

新型超支化发光聚合物合成与表征

王晓晨 王海侨 李效玉*

(北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以具有高荧光量子效率的二(4-羟基苯乙烯基)苯(PV)为 A_2 发光单体, 以四官能度的对甲基苯磺酸季戊四醇酯为 B_4 支化单体, 采用 $A_2 + B_4$ 的路线, 合成了一类新型的具有三维结构的部分共轭型超支化电致发光聚合物; 为了改善聚合物中载流子的平衡注入能力, 又分别在分子的骨架和外围引入具有良好电子传输功能的 ■ 二唑(OXD)基团; 利用核磁共振、DSC、紫外-可见分光光度计、荧光光谱仪等分析测试手段对单体及聚合物进行了结构与性能表征。结果表明: 具有超支化结构的聚合物热稳定性明显改善; ■ 二唑基团的引入有利于提高聚合物的玻璃化温度; 将 ■ 二唑基团引入到分子中后, 其紫外吸收光谱和荧光光谱均出现蓝移现象, 降低了电子注入势垒。

关键词: 超支化聚合物; 发光; 二(4-羟基苯乙烯基)苯; ■ 二唑

中图分类号: O625; O631

引言

聚对苯撑乙烯(PPVs)是优异的空穴传输材料, 空穴注入势垒低。以 PPVs 制备的发光器件中, 由于载流子注入的不平衡, 容易使器件中载流子复合区向聚合物-阴极界面移动, 发生金属电极使激子淬灭的现象, 从而降低了器件的量子效率。因此, 往往在器件中另外添加一层电子传输层(ETL)以平衡电子和空穴的注入^[1]。然而, 多层器件总是会产生负面的影响, 特别是需要审慎的筛选材料和溶剂, 以避免在旋转涂镀 ETL 时引起发光层的破坏。也有人将发光聚合物与电子传输材料的混合物作为发光层^[2], 但这种混合物在储存和使用过程中可能发生相分离。特别是对于分子材料, 在使用过程中产生的焦耳热会加速再结晶, 使器件的稳定性下降^[3]。因此, 设计和合成具有电子-空穴载流子注入自平衡能力的新型发光材料仍是该领域当前一个十分具有挑战性的工作。

目前文献所报道的大部分超支化发光聚合物为全共轭型平面结构^[4], 容易产生荧光基团间的重叠而生成激基缔合物或激基复合物。本文则设计了一

种具有三维结构的超支化发光聚合物分子。以高荧光量子效率的 PPVs 齐聚物——二(4-羟基苯乙烯基)苯(PV)为基本构筑单元, 采用 $A_2 + B_4$ 路线, 设计和合成了一类新型的三维结构的超支化发光聚合物, 并分别在支化分子的外围和骨架中引入具有优良电子传输功能的 ■ 二唑(OXD)基团, 以期达到平衡其载流子注入能力的目的, 并研究了电子传输基团引入的不同方式及其在聚合物分子中不同位置对超支化聚合物性能的影响。该类材料的研究, 对于开发高性能的新型发光材料及其制备高性能的发光器件具有重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

N,N-二甲基甲酰胺, 分析纯, 北京化工厂, 分子筛干燥 72 h 以上, 密封备用; 三氯氧磷, 分析纯, 天津市福晨化工厂, 蒸馏收集 103~107 °C 馏分; 对二氯苯, 化学纯, 武汉有机实业股份有限公司, 丙酮重结晶。

TENSOR-37 型傅立叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; UV-3150 型紫外-可见光分光光度计, 日本 Shimadzu 公司; AV 600 型高分辨液体核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; CARY Eclipse 型荧光分光光度计, 美国 Varian 公司; TG209C 型热重分析仪, 德国 Netzsch 公司; TA-Q100 型差示扫描量热计, 美国 TA 公司; X' Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪, 荷兰 Panalytical 公司; 515-2410 型凝胶渗透

