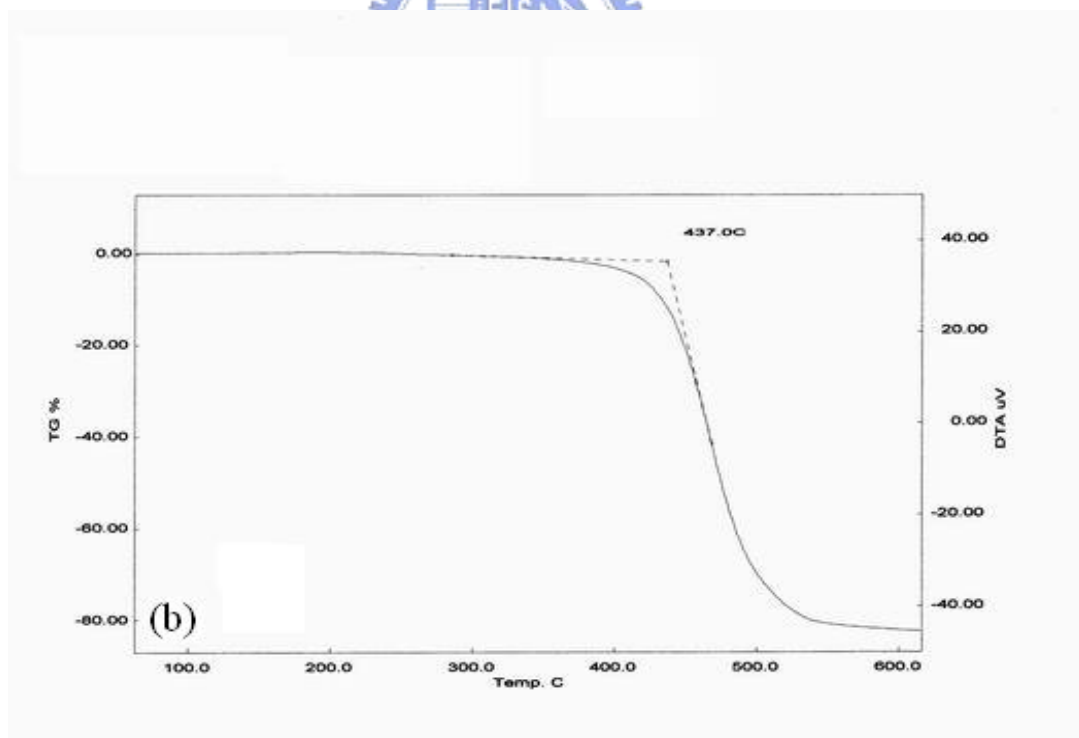
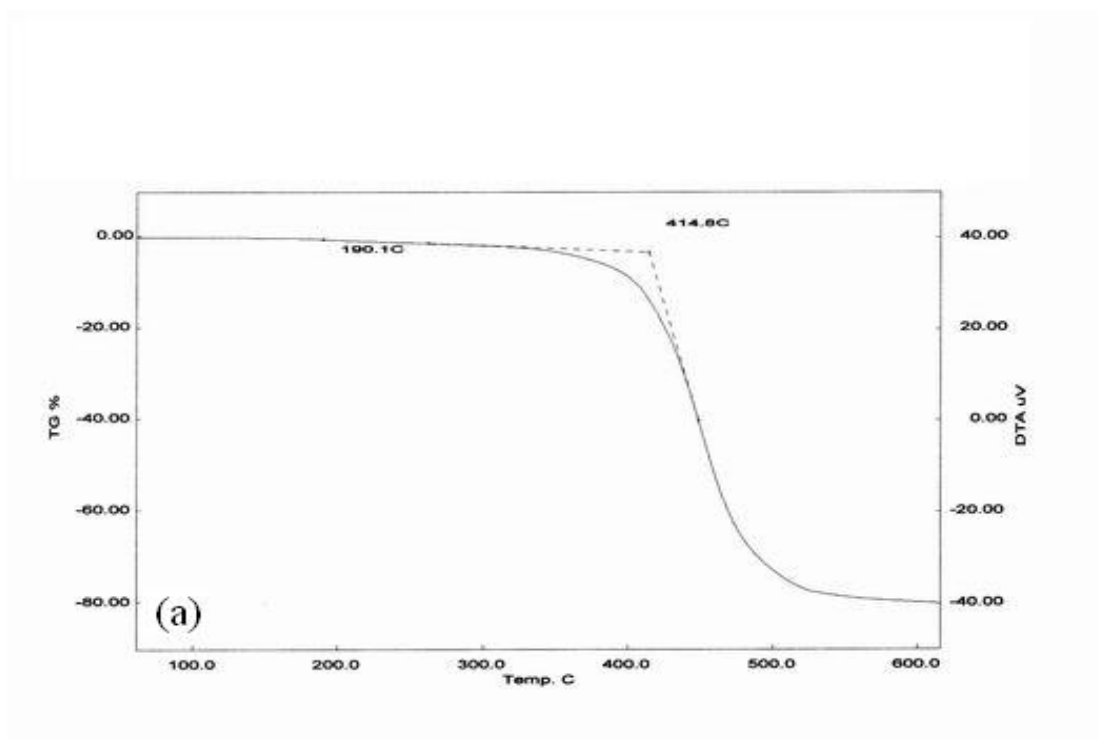


Figure 3-3 TGA diagrams of **P1** synthesized with different amount of base (a) 8 equivalent; (b) 16 equivalent.

