

一类供体-受体双嵌段丙烯酸酯聚合物的合成及性能

孙志敏 周曼溪 朱磊 李齐方* 陈广新

(北京化工大学 材料科学与工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 利用原子转移自由基聚合(ATRP)法合成了一种新的供体-受体双嵌段聚合物聚对(二苯胺基)苯乙烯-聚(2-(2-萘酰甲酰氧基)甲基丙烯酸乙酯(P1-*b*-P2))。供体段是富电子的三苯胺段,受体段是缺电子的萘酰段。该双嵌段聚合物的单体结构通过核磁(NMR)加以表征,聚合物通过凝胶渗透色谱(GPC)、差示扫描量热法(DSC)、紫外光谱(UV-vis)、荧光光谱(PL)和循环伏安(CV)法加以表征。GPC和紫外吸收测试表明聚合物数均分子量约为7600,最大吸收波长为305 nm,CV测试计算发现受体段比供体段长,与GPC测试结果一致,表现出更好的受体性能。

关键词: 供体-受体双嵌段聚合物; 太阳能电池; 循环伏安

中图分类号: O631

引言

与无机太阳能电池相比,有机聚合物太阳能电池因其具有成本低、重量轻、可制成柔性器件以及易于大面积生产等优点,受到了越来越广泛的关注^[1]。相应材料的研究范围也越来越广,从早期的聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯撑)(MEH-PPV)、聚-3-己基噻吩(P3HT)等^[2-3],到现在的越来越多的新型稠环材料,而且通过各种后处理手段,材料的电池转换效率也有所提高。如Kim等^[4]利用叠层结构,将光电转换效率提高到6.5%。Liang等^[5]用含有噻吩酮[3,4-并]噻吩与苯并二噻吩的交替聚合物(PTB7)与[6,6]苯基-C₇₁-丁酸甲酯(PC₇₁BM)做成太阳能电池,效率超过了7%。Yang等^[6]和Erb等^[7]专门研究了光敏材料的形貌对太阳能电池效率的影响,优化相分离复合膜的相态,控制光敏层组分的结晶形貌,提高载流子的迁移率,使它们能有效和快速地被导出光敏层,以利于载流子的收集,从而提高太阳能电池效率。虽然有机聚合物太阳能电池拥有众多的优点,但相比于硅基

下的无机太阳能电池,过低的转换效率(PCE)制约了它的进一步发展。

基于前人对于有机太阳能电池材料的研究,有机聚合物太阳能电池材料的性能主要依赖于纳米尺度上的微观相态控制。而通过加入活性层材料和一些后处理步骤是实现微观相态控制的有效方法。本文合成了一种新型的供体-受体双嵌段聚合物,该聚合物有两个氧化还原峰,均在负电位侧,表现出典型的受体性质。希望在后续的研究中将这种嵌段聚合物作为活性层材料,通过微观相态的调控,以提高太阳能电池的光电转化效率。

1 实验部分

1.1 原料

三苯胺、叔丁醇钾、三苯甲基溴化磷、2-甲基萘醌、甲基丙烯酸羟乙酯、1,1,4,7,7-五甲基二乙烯基三胺(PMDETA),天津阿法埃莎化学有限公司;三氯氧磷、三氧化铬、二氯亚砷、溴化亚铜、三水合乙酸钠、无水硫酸镁、苄溴,北京化学试剂公司;四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇、乙醚、石油醚、乙酸乙酯、冰醋酸、吡啶、甲醇,北京化工厂。以上试剂均为分析纯,其中THF和DMF经氢化钙干燥并重蒸后使用,其余直接使用。

