

一种受阻胺封端的聚芴蓝光材料的合成及其稳定性研究*

司三民¹ 解令海¹ 韦 玮² 彭 波^{2**} 黄 维^{1**}

(¹ 复旦大学先进材料实验室 上海 200433) (² 复旦大学先进光子材料与器件国家重点实验室 上海 200433)

摘 要 以五甲基哌啶醇、对溴苯磺酰氯为原料合成了一种受阻胺抗氧稳定剂,通过 Suzuki 反应将其封端到聚(9,9-二辛基)芴上.通过核磁共振谱、凝胶渗透色谱对合成材料的分子结构进行了表征,并利用荧光发射光谱和退火方法,对其光谱热稳定性进行了细致研究.实验结果表明,当在聚芴分子链上引入受阻胺五甲基哌啶醇后,其荧光发射光谱的稳定性显著提高,绿光区发射现象明显减弱.

关键词 聚芴,受阻胺,抗氧化,绿光发射

在过去的十几年中,基于有机共轭聚合物的光电子器件,如有机/聚合物电致发光器件(OLED/PLED)、有机场发射器件(OFET)和有机太阳能电池等,由于具有加工简单,价格低廉,材料结构多样以及良好的柔韧性等诸多优点,已经表现出许多无机光电子器件所无法比拟的优势,因此受到科学界和工业界的广泛关注.然而,与无机材料相比,有机光电子材料由于自身结构因素普遍存在着稳定性低的问题,直接影响了其器件的性能.目前,器件的寿命问题已经成为制约有机光电子器件迈向实用化的主要阻碍.

在众多提高器件寿命的方法中,封装被认为是解决这些问题的最佳方案.然而,在器件制作和工作过程中产生的微量氧却无法通过封装技术解决.因此,提高材料本身的稳定性是解决有机光电子器件寿命的根本方法.

聚芴及其衍生物由于具有优良的光电性能和热稳定性,目前已成为聚合物蓝色发光材料的首选^[1].然而,聚芴薄膜在凝聚态下易发生 π - π 分子堆砌,产生激基缔合物,导致荧光发射波长红移.特别是在高温退火和长时间通电的情况下,其9位上的碳原子易被氧化成芴酮^[2],使得其荧光量子效率下降.为了解决这些问题,研究人员做了大量的工作,如在聚芴的主链上引入大体积的基团(如蒽等),由于空间位阻效应使其产生很强的扭曲力,与聚芴分子不能产生共平面,从而提高了聚芴光谱的稳定性^[3-5].另外,高分子量和强位阻效应的封端基也能使聚芴的热稳定性和光谱稳定性

明显提高^[6-8].

五甲基哌啶醇($C_{10}H_{21}NO$)作为一种受阻胺光稳定剂(HALS),广泛应用于通用高分子材料中.其在聚合物中的抗氧化机理是,受阻胺能消除聚合物在使用过程中产生的过氧自由基,通过自身与氧发生作用从而达到材料不被氧化的目的^[9].聚芴类蓝光材料由于环境中的氧气作用使得9位上的碳原子发生氧化生成芴酮^[10],从而导致荧光发射光谱红移.为了克服聚芴的这个缺点,本文选择五甲基哌啶醇($C_{10}H_{21}NO$)作为稳定剂,通过 Suzuki 反应将其键接到聚芴的端基,得到一种新型受阻胺封端的聚芴蓝光材料.通过核磁和凝胶色谱对受阻胺封端的聚芴结构进行了表征,利用荧光光谱对其光谱稳定性进行了细致的研究,与以苯封端的聚芴比较发现,这种用受阻胺封端的聚芴发光材料,其光谱稳定性有了显著的提高.

1 实验部分

1.1 原料

芴(纯度 97%)、对溴苯磺酰氯(纯度 95%)由 Aldrich 购买;1-溴辛烷(AR)、五甲基哌啶醇(AR)、甲苯(AR)、分子筛(4Å)由上海试剂公司购买.实验前,甲苯分别经过了减压蒸馏和除氧处理,分子筛在 200℃下烘干 12 h.