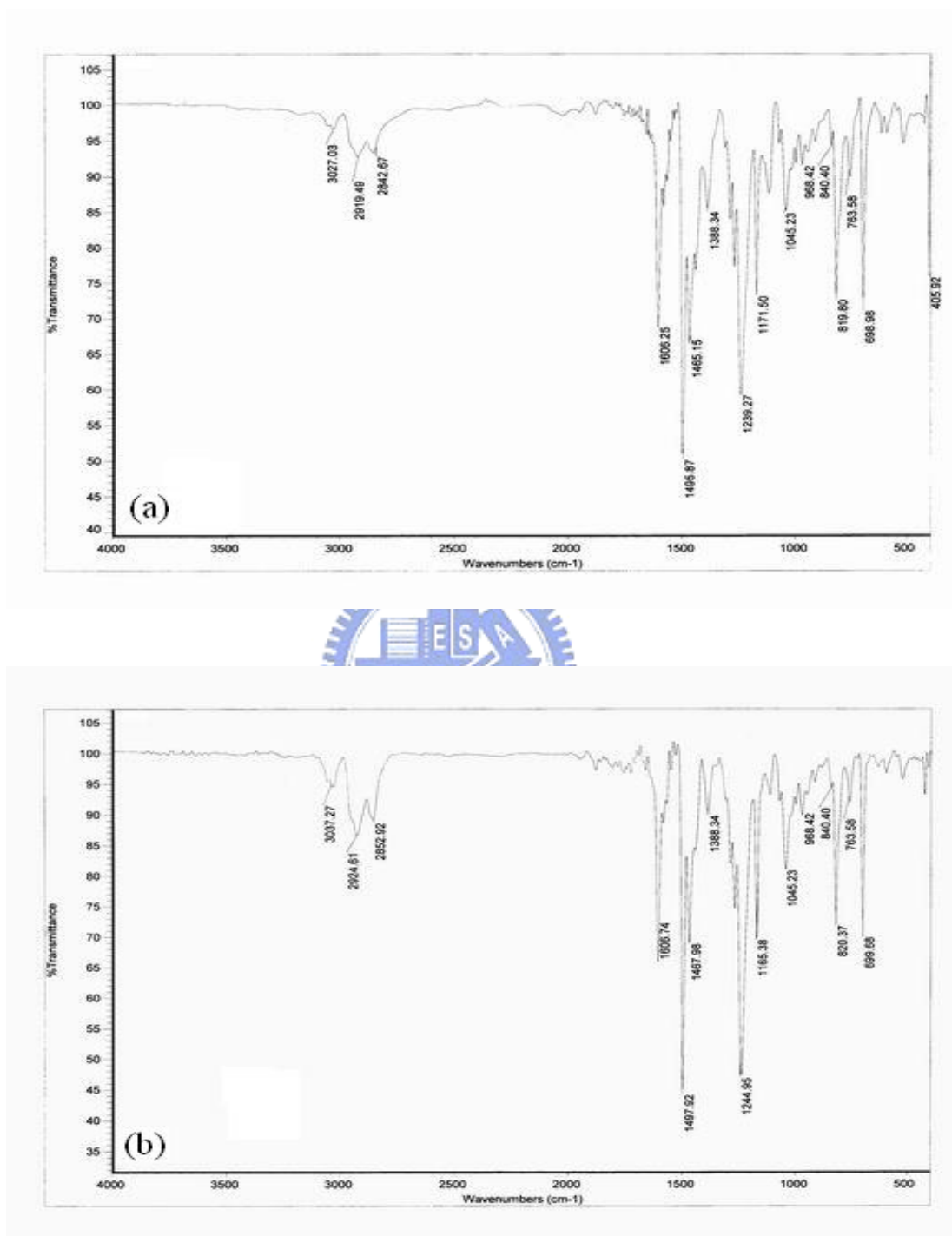


Figure 3-4 FT-IR spectra of **P1** synthesized with different amount of base (a) 8 equivalent; (b) 16 equivalent.

在共聚物的合成方面如 Scheme 2 所示，取之前合成出來的單體 **6**，以及無任何特殊取代基的，*m*-dichloro-*p*-xylene 做為進行共聚的單體，莫耳數比為 1:1。聚合試劑用量則取莫耳數 16 倍於單體 **6** 的 *t*-BuOK 來進行聚合反應，以求能脫去 HCl 完全。過程中利用兩個不同的加液漏斗分別將 **6** / THF 溶液與 *t*-BuOK / THF 溶液滴入反應瓶中，是為避免反應聚合速率太快而導至溶液產生凝膠化（Gelation）現象。合成出來的共聚物為 **P2**。

為了合成第三種含 CN 取代的共聚物，流程如 Scheme 2 所述，首先將化合物 **5** 以 PCC 試劑將醇基轉變成醛基，得到單體 **7**。再將單體 **7** 與，*m*-Dicyano-*p*-xylene 利用 *t*-BuOK 進行共聚反應，溶劑為 THF 與 *t*-BuOH，同時加入 TBAB（tetrabutyl ammonium bromide）做為相轉移觸媒。合成出來的共聚物為 **P3**。



### 3.3 聚合物之性質

#### 3.3.1 均聚物 **P1** 之性質

我們以 16 倍的 *t*-BuOK 聚合得到的共軛高分子 **P1** 來進行以下的鑑定。在 <sup>1</sup>H-NMR 光譜發現，在 6.06 ppm 有順式雙鍵的吸收，在 6.46 ppm 有反式雙鍵的吸收（見上頁 Figure 3-2）。在 FT-IR 光譜中發現在 968 cm<sup>-1</sup> 及 699 cm<sup>-1</sup> 均有吸收峰，分別為反式雙鍵及順式雙鍵的 C-H out-of-plane banding 吸收，表示我們所聚合出來的高分子產物，其結構中反式雙鍵及順式雙鍵均存在（見上頁 Figure 3-4）。對於這樣的結果，其形成原因推測是



因為單體的取代基都非常大，具有很大的立體阻礙，而聚合時又以大量的 *t*-BuOK 來脫去 HCl 以直接形成共軛 PPV，因此最後形成的雙鍵究竟是順式或反式，就必須看聚合時單體互相靠近的位向所決定。

雖然反式雙鍵的共軛程度較順式雙鍵為佳，但根據 1995 年 Son 等人的研究文獻中指出 [12]，結構中同時含有順式與反式雙鍵的 PPV，可以提高其發光強度，得到較佳的發光效果。這是由於順式雙鍵的存在，降低了主鏈的共軛以及高分子鏈之間的堆積，進而形成非晶態的 PPV。因此我們不刻意將產物結構中的順式雙鍵轉變成反式雙鍵。

在分子量測量方面，經由 GPC 量測得到產物的數量平均分子量為 147900，重量平均分子量為 226300，分子量分佈為 1.53，可見聚合出來的產物分子量大，而分佈範圍算是相當窄的。在熱穩定度方面，經由 TGA 量測發現在 437 開始大量的重量損失，應為主鏈的斷裂，此結果亦顯示高分子產物熱穩定性極高（見上頁 Figure 3-3）。材料的熱穩定高，則製作元件並在電壓操作下，較不會因為元件溫度升高，而造成化學鍵的斷裂，降低元件穩定性。

在溶解度測試方面，嘗試 11 種不同的有機溶劑，測試結果製表如下頁 Table 2 所示：

Table 2 溶解度測試

THF	
Chloroform	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
NMP	
Toluene	
1,2-Dichloroethane	
DMF	
DMSO	
Acetone	
EA	
Methanol	

: 溶解度良好

: 部份溶解

: 完全不溶



可以發現所合成出來的 PPV 其溶解度相當不錯，可溶於其中 6 種有機溶劑中。以往的文獻報導指出 PPV 的溶解度很差，是因為主鏈太過鋼硬，而本系列的 PPV 溶解度頗佳，乃是結構中導入液晶基的結果，可說是對共軛 PPV 研究的一大改善。

由偏光顯微鏡之觀察，發現合成出來的共軛高分子具有向列型液晶相，其液晶相紋理圖如下頁 Figure 3-5 所示。DSC 結果顯示溫度範圍在 172 到 290 之間（見 Figure 3-6）。經由兩種量測結果比較得知，此聚合物之玻璃轉移溫度為 172，並形成高分子向列型液晶態，直到 290 為其熔點，變成均向性（Isotropic）之液體。



