

含联吡啶结构单元的超支化发光聚合物的合成

包昀鑫 王海侨 李效玉*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 利用 Wittig-Horner 方法合成了一种新的联吡啶基 π -共轭分子, 将其作为 n-型发光单元(A₂ 单体), 同时将溶解性较好的丁氧基二取代的二苯乙烯基苯作为 p-型发光单元(A'₂ 单体), 采用 A₂ + A'₂ + B₄ 的路线合成了一类新型的部分共轭型超支化发光聚合物。采用红外、核磁共振等手段对产物的结构进行了初步表征, 用差示扫描量热仪(DSC)、热失重(TGA)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)和荧光分光光度计等仪器对产物的性能进行了研究。结果表明, 相比于同类的线性聚合物聚对亚苯基乙烯, 该聚合物具有优良的热稳定性、更高的玻璃化转变温度, 在氯仿、四氢呋喃等溶剂中均具有优良的溶解性能, 尤其是呈现出特有的光物理性能。

关键词: 超支化; 发光; 联吡啶

中图分类号: O632.32

引言

超支化高分子具有三维结构和大量的端基, 因而具有高溶解性、低粘度、优良的成膜性和特殊的载流子传输性能等特性, 并且制备方法简单, 成本较低, 利于大规模合成, 特别是可通过不同的支化链段来获得不同的结构与性能^[1-2], 因此该类材料在电致发光领域的应用引起了研究者的极大兴趣。

目前报道的超支化电致发光材料多为由 AB_n 型单体合成的全共轭型聚合物, 如聚对亚苯基乙烯(PPV), 实际上是二维平面结构, 仍然存在着溶解加工性能差的问题, 并且容易发生荧光基团的重叠, 在发光链段间容易生成激基缔合物或复合物, 严重影响了器件发射光的色纯度以及发光颜色的稳定性。最近本研究组设计和合成了一系列呈三维立体结构的部分共轭型 PPV 类超支化发光聚合物^[3-5], 并研究和报道了其光物理性能。但是研究发现, 由于 PPV 类聚合物属于 p-型材料, 因此使用上述超支化聚合物制备的简单单层器件存在着严重的载流子注入不平衡的问题, 以致其量子效率较低。考虑到吡啶衍生物具有优良的电子传输性能, 其中 2,2'-联吡啶在电致发光领域中被广泛地用来改善发光聚合物

的载流子平衡注入能力^[6], 因此本文将联吡啶引入到聚合物链段中, 设计合成了一种含有联吡啶的发光基元, 并以此作为 A₂ 单体, 与溶解性能更好的丁氧基二取代的二苯乙烯基苯发光链段(PPV 的齐聚物, A'₂ 单体, 以及季戊四醇的对甲基苯磺酸酯(B₄ 单体), 通过 A₂ + A'₂ + B₄ 的路线, 合成出一种结构新颖的部分共轭型超支化发光聚合物。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对二甲基联吡啶, Acros 公司; 亚磷酸三乙酯, 北京奥得源化工公司, 纯度均大于 98%; 其他试剂均为北京化工厂市售分析纯。

日本岛津 Shimadzu UV23150 型紫外吸收光谱仪; 美国 Varian 的 Cary Eclipse 型荧光光谱仪; 美国 Waters 51522410 型凝胶色谱(GPC)仪, THF 为淋洗液, PSt 为标样; 德国 Bruker 公司的 AV600 型高分辨液体核磁共振波谱仪; 德国 Netzsch 公 TG209C 型热重分析仪; 美国 TA 公司 TA-Q100 型差示扫描量热仪。

1.2 合成工艺

1.2.1 单体 B₄ 的合成

取 2.72 g(0.20 mol)季戊四醇和 17.08 g(0.20 mol)对甲苯磺酰氯, 溶于 10 g 吡啶中, 于室温下反应 15 h, 向其中加入 20 mL 浓盐酸, 用氯仿萃取。收集氯仿层, 用水洗涤后加入无水硫酸镁干燥 24 h 以上, 然后过滤, 用乙醇沉淀干燥, 得到 B₄。