1.2 单体的合成

供体段单体对(N,N-二苯基)氨基苯乙烯的合成参照文献[8]的方法,如反应式(1)所示。受体段单体2-(2-萘酰甲酰氧基)甲基丙烯酸乙酯的合成

收稿日期: 2011-10-10

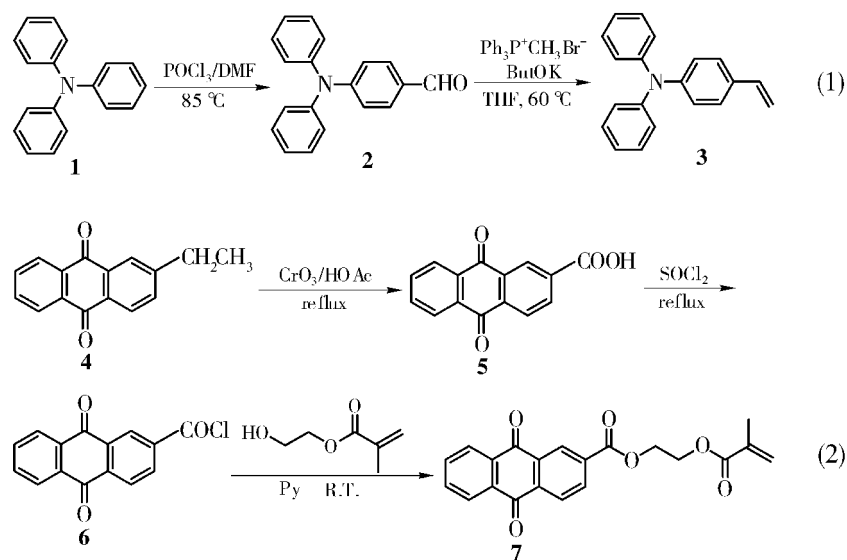
基金项目: 国家自然科学基金(20974013);长江学者和高校创新研究团队基金(PCSIRT/IRT0807)

第一作者: 女,1973年生,博士生

* 通讯联系人

E-mail: qflee@mail.buct.edu.cn

路线如反应式(2)所示。



1.2.1 对(N,N-二苯基)氨基苯甲醛(2)

向三口烧瓶中加入 DMF (50 mL), 搅拌下冷却到 15 °C, 缓慢加入 POCl₃ (3.75 mL, 40.0 mmol), 混合过程中体系变为粉红色, 然后升温到 30 °C, 迅速加入三苯胺 (4.906 g, 20.0 mmol), 加热到 85 ~ 90 °C, 反应 3 h, 此过程中, 体系颜色逐渐变深, 最后为深红色。此混合物降温到 40 °C, 搅拌下倒入 20 g 碎冰和 20 g 水的混合物中, 淬灭反应, 再加入 20 g NaOAc·3H₂O 和 20 g 水的混合物。搅拌片刻, 静置过夜, 抽滤, 固体用水洗涤, 得浅黄色固体粉末。用乙醇重结晶, 得针状晶体 4.75 g, 产率 86.8%。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.80 (s, 1H), 7.66 (d, 2H), 7.33 (t, 4H), 7.16 (d, 6H), 7.01 (d, 2H)。

1.2.2 对(N,N-二苯基)氨基苯乙烯(3)

氮气保护下向三口烧瓶中加入叔丁醇钾 (0.896 g, 8.0 mmol) 和 THF (35 mL), 搅拌下加入三苯甲基溴化磷 (Ph₃P⁺CH₃Br⁻) (3.0 g, 8.0 mmol), 体系变为亮黄色浑浊液。保持温度在 15 °C, 缓慢滴加对(N,N-二苯基)氨基苯甲醛 (2.184 g, 8.0 mmol) 与 25 mL THF 的混合液, 滴加完毕后加热回流 3 h, 此过程中, 体系亮黄色颜色逐渐褪去, 最后为乳白色浑浊液。反应完毕后, 反应混合物倒入冰水中, 用四氢呋喃萃取 3 次。合并四氢呋喃相用无水硫酸镁干燥, 旋蒸除去溶剂, 柱层析, 洗脱剂为体积比为 30:1 的石油醚、乙酸乙酯, 白色固体 2.012 g, 产率 92.8%, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.27 (d, 2H), 7.25 (t, 4H), 7.08 (d, 4H), 7.01 (d, 4H), 6.63 ~ 6.68 (q, 1H), 5.63 (d, 1H), 5.14 (d, 1H)。

1.2.3 蒽醌-2-甲酸(5)^[9]

