

文章编号: 1007-2780(2011)01-0001-04

宽发射聚芴衍生物的合成及其光谱特性

杜渭松, 高 潮, 邱少君

(西安近代化学研究所 光电材料事业部, 陕西 西安 710065, E-mail: duweisong@sohu.com)

摘 要: 利用 Stille 偶联聚合反应, 将二溴苯并噻二唑、2,5-二噻吩双三丁基锡、9,9-二辛基 2,7-二溴芴进行聚合, 得到了一种在可见光区具有宽发射范围的三元共聚物, 该聚合物的发射光谱涵盖了整个可见光区, 发光峰位于 470.7, 498.9, 654.2 nm, 具有成为单层聚合物白光材料的潜力。

关 键 词: 宽发射; 聚芴; 三元共聚物; 光谱性能

中图分类号: O633.5

文献标识码: A

DOI: 10.3788/JYXS20112601.0001

Synthesis and Optical Spectral Properties of Polyfluorene Derivative with Broad Emission

DU Wei-song, GAO Chao, QIU Shao-jun

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China, E-mail: duweisong@sohu.com)

Abstract: A conjugated polyfluorene copolymer with broad emission in the visible region was synthesized by Stille coupling reaction through the polymerization between 2,5-bis(tributylstannyl)thiophene, 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole and 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene. The obtained copolymer possessed of broad emission spectrum in visible region with the peak of 470.7, 498.9, 654.2 nm, indicating the potential application in polymer white emission materials.

Key words: broad emission; polyfluorene; copolymer; optical spectral property

1 引 言

自从 1990 年英国剑桥大学卡文迪许实验室获得了聚对苯乙炔发光材料^[1]以来, 聚合物发光材料受到人们的极大关注, 这是由于聚合物发光材料具有辊涂或者旋涂成膜的优势, 有望以印刷方式获得大面积的显示或发光器件。迄今已有大量的聚合物发光材料被研究, 如聚对苯乙炔^[2]、聚噻吩^[3]、聚咔唑^[4]等。在众多的聚合物发光材料中, 聚芴是一种性能良好的聚合物蓝光材料^[5], 将富电子的烷基芴与缺电子的 4,4'-二噻吩基-2,1,3-苯并噻二唑 (DBT) 进行共聚获得的 D-A-D 型

共轭聚合物^[6], 由于主链上具有部分电荷传输的能力, 因而具有小的能隙, 现已经在聚合物 BHJ 光伏电池^[7]以及红色发光领域^[8]得到了应用。

长期以来, 出于对显示的需要, 人们希望发光材料的半峰宽越窄越好, 以确保必要的色彩纯度。但是对于照明而言, 则希望将发光材料的发射光谱拉宽^[9]。为了拓宽发光材料的发射光谱, 获得白光发射, 研究人员进行了多方面的研究, 如在共轭聚合物主链上引入推拉电子结构^[10]、在聚合物的侧链上引入磷光基团^[11]以及三色调和等^[12-13]。本文通过 Stille 偶联反应, 将烷基芴、噻吩以及苯并噻二唑共聚, 得到了一种在可见光区具有宽

收稿日期: 2010-07-07; 修订日期: 2010-08-04

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 60907012)

作者简介: 杜渭松 (1972-), 男, 河北丰南人, 博士, 高级工程师, 主要从事液晶与 OLED 发光材料的研究工作。

发射范围的新型共轭聚合物材料,该材料具有成为单层白光材料的潜力。

2 实 验

2.1 实验材料与测试仪器

实验中使用的化学试剂主要有:四三苯基膦合钯,购自 Alfa;苄,工业品,使用前重结晶;邻苯二胺、氯化亚砷、液溴、氢溴酸、噻吩、三丁基氯化锡均为工业品,直接使用;甲苯,分析纯,使用前用 4A 分子筛除水、并通氮气除氧。

紫外可见吸收光谱在 Unico 的 UV-2000 型紫外可见分光光度计上测量。核磁共振氢谱在 Bruker Advance 500 MHz 上测量,氘代氯仿为溶剂,TMS 内标。红外光谱在 Nicolet 170SX 傅立叶变换红外光谱仪上测量,KBr 压片。薄膜采用中国科学院微电子研究所的 KW-4A 型台式匀胶机制备。分子量通过 PL-GPS 50 凝胶色谱仪进行测试,聚苯乙烯为标准,四氢呋喃为溶剂。热重分析(TGA)采用 Universal Universal V2.4F TA 分析仪进行,从室温到 600 °C,升温速率为 5 °C/min。