收稿日期: 2008-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(50473042)

第一作者: 男, 1982 年生, 硕士生

* 通讯联系人

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

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO), δ : 2.43 (12H, $-\text{CH}_3$), 3.81 (8H, $-\text{CH}_2$), 7.457~7.470 (8H, Ar—H), 7.638~7.652 (8H, Ar—H)。

1.2.2 5,5'-二溴甲基-2,2'-联吡啶的合成

参考文献[7]方法合成。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ : 4.57 (4H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 7.85~7.864 (2H, Ar—H), 8.40~8.41 (2H, Ar—H), 8.676 (2H, Ar—H)。

1.2.3 2,2'-联吡啶磷酸酯的合成

将 0.91 g 5,5'-二溴甲基-2,2'-联吡啶加入 50 mL 三口瓶中,再加入 3 mL 亚磷酸三乙酯,氮气气氛下 120℃ 搅拌反应 8 h 后,温度降到 90℃ 进行减压蒸馏除去过量的亚磷酸三乙酯,得到黄色固体,用大量石油醚重结晶,室温放置得到白色针状晶体。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ : 1.212 (12H, $-\text{CH}_3$), 3.386 (4H, Ar—H), 4.009 (8H, $-\text{CH}_2$), 7.895~8.909 (2H, Ar—H), 8.231~8.245 (2H, Ar—H), 8.619 (2H, Ar—H)。

1.2.4 单体 A_2 的合成

在 100 mL 干燥的圆底三口烧瓶中通氮气,向其中加入 2.00 g 氢化钠固体和 20 mL 无水 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)配制成悬浮溶液。将 1.20 g 的 2,2'-联吡啶磷酸酯溶于 20 mL 无水 N,N-二甲基甲酰胺中,配制成溶液,滴加到上述氢化钠悬浮溶液中,10 min 左右滴加完毕。在 N_2 保护下剧烈搅拌 2 h 后,再取 0.9 g 的 3-乙氧基-4-羟基苯甲醛溶于 10 mL 无水 N,N-二甲基甲酰胺中,配制成的溶液滴加到反应体系中,滴加时间为 10 min。室温下搅拌 16 h 后,先向稠厚的反应体系中滴加去离子水,以水解未反应的氢化钠,再滴加盐酸中和,将体系的 pH 值调节到 6,冷却到 -10°C 后,倒入大量的水中沉淀,过滤,得到滤饼用水冲洗后干燥。将得到的产品用 N,N-二甲基甲酰胺重结晶,冷却后过滤,用真空干燥器干燥,得到亮黄色固体。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO), δ : 1.374 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 4.102 (t, 4H, Ar— OCH_2 —), 6.82 (d, 2H, Ar—He), 7.052~7.155 (dd, 2H, trans $\text{CH}=\text{C}$), 7.182 (s, 2H, Ar—Hd), 7.344 (d, 2H, Ar—Hf), 8.138 (d, 2H, Ar—Hc), 8.376 (d, 2H, Ar—Hb), 8.810 (d, 2H, Ar—Ha), 9.874 (s, 2H, $-\text{OH}$)。