向三口烧瓶中加入 2-甲基蒽醌 (7.0 g, 31.5 mmol) 和 CrO₃ (46.2 g, 462.0 mmol), 冰醋酸 (330 mL), 加热回流, 体系颜色从桔黄色变为深绿色, 冷却, 抽滤, 固体用水洗涤至滤液无色, 得白的针状固体 3.86 g, 产率 51.6%, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.72 (s, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.41 (d, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.25 (m, 2H), 7.97 (m, 2H)。

1.2.4 蒽醌-2-甲酰氯(6)

向三口烧瓶中加入蒽醌-2-甲酸 (3.86 g, 15.1 mmol) 和 35 mL SOCl₂, 加热回流 5 h, 过滤, 滤液旋蒸除去过量的 SOCl₂, 得淡绿色有金属光泽的片状固体 3.85 g, 产率 92.3%, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.12 (s, 1H), 8.61 (d, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.40 (m, 2H), 7.89 (m, 2H)。

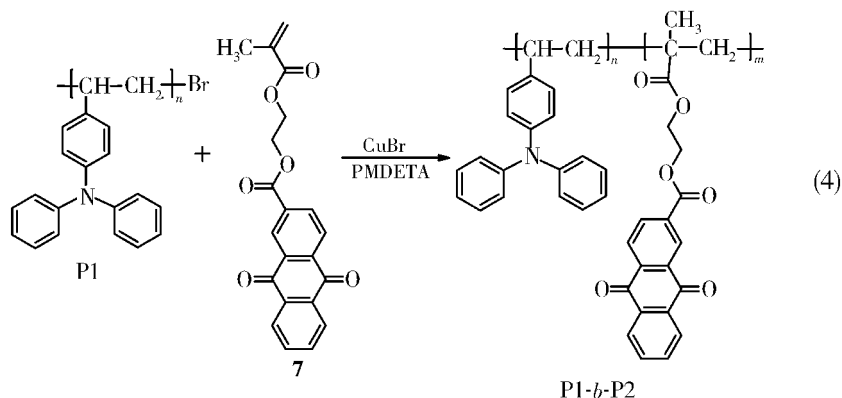
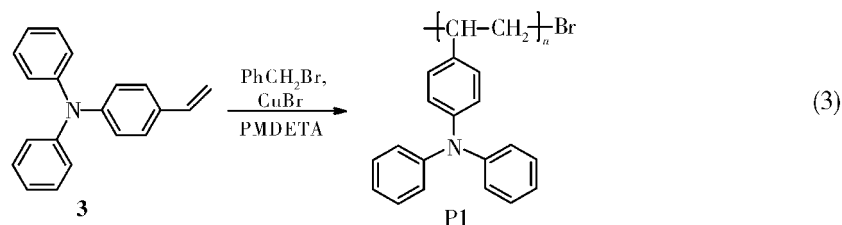
1.2.5 2-(2-蒽醌甲酰氧基)甲基丙烯酸乙酯(7)

向三口烧瓶中加入蒽醌-2-甲酰氯 (3.68 g, 13.6 mmol) 和 30 mL THF 的混合物。室温下缓慢滴加甲基丙烯酸羟乙酯 3 mL 和 20 mL THF 的混合物, 再滴加 1 mL 吡啶。滴加完毕, 室温下反应 5 h, 过滤, 滤液旋蒸除去溶剂, 柱层析, 洗脱剂为体积比为 5:1 的石油醚、乙酸乙酯, 得淡黄色针状晶体 3.52 g, 产率 71.0%, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.96 (s, 1H), 8.44 (m, 2H), 8.35 (m, 2H), 7.86 (m, 2H), 6.19 (s, 1H), 5.64 (s, 2H), 4.68 (t, 1H), 4.56 (t, 2H), 1.99 (s, 2H)。