2.2 聚合物合成

聚合单体 4,7-二溴苯并噻二唑(M1)按照文献[14]报道的方法合成,2,5-二(三丁基锡基)噻吩(M2)按照文献[15]报道的方法合成,2,7-二溴 9,9-二辛基苴[M3]按照文献[16]报道的方法合成。

P8FO-Th-BT 采用 Stille 偶联反应合成。为了进行对比,还合成了不含苯并噻二唑的共聚物 P8FO-Th。图 1 为 P8FO-Th-BT 和 P8FO-Th 的合成路线。

将 0.15 g(0.5 mmol)M1、0.66 g(1 mmol)M2 和 0.27 g M3(0.5 mmol)分别投入 50 mL 的三口瓶中,在氩气保护下加入 20 mL 脱氧处理后的甲苯,30 min 后加入 11 mg 的四三苯基膦合钯催化剂,室温氩气保护下搅拌 30 min 后,加热至回流,保持回流温度反应 12 h 后冷却到室温,倒入甲醇中,过滤。得到的粗化合物分别用甲醇、正己烷提取后,将产物用氯仿提取,浓缩后再用甲醇沉降,得到红褐色粉末状共聚物 P8FO-Th-BT 0.26 g,收率 75%。聚合物的分子量经凝胶色谱分析,数均分子量为 4 590,重均分子量为 9 706,分子量分布系数为 2.11。

P8FO-Th 的合成类似于 P8FO-Th-BT。1 mmol 的 M2 和 1 mmol 的 M3 进行 Stille 反应后,得到黄色粉末状固体 0.33 g,收率 71%。聚合物的分子量经凝胶色谱分析,数均分子量为 6 247,重均分子量为 11 722,分子量分布系数为 1.88。

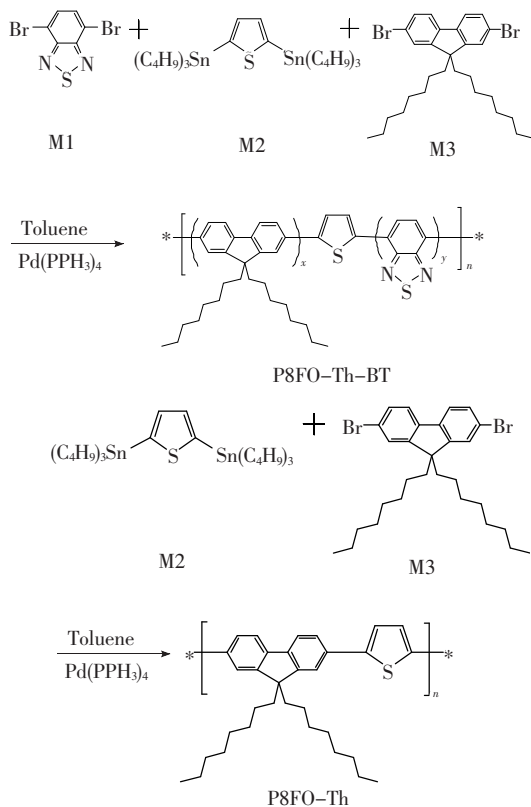


图 1 P8FO-Th-BT 与 P8FO-Th 的合成路线

Fig. 1 Synthesis routine of P8FO-Th-BT and P8FO-Th

2.3 薄膜制备

将聚合物溶解在三氯甲烷中配制成质量浓度为 20 mg/mL 的溶液,以石英玻璃为基质,在匀胶机上按 1 000 r/min 的转速旋转 10 s 成膜,厚度经台阶仪测试为 200 nm。制备完成后,薄膜在真空烘箱中氮气氛下 120 °C 退火 30 min。

3 结果与讨论

3.1 热性能

图 2 给出了通过热重分析仪测试得到的两种聚合物的热性能。两种聚合物都具有非常好的热稳定性,P8FO-Th 和 P8FO-Ph-BT 的初始分解温度(失重 5% 的温度)分别为 409 °C 和 396 °C。其中 P8FO-Th 在 600 °C 范围内只有一个分解阶段,在超过 400 °C 后迅速分解,直至 600 °C 时还有