Figure 3-5 Optical texture of **P1** at 190

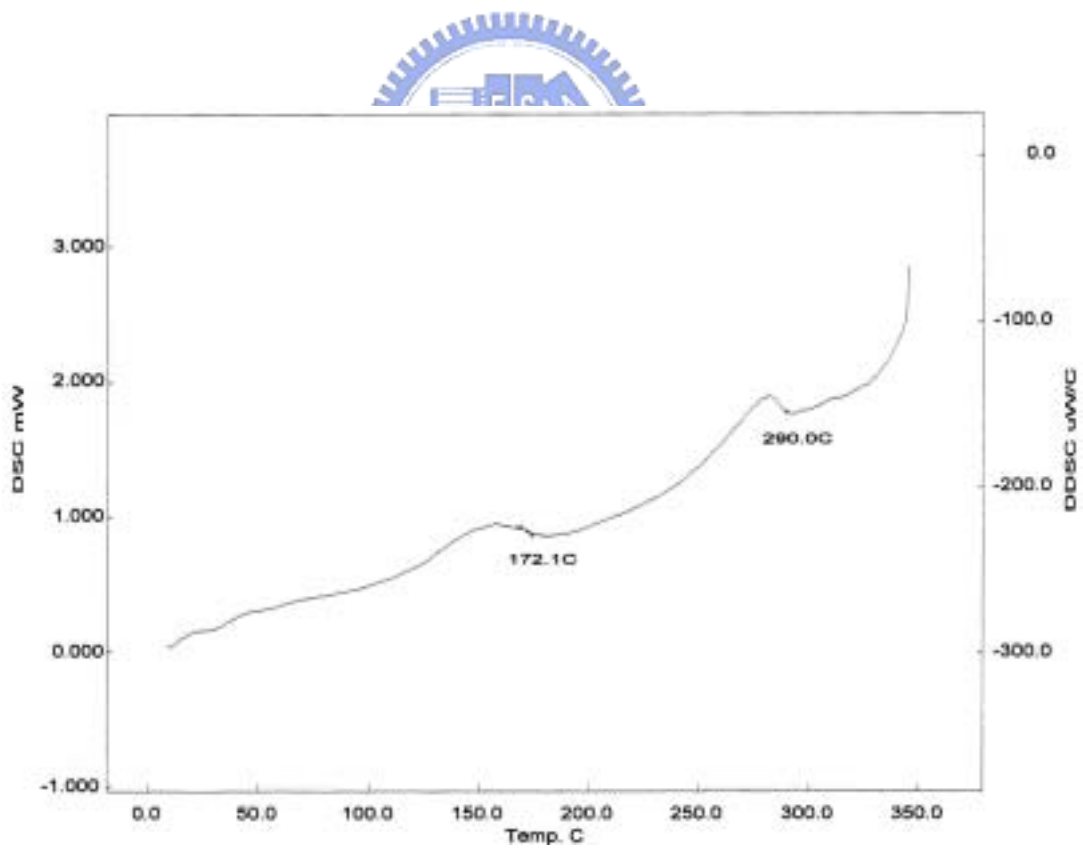


Figure 3-6 DSC diagram of **P1**

在紫外-可見光吸收的測量方面，薄膜的吸收峰在 381 nm。溶液的吸收峰則視使用的溶劑中而有所不同，在  $\text{CHCl}_3$  中為 339 nm，在 THF 中則為 348 nm，與薄膜吸收比較起來均呈現藍位移現象；特別的是在甲苯中的吸收峰位於 378 nm，與薄膜吸收相近（見 Figure 3-7）。

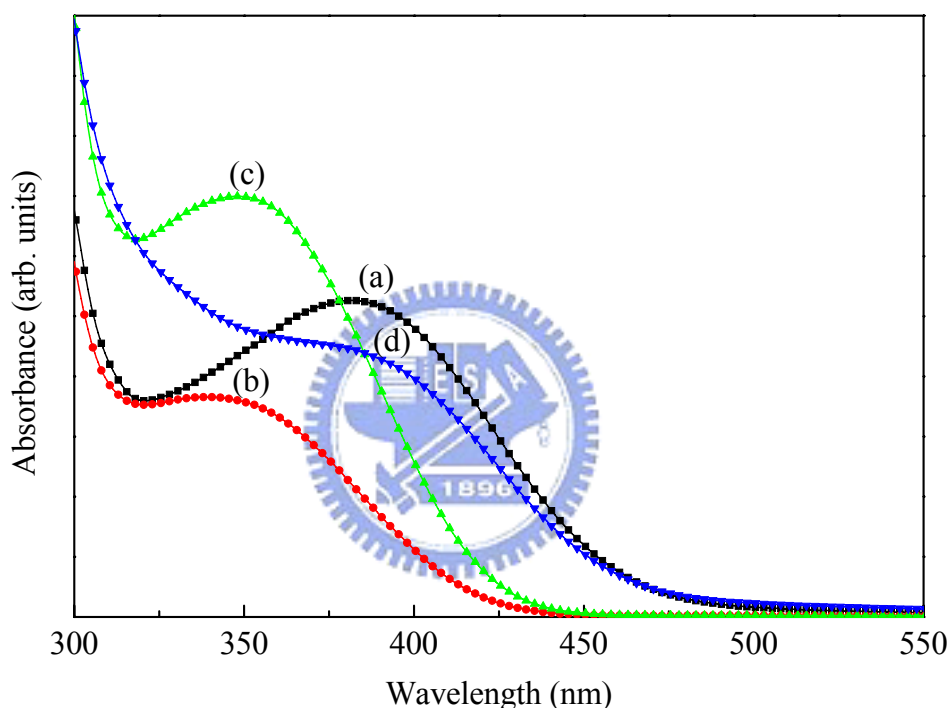


Figure 3-7 UV-vis spectra of **1P** in solid film (a) and solution states: (b) in  $\text{CHCl}_3$ ; (c) in THF; (d) in Toluene.

在光激發光（PL）的測量方面，薄膜的最大發光波長在 503 nm。溶液的螢光光譜視使用的溶劑而有所不同，在  $\text{CHCl}_3$  中為 475 nm，在 THF 中則為 473 nm，與薄膜放射比較起來均呈現藍位移現象；而在甲苯中的發光位置在 502 nm，與薄膜的發光波長相近（見下頁 Figure 3-8）。