1.3 双嵌段聚合物的合成

利用 ATRP 聚合法^[10]合成双嵌段聚合物, 反应

式如(3)~(4)所示。



1.3.1 预聚体 P1

室温下在 100 mL 三口烧瓶中依次加入 PMDETA (0.15 mmol), CuBr (0.15 mmol)。液氮冷冻条件下,经 3 次“冷冻-抽排-解冻”除体系中的空气。用注射器加入苄溴 (PhCH₂Br) (0.15 mmol), 化合物 3 (15 mmol) 与 THF 8 mL 的混合溶液。搅拌使之充分混合,持续通入氮气 20 min、密封,在 65 °C 油浴中回流反应,9 h 后取出三口烧瓶,自然冷却。过中性 Al₂O₃ 柱,以甲醇为沉淀剂纯化聚合物,真空干燥。

1.3.2 双嵌段聚合物 P1-*b*-P2

室温下在 100 mL 三口烧瓶中依次加入预聚体 P1 (0.125 mmol), CuBr (0.125 mmol), PMDETA (0.15 mmol), 化合物 7 (12 mmol), 液氮冷冻条件下,经过 3 次“冷冻-抽排-解冻”除体系中的空气。用注射器加入溶剂 THF,且搅拌使之充分混合,持续通氮气 20 min,密封,在 65 °C 油浴中反应,9 h 后,取出三口烧瓶,自然冷却。过中性 Al₂O₃ 柱,以甲醇为沉淀剂纯化聚合物,真空干燥。

1.4 分析测试

紫外光谱用日本岛津 SHIMADZU UV1800 型紫外-可见分光光度计测试,荧光光谱用日本 Varian Cary Eclipse 测试,溶剂均为 CHCl₃。¹H-NMR 用德国 Bruker AV-400 (400 MHz) 测试,CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标。聚合物的数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w) 由美国 Waters GPC 1515 测试,THF 为流动相,

采用聚苯乙烯标样。热性能由德国耐驰 DSC204 测试。电化学性质用美国 PARSTAT2273 电化学工作站测试,测试所使用的工作电极是玻碳电极,参比电极是甘汞电极,辅助电极是铂片电极,扫描速度是 100 mV/s,电解质是四丁基六氟磷酸盐 (Bu₄N⁺PF₆⁻) 的乙腈溶液,浓度 0.1 mol/L。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的分子量及热性能

图 1 为预聚体 P1 和双嵌段聚合物 P1-*b*-P2 的凝胶渗透色谱图。GPC 测试表明,预聚体 P1 的数均分子量为 900,分散系数(PDI)为 1.32,双嵌段聚合物 P1-*b*-P2 的数均分子量为 7600,PDI 为 1.80。

图 2 为预聚体 P1 和双嵌段聚合物 P1-*b*-P2 的核磁氢谱。

由于供体段单体对 (N,N-二苯基)氨基苯乙烯的三个苯环的空间位阻比较大,聚合难度大,所以供体段分子量较小。而受体段单体 2-(2-蒽醌甲酰氧基)甲基丙烯酸乙酯位阻小,聚合容易,因此得到的受体段分子量较大。从图 2 中也可以得到相同的结论,由于 P1 段太短,δ 6.4~7.1 处三苯胺环上的氢的吸收峰在 P2 的核磁氢谱中很小。差示扫描量热法(DSC)测试表明,该双嵌段聚合物的玻璃化转变温度为 106.6 °C。