收稿日期: 2008-10-21

基金项目: 北京市自然科学基金(2062018); 高等学校学科创新引智计划(B08003)

第一作者: 男, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

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

色谱仪,美国 Waters 公司, THF 为淋洗液, PSt 做标样。

1.2 单体的合成

单体 2-苯基-5-对酚基 ■ 二唑(D1)、2, 5-酚基 ■ 二唑(D2),按照参考文献[5]合成。D1 的¹H-NMR (acetone-d₆): δ 9.26 (w, 1H), 8.05 (m, 2H), 7.93 (d, 2H), 7.64 (m, 1H), 7.52 (m, 2H), 6.93 (d, 2H), D2 的¹H-NMR (acetone-d₆): δ 7.94 (d, 4H), 6.93 (d, 4H)。

单体对甲基苯磺酸季戊四醇酯(B₄)按照参考文献[6]合成。¹H-NMR (acetone-d₆): δ 7.67 (d, 2H), 7.36 (d, 2H), 3.8 (s, 2H), 2.46 (s, 3H)。

单体二(4-羟基苯乙烯基)苯(A₂)按照参考文献[6]合成。¹H-NMR (DMSO-d₆): δ 6.73 (d, 4H), 7.15-7.22 (dd, 2H), 7.35 (d, 4H), 7.15 (s, 2H), 9.56 (s, 2H)。