1.2 所用仪器

所有合成材料的核磁共振氢谱(¹H-NMR)均在 Varian Mercury Plus 400 型核磁共振仪(400 MHz)上完成.荧光光谱由 Shimadzu RF-5300PC 型荧光

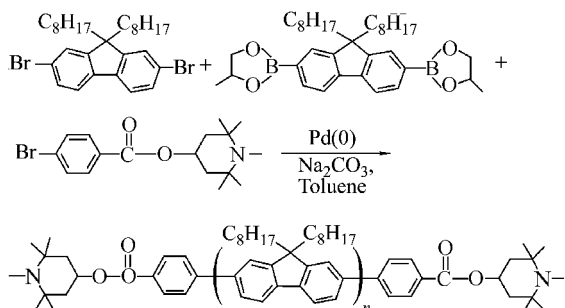
* 2005-12-27 收稿,2006-03-09 修稿.国家自然科学基金(基金号 20428304,10476008)资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: jipeng@fudan.edu.cn; wei-huang@njupt.edu.cn; 1** 现通讯地址:南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院 南京 210003

光谱仪获得.紫外光谱在 Shimadzu UV-3150 型紫外光谱仪测得.聚合物的数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)在 Shimadzu LC10A 型凝胶渗透色谱仪测得.玻璃化温度由 Shimadzu DSC60 获得.

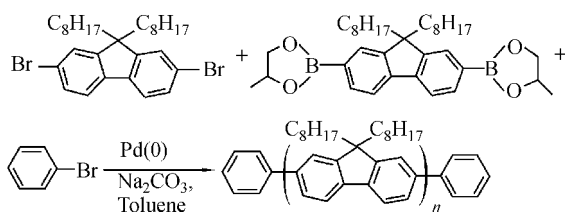
1.3 合成实验

五甲基哌啶醇封端的聚芴(POF-PMP)合成路线及步骤如下^[11~13]:



首先,称取 2,7-二溴-9,9-二辛基芴 $C_{29}H_{40}Br_2$ (1.1 g, 0.002 mol) 和 2,7-二硼酸脂-9,9-二辛基芴 $C_{35}H_{52}B_2O_4$ (1.23 g, 0.0022 mol) 加入到三颈瓶中,避光、抽真空、充入 N_2 , 并加入少量钯催化剂.然后,注入经 N_2 鼓泡处理的甲苯 40 mL, 缓慢地加热到 $50^\circ C$; 注入经除 O_2 的碳酸钾溶液 (2 mL, 2 mol/L), 加热到 $90^\circ C$, 反应 12 h. 最后,将 1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇基对溴苯基酯 $C_{17}H_{25}NO_2$ (0.15 g, 0.0004 mol) 溶在 20 mL 甲苯中,并注入到反应体系中去,继续反应 36 h. 停止反应,加氨水,除去钯催化剂.用 CH_2Cl_2 萃取,甲醇沉降、抽提,得到聚合物 POF-PMP 1.5 g, 产率 65%.

苯封端的聚芴(POF)合成路线及步骤如下:



首先,称取 2,7-二溴-9,9-二辛基芴 $C_{29}H_{40}Br_2$ (1.1 g, 0.002 mol) 和 2,7-二硼酸脂-9,9-二辛基芴 $C_{35}H_{52}B_2O_4$ (1.23 g, 0.0022 mol) 加入到三颈瓶中,避光、抽真空、充入 N_2 , 加入少量钯催化剂.然后,注入经 N_2 鼓泡处理的甲苯 40 mL, 缓慢地加热到 $50^\circ C$, 注入经过除 O_2 的碳酸钾溶液 (2 mL, 2 mol/L), 加热到 $90^\circ C$, 反应 12 h. 将溴苯 (0.006 mL, 0.0004 mol) 溶在 20 mL 经 N_2 鼓泡处理的甲

苯中,注入到反应体系中去,继续反应 36 h, 停止反应.加氨水除去钯催化剂,用 CH_2Cl_2 萃取,甲醇沉降、抽提,得到聚合物 POF 1.4 g, 产率 60%.

1.4 荧光光谱

为了研究引入受阻胺基团后对聚芴类发光材料光谱稳定性的影响,对制备的目标聚合物 POF-PMP 和聚合物 POF 在空气中 $200^\circ C$ 下进行了退火处理.首先,将 POF-PMP 和 POF 分别配成 0.8 ~ 2 wt% 的四氢呋喃溶液,室温条件下,在 5000 K/min 下旋涂到干净的石英基片上.将旋涂好的样品膜在空气中 $200^\circ C$ 下不同退火时间下做退火处理.然后进行吸收光谱和发射光谱测定.

2 结果与讨论

2.1 1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇基对溴苯基酯 ($C_{17}H_{24}BrNO_2$) 的结构表征

图 1(a) 是封端剂 $C_{17}H_{24}BrNO_2$ 的核磁谱. ^1H -NMR ($CDCl_3$, δ): 7.54 ~ 7.88 (br, 4H, Ph—), 3.97 (s, 1H, PMP—CH—O—), 1.92 (s, 3H, PMP—CH₂—), 1.15 (m, 12H, PMP—CH₃). 从核磁谱中可以看到, $\delta = 7.54 \sim 7.88$ 的峰是苯环上的 4 个氢, $\delta = 5.12$ 的单峰是五甲基哌啶醇与氧相连的碳原子上的氢, $\delta = 1.92$ 的峰是和氮原子相连的甲基氢, $\delta = 1.15$ 的多重峰是其它 4 个甲基氢.

