

·研究简报·

一种可光交联聚芴蓝光材料的合成与表征*

袁翔东¹ 温贵安² 戚筱瑛¹ 汤多峰¹ 彭 波¹ 汪联辉¹ 韦 玮¹ 黄 维^{1,2**}

(¹ 复旦大学先进材料研究院 上海 200433) (² 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院 南京 210003)

关键词 光交联, 聚芴, 氧杂环丁烷, 蓝光材料

机电致发光器件代表了未来显示技术的发展趋势,已引起学术界、企业界和政府部门的广泛关注^[1-4].目前,全色显示是机电致发光器件商业化的控制因素之一,成为当前研究的一项热点.利用多层器件结构获得的白色电致发光器件,可以有效地提高平板显示器的分辨率.与有机小分子相比,目前的高分子电致发光器件以单层结构为主,这主要是由于共轭高分子发光材料一般通过溶液旋涂法(spin coating)或喷墨打印法(ink-injecting)成膜.在制作多层器件时,易因窜层等问题影响成膜效果和发光效率.因此,必须对旋涂工艺进行改良,如采用交联方法等提高成膜质量和器件稳定性^[1,5,6].本课题组设计合成了一系列、不同发光颜色的可光交联共轭高分子材料,本文报道的是其中一种,即可光交联的聚芴蓝光材料.由于其具有量子产率高、光谱稳定性强等特点,为该类材料在多层全色电致发光器件中的应用奠定了基础.

1 试剂与测试仪器

所有试剂均从Aldrich、Acros或Alfa Aesa公司购得,未进一步处理而直接使用.2,7-二溴-9,9'-二辛基芴的合成参照文献[7].无水THF经钠丝处理,经加热回流后得到;核磁共振氢和碳谱采用美国Varian公司的Varian Mercury plan NB400型核磁共振仪测定(CDCl₃为溶剂,TMS为内标);聚合物的元素组成采用德国Elementar公司的CHNS-O型元素分析仪进行分析;分子量测定采用日本岛津公司Shimadzu Lc-VP凝胶渗透色谱仪;热性能测试采用日本岛津公司Shimadzu DSC-60A和

DTG-60A,示差扫描量热仪测试与热重分析条件均为10 K/min,在氮气保护下进行;光谱性质测试分别采用日本岛津公司的紫外-可见光谱仪Shimadzu UV-3150和RF-5300PC,溶液浓度为 1×10^{-5} mol/L(以共轭重复单元计).

2 2,7-(三亚甲基硼酸酯)-9,9'-二辛基芴(3)的合成

在烧瓶中加入1(8.0 g,14.7 mmol),无水无氧处理.注入无水THF(80 mL),-78℃干冰/丙酮浴,缓慢滴加1.6 mol/L的*n*-BuLi(31.3 mL,50.0 mmol),在-78℃下搅拌2 h,然后注入三异丙基硼酸酯(16.5 g,88.2 mmol).搅拌10 min后,升至室温,搅拌12 h.加入2 mol/L的HCl水溶液过量,乙醚萃取,有机相旋蒸浓缩,有粘稠白色固体析出.再加入甲苯(30 mL)和1,3-丙二醇(1.8 g,29.4 mmol),升温回流12 h.旋蒸除溶剂,得白色固体,以正己烷重结晶,得纯白色晶体为产物3(7.0 g,85%)^[8].¹H-NMR(400 MHz,CDCl₃, δ):7.74(d,2H),7.71(s,2H),7.68(d,2H),4.20(t,8H),2.08(m,4H),1.98(m,8H),1.21~0.91(m,12H),0.80(t,6H),0.54(m,4H).