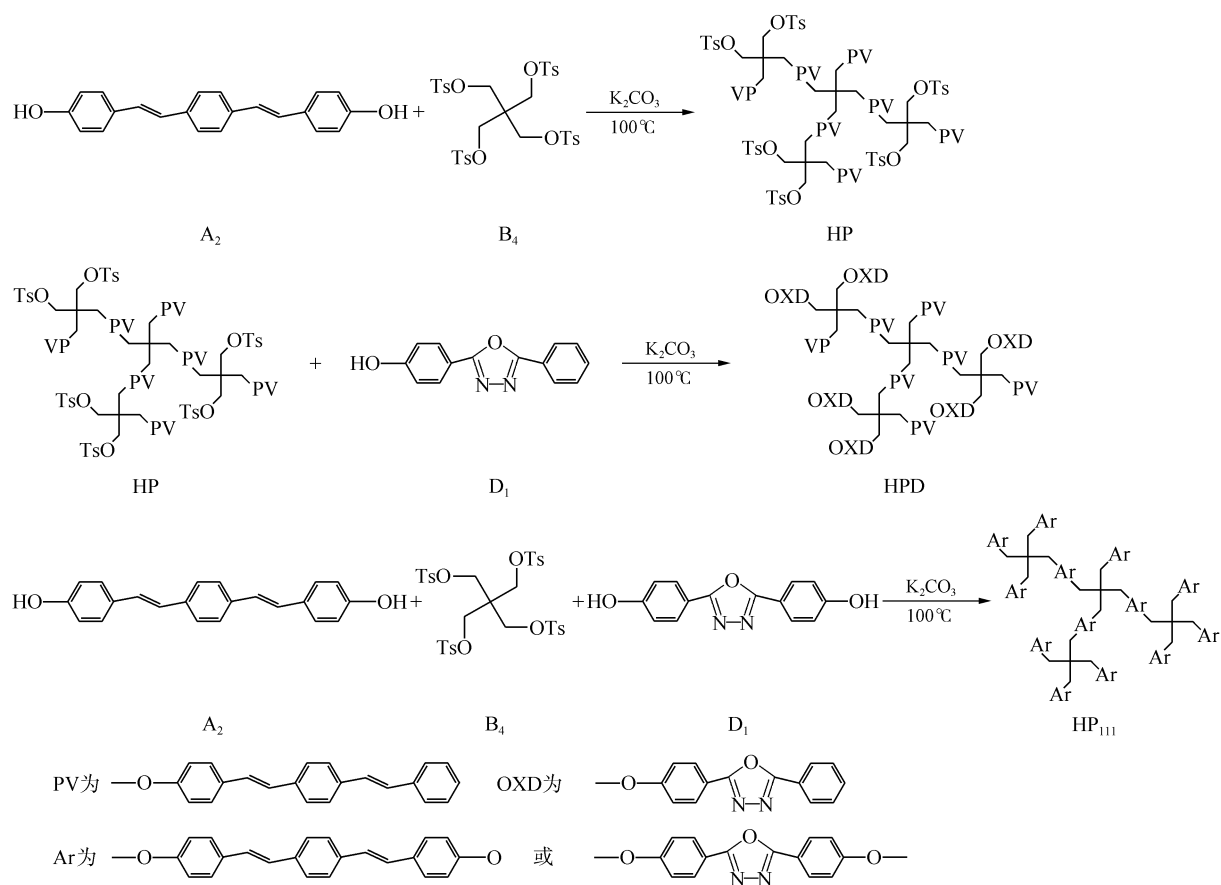
1.3 聚合物的合成

超支化聚合物 HP 和 HPD 的合成:称取 0.444 g (1.413 mmol) A₂, 1.063 g (1.413 mmol) B₄, 碳酸钾

1.86 g (13.5 mmol), 加入 50 mL DMF, 密封体系, 反复抽真空、通 N₂ 3 次。100 °C 下磁力搅拌密闭反应 72 h 后, 取出部分混合液, 倒入去离子水中沉淀出粗产品, 去离子水反复洗涤, 真空干燥, 得超支化聚合物 HP ($M_w = 5333$, $M_w/M_n = 2.08$)。剩余反应体系中加入 0.35 g (1.47 mmol) D₁, 重新密封, 反复抽真空、通 N₂ 3 次, 100 °C 条件下磁力搅拌密闭反应 48 h。取出后, 用去离子水沉淀, 反复洗涤, 真空干燥, 得黄绿色超支化聚合物 HPD ($M_w = 12672$, $M_w/M_n = 2.79$)。

超支化聚合物 HP₁₁₁ 的合成:称取 0.6281 g (2 mmol) A₂, 1.5050 g (2 mmol) B₄, 0.5085 g (2 mmol) D₂, 碳酸钾 1.86 g (13.5 mmol), 加入 50 mL DMF, 密封体系, 反复抽真空、通 N₂ 3 次。100 °C, 磁力搅拌, 密闭反应 72 h。取出混合液, 倒入去离子水中沉淀出粗产品, 去离子水反复洗涤, 真空干燥, 得黄绿色超支化聚合物 HP₁₁₁ ($M_w = 7172$, $M_w/M_n = 2.37$)。

合成路线如下:



2 结果与讨论

2.1 热性能与聚集态结构

热重分析表明,3种超支化聚合物失重行为明显分为两段,典型失重温度分别为:HP 300.8℃和445.5℃;HPD 285.0℃和446.4℃;HP₁₁₁ 298.5℃和446.0℃,均具有很好的耐热性。

DSC曲线(见图1)发现将■二唑衍生物引入到聚合物中后,可以明显提高聚合物的玻璃化转变温度 T_g 。HP的 T_g 为77.5℃,HPD则为80℃,而HP₁₁₁的 T_g 比HP提高约40℃,达到了117℃。图中,聚合物HP与HP₁₁₁的DSC曲线趋势、形状相同;聚合物HPD在120℃附近出现了显著的吸热峰,这可能是聚合物的热焓松弛所引起的,随着温度继续升高,DSC曲线出现了明显的放热峰,基线漂移,这可能是聚合物出现局部有序结构引起的。

