

苯并噻类共聚物与共混物的能量转移与激子空间限制研究*

庄启昕 刘子涛 陈 燕 韩哲文**

(华东理工大学材料科学与工程学院 超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

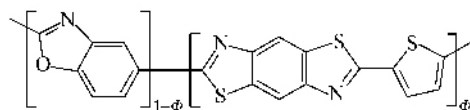
摘 要 通过 3-氨基-4-羟基苯甲酸盐盐(AHBAH), 2,5-二氨基-1,4-苯硫醇盐盐(DABDT)和 2,5-噻吩二羧酸(TDA)在多聚磷酸中缩聚,合成了一系列不同组成的高、低带隙无规共聚物聚(2,5-苯并噻唑)-*co*-聚(2,5-噻吩基苯并二噻唑)(ABPBO-*co*-PBZTT),并制备了一系列由 ABPBO 和 PBZTT 组成的共混物.通过紫外-可见吸收光谱、光致荧光光谱研究了聚合物不同组成和结构变化对光物理性能的影响.随着共聚物中 PBZTT 含量的增加,共聚物的发射波长红移,并发生了明显的 ABPBO 结构吸收能量向 PBZTT 转移的现象,共聚物膜的量子效率比纯 PBZTT 膜的量子效率有明显提高.共混物虽然也发生了能量转移现象,但其更易于形成集聚体,量子效率与纯的 PBZTT 聚合物相比,并没有明显提高.

关键词 聚(2,5-苯并噻唑), 聚(2,5-噻吩基苯并二噻唑), 共聚, 共混, 光物理性能, 能量转移

由于结构的易变性,共轭聚合物可以方便的通过化学裁剪实现期望的发光性能^[1,2].作为刚性棒状共轭聚合物,芳杂环苯并噻类聚合物如聚亚苯基苯并二噻唑(PBO)除了具有优异的力学性能、热稳定性和环境稳定性外,还具有很好的电子传输性和三阶非线性光学性能^[3~9].但和其他共轭聚合物一样,苯并噻类聚合物在固态时由于激发二聚体或集聚体的形成导致低的发光量子效率^[4,8].虽然可以通过共混或引入烷基取代基的方法来降低分子链间的相互作用,提高量子效率,但是这两种方法有各自的缺点,聚合物共混容易产生相分离,引入取代基使活性发射团稀释,降低电荷传输能力^[1,2,10,11].因此,通过无规共聚在聚合物主链上引入低带隙链段是目前比较可行的办法.这种基于能量转移原理的方法可以有效的提高量子效率,并可以通过颜色调节实现全色显示^[12~15].

基于能量转移原理,本文制备了一系列高、低带隙无规共聚物聚(2,5-苯并噻唑)-*co*-聚(2,5-噻吩基苯并二噻唑)(ABPBO-*co*-PBZTT),其结构见示意图1,研究聚合物结构变化对光物理性能的影响.在以前有关苯并噻类聚合物研究中, Jenekhe等^[16,17]曾制备了可用作半导体量子线的三嵌段共聚物——聚(2,5-苯并噻唑)-*b*-聚(亚苯基苯并二噻唑)-*b*-聚(2,5-苯并噻唑)(ABPBO-*b*-PBZT-*b*-ABPBO),由于 ABPBO 的带隙 E_g 为 3.24 eV, PBZT

的带隙 E_g 为 2.48 eV,因此这个嵌段共聚具有的带隙差 ΔE_g 为 0.76 eV.可以预见,由于富电子的噻吩环与缺电子的苯并二噻唑之间的空间阻碍比苯环与苯并二噻唑之间的空间阻碍小,因此 PBZTT 与 ABPBO 相比,具有更低的带隙.这样,由含有 ABPBO、PBZTT 链段形成的共聚物将具有更大的带隙差,可以得到更宽波长范围内的颜色调节材料.此外,本文还制备了一系列含有 ABPBO、PBZTT 的共混物,用来比较其与共聚物光物理性能的不同.在本文中,不同的激子迁移与俘获机理以及其与局部形态对光物理性能的影响将被详细讨论.



Scheme 1 Structure of ABPBO-*co*-PBZTT copolymers

1 实验部分

1.1 原料

3-氨基-4-羟基苯甲酸盐盐(AHBAH)^[18], 2,5-二氨基-1,4-苯硫醇盐盐(DABDT)^[19]根据文献所述方法制备,并用稀盐酸重结晶.2,5-噻吩二羧酸(TDA)从南京龙溪化工厂购得,甲基磺酸(MSA)从 Aldrich 购得,均直接使用.