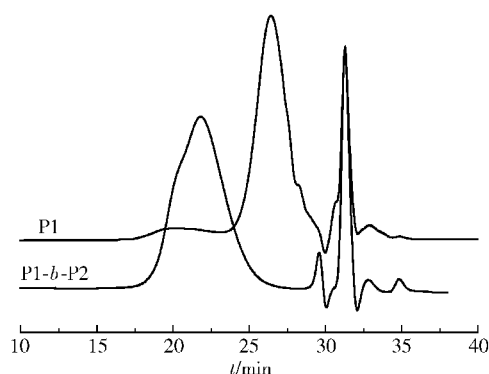


图1 预聚体和双嵌段聚合物的凝胶渗透色谱图
Fig. 1 GPC traces of P1 and P1-b-P2

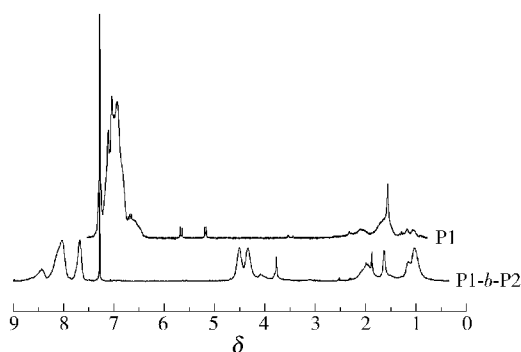


图2 预聚体和双嵌段聚合物的核磁氢谱
Fig. 2 ^1H -NMR spectra of P1 and P1-b-P2

2.2 聚合物的紫外吸收和荧光发射光谱

以氯仿为溶剂,对双嵌段聚合物进行紫外-可见吸收光谱测定。从图3看出,曲线1中305 nm处的吸收为蒽醌芳环的吸收,与三苯胺的苯环的吸收有遮盖。以300 nm作为激发波长、氯仿为溶剂,进行荧光发射光谱测试(图3曲线2),得到双嵌段聚合物的最大发射波长为388 nm,相比于紫外吸收有较大的红移。

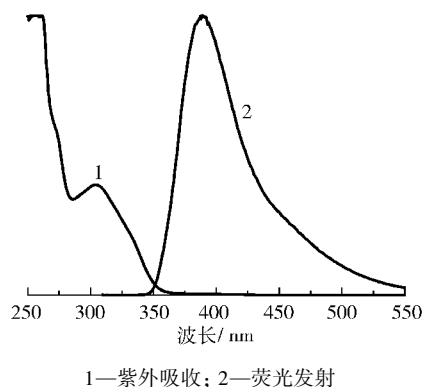


图3 双嵌段聚合物的紫外-可见吸收光谱及荧光光谱图
Fig. 3 UV-vis absorbance and fluorescence emission spectra of polymer P1-b-P2

2.3 聚合物的电化学性质

聚合物的电化学性质由循环伏安(CV)进行测试。对双嵌段聚合物整圈扫描所得循环伏安图如图4所示。聚合物的起始氧化和还原电位由基线和起始峰处切线交点所确定^[11]。氧化峰的起始电位 E_{ox} 对应于最高占据轨道 HOMO 的最高能级;还原峰的起始电位 E_{red} 对应于最低未占轨道 LUMO 的能级。

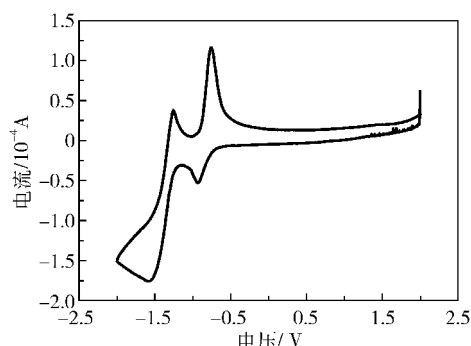


图4 双嵌段聚合物的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammogram (CV) of polymer P1-b-P2

由图4可见,该双嵌段聚合物有两个氧化峰 ($E_{\text{ox1}} = -1.00 \text{ V}$, $E_{\text{ox2}} = -0.39 \text{ V}$) 和两个还原峰 ($E_{\text{red1}} = -1.16 \text{ V}$, $E_{\text{red2}} = -0.67 \text{ V}$), 均在负电位侧, 表现出典型的蒽醌的受体性质, 即蒽醌的吸电子性质^[12], 这与 GPC 和核磁测试结果相吻合, 即: 供体段短, 而受体段长^[13]。

3 结论

(1) 用简单方法合成了两种单体, 在此基础上经 ATRP 聚合得到了一种供体-受体双嵌段聚合物 P1-b-P2, 该聚合物在 305 nm 处有紫外吸收, 在 388 nm 处有较强的荧光发射峰。

(2) 双嵌段聚合物供体段的数均分子量为 900, 聚合物的数均分子量为 7600;