53.1%未分解。这一分解阶段对应于茆上两个辛基的分解,与烷基在聚合物中所占的分子量相对应。P8FO-Th-BT 有 3 个分解阶段,其中第一阶段从 402 °C 开始,失重很快,直至 405 °C 失重 65%,这与茆上两个辛基的失去相对应;随后的失重可能对应于主链上共轭基团的逐渐破坏。整体看来,P8FO-Th 的热稳定性比 P8FO-Th-BT 稍高,至 600 °C 时,P8FO-Th 还有 53.1%未分解,而 P8FO-Th-BT 仅保留了 26.7%的重量。

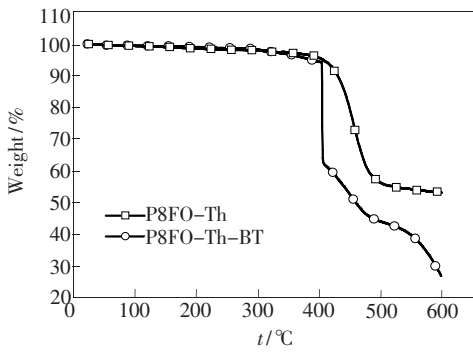


图 2 P8FO-Th 和 P8FO-Th-BT 的热稳定性
Fig. 2 Thermal stabilities of P8FO-Th and P8FO-Th-BT

3.2 紫外-可见吸收光谱

图 3 给出了 P8FO-Th 以及 P8FO-Th-BT 溶液和薄膜的吸收光谱,数据经过了归一化处理。由图 3 可见,聚合物 P8FO-Th 在溶液中只有一个主要的吸收峰,位于 431 nm;而 P8FO-Th 薄膜的吸收峰位于 436 nm,并且在 462 nm 处出现了一个肩峰。与溶液相比,薄膜的吸收边发生了红移,从溶液中的 485 nm 红移至 495 nm,说明薄膜比溶液有更高的共轭程度。P8FO-Th-BT 的溶液有两个主要的吸收峰,分别位于 407 nm 和 542 nm;而 P8FO-Th-BT 薄膜的两个吸收峰均发生了红移,分别位于 412 nm 和 564 nm。聚合物薄膜的吸收边也发生了红移,从三氯甲烷溶液中的 644 nm 红移至 707 nm。薄膜的吸收光谱相对于溶液发生红移说明,固态的 P8FO-Th-BT 具有比溶液状态规整程度更高的聚集态形式,或者说固态的 P8FO-Th-BT 的共轭程度更高。值得特别指出的是,P8FO-Th-BT 与不含苯并噻二唑的两元共聚物 P8FO-Th 相比,新增加了一个 550 nm 左右明显的吸收峰,这个吸收峰归因于缺电子的苯并噻二唑的引入,导致聚合物主链上存在 D-A-D 型的缺电-富电交替结构,引起聚合物主链上部分电荷

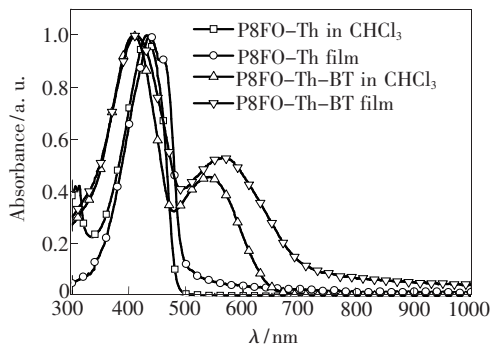


图 3 P8FO-Th 与 P8FO-Th-BT 的吸收光谱
Fig. 3 Absorption spectra of P8FO-Th and P8FO-Th-BT

传输的发生,造成聚合物的吸收光谱发生明显红移。

3.3 荧光光谱

两种聚合物在三氯甲烷溶液中的荧光光谱如图 4 所示。P8FO-Th 有一个显著的发光峰位于 453.4 nm,此外在 487.2 nm 还有一个肩峰,这是典型的茆的发光特征。P8FO-Th-BT 的发光峰位于 470.7 nm 和 654.2 nm,在 498.9 nm 处有一个发光肩峰。P8FO-Th-BT 的发光谱呈现非常明显的两元特征,470.7 nm 处的发光峰和 498.9 nm 处的肩峰与 P8FO-Th 的发光类似,归属于茆的典型发射;而 654.2 nm 处宽广而强烈的发光带则归属于苯并噻二唑的典型发射。P8FO-Th-BT 具有宽发射的特征,若能在聚合物中引入 550 nm 处能发光的基团,则有望成为一种单层的白光材料。

