

·研究简报·

发蓝光材料聚烷基芴的合成和性能研究*

刘承美^{1**} 薛 锋² 黄树槐²

(¹ 华中科技大学化学系 ² 华中科技大学材料学院 武汉 430074)

关键词 聚烷基芴, 合成, 性能

聚芴及其衍生物是一类极具光、电活性的重要有机聚合物材料.早在90年代初,Fukuda等^[1,2]首先报道了聚芴的合成.在过去的几年中,由于这类聚合物及其衍生物卓越的光电性能,使其在发光二极管、激光器件、导电光刻蚀、光电池、生物传感器件等方面得到了广泛应用,从而推动了这一领域的飞速发展.国外研究者在这方面进行了大量的研究工作,合成了一系列具有光电性能的聚芴共聚物,并用于研制各种光电器件^[3-10].从单体合成方法来看,大多都有采用文献[1]所述的方法,但该方法要求在水(正丁基锂)、无氧(Ar气)、低温(-78℃)苛刻的条件下来制备单体;仅有文献[11]采用了不同的方法来合成烷基取代芴单体.国内在这方面的报道较少^[12].

本文采用一种新的方法,合成了9,9-二己基芴,并以FeCl₃为氧化聚合催化剂合成可溶性聚合物,并对其结构进行表征和性能测试.

1 原材料

芴由鞍山钢铁公司焦化厂提供,通过精制提纯,纯度大于99.5%(GC测定);正溴己烷,DMSO,苯,KOH,FeCl₃;乙醚、甲醇、氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃、正己烷、无水MgSO₄均为分析纯,直接应用.

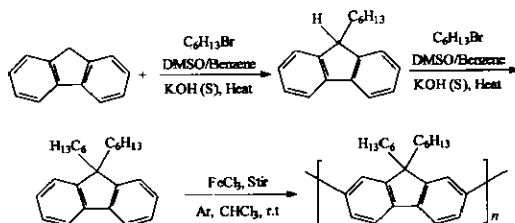
2 单体及聚合物的表征

FTIR的测定:采用Bruker FT-IR EQUINOX 55型仪;涂膜和KBr压片.¹H-NMR测定:采用FX90Q核磁共振仪;ARX 400核磁共振仪,内标TMS,CDCl₃为溶剂.UV-Vis测定:采用UV-7500型紫外-可见分光光度计.荧光特性测试:采用RF-540型荧光光度计.TGA测试:使用Perkin-elmer 7 Series Thermal Analysis System,升温速度20 K/min,Ar或

空气氛.GPC测试:采用Water 150C GPC仪,10 point/s,标样PS.

3 单体及聚合物的合成

3.1 单体的合成 在250 mL的烧瓶中加入芴、DMSO、苯、KOH固体、搅拌回流2 h,用分水器除水,此时溶液为深红色;用恒压加料管慢慢滴加正溴己烷,回流2 h,此时溶液为橙黄色;将体系冷却,再加入化学计量的KOH固体继续搅拌回流2 h,此时体系溶液为玫瑰红色;再滴加正溴己烷、继续搅拌回流2 h,得到黄色的油状物.用乙醚提取有机层,再用盐水洗至中性,用无水MgSO₄干燥过夜.在常压下蒸出乙醚、苯,再减压蒸出DMSO和未反应完的(过量的)正溴己烷,得到粘稠状的油状物质.再以乙醚:正己烷(0.5/9.5)作为洗脱液($R_f = 0.85$),用柱色谱过柱分离提纯,得到精制的单体9,9-二己基芴,为一种无色的油状物,产率为63%.反应如下(反应式1):



Scheme 1 Synthesis of 9,9-dihexylfluorene monomer and poly(9,9-dihexylfluorene)

3.2 聚合反应 通Ar气,在氯仿(CHCl₃)中加入无水FeCl₃搅拌,加入9,9-二己基芴,混合溶液在室温下搅拌3天(72 h).用甲醇沉淀、过滤、分离固体物质,并用甲醇洗涤,将粗产物溶于CHCl₃中,用甲醇再次沉淀,如此反复3至4次,得到精