(3) 循环伏安测试表明该聚合物的氧化还原峰均为负值, 即: $E_{\text{red1}} = -1.16 \text{ V}$, $E_{\text{red2}} = -0.67 \text{ V}$, 表现为受体段比供体段长, 这与核磁数据和 GPC 的测试结果相一致。

参考文献:

- [1] Li Y W, Xue L L, Li H, et al. Energy level and molecular structure engineering of conjugated donor-acceptor copolymers for photovoltaic applications [J]. Macromolecules, 2009, 42(13): 4491-4499.
- [2] Clarke T M, Durrant J R. Charge photogeneration in or-

- ganic solar cells[J]. Chem Rev, 2010, 110(11): 6736–6767.
- [3] Park J K, Jo J, Seo J H, et al. End-capping effect of a narrow bandgap conjugated polymer on bulk heterojunction solar cells[J]. Adv Mater, 2011, 23(21): 2430–2435.
- [4] Kim J Y, Lee K, Coates N E, et al. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing [J]. Science, 2007, 317: 222–225.
- [5] Liang Y Y, Xu Z, Xia J B, et al. For the bright future – bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4% [J]. Adv Mater, 2010, 22(20): E135–E138.
- [6] Yang X N, Loos J, Veenstra S C, et al. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells [J]. Nano Lett, 2005, 5(4): 579–583.
- [7] Erb T, Zhokhavets U, Gobsch G, et al. Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cell[J]. Adv Funct Mater, 2005, 15(7): 1193–1196.
- [8] Lee H J, Sohn J, Hwang J, et al. Triphenylamine-cored bifunctional organic molecules for two-photon absorption and photorefractive[J]. Chem Mater, 2004, 16(3): 456–465.
- [9] Zagotto G, Sissi C, Moro S, et al. Amide bond direction modulates G-quadruplex recognition and telomerase inhibition by 2,6 and 2,7 bis-substituted anthracenedione derivatives[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2008, 16(1): 354–361.
- [10] Tong Y Y, Dong Y Q, Du F S, et al. Synthesis of well-defined poly(vinyl acetate)-*b*-polystyrene by combination of ATRP and RAFT polymerization[J]. Macromolecules, 2008, 41(20): 7339–7346.
- [11] 李茂, 路萍, 张海全, 等. 含苄聚合物电子亲合能和电离能的确定[J]. 发光学报, 2006, 27(1): 80–83.
Li M, Lu P, Zhang H Q, et al. Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of PF derivatives[J]. Chinese J Lumin, 2006, 27(1): 80–83. (in Chinese)
- [12] Segura J L, Gómez R, Blanco R, et al. Synthesis and electronic properties of anthraquinone-, tetracyanoanthraquinodimethane-, and perylenetetracarboxylic diimide-functionalized poly(3,4-ethylenedioxythiophenes) [J]. Chem Mater, 2006, 18(12): 2834–2847.
- [13] Zhang Y, Yip H L, Acton O, et al. A simple and effective way of achieving highly efficient and thermally stable bulk-heterojunction polymer solar cells using amorphous fullerene derivatives as electron acceptor[J]. Chem Mater, 2009, 21(13): 2598–2600.

Synthesis and study of the properties of a donor-acceptor diblock acrylate copolymer

SUN ZhiMin ZHOU ManXi ZHU Lei LI QiFang CHEN GuangXin

(The State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new diblock copolymer P1-*b*-P2 containing substituted triphenylamine as hole transport moieties and substituted 9,10-anthraquinone as electron transport moieties has been synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP). The structures of the monomers and the polymer were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimetry (DSC). The diblock copolymer exhibited a relatively narrow molecular weight distribution with a number-average molecular weight (M_n) of 7600. The photoelectric properties of the diblock copolymer were investigated by UV-vis and fluorescence spectroscopy, and cyclic voltammetry (CV). The UV-vis spectrum showed a λ_{\max} value of 305 nm, whilst the CV showed that the donor segment is short, while the acceptor segment is long. Therefore the polymer exhibits predominantly acceptor properties. This is consistent with the GPC results.

Key words: diblock copolymer; solar cell; cyclic voltammetry

<http://www.journal.buct.edu.cn>