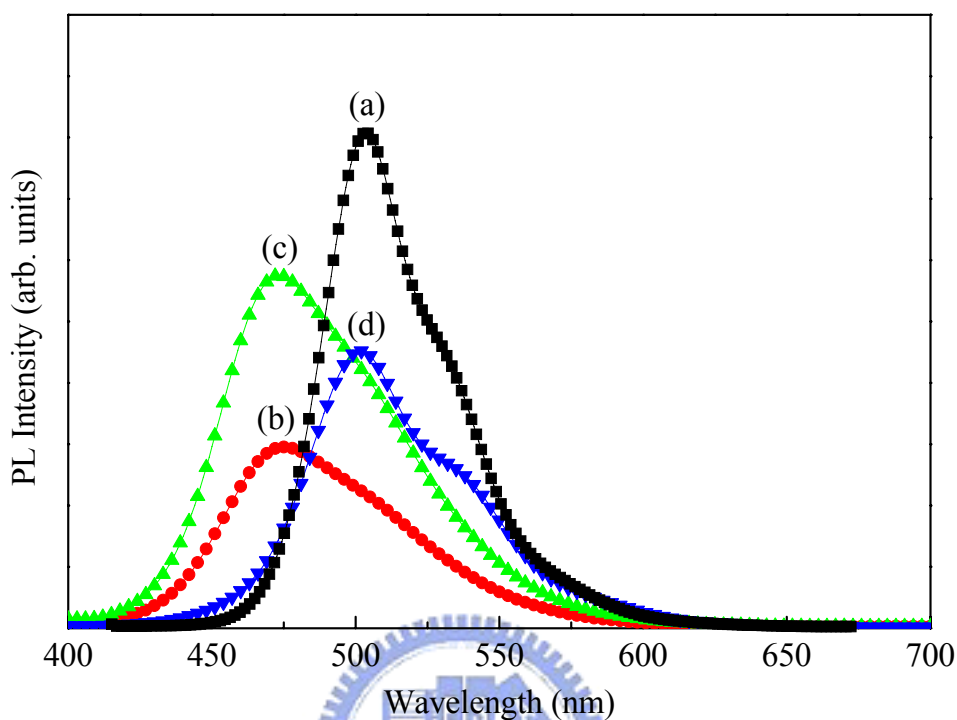


Figure 3-8 PL spectra of **1P** in solid film (a) and solution states: (b) in  $\text{CHCl}_3$ ; (c) in THF; (d) in Toluene.

為了解聚合物 **P1** 之 HOMO 與 LUMO 能帶值，我們進行了循環伏安計量 (CV) 分析。一般高分子發光材料 HOMO、LUMO 能帶與能階 (Energy gap,  $E_g$ ) 的關係可以下列式子表示之：

$$\begin{aligned} \text{HOMO} &= | 4.4 + E_{\text{ox, onset}} | \\ \text{LUMO} &= | 4.4 + E_{\text{red, onset}} | \\ E_g &= \text{HOMO} - \text{LUMO} \end{aligned}$$

式中的  $E_{\text{ox, onset}}$  和  $E_{\text{red, onset}}$  分別表示在氧化與還原曲線中的起始電位值。由於高分子材料在量測還原電位時會因為水或其他物質的存在而變得雜亂，

無法得到確切的還原曲線，故通常利用 UV-vis 吸收光譜中的吸收起始點

( $\lambda_{\text{onset}}$ ) 配合下列式子得到能階  $E_g$  值：

$$E_g (\text{e.V}) = 1240 / \lambda_{\text{onset}} (\text{nm})$$

再利用  $E_g = \text{HOMO} - \text{LUMO}$  關係式解得 LUMO 能帶值。

Figure 3-9 為同聚物 1P 之 CV 氧化曲線。  $E_{\text{ox, onset}}$  值為 1.26，推得 HOMO 為 5.66。再由 Figure 3-7 之薄膜吸收光譜得知  $\lambda_{\text{onset}}$  值為 456 nm，可知  $E_g$  為 2.72。相減得 LUMO 為 2.94。故 P1 之能階圖如下頁 Figure 3-10 所示。

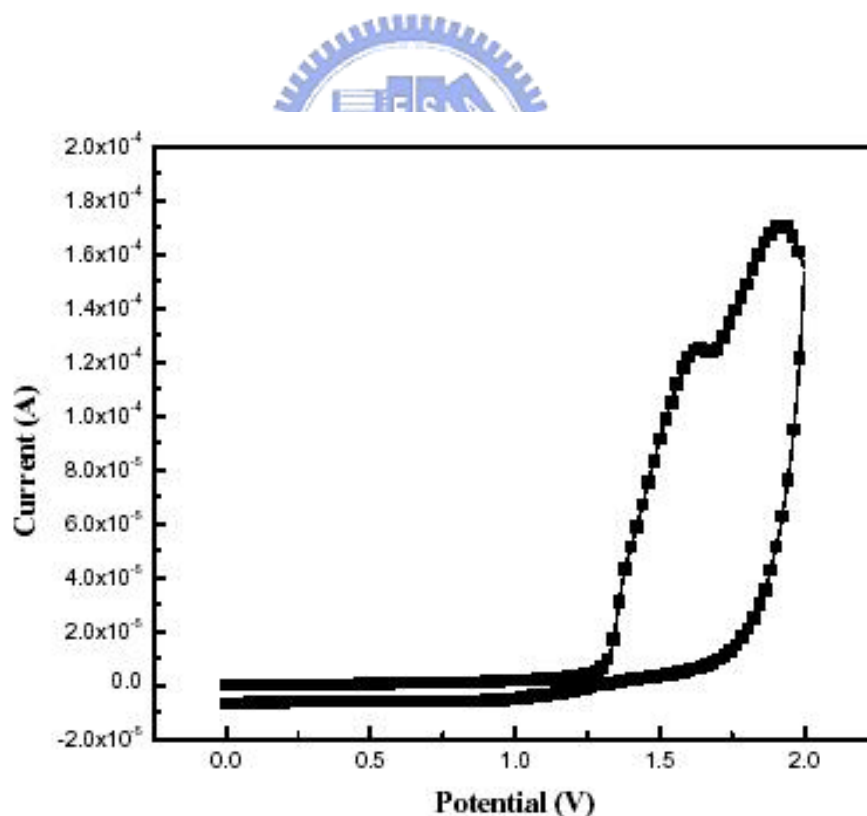


Figure 3-9 Oxidation curve in CV of P1

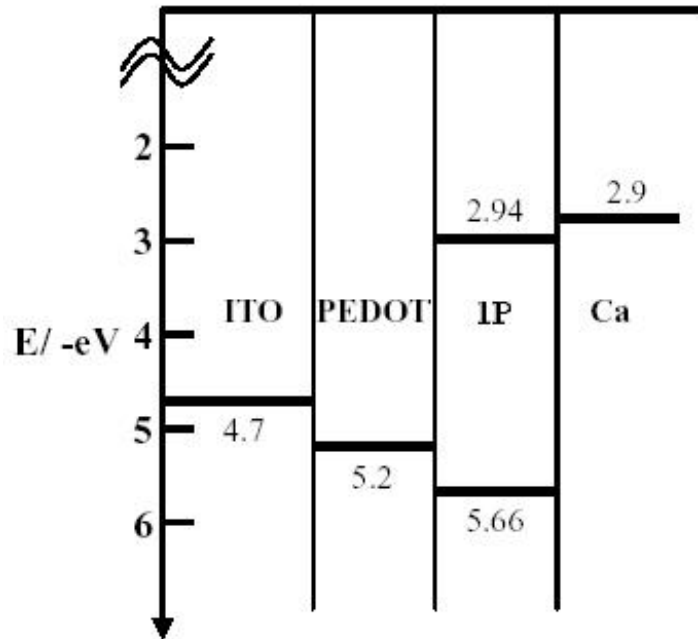


Figure 3-10 Energy level of P1

在偏極化光的研究方面，在液晶相溫度下（180 °C）以定向摩擦方式處理高分子薄膜（見下頁 Figure 3-11），希望能拉動側鏈液晶基，進而造成主鏈規則的排列，產生偏極化光。經定向摩擦 10 次後，以紫外-可見光吸收光譜儀和螢光光譜儀測量處理過的薄膜，發現吸收和放射較大的光譜曲線是來自於和摩擦方向垂直的方向（見下頁 Figure 3-12），意即摩擦的結果是拉動液晶基的排列，進而帶動主鏈做垂直方向的排列（見下頁 Figure 3-13）。這樣的結果和 1999 年 Shirakawa 等人的實驗結果吻合，但偏極化效果較佳，得到的 Dichroic ratio 值達 2.1。