* 2002-12-11 收稿,2003-02-26 修稿;华中科技大学激光技术国家重点实验室开放基金资助项目(基金号[2000]0015);** 通讯联系人

制的聚合物聚 9,9-二己基芴,在真空下干燥过夜,得到灰色聚合物,产率为 95%。该聚合物在通用溶剂(CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、THF)中是可溶的,也可以通过溶液浇注方法加工成薄膜。

4 讨论

图 1 和图 2 分别为单体和聚合物的红外光谱,这些吸收峰都是由己基和苯环产生的。在 $3063 \sim 3022 \text{ cm}^{-1}$ 为苯环上 C—H 的伸缩振动峰,在 $2851 \sim 2926 \text{ cm}^{-1}$ 为己基上 C—H 的伸缩振动峰,在 1375 cm^{-1} 为 $\delta\text{-CH}_3$ 面内振动峰, 1450 和 1456 cm^{-1} $\delta\text{-CH}_2$ 面内振动峰, 735 cm^{-1} 为 $\delta\text{-CH}_2$ 的平面摇摆振动峰, 769 cm^{-1} 为邻取代苯的特征峰, 1004 cm^{-1} 为苯环上 C—H 面内振动峰。在图 2 中, 812 cm^{-1} 和 883 cm^{-1} 为苯环上 C—H 的面外振动峰, 999 cm^{-1} 为苯环上 C—H 的面内振动峰。

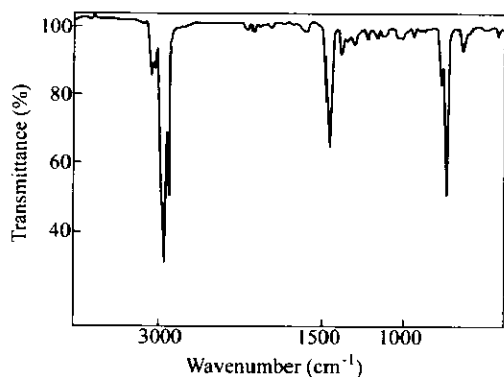


Fig. 1 FTIR spectrum of monomer

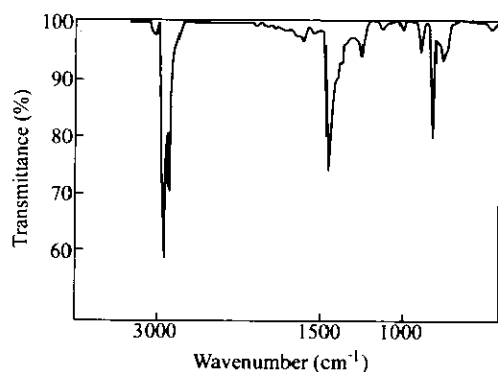


Fig. 2 FTIR spectrum of polymer in KBr pellet

图 3 和图 4 分别为单体和聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。图 3 中, $^1\text{H-NMR}$ (FX90Q, CDCl_3 , δ): $7.68 \sim 7.54$, $7.31 \sim 7.24$, $7.24 \sim 7.20$ 为 Ar—H; $1.98 \sim 1.94$ (4H; $\alpha\text{-CH}_2$), $1.09 \sim 0.92$ (12H; $\beta\text{-}\delta\text{-CH}_2$), $0.78 \sim 0.60$ (10H; $\epsilon\text{-CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$), 图 4 中, $^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, CDCl_3 , δ): $7.96 \sim 7.80$, $7.80 \sim 7.56$, $7.35 \sim 7.31$ 为 Ar—H; $2.35 \sim 1.89$ (4H; $\alpha\text{-CH}_2$), $1.24 \sim 1.04$ (12H; $\beta\text{-}\delta\text{-CH}_2$), $0.90 \sim 0.70$ (10H; $\epsilon\text{-CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$)。