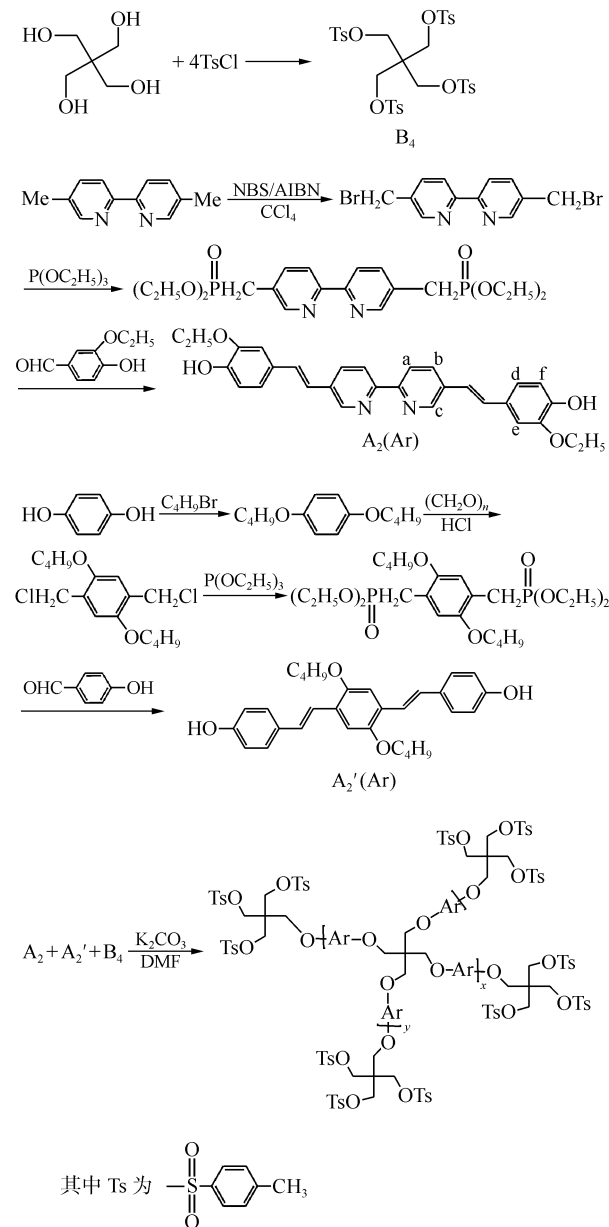
1.2.5 单体 A_2' 的合成

参照文献[8]方法合成。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ : 1.007 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.552 (q, 2H, CH_3CH_2), 1.839 (t, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.035 (t, 2H, Ar—

OCH_2 —), 6.83 (d, 2H, Ar—H), 7.036~7.079 (dd, 2H, trans $\text{CH}=\text{C}$), 7.325 (d, 4H, Ar—H), 7.402 (s, 2H, Ar—H)。

1.2.6 超支化聚合物的合成

依次称取 0.24 g A_2 (0.5 mmol), 0.40 g B_4 (0.5 mmol), 2.3 g (5 mmol) 碳酸钾放入三口瓶,加入 30 mL DMF,在 N_2 气保护下,100℃ 磁力搅拌反应 48 h 后,加入 0.23 g A_2' (0.5 mmol),继续反应 24 h 后停止反应。将反应所得到的溶液倒入去离子水中,产生絮状沉淀,过滤所得固体用去离子水反复洗涤,真空干燥。然后用三氯甲烷溶解后滴入大量乙醇溶剂中沉淀,收集沉淀,并干燥,即可得到黄色粉末状固体超支化聚合物。合成过程如下:



2 结果与讨论

2.1 A₂ 单体结构与超支化聚合物的分子量

单体 A₂ 共轭长度大, 分子刚性强, 在一定程度上影响了溶解性, 给单体提纯带来了一定困难, 笔者采用 DMF 多次重结晶的方式进行提纯。核磁氢谱测试结果显示, 其谱图上的每个峰位都可以在相应的目标分子中找到其氢原子的归属, 其结果与文献报道一致^[4-5]。

GPC 测试结果显示, 该超支化聚合物的数均分子量为 17062, 重均分子量为 41876, 分子量分散系数为 2.45。这个分子量相比于同类超支化聚合物, 特别是全共轭型超支化聚合物 (5000~7000) 来说, 已经增加很多^[4-5]。另外由于超支化聚合物其特殊的三维立体结构, GPC 的分子量测试结果要小于其实际的分子量, 因此本文所合成的超支化聚合物具有相对较大的分子量, 从而具有更好的成膜质量。另外, 该聚合物不仅可以溶解在 DMF 和 DMSO 等强极性溶剂中, 还可以很好地溶解于 THF 和氯仿等弱极性溶剂中, 这就大大改善了其制备电致发光器件过程中的成膜加工工艺。