2.2 聚合物的结构表征

图 1(c) 是聚合物 POF 的核磁谱图. ^1H -NMR ($CDCl_3$, δ): 7.54 ~ 7.88 (br, 6H, Ph—), 2.01 (m, 4H, Ph—CH₂—), 1.29 ~ 1.03 (m, 20H, —CH₂—), 1.15 (m, 12H, PMP—CH₃), 0.6 ~ 0.8 (m, 8H, CH₃—CH₂—). 图 1(b) 是目标聚合物 POF-PMP 的核磁谱图. ^1H -NMR ($CDCl_3$, δ): 7.54 ~ 7.88 (br, 6H, Ph—), 2.01 (m, 4H, Ph—CH₂—), 1.29 ~ 1.03 (m, 20H, —CH₂—), 1.15 (m, 12H, PMP—CH₃), 0.6 ~ 0.8 (m, 10H, CH₃—CH₂—). 比较图 (b) 和图 (c) 可以看出,在 POF-PMP 的 ^1H -NMR 中, $\delta = 5$ 左右有一个宽的小峰,把这个小峰放大与封端剂 (a) 在此处峰位比较发现,结果是一致的.此峰为酯键与受阻胺 PMP 连接处的质子所产生的峰.因此,表明 POF-PMP 被成功制备.

利用凝胶渗透色谱、紫外可见吸收光谱、荧光发射光谱和热分析仪对目标聚合物 POF-PMP 和聚合物 POF 的各种物理性能进行了测试,其结果见表 1.

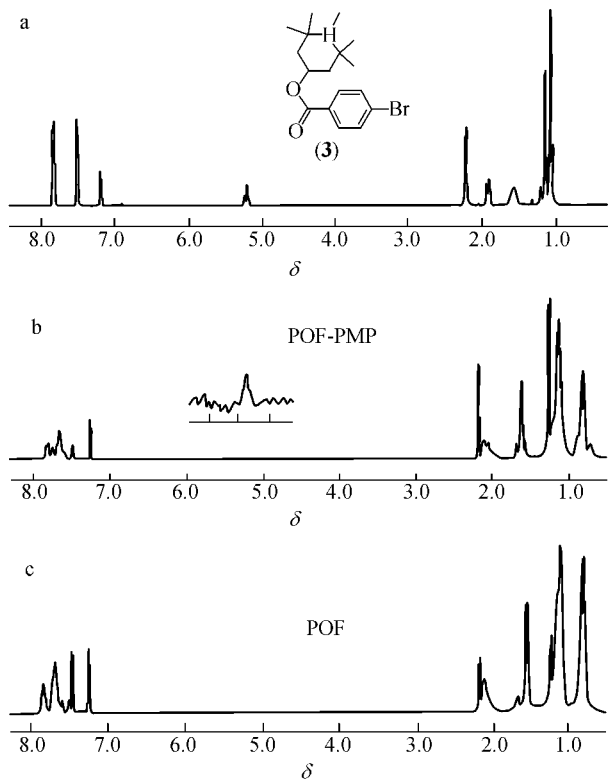


Fig. 1 ¹H-NMR of 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl 4-bromobenzoate(C₁₇H₂₄BrNO₂) and POF-PMP/POF

Table 1 Physical properties of polymer POF and POF-PMP

Polymer	Feedratio (DiBr/DiBorate/end-capper)	M _n	PDI(M _n /M _w)	T _g (℃)	λ _{max} (nm)	
					Absorption	Emission
POF	100/110/20	1.12 × 10 ⁴	2.78	50	389	416,438
POF-PMP	100/110/20	1.08 × 10 ⁴	2.90	51	390	421,442

由表 1 可知,POF 和 POF-PMP 的数均分子量 (M_n) 分别为 1.12×10^4 和 1.08×10^4 玻璃化温度分别为 50℃和 51℃,紫外吸收峰分别为 389 nm 和 390 nm,两者相差 1 nm. POF 有两个荧光发射峰,分别位于 416 nm 和 438 nm, POF-PMP 在 421 nm 和 442 nm 处也有两个荧光发射峰,较 POF 的峰位分别红移了 5 nm 和 4 nm,可以看出,两个聚合物的物理性质基本类似.