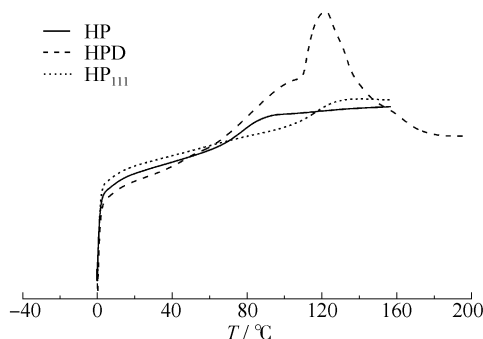


图1 聚合物的DSC曲线

Fig.1 DSC curves of polymers

进一步通过XRD分析(见图2)支持了这一推测,发现HPD的XRD出现小尖峰,说明其分子链具有局部有序的结构。至于聚合物HPD形成局部有序结构的原因,可能由于OXD基团具有高度的结晶性,其相应的小分子D1和D2均为棱柱状晶体,

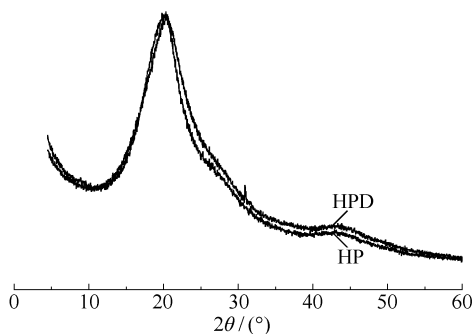


图2 HP与HPD的XRD曲线

Fig.2 X-ray diffraction patterns of HP and HPD

当OXD基团位于超支化分子的外端,当局部聚集密度较大时,邻近的OXD基团之间强的相互作用可以导致其有序堆积而形成局部有序结构甚至结晶。

2.2 紫外吸收光谱

聚合物中引入■二唑单元后,其光物理性能发生明显变化。图3是3种不同结构的聚合物饱和溶液分别稀释10倍(图3a)和1000倍(图3b)的紫外-可见吸收光谱。较高浓度下(图3a),HPD溶液的吸收峰为PV单元与OXD单元吸收的叠加。而且,与低浓度吸收光谱相比,两个峰的位置相互靠近。低浓度下(图3b),聚合物的吸收光谱更加明确地提供了吸收单元的信息,350~400 nm附近的吸收峰为PV单元的吸收,275~325 nm之间为OXD单元的吸收,这个结论与参考文献5中归属于OXD单元的吸收峰的位置一致。由于OXD单元的荧光量子效率远大于PV单元,稀溶液中OXD单元的吸收作用远超过PV单元,致使HPD与HP₁₁₁的吸收光谱中PV单元引起的吸收仅表现为曲线的变形。