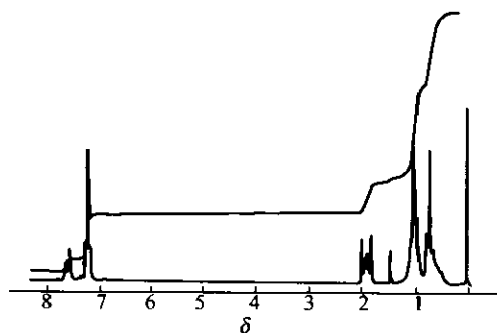


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of monomer in CDCl_3

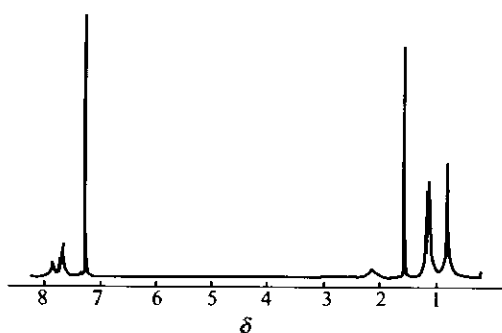


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polymer in CDCl_3

GPC 测定结果(图 5)表明,以 PS 为标样,其分子量为 $M_w/M_n = 72692/24476$,多分散性为 2.97,由于聚合物在常规溶剂中具有很好的溶解性,且具有较高的分子量,所以可以利用聚合物溶液浇成透明的薄膜。

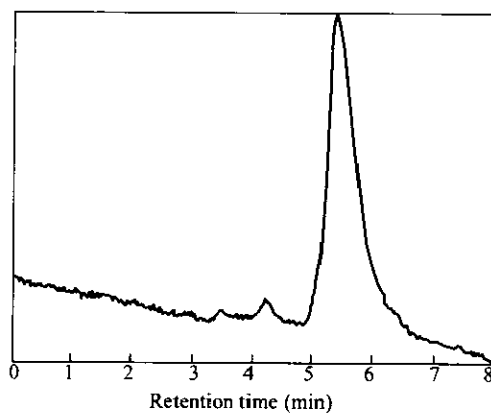


Fig. 5 GPC of polymer in CHCl_3

TGA 测试结果(图 6)表明,无论在空气中,还是在 Ar 气中,聚合物重量损失 5% 的热分解温度均在 400°C 以上,表明聚合物具有优良的热稳定

性.

UV-Vis 吸收光谱图 7 表明, 聚合物在不同的溶剂最大吸收峰的波长不一样. 在溶剂 CHCl_3 、

CH_2Cl_2 、THF 中最大吸收峰的波长分别为 380.0、381.5、382.5 nm.

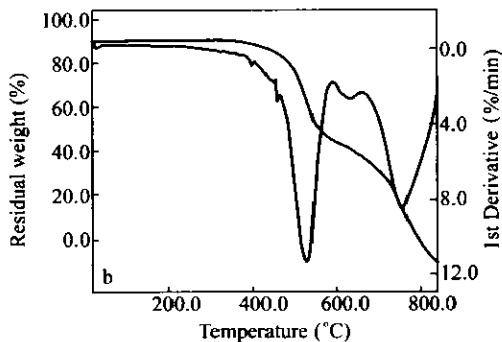
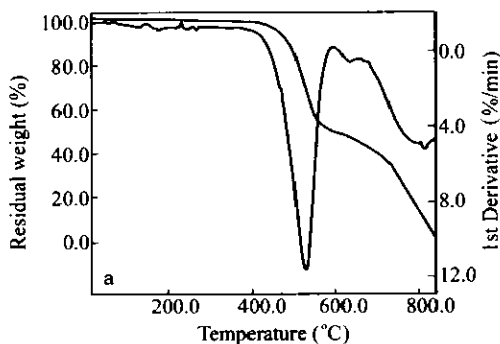