3 3-[(6-溴己基)甲氧基]-3-乙基氧杂环丁烷(4)的合成

称取1,6-二溴己烷(74.176 g,0.304 mol)溶于正己烷(100 mL),随后加入3(11.38 g,0.098 mol)、NaOH(65.0 g,1.625 mol)、100 mL去离子水以及相转移催化剂四丁基溴化铵(0.5 g),常温下搅拌24 h,再升温回流2 h.冷却至室温,加入水100 mL,以正己烷萃取3遍,有机相用无水MgSO₄干

* 2006-04-07 收稿,2006-06-12 修稿;国家自然科学基金(基金号 60325412,90406021,60537030,20504007 和 50428303)、上海市科学技术委员会(项目号 03DZ11016 和 04XD14002)以及上海市教育发展基金(基金号 03SG03)资助项目;

** 通讯联系人,E-mail: chehw@nus.edu.sg;wei-huang@fudan.edu.cn

燥过夜,旋蒸除去溶剂,柱层析分离(以正己烷和二氯甲烷为洗脱剂梯度淋洗),得无色液体 **4** (20.5 g, 75%)^[9]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.30 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.42 ~ 1.90 (m, 6H, $-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-$), 3.32 ~ 3.52 (m, 6H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 4.33 和 4.50 (dd, 4H, two $-\text{CH}_2-$ in the oxetane ring).

4 2,7-二溴-9,9'-二[3-乙基-3-(6-己基)甲基醚-氧杂环丁烷]苕(**5**)的合成

步骤同 2,7-二溴-9,9'-二辛基苕的合成^[7]. 用量为 **1** (1.67 g, 5 mmol), 50% NaOH 溶液 (2 mL), **4** (4.20 g, 15 mmol), 产物 **5** 为无色稠状液体 (95%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.52 (d, 2H), 7.50 (d, 2H), 7.42 (d, 2H), 4.33 和 4.50 (dd, 4H, two $-\text{CH}_2-$ in the oxetane ring), 3.45 (s, 2H), 3.32 (t, 2H), 2.04 (d, 4H), 1.91 (m, 2H), 1.70 (m, 2H), 1.37 (m, 2H), 1.25 (t, 2H), 1.09 (m, 4H), 0.84 (m, 3H), 0.57 (m, 2H).

5 聚合反应

称取 **3** (0.558 g, 1.0 mmol), **5** (0.736 g, 1.0 mmol) 加入烧瓶中, 加入甲苯 (20 mL) 和 2 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液 (10 mL). 密封后, 在溶液中通入 N_2 至少 1 h 以除去 O_2 , 避光加入相转移催化剂 Aliquat 336 (催化量) 和钯催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (12.0 mg, 0.011 mmol). 升温至 90 $^\circ\text{C}$, 在 N_2 保护下反应 72 h. 冷却至室温, 反应物分别以氨水和水洗, 甲苯与水萃取, 旋蒸除去有机相, 滴入高速搅拌的甲醇中使聚合物沉降. 过滤并用水和乙醇洗涤. 沉淀物以丙酮为溶剂, 在索氏抽提器中抽提 48 h 除去小分子和低聚物. 真空 90 $^\circ\text{C}$ 干燥过夜, 得产物 P1 为淡绿色粉末 (0.873 g, 81%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.80 ~ 7.91 (2H), 7.61 ~ 7.73 (4H), 4.38 (4H, $-\text{CH}_2-$ in oxetane ring), 3.44 (2H), 3.33 (2H), 1.98 ~ 2.23 (4H), 1.64 ~ 1.72 (2H), 1.33 ~ 1.46 (3H), 1.07 ~ 1.15 (17H), 0.73 ~ 0.92 (11H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ): 152.01, 151.87, 140.70, 140.27, 129.01, 127.43, 126.47, 121.66, 121.58, 120.26, 73.59, 71.77, 55.53, 43.58, 40.72, 32.02, 30.25, 29.72, 29.44, 26.92, 26.09, 22.83, 14.32, 8.41; Anal. Calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{O}_4$: C 83.49; H 9.77; O 6.74. Found: C 83.12; H 9.53; O 6.26.