2.3 荧光光谱

聚芴的荧光光谱在受热条件下所产生的绿光区发射,通常被认为是由于聚芴链和聚芴链间产生激基缔合物^[14],但近年来,峰值在 535 nm 处出现的绿光区发射归因于芴酮与聚芴链间的激基复合物所导致^[15~17]. 为了研究受阻胺对绿光发射的影响,本文对受阻胺封端的聚芴(POF-PMP)和溴苯封端的聚芴(POF)在空气中 200℃下不同退火时间的荧光光谱进行了比较.

2.3.1 聚合物 POF 荧光光谱 图 2 是聚合物

POF 在空气中 200℃下不同退火时间的荧光光谱. 可以看出,退火前 POF 有两个荧光发射峰,分别为 416 nm 和 438 nm,为典型的聚芴荧光发射光谱^[10]. 当在空气中退火 1 h 后,聚合物 POF 的发射峰已经发生了明显的红移,在 500 ~ 550 nm 处出现了新的荧光发射峰. 随着退火时间的增长,其峰强度增加. 当退火时间增加到 4 h,其峰强度已经和 416 nm 处的峰强度相近.

2.3.2 聚合物 POF-PMP 的荧光光谱 图 3 是目标聚合物 POF-PMP 在空气中 200℃下退火的荧光发射图谱. 结果显示,退火前 POF-PMP 有两个荧光发射峰,分别为 421 nm 和 442 nm,较 POF 的峰分别红移了 5 nm 和 4 nm. 在空气中退火 1 h 后,荧光发射谱开始红移. 继续退火 2 h,3 h,荧光发射谱没有明显的红移变化;当退火时间为 4 h,在 500 ~ 550 nm 处出现了新的荧光发射峰. 比较图 2 和图 3 可以看出,引入五甲基哌啉醇并没有完全抑制聚芴的发射光谱的红移,但是,相对以苯

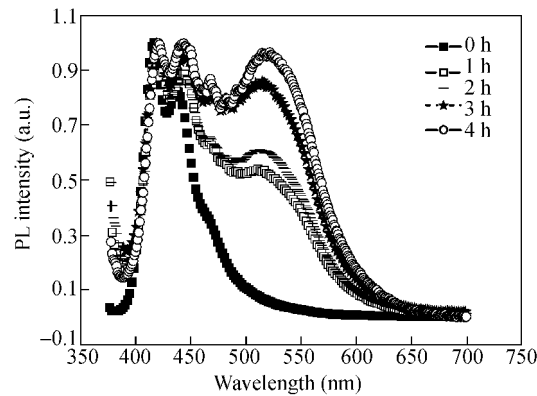


Fig. 2 Photoluminescence spectra of POF in the solid state in the various annealing time at 200℃ in air

封端的聚苝而言,其荧光发射谱的红移要缓慢的多,说明引入受阻胺到聚苝体系中提高了聚苝的光谱稳定性.

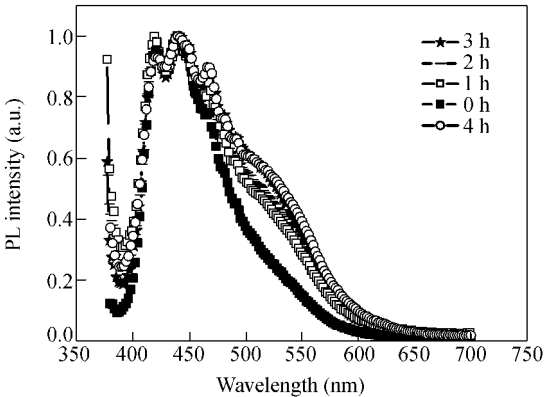


Fig. 3 Photoluminescence spectra of POF-PMP in the solid state in the various annealing time at 200℃ in air

2.3.3 聚合物 POF-PM 和 POF 荧光光谱的比较

为了比较 POF 和 POF-PMP 在绿光区的荧光发射强度,用绿光发射峰的强度(535 nm)除以蓝光发射峰的强度(416 nm)^[17],得到 $I_{\text{green}}/I_{\text{blue}}$ 比值结果,见表 2.

Table 2 $I_{\text{Green}}/I_{\text{Blue}}$ of Polymer POF and POF-PMP in the various annealing time at 200℃ in air

Polymer	Annealing time(h)				
	0	1	2	3	4
PFO	0.0417	0.491	0.564	0.808	0.941
PFO-PMP	0.233	0.397	0.435	0.473	0.505

结果表明,退火前,POF 的 $I_{\text{green}}/I_{\text{blue}}$ 值为 0.0417,远小于 POF-PMP 的 0.233,这是由于在引入 PMP 的同时也引入了羰基,使得 535 nm 处的峰值增加.但随着时间的增长,POF-PMP 的 $I_{\text{green}}/I_{\text{blue}}$ 的值小于 POF 的值,平均为 1.8 倍.产生这个结果的原因是,POF 在热氧的条件下由聚苝氧化生成了聚苝酮^[17]. POF-PMP 在热氧条件下端基的五甲基哌啶醇和空气中的氧发生了反应,从而使得聚苝不易被氧化.