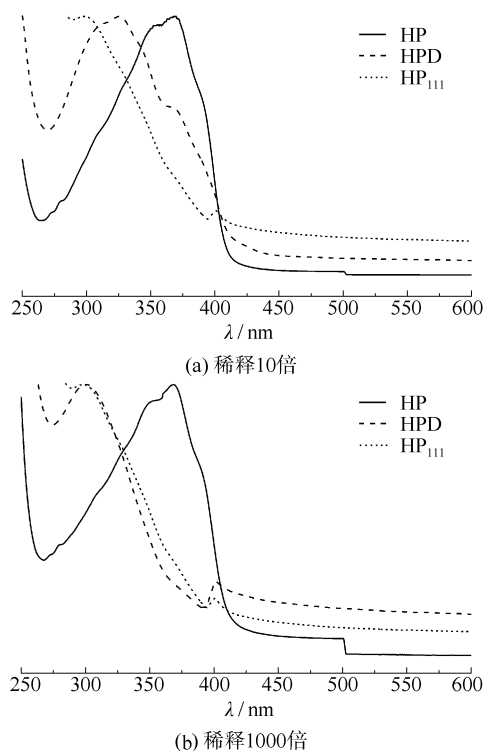


图3 聚合物的紫外吸收光谱

Fig.3 UV-Vis spectra of polymers in CHCl₃ solution

2.3 荧光光谱

图4为3种聚合物的饱和溶液及其稀释1000倍后溶液的荧光光谱(PL)。从图4可以看到,在饱

和溶液和稀释 1000 倍溶液中, ■ 二唑基团的引入对溶液体系的作用存在着显著的差异。在稀溶液中分子间距离较大,由于溶剂分子的阻隔作用,发光基团间很难靠近堆积,而浓溶液中则存在着发光单元的堆积。在饱和溶液中超支化聚合物在引入 OXD 基团之后,饱和溶液的荧光光谱出现显著的蓝移现象,峰位变化超过 50 nm。这一点有力地证明了,在引入间隔单元 OXD 之后,有效地抑制了激基缔合物的形成,对于提高聚合物的荧光量子效率及发光效率具有重要的意义。而在稀溶液中,是否存在 OXD 基团对发光峰位的影响不大,但 OXD 基团的引入却导致了发光峰变宽,长波方向上发射有所增加,这一现象有待进一步的研究。

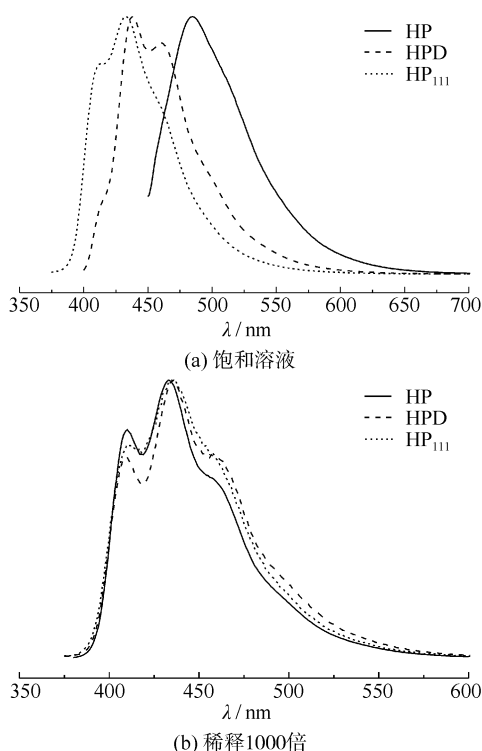


图 4 聚合物不同浓度下的荧光光谱
Fig. 4 Photoluminescence spectra of polymers in CHCl_3 solution

为了更进一步地理解 3 种聚合物的光物理行为,将 3 种聚合物 HP、HPD、HP₁₁₁ 的氯仿饱和溶液进行稀释,然后测试不同浓度下溶液的 PL 光谱,如图 5。很明显,随着饱和溶液的逐渐稀释,聚合物 HP 的荧光峰显著蓝移,达到 60 nm,并且逐渐现出发射峰的精细结构,进一步稀释发现,发射主峰右侧出现一个小肩峰,左侧出现另一发射峰,并随着溶液的稀释,相对强度逐渐增大。而随着聚合物 HPD