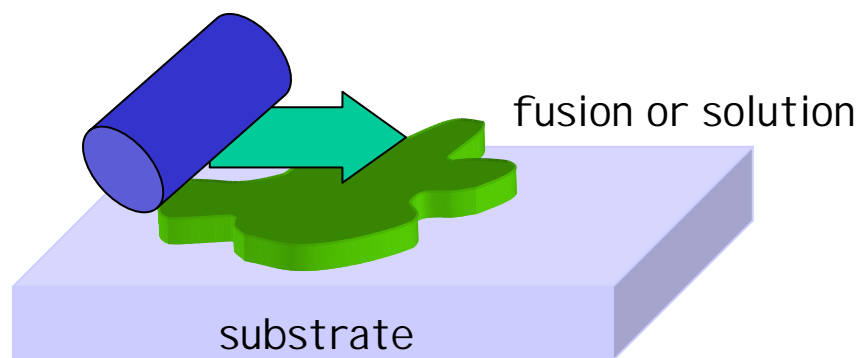


Figure 3-11 Direct rubbing of the polymer in fusion or solution state

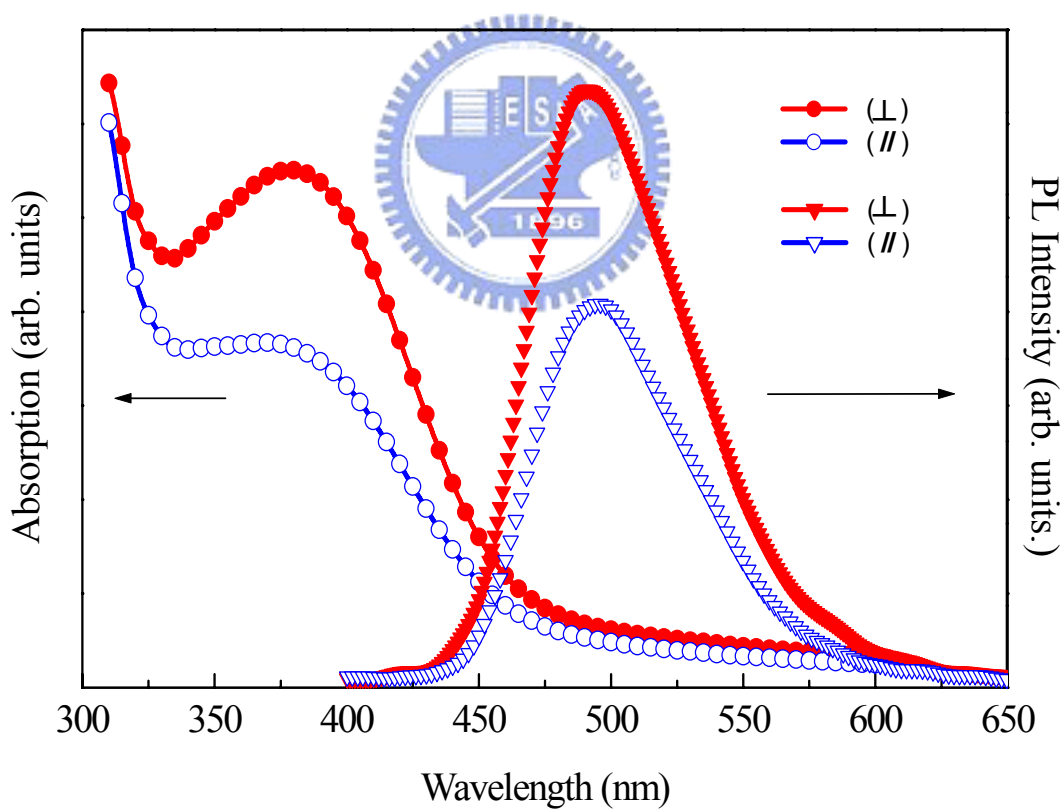


Figure 3-12 Polarized UV and PL spectra of **P1**



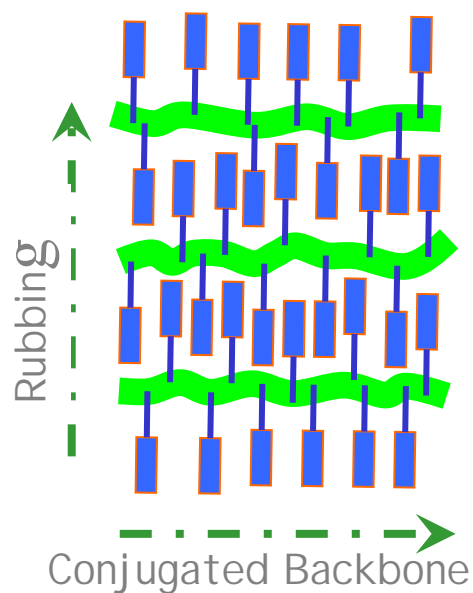


Figure 3-13 Rubbing direction and alignment of the conjugated backbone

### 3.3.2 共聚物 P2 與 P3 之性質

在分子量測量方面，利用 GPC 測得共聚物 P2 的數量平均分子量為 130000，重量平均分子量為 299300，分子量分佈為 2.30。這是因為另一個反應單體無特殊取代基，其聚合速率較我們所合成的含液晶基單體 6 要快，因此共聚物 P2 的分子量較均聚物 P1 為大，但是分子量分佈也變寬了。共聚物 P3 的分子量則很小，僅為寡聚物。

在紫外-可見光吸收的測量方面，共聚物 P2 薄膜的吸收峰在 405 nm，與 P1 比較呈現紅位移現象，吸收峰也比較寬（見下頁 Figure 3-14）。這是因為共聚物的結構中含有無取代基的 PPV 存在，使共軛變佳，吸收波長往長波長方向偏移；但無取代基的 PPV 在共聚物中的分佈並不均勻，因此吸收峰變寬。共聚物 P3 薄膜的吸收峰在 361 nm，與 P1 比較呈現藍位移現象，