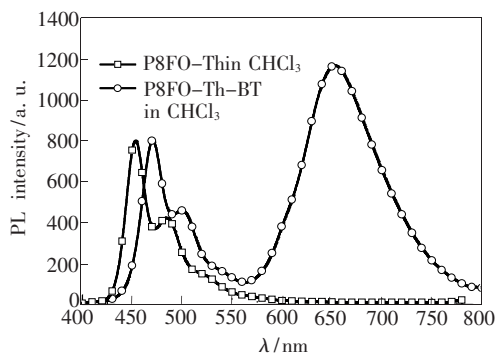


图 4 P8FO-Th 与 P8FO-Th-BT 的荧光光谱
Fig. 4 Fluorescent spectra of P8FO-Th and P8FO-Th-BT

4 结 论

利用 Stille 偶联聚合反应,将二溴苯并噻二唑、2,5-二噻吩双三丁基锡、9,9-二辛基 2,7-二溴

芴进行聚合,得到了一种在可见光区具有宽带发射特性的三元共聚物 P8FO-Th-BT。P8FO-Th-BT 在溶液中的发射光谱涵盖了整个可见光区,

发光峰位于 470.7, 498.9, 654.2 nm, 若在材料中补充引入 550 nm 左右的发光基团,则有可能成为一种单层聚合物白光材料。

参 考 文 献:

- [1] Burroughes J H, Bradley D D, Brown A R, *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers[J]. *Nature*, 1990, 347(6293):539-541.
- [2] Zheng J R, He G F, Yang C H, *et al.* Synthesis and properties of alkyl-substituted poly(1,4-phenylenevinylene) derivatives[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 80(8):1299-1304.
- [3] Zhou E J, Hou J H, Yang C H, *et al.* Synthesis and properties of polythiophenes with conjugated side-chains containing carbon-carbon double and triple bonds[J]. *J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44(7): 2206-2214.
- [4] Jiang J X, Jiang C Y, Yang W, *et al.* High-efficiency electrophosphorescent fluorene-alt-carbazole copolymers N-grafted with cyclometalated Ir complexes[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(10):4072-4080.
- [5] Yang W, Hou Q, Liu C Z, *et al.* Improvement of color purity in blue-emitting polyfluorene by copolymerization with dibenzothiophene [J]. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13(8):1351-1355.
- [6] Zhou Q M, Hou Q, Zheng L P, *et al.* Fluorene-based low band-gap copolymers for high performance photovoltaic devices[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(10):1653-1655.
- [7] Wang E G, Wang L, Lan L F, *et al.* High-performance polymer heterojunction solar cells of a polysilafluorene derivative[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(3):033307(1-3).
- [8] Hou Q, Zhou Q M, Zhang Y, *et al.* Synthesis and electroluminescent properties of high-efficiency saturated red emitter based on copolymers from fluorine and 4,7-di(4-hexylthien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(17):6299-6305.
- [9] 徐阳,王华,宋春丽,等. 一种近白光发射聚合物的合成与发光性能 [J]. *发光学报*, 2010, 31(2):274-279.
- [10] Guo X, Qin C J, Chen Y X, *et al.* White electroluminescence from a phosphonate-functionalized single-polymer system with electro-trapping effect[J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(36):3682-3688.
- [11] Mei C Y, Ding J Q, Yao Bing, *et al.* Synthesis and characterization of white-light-emitting polyfluorenes containing orange phosphorescent moieties in the side chain[J]. *J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45(9):1746-1757.
- [12] Wang Q, Ding J Q, Ma D G, *et al.* Manipulating charges and excitations within a single-host system to accomplish efficiency/CRI/color-stability trade-off for high-performance OWLEDs[J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(23):2397-2401.
- [13] 丁桂英,汪津,王广德,等. 基于 rubrene 掺杂剂的高亮度白色有机电致发光器件 [J]. *液晶与显示*, 2008, 23(1): 5-10.
- [14] Huang J, Niu Y H, Yang W, *et al.* Novel electroluminescent polymers derived from carbazole and benzothiadiazole [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(16):6080-6082.
- [15] Hou J H, Huo L J, He C, *et al.* Synthesis and absorption spectra of poly(3-(phenylenevinyl)thiophene)s with conjugated side chains[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(2): 594-603.
- [16] Ranger M, Rondeau D, Leclerc M. New well-defined poly(2,7-fluorene) derivatives: photoluminescence and base doping[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(25):7686-7691.