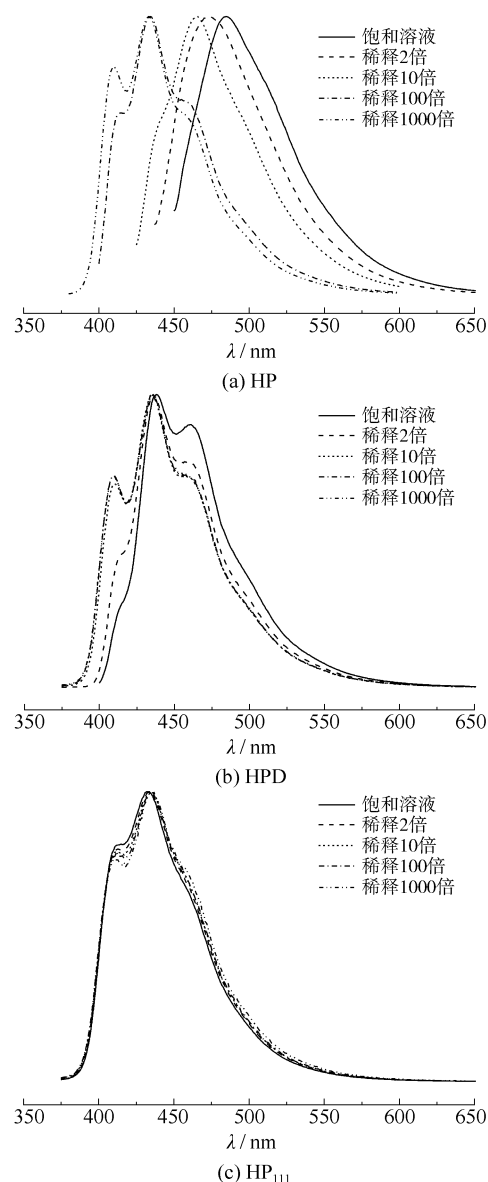


图 5 不同浓度聚合物溶液的荧光光谱
Fig. 5 Photoluminescence spectra of HP, HPD and HP₁₁₁ polymer in CHCl_3 solution

饱和溶液的稀释,溶液的荧光峰出现轻微的蓝移,峰形出现显著的变化,主峰右侧小峰变小,最后形成一个小肩,主峰左侧逐渐出现另一小峰,呈现出荧光光谱的精细结构。聚合物 HP₁₁₁ 的饱和溶液稀释 1000 倍后,其荧光光谱峰位与峰形几乎没有任何变化,仅仅是主峰左侧的小峰相对强度略有增加。说明 HP 在浓度较高的溶液中,发光基团距离较近,生成了部分激基缔合物或激基复合物,这个结论与我们前期的研究结果完全吻合^[7],说明超支化结构虽然可以有效地抑制发光聚合物中激基缔合物或激基复合物的生成,但这种作用是有限的。另外还可以得到这

样的结论,当聚合物中引入 ■ 二唑基团时,OXD 基团在发光基团之间能形成有效间隔,抑制激基缔合物的产生,通过共聚方式将 ■ 二唑基团引入到分子链中比使用 ■ 二唑基团封端的作用更加显著。

进一步,以 1,6-二苯基己三烯(环己烷溶液)为标准物,测定了产物的荧光量子效率。超支化聚合物 HP、HPD、HP₁₁₁ 氯仿溶液的荧光量子效率分别为 35%、54% 和 56%。很明显,无论是在分子链上还是在分子的外围引入 OXD 基团都会很大程度地提高聚合物的荧光量子效率。

2.4 电化学性能

循环伏安法测试结果见图 6 所示,通过计算获得的数据分析见表 1。从图中可以看出,该条件下所得循环伏安曲线为不可逆氧化还原过程,因而通过这种方法计算得到的电离势(IP)和电子亲和能(EA)数值不能作为聚合物本体的本征值,但仍可以为研究聚合物及器件性能提供重要信息。

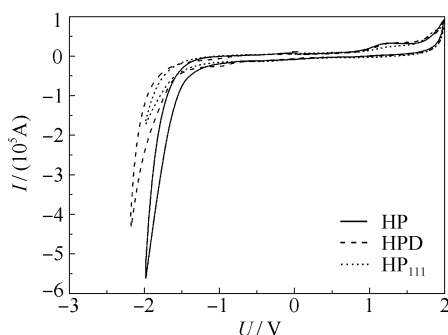


图 6 聚合物薄膜的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of the polymer films on a glassy carbon electrode (vs. Ag/AgCl)

表 1 聚合物的最高未占轨道(HUMO),最低占用轨道(LOMO)和带隙(E_g)

Table 1 HUMO, LOMO and E_g parameters of the polymers

能带参数	HP	HPD	HP ₁₁₁
LUMO ^{a)}	-2.85 eV	-2.86 eV	-2.85 eV
HOMO ^{a)}	-5.27 eV	-5.30 eV	-5.28 eV
E_g ^{b)}	2.79 eV	3.01 eV	3.03 eV

a)HOMO,LUMO 通过循环伏安法计算得到;b) E_g 通过紫外-可见光谱近吸收边得到

如表 1 所示,对于聚合物 HPD 和 HP₁₁₁, ■ 二唑基团的加入对 EA、IP 的影响幅度不大,EA、IP 仅分别增加了 0~0.01 V 和 0.01~0.03 V,但这并不说明 ■ 二唑含量低,也不表示 ■ 二唑基团的作用不明显。Lee 等人研究表明^[5],当 ■ 二唑基团与亚乙烯