因為雙鍵接上拉電子基的 CN 基，將主鏈的共軛程度降低（見下頁 Figure 3-15）。

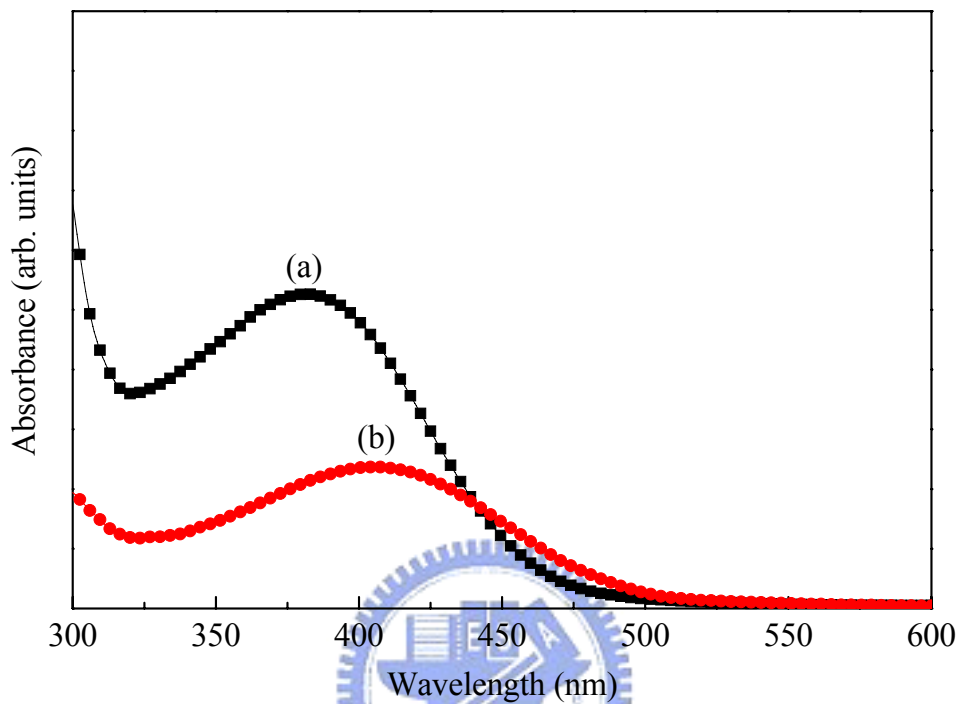


Figure 3-14 UV-vis spectra of (a) **P1** and (b) **P2** in thin film state

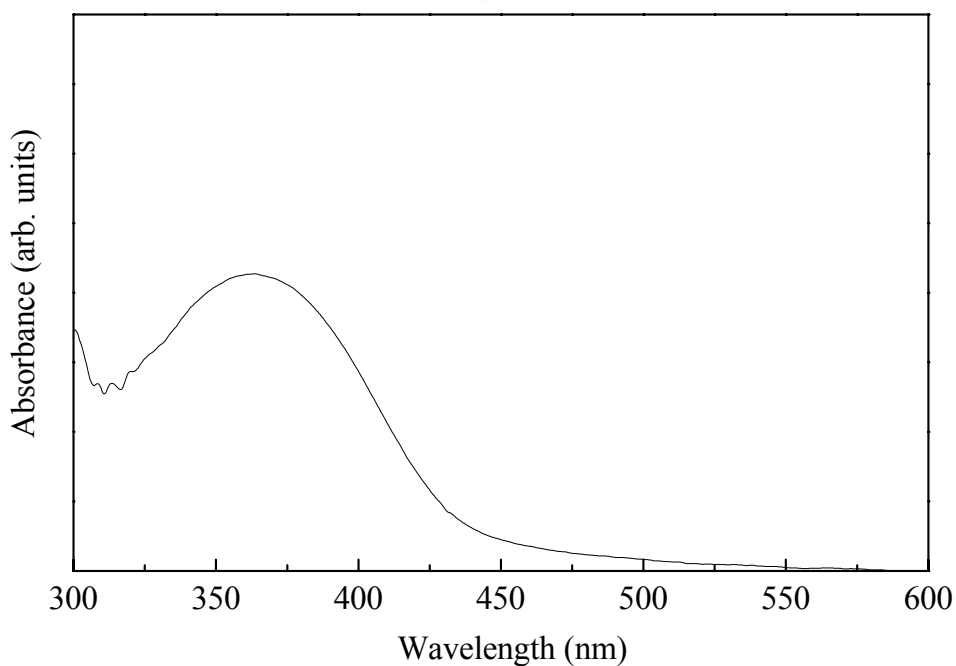


Figure 3-15 UV-vis spectrum of **P3** in thin film state

在光激發光的測量方面，共聚物 **P2** 薄膜的放射峰有兩個，分別為主峰 503 nm 與肩峰 536 nm，右肩峰之強度較 **P1** 為明顯，是因為此共聚物主鏈上具有無取代基的 PPV 區段，助長了此肩帶的發光強度（見下頁 Figure 3-16）。根據測得的紫外-可見光吸收光譜與光激發光的光譜可知，兩個單體應該已形成共聚結構，部份可能形成不規則的 block 結構。共聚物 **P3** 的最大放射峰在 540 nm，與 **P1** 比較起來呈現紅位移現象，為黃光材料（見下頁 Figure 3-17）。