Fig. 6 TGA thermograms of polymer, 20 K/min
a) in Ar; b) in air

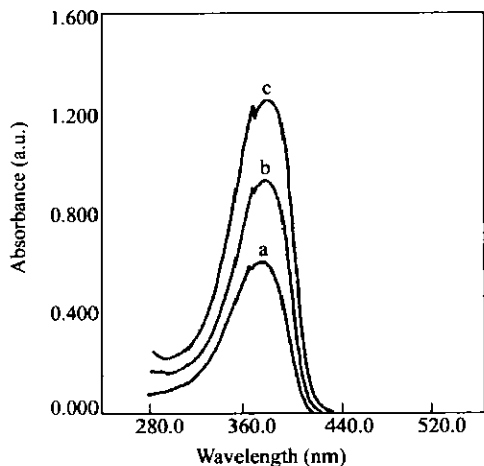


Fig. 7 UV-Vis spectra of polymer solution
a) CHCl_3 ; b) CH_2Cl_2 ; c) THF

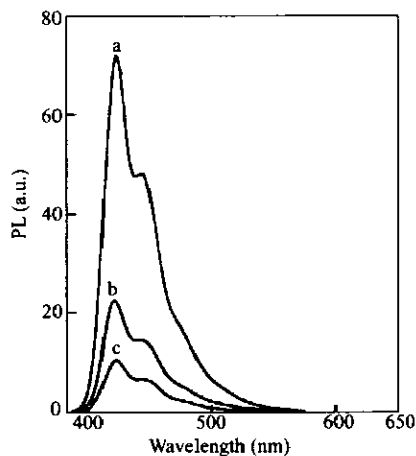


Fig. 8 The PL spectra of polymer in CHCl_3 excited at 320 nm
a) 0.01 mg/mL; b) 0.002 mg/mL; c) 0.001 mg/mL

综上所述, 本文采用一种新的途径合成了可溶可熔的聚 9,9-二己基芴材料, 通过结构表征和

性能测试得到证实. 该材料发蓝光, 且具有很好的荧光发光特性.

REFERENCES

- 1 Fukuda M, Sawada K, Yoshino K. *J Polym Sci, Part A, Polym Vhem*, 1993, 31: 2465 ~ 2471
- 2 Fukuda M, Sawada K, Yoshino K. *Jpn J Appl Phys*, 1989, 28(8): 1433 ~ 1435
- 3 Ohmori Y, Uchida Y, Yoshino K. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30(11B): 1941 ~ 1943
- 4 Pei Q, Yang Y. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 7416 ~ 7417
- 5 Yang Y, Pei Q. *J Appl Phys*, 1997, 81(7): 3294 ~ 3298
- 6 Ranger M, Leclerc M. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1997, 1597 ~ 1598
- 7 Ranger M, Rondeau M, Leclerc M. *Macromolecules*, 1997, 30: 7686 ~ 7691
- 8 Kreyenschmidt M, Klaerner G, Fuhrer T, Ashenhurst J, Kary S, Chen W D, Lee V Y, Scott J C, Miller D. *Macromolecules*, 1998, 31: 1009 ~ 1103
- 9 Lee S H, Tsutsui T. *Thin Solid Films*, 2000, 363: 76 ~ 80

- 10 Johansson D M, Granlund T, Theander M, Lnganas O, Andersson M R. *Synth Met*, 2001, 121: 1761 ~ 1762
- 11 Xia C, Advincula R C. *Macromolecules*, 2001, 34: 5854 ~ 5859
- 12 Di Yingwei (狄英伟), Ba Xiaowei (巴晓微), Xie Deming (谢德民), Wang Rongshun (王荣顺). *Functional Material (功能材料增刊)*, 1998, 10: 127 ~ 137

SYNTHESIS OF POLY(9,9-DIHEXYLFLUORENE) BLUE-LIGHT EMITTING MATERIALS AND ITS PROPERTIES

LIU Chengmei¹, XUE Feng^{1,2}, HUANG Shuhuai²

(¹ Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology;

² College of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract A soluble blue-light emitting polymer, Poly(9,9-dihexylfluorene), was prepared by using the oxidative polymerization method. The monomer, 9,9-dihexylfluorene, was prepared in a DMSO/benzene mixture with solid KOH as catalyst and the product was purified by chromatography with ethyl ether/n-hexane (5/95) as the eluant. Poly(9,9-dihexylfluorene) was synthesized by chemical polymerization utilizing FeCl₃ as an oxidizing agent under argon atmosphere at room temperature for three days. Its structure and properties were characterized by FTIR, ¹H-NMR, TGA, GPC, UV-Vis and photoluminescence spectra. The experimental results showed that the molecular weight of the polymer measured with GPC was $M_w/M_n = 27692/24476$. The thermal degradation temperature (weight loss 5%) of the polymer was over 400°C either in air, or in Ar. The polymer was found to be fusible at high temperature and soluble in most common organic solvents, such as chloroform, tetrahydrofuran and dichloromethane. Both in solution and film state, the polymer shows strong fluorescent excitation characteristics. The peak wavelength of its photoluminescence in chloroform solution was around 420 nm excited at 320 nm. The polymer can be processed as film by a solution-casting method and shows unique blue light emitting properties, and may be widely used in electroluminescent devices as blue-light emitting diodes and polymer lasers.

Key words Poly(9,9-dihexylfluorene), Synthesis, Properties