基单元比例达到 0.58 时,对于 EA、IP 的影响仅为 0.02 V 和 0.08 V,但 OXD 基团对于平衡发光聚合物中载流子的注入能力效果明显,相关的器件性能得到大大改善。

对比 HPD 和 HP₁₁₁ 两种聚合物可以发现,OXD 基团的引入,虽然聚合物的 EA 和 IP 均有所提高,但 IP 比 EA 的增加幅度更大,说明两种聚合物中的电子注入势垒降低,同时空穴注入势垒提高。

3 结论

将 ■ 二唑衍生物作为共聚单体随机引入到超支化聚合物分子内,或采用封端的方式将 ■ 二唑基元引入到分子的外围,均可以提高聚合物的玻璃化转变温度,有效抑制聚合物激基缔合物的形成,提高其荧光量子效率,改善载流子平衡传输性能。将 ■ 二唑单元作为共聚单体引入到分子内部作用更为明显。

参考文献:

- [1] Cha S W, Choi S H, Jin J I, et al. Synthesis and luminescence properties of four-armed conjugated structures containing 1,3,4-oxadiazole moieties[J]. J Mater Chem, 2003, 13(12): 1900-1904.
- [2] Cao Y, Parker I D, Heeger A J, et al. Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconducting polymers[J]. Nature, 1999, 397(6718): 414-417.
- [3] 黄春辉,李富友,黄维. 有机电致发光材料与器件导论[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2005: 270.
- [4] Yu L S, Chen S A. Full-Range Tunability of electron and hole carrier mobilities and density ratios via incorporation of highly electron-deficient moieties in poly(phenylene vinylene) side chains[J]. Adv Mater, 2004, 16(8): 744-748.
- [5] Lee Y, Chen X, Fann W, et al. Soluble electroluminescent poly(phenylene vinylene)s with balanced electron- and hole injections[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(10): 2296-2307.
- [6] 王海桥,王换芳,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.
- Wang H Q, Wang H F, Lu H B, et al. Synthesis of a novel blue light-emitting hyperbranched polymer [J].

- Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 28(2): 388–390. (in Chinese)
- [7] Wang H Q, Song N, Li X Y, et al. Synthesis and characterization of a partial-conjugated hyperbranched poly(*p*-phenylene vinylene) (HPPV) [J]. Synth Met, 2005, 151(3): 279–284.

Synthesis and characterization of novrsel hyperbranched light-emitting polymers

WANG XiaoChen WANG HaiQiao LI XiaoYu

(Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Using 4,4'-(*p*-phenylenedi-1,2-ethenediyl)-diphenol (PV) as an A₂ emitting monomer, and pentaerythritol *p*-toluenesulfonate as a B₄ branching monomer, a series of partially conjugated electroluminescent hyperbranched polymers HPD and HP₁₁₁, with genuine three-dimensional architecture, were synthesized by adopting an A₂ + B₄ polymerization route. To balance the electron-and hole-injection and improve the fluorescence quantum efficiency, moieties bearing electron-deficient oxadiazole (OXD) were introduced either in the exterior or in the interior of the polymers. The influence of varying the dosage of monomers and reaction temperature on the properties of the polymers was studied. The results demonstrated that introduction of OXD is helpful in terms of increasing the glass transition temperature (T_g) of the polymers. The photophysical properties of polymers bearing OXD moieties were modified to different extents.

Key words: hyperbranched polymers; light-emitting; 4,4'-(*p*-phenylenedi-1,2-ethenediyl)-diphenol (PV); oxadiazole (OXD)