6 薄膜的制备及光交联反应

在浓度为 10 mg/mL 的 P1 溶液 (5 mL) 中, 加

入正离子光引发剂三芳基硫鎓盐 (0.5 wt%), 然后通过旋涂仪, 在洁净玻璃片上旋涂成 50 ~ 100 nm 的薄膜 (转速 3000 r/min). 待溶剂挥发后, 用手持式交联固化紫外灯 (302 nm) 在 N_2 保护下照射 10 s 左右. 为使交联继续进行, 将薄膜在 90 $^\circ\text{C}$ 下退火 1 min (软交联, soft curing). 加热可使薄膜中的氧杂环丁烷交联基团具有更好的流动性, 从而使交联程度增加. 在薄膜上滴加溶剂浸泡后, 升温至 180 $^\circ\text{C}$, 退火 5 min 除去薄膜中残余的引发活性种 (后烘烤, post baking). 所得薄膜不溶于甲苯、氯仿等常用有机溶剂.

7 讨论

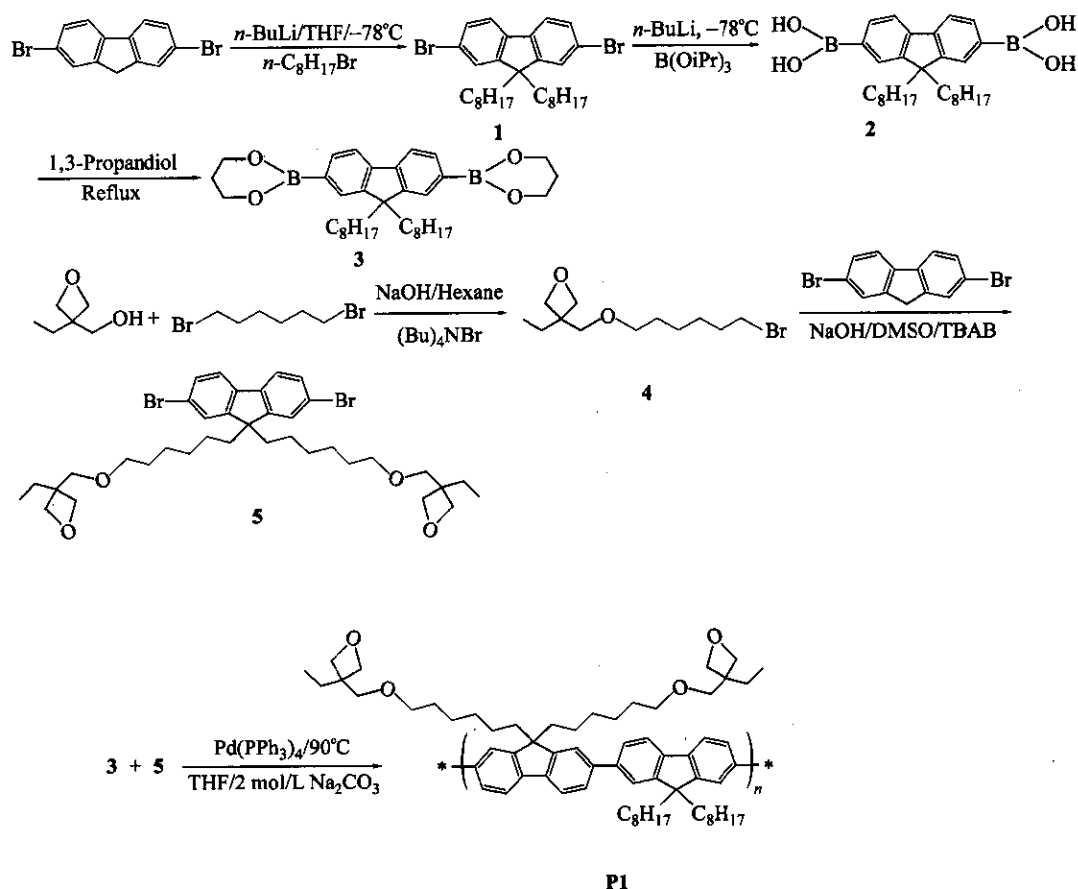
可光交联的聚苕合成路线如示意式 1 所示. 合成苕的双硼酸酯 **3** 一般是采用格氏试剂的方法, 但由于其产率低, 还不到 60%^[10], 因此改用正丁基锂制备苕双硼酸酯, 其产率超过 85%. 之所以选择氧杂环丁烷作为光交联基团, 主要是由于氧杂环丁烷在交联聚合过程表现为正离子开环机理^[11]. 与其他可交联基团相比, 该基团的交联速度快, 转化率高, 且交联以后体积收缩非常小, 形成的薄膜平整性好, 非常适用于对薄膜均匀度要求很高的电致发光器件^[12]. 可交联的含氧杂环丁烷苕单体合成与苕的烷基化反应类似, 其产率在 90% 以上. 采用 Suzuki 聚合可以控制产物的构型, 反应条件温和且产率较高.