2.2 超支化聚合物热稳定性

图 1 是超支化聚合物的 DSC 曲线, 聚合物的玻璃化转变温度为 93.25 °C, 这个值要明显大于类似组成的线性共聚物的玻璃化转变温度 (50~70 °C)^[9], 该聚合物的高玻璃化温度为制得高性能的电致发光器件提供了有利条件。

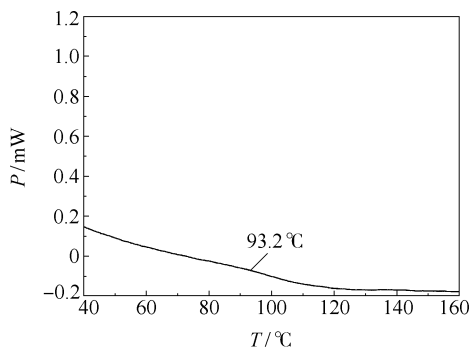


图 1 超支化聚合物的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of the polymer

图 2 是该聚合物的 TGA 失重曲线。该种超支化聚合物具有很好的耐热性, 失重行为明显分为两段, 典型失重温度中点分别为 310 °C、429 °C, 其中第一阶段失重 (284~337 °C, 失重率 5.65%) 对应于分子外围的磺酸酯中 S—O 键的断裂, 因其处于分

子链的末端单元, 与其直接相连的基团较少, 且 S—O 键的键能较低, 所以首先分解; 第二失重阶段 (401~458 °C, 失重率 40.34%) 对应于 C—O 键的断裂, 这与文献报道的热分解机理相一致^[5]。

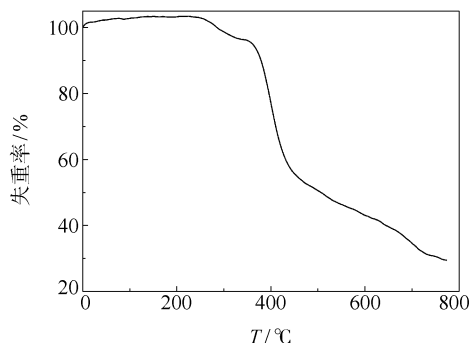


图 2 超支化聚合物的热失重曲线

Fig. 2 TG curve of the polymer (N₂, 10 °C/min)

2.3 超支化聚合物光物理性能

以 1,6-二苯基己三烯 (环己烷溶液) 为标准物, 测定该聚合物氯仿溶液的荧光量子效率。结果发现, 其荧光量子效率为 63%, 高于全共轭超支化 PPV (量子效率 48%) 和线性 PPV 聚合物 (量子效率 35%) 的荧光效率^[2]。

图 3 是聚合物的氯仿溶液和其膜的紫外-可见吸收光谱及光致发光谱。该聚合物在氯仿溶液中的最大吸收峰为 394 nm, 固体膜的最大吸收峰为 396 nm, 相对于其溶液发生 2 nm 的轻微红移。聚合物在氯仿中的发射光谱呈现精细结构, 两个发射峰分别为 451 和 478 nm, 而膜的最大发射峰为 508 nm, 相对于溶液发生了一定的红移。

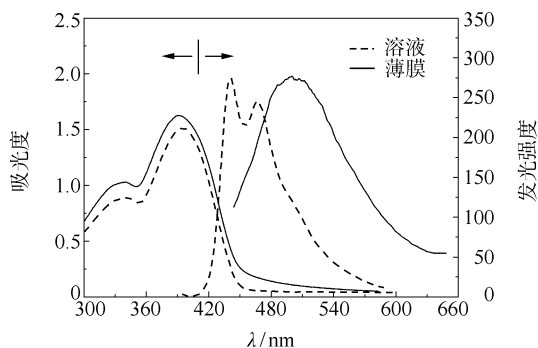


图 3 超支化聚合物溶液和薄膜的紫外-可见吸收与光致发光谱图

Fig. 3 UV-Vis absorption and PL spectra of the polymer in chloroform and as a thin film