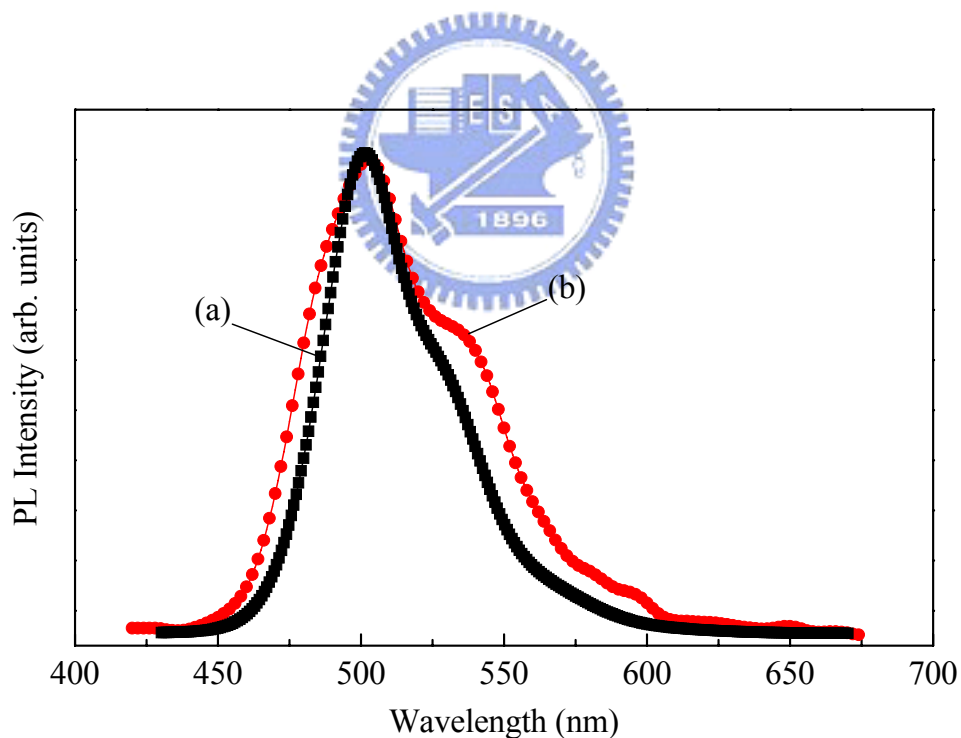


Figure 3-16 PL spectra of (a) **P1** and (b) **P2** in thin film state

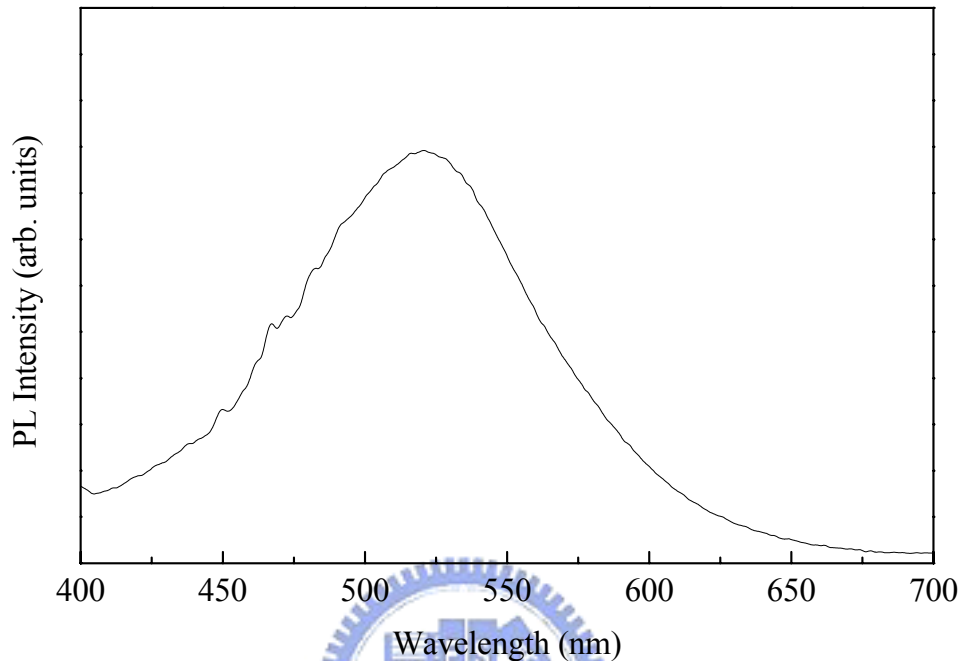


Figure 3-17 PL spectrum of **P3** in thin film state

### 3.4 元件特性

在電激發光 (EL) 的應用方面，製得的雙層元件 ITO / PEDOT / **P1** / Ca(Al) 驅動電壓為 11 伏特，發光波長為 504 nm，為綠色光，此電激發光光譜和螢光光譜相似 (見下頁 Figure 3-18)。元件的電流-電壓 (I-V) 曲線與亮度-電壓 (L-V) 曲線如下頁 Figure 3-19 所示，最大亮度可達 433 cd/m<sup>2</sup>。元件的最大效率為 0.79 cd/A (0.16 lm/W at 15 V)。元件照片見下頁 Figure 3-20。

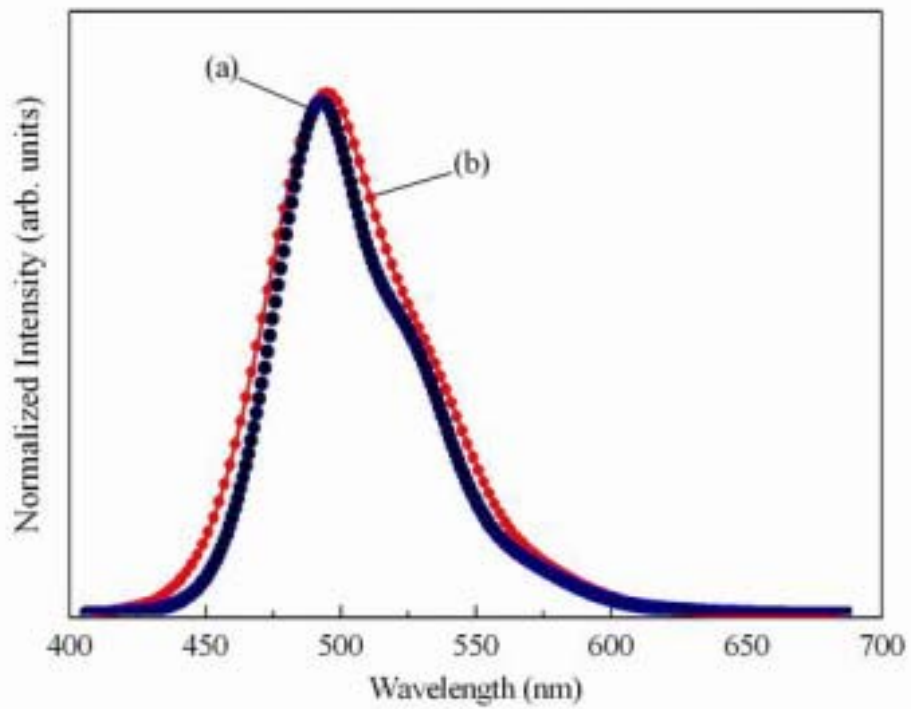


Figure 3-18 Emission spectra of (a) PL and (b) EL

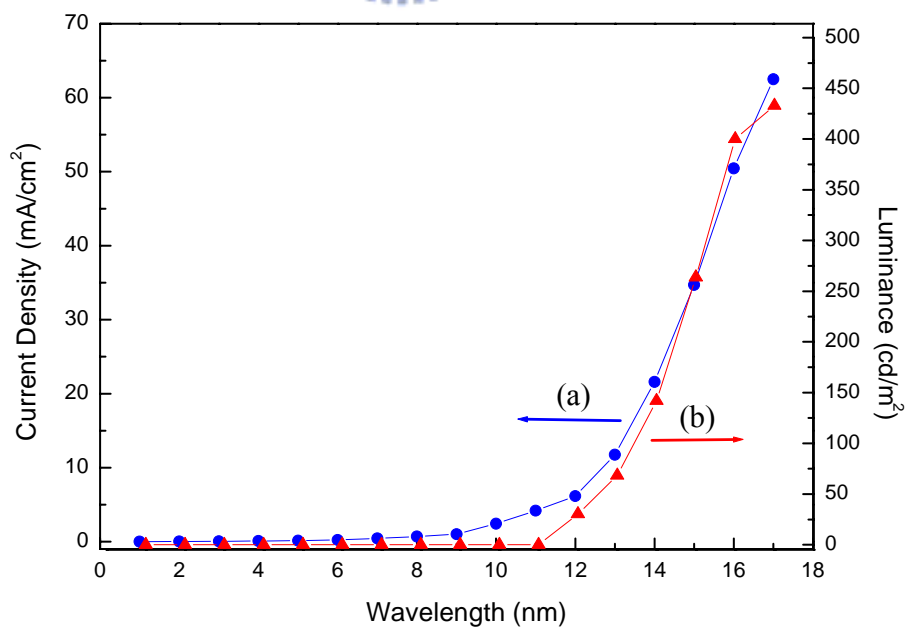


Figure 3-19 I-V and L-V curves of ITO / PEDOT / **P1** / Ca(Al)