由步骤 5 中的 P1 核磁氢谱数据可见, 聚合物除具备苕的特征峰外, 还存在 $\delta = 4.38$ 左右氧杂环丁烷的特征峰, 这表明聚合物带有氧杂环丁烷基团, 且从核磁谱图数据看, 含与不含氧杂环丁烷的苕重复单元与投料时单体比例相符, 即 1:1 的关系. 同时元素分析测得, P1 的 C、H、O 含量分别为 83.12%, 9.53% 和 6.26%, 与产物理论值 83.49%、9.77% 和 6.74% 相比较非常接近, 氧元素的存在进一步证实了聚合物带有氧杂环丁烷基团.

GPC 测得 P1 的数均分子量 M_n 为 2.43×10^4 , 重均分子量 M_w 为 4.33×10^4 , 多分散性 PDI 为 1.78.

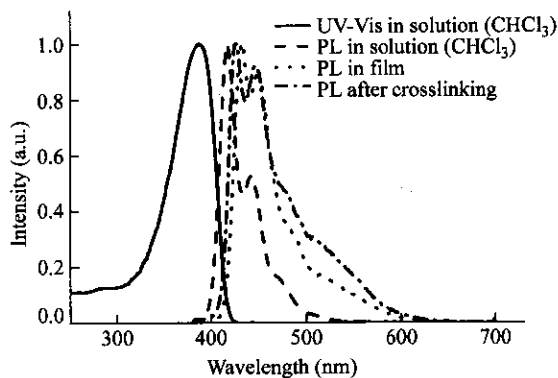
对聚合物 P1 的热性能进行了测试. 其中, DSC 测试结果中没有明显的玻璃化转变峰. 热重分析结果表明, 可交联聚苕在失重 5% 和 10% 时的分解温度分别为 376 和 401 $^\circ\text{C}$, 与 9 位带长链烷烃的聚苕基本没有区别^[9].

如图 1 所示, 我们研究了 P1 在 CHCl_3 稀溶

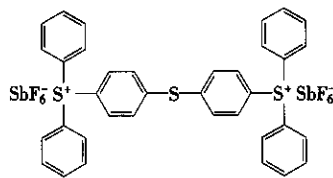


Scheme 1 Synthetic route for crosslinkable polyfluorene

液、固态成膜以及交联后的光致发光性质.其最大发射峰波长分别为 417、434 和 426 nm,在液态的 UV 最大吸收峰波长为 388 nm. P1 与文献[13]报道的聚辛基芴的光谱性能基本一致.这说明 P1 表现为聚芴主链的发光,氧杂环丁烷交联基团的引入并不会改变主链的紫外吸收和荧光发射的峰形和发射峰位置.

Fig. 1 UV-Vis absorption and PL spectra of P1 in solution (CHCl_3) and film

在研究可交联共轭聚合物的交联反应时,选用了结构如下的三芳基硫鎓盐作为光交联的引发剂.它是若干种结构的硫鎓盐衍生物的混合物,其特点在于热稳定性好,在高温 300°C 下也不分解,其最大吸收波长在 310 nm 左右.