从理论上, 聚合物分子链中的生色基团之间的 π - π^* 跃迁使激基态聚合物产生激发子, 激发子之间

的聚集生成激基缔合物或激基复合物,从而就会导致光致发光谱的红移。虽然超支化聚合物发光基团间存在的大空间位阻能够减少生色基团所产生激发子的聚集,但是从光谱数据图 3 中可以看出,其超支化结构减少生色基团所产生的激发子的聚集是有限的,因此仍然可以在其溶液和膜的光致发光谱上看到有一定红移现象的产生。

3 结论

通过 $A_2 + A'_2 + B_4$ 方法合成的新型部分共轭型超支化发光材料,与线性聚合物相比,具有优良的热稳定性;与全共轭型超支化发光材料相比,其溶解加工性大大改善,产物后处理简单,且荧光量子效率有所提高,为电致发光材料的研究提供了一种新的思路。

参考文献:

- [1] Tao X T, Zhang Y D, Wada T, et al. Hyperbranched polymers for electroluminescence applications[J]. *Adv Mater*, 1998, 10(3): 226–230.
- [2] He Q G, Lin T, Yang J L, et al. Synthesis and characterization of a series of novel hyperbranched conjugated polymers[J]. *Polym Adv Technol*, 2002, 13: 196–200.
- [3] Wang H Q, Song N, Li X Y. Synthesis and characterization of a partial-conjugated hyperbranched poly (p-phenylene vinylene) (HPPV) [J]. *Synth Met*, 2005, 151: 279–284.
- [4] Wang H Q, Wang H F, Chen S, et al. Synthesis and property investigations: A partially conjugated hyperbranched polymer for light-emitting application [J]. *Synth Met*, 2008, 185: 437–441.
- [5] 王海桥, 王换方, 卢红斌, 等. 一种新型超支化蓝光聚合物的合成[J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(2): 388–390.
- [6] Hou H W, Wei Y L, Fan Y T, et al. Third-order non-linear optical properties of three Mn(II)-4,4'-bpy coordination polymers and crystal structure of three-dimensional network $[Mn(SO_4)(4,4'-bpy)(H_2O)_2]_n$ [J]. *Inorg Chim Acta*, 2001, 319: 212–218.
- [7] Schubert U S, Eschbaumer C, Hochwimmer G. High yield synthesis of 5,5'-dimethyl 2,2'-bipyridine and 5,5''-dimethyl -2,2': 6,2''-terpyridine and some bis functionalization reactions using N-bromosuccinimide[J]. *Synthesis*, 1999(5): 779–782.
- [8] 文方岱. 双喹啉配合物的制备、自组装行为及其发光性能研究[D]. 北京:北京化工大学材料科学与工程学院, 2006.
- [9] Wang H Q, Duan L, Qiu Y, et al. Synthesis and electroluminescence properties of a novel poly (paraphenylene vinylene)-based copolymer with triethylene oxide segments on the backbone[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83: 2195–2200.

Synthesis of a bipyridyl-containing hyperbranched light-emitting polymer

BAO YunXin WANG HaiQiao LI XiaoYu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A partially conjugated hyperbranched light-emitting polymer was obtained by polymerization of an n-type fluorescent bipyridyl (A_2 monomer), a p-type fluorescent dibutoxy substituted distyrylbenzene (A'_2 monomer) and branched B_4 monomer. The polymer was characterized by FT-IR and UV-Vis spectroscopy and fluorescence spectrophotometry and its thermal properties were investigated by DSC and TGA. It was found that the polymer displays better thermal stability, higher T_g , and higher fluorescence quantum yield compared with its linear counterparts, such as PPV. In addition, the polymer exhibits good solubility in many common organic solvents, and unique photophysical properties.

Key words: hyperbranched polymer; light-emitting; bipyridyl