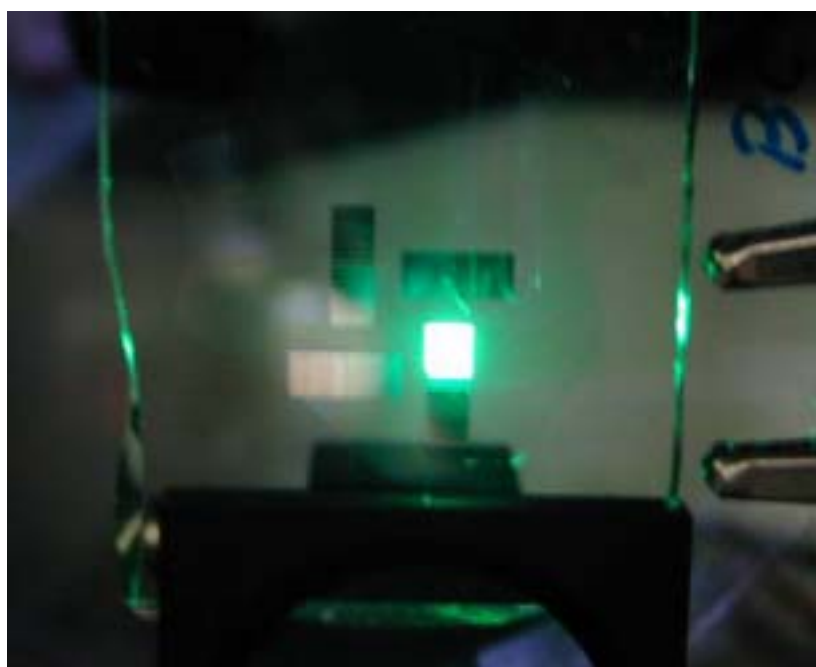


Figure 3-20 OLED device using **P1** as the emission layer

本實驗室過去曾合成出許多含第三取代基之 DP-PPV 衍生物，包含不同長度碳鏈 (DP<sub>n</sub>-PPV, n 為取代基之碳原子數目)，含苯基環己烷液晶基及 Imidazole 基團，其結構如 Figure 3-21 所示：

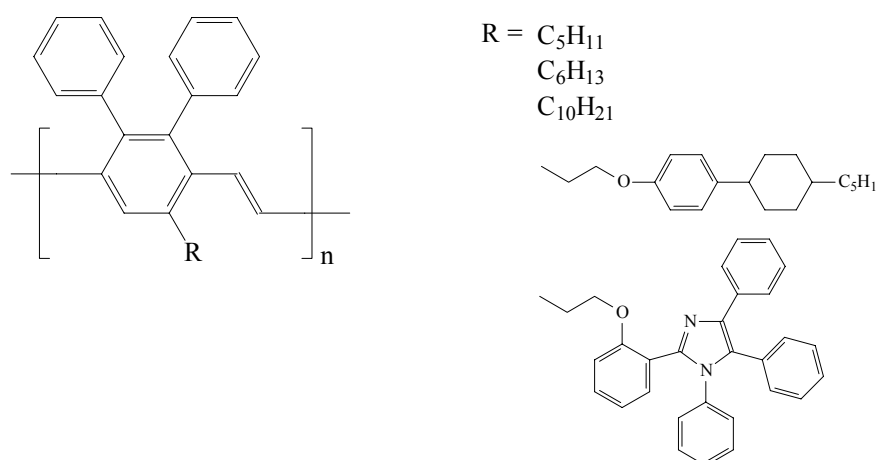


Figure 3-21 Structures of some DP-PPVs with different substituents

無第三取代之 DP-PPV 之固有螢光效率已達 65%，較 PPV (15%) 或 MEH-PPV (27%) 高出甚多 [16]。原本預期因為第三取代基的加入，能更加破壞主鏈堆疊，提高發光效率，然而實際上元件效果並不佳，最大亮度均未超過  $100 \text{ cd/m}^2$ 。詳究其原因如下：根據中山大學蘇安仲教授實驗室以 X-ray 量測結果顯示 [31]，DPn-PPV 系列其主鏈會形成螺旋狀，高分子鏈形成規則的六角柱堆積 (Hexagonal packing)，主鏈彼此靠近的結果反而造成分子鏈間作用力增加 (Interchain interaction)，降低發光效率 (見 Figure 3-22)。

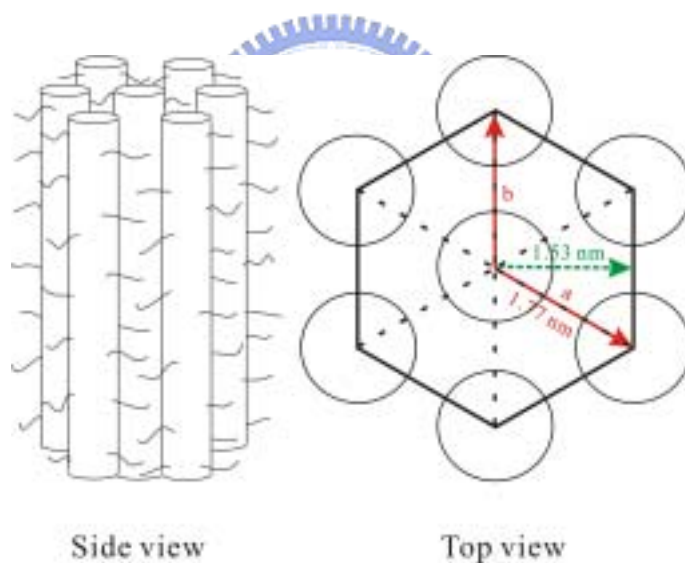


Figure 3-22 Hexagonal packing of DPn-PPV

含 Imidazole 基團之 DP-PPV 衍生物因該取代基團太大，隔開主鏈間的距離，載子在主鏈間進行躍遷遊移的程度被抑制，導致載子結合率變小，發光效率降低。含苯基環己烷取代之衍生物和本研究所合成的目標物最接近，然而發光效率也不佳，推測是取代基效應，苯基環己烷的  $\pi$  電子密度

不若雙苯環液晶基，電子電洞在該有機層的移動也受到些限制。另外過去在合成時也不易得到分子量分佈窄的高分子材料，也是元件表現不佳的原因之一。本研究合成出來的同聚物 **P1** 最大亮度達  $433 \text{ cd/m}^2$ ，是表現最佳的含第三取代 DP-PPV 衍生物，同時具備高溶解度，可發偏極化光之特點。然而和現今元件動輒數千，甚至上萬亮度單位的表現，仍有一大段差距，這也讓我們決定停止含第三取代 DP-PPV 衍生物的合成，朝其它方向進行結構設計。