由于光引发剂溶于极性大的溶剂中,实验中发现如将聚合物溶于甲苯时,加入光引发剂导致分相,从而使旋涂后的交联薄膜平整度差.所以溶解聚合物时改用了极性较大的氯仿.此外,由于可交联共轭聚合物为富电子体系,对光激发非常敏感,光引发剂的存在将导致荧光的猝灭,因此材料在光引发交联后,必须在 180°C 紫外光引发条件下退火,使残余的光引发剂全部参与光聚合反应,完全消除^[6].

由图 1 可以得出, P1 交联前后的固态发光性

能没有明显改变,交联后比交联前的最大发射峰仅有 8 nm 的蓝移.氧杂环丁烷交联膜的这种稳定性,为多层高分子发光器件的开发应用创造良好基础.

REFERENCES

- 1 Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, Burroughes J H, Marks R N, Taliani C, Bradley D D C, Santos D A Dos, Brédas J L, Logdlund M, Salaneck W R. *Nature*, 1999, 397: 121 ~ 128
- 2 Bernius M T, Inbasekaran M, Berien J O'. *Adv Mater*, 2000, 13: 1737 ~ 1750
- 3 Avilov I, Marsal P, Beljonne D. *Adv Mater*, 2004, 16: 1624 ~ 1629
- 4 Jing Xiabin(景遐斌), Wang Lixiang(王利祥), Wang Xianhong(王献红), Geng Yanhou(耿延候), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2005, (5): 655 ~ 664
- 5 Bacher E, Bayerl M, Rudati P, Reckefuss N, Muller C D, Meerholz K, Nuyken O. *Macromolecules*, 2005, 38, 1640 ~ 1647
- 6 Müller C D, Aurélie F, Nina R, Markus R, Valérie W, Paula R, Holger F, Oskar N, Heinrich B, Klaus M. *Nature*, 2003, 421: 829 ~ 833
- 7 Ranger M, Rondeau D, Leclerc M. *Macromolecules*, 1997, 30: 7686 ~ 7691
- 8 Liu B, Yu W L, Lai Y H, Huang W. *Chem Mater*, 2001, 13(6): 1984 ~ 1991
- 9 Lu Y H, Hsu C S. *Macromolecules*, 1995, 28: 1673 ~ 1680
- 10 Chen X W, Liao J L, Liang Y M, Ahmed M O, Tseng H E, Chen S A. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 636 ~ 637
- 11 Wang Dehai(王德海), Jiang Ling(江枫). *UV Solidified Material-Theory and Practice*(紫外光固化材料——理论与实践). Beijing(北京): The Science Press(科学出版社), 2001. 81 ~ 88
- 12 Fouassier J P. *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*. New York: Munich Hanser/Gardner Publications Co., 1995. 102 ~ 144
- 13 Maxime R, Dany R, Mario L. *Macromolecules*, 1997, 30: 7686 ~ 7691

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A PHOTO-CROSSLINKABLE BLUE LIGHT-EMITTING POLYFLUORENE

YUAN Xiangdong¹, WEN Guian², QI Xiaoying¹, TANG Duofeng¹,
PENG Bo¹, WANG Lianhui¹, WEI Wei¹, HUANG Wei^{1,2}

(¹ Institute of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200433)

(² Institute Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210003)

Abstract A photo-crosslinkable polyfluorene with oxetane group was synthesized and characterized by NMR, elemental analysis, etc. It was evidenced that the introduction of photocrosslinkable oxetane group has very little effect on the blue-light-emission of polyfluorene. Insoluble polyfluorene films were obtained by crosslinking with the addition of the triarylsulfonium salt photoinitiator under UV irradiation. It was revealed that the optoelectronic properties of crosslinked polyfluorene displayed little change compared with uncrosslinked polyfluorenes.

Key words Photo-crosslinkable, Polyfluorene, Oxetane, Blue light-emitting material