综上所述,通过 Suzuki 反应合成了一种受阻胺封端的聚苝蓝光发光材料.研究了其在空气中 200℃ 下退火后所合成材料的稳定性.通过荧光发射光谱可以看到,当在聚苝中引入抗氧化剂五甲基哌啶醇后,有效地抑制了聚苝在空气中退火条件下绿光区的生成,在一定程度上提高了聚苝的光谱稳定性.相比较其它提高聚苝光谱稳定性的方法,该方法较为简单易行,为聚苝的光谱稳定的提高开辟了一条新的方法.

REFERENCES

1 Nether D. Macromol Rapid Commun,2001,22 1365 ~ 1385

2 Scherf U,List E J W. Adv Mater,2002,14 477 ~ 487

3 Lee J I,Huang D H,Park H,Zung C T,Miller R D. Synth Met,2000,111-112 195 ~ 197

4 Stephan S,Grimsdale A C,Wei T. J Am Chem Soc,2001,123 954 ~ 960

5 Zhan X,Liu Y,Wu X,Wang S,Zhu D Z. Macromolecules,2002,35 2529 ~ 2537

6 Lee J I,Klaerner G,Miller R D. Chem Mater,2002,14 1332 ~ 1339

7 Klarner G, Lee J I, Lee V Y, Chan E, Chen J P, Nelson A, Markiewicz D, Siemens R, Scott J C, Miller R D. Chem Mater,1999,11 1800 ~ 1805

8 Sims M,Bradley D C C,Koeberg M,Asimakis A,Grell M,Lidzey D G. Adv Funct Mater,2004,14 765 ~ 781

9 Wang Kezhi(王克智). Speciality Petrochemical(精细石油化工),1994,(5) 6 ~ 13

10 Mastrolilli P,Nobile C F,Grisorio R. Chem Mater,2004,37 4488 ~ 4895

11 Hou Qing(侯琼),Niu Yuhua(牛于华),Yang Wei(杨伟),Yang Hongqiang(阳红强),Yuan Min(袁敏),Cao Yong(曹镛). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(4) 161 ~ 165

12 Chen Huanzhang(陈焕章),Zhao Dishun(赵地顺),Wang Yunshan(王云山). Chemical Production and Technology(化工生产与技术),1996,(3) :

36 ~ 37

- 13 Lee I K, Klaerer G, Miller R D. *Chem Mater*, 1999, 11: 1083 ~ 1088
- 14 Blizyuk V N, Carter S A, Scott J C, Klamer G, Miller R D, Miller D C. *Macromolecules*, 1999, 32: 361 ~ 369
- 15 List E J W, Guentner R, Freitas P S, Scherf U. *Adv Mater*, 2002, 14: 374 ~ 378
- 16 Liu B, Wang L Y, Lai Y H, Huang W. *Chem Mater*, 2001, 13: 1984 ~ 1991
- 17 Zhao W, Cao T, White J M. *Adv Funct Mater*, 2004, 14: 783 ~ 790

SYNTHESIS AND THERMO-STABILITY INVESTIGATION OF BLUE ELECTROLUMINESCENT POLY(9,9'-DIOCTYLFLUORENE) END-CAPPED WITH HINDERED AMINE LIGHT STABILIZER

SI Sanmin¹, XIE Linghai¹, WEI Wei², PENG Bo², HUANG Wei¹

(¹ *Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200433*)

(² *State Key Laboratory for Advanced Photonic Materials and Devices, Fudan University, Shanghai 200433*)

Abstract A novel hindered amine light stabilizer has been synthesized using 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinol and 4-bromobenzoyl chloride as the raw materials, and has been utilized to end-cap the blue electroluminescent poly-(9,9'-dioctylfluorene). The chemical structure of the polymer has been characterized with nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and gel permeation chromatograph (GPC). Its thermo-stability was investigated by comparing the fluorescent spectra after annealing at elevated temperature in air. It clearly demonstrated that the light fluorescent spectroscopic stability of the polymer was greatly improved and the common phenomenon of greenish blue emission has been effectively restrained after end-capped with the hindered amine light stabilizer.

Key words Polyfluorene, Hindered amine light stabilizer, Anti-oxidation, Green-emission