1.2 聚合物合成

ABPBO^[18], PBZTT^[20] 聚合物按照文献所述方法制备. ABPBO-*co*-PBZTT 共聚物的合成方法与文

* 2006-11-13 收稿, 2007-01-27 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: zhwhan@ecust.edu.cn

献[8]的方法类似,通过 AHBAH,DABDT,TDA 3 组分在多聚磷酸(PPA)中缩聚得到.在制备的过程中,DABDT,TDA 的比例保持 1:1,通过改变 AHBAH,DABDT 的比例,调节聚合物的组成,AHBAH,DABDT 的比例分别为 0.99:0.01,0.95:0.05,0.90:0.10,0.80:0.20,0.70:0.30,0.60:0.40,即共聚中 PBZTT 链段的含量分别为 1%(CO1),5%(CO5),10%(CO10),20%(CO20),30%(CO30),40%(CO40).

1.3 测试

所有聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 均是在 $(30 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 下甲基磺酸中用乌氏粘度计测定.FTIR 在 Nicolet Magna-IR550 型 FTIR 仪上进行,均用聚合物薄膜直接进行分析.氢核磁共振($^1\text{H-NMR}$)是在德国 BRUKER 公司的 Varian 公司的 Gemini 2000I 型(500 MHz)核磁仪上进行的, $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{AlCl}_3$ 作溶剂.热重分析在 DuPont 951 型热重分析仪上测定,氮气气氛下,升温速率 10 K/min .紫外分析在 VARIAN Cary 500 型紫外分光光度计上测定,扫描频率为 600 nm/min .荧光分析在岛津 RF-5301 荧光分光光度计上测定,扫描频率为 600 nm/min .

2 结果与讨论

2.1 聚合物的表征

采用红外、氢核磁共振、元素分析对聚合物结构进行了表征.

对于 ABPBO,在红外光谱中, 1552 cm^{-1} 处是苯并唑环 $\text{C}=\text{N}$ 特征吸收峰; $1629,1460,1431\text{ cm}^{-1}$ 为苯环骨架振动吸收峰; $1266,1043\text{ cm}^{-1}$ 为噁唑环 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰. $^1\text{H-NMR},\delta\text{ 9.4 (s,1H), 9.1 (d,2H). } \text{C}_7\text{H}_3\text{NO}$ 元素分析理论值(实验值):C,71.79% (70.54%);H,2.58% (2.49%);N,11.96% (11.67%).

对于 PBZTT,在红外光谱中, 1550 cm^{-1} 处是苯并噁唑环 $\text{C}=\text{N}$ 和噁吩环 $\text{S}-\text{C}=\text{C}$ 特征吸收峰; $1626,1478,1425\text{ cm}^{-1}$ 为苯环骨架振动吸收峰; $1253,1054\text{ cm}^{-1}$ 为苯并噁唑环 $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ 特征吸收峰; 1224 cm^{-1} 为噁吩环特征吸收峰. $^1\text{H-NMR},\delta\text{ 9.2 (s,2H), 8.6 (s,2H). } \text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_3$ 元素分析理论值(实验值):C,52.92% (50.91%);H,1.48% (1.50%);N,10.28% (9.57%).

对于 CO30,在红外光谱中, 1558 cm^{-1} 处是苯并噁唑环 $\text{C}=\text{N}$ 和噁吩环 $\text{S}-\text{C}=\text{C}$ 特征吸收峰; $1622,1460,1428\text{ cm}^{-1}$ 为苯环骨架振动吸收峰;

$1262,1028\text{ cm}^{-1}$ 为噁唑环 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰; 1196 cm^{-1} 噁吩环特征吸收. $^1\text{H-NMR},\delta\text{ 9.4 (7H), 9.0 ~ 9.2 (20H), 8.7 (6H). } [(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO})_{0.7}\text{-co-}(\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_3)_{0.3}]_n$ 元素分析理论值(实验值):C,62.37% (60.04%);H,2.03% (2.28%);N,11.12% (10.53%).

其他共聚物的红外、氢核磁谱峰位置与 CO30 基本相同,表现为 ABPBO 和 PBZTT 二者红外、氢核磁谱峰的结合.其他共聚物的元素分析值见表 1,实验分析值与按照示意图 1 中结构式计算得到的元素分析理论值基本一致.

Table 1 Elemental analysis of copolymers

Copolymer	C (%)		H (%)		N (%)	
	Calculated	Found	Calculated	Found	Calculated	Found
CO5	69.74	67.79	2.46	2.50	11.78	11.26
CO10	67.92	66.43	2.36	2.39	11.62	10.87
CO20	64.85	63.69	2.18	2.01	11.34	10.34
CO30	62.37	60.04	2.03	2.28	11.12	10.53
CO40	60.32	58.3	1.91	1.81	10.94	10.33

2.2 聚合物的特性粘数和热性能

ABPBO,PBZTT 及共聚物的特性粘数及由热失重曲线得到的分解温度列于表 2.从表 2 中我们可以看出,所有聚合物都表现出良好的热稳定性,并且都具有较高的特性粘数.

Table 2 Intrinsic viscosities and thermal properties of copolymers, ABPBO, and PBZTT

Polymer	$[\eta]$ (dL/g)	T_d ($^\circ\text{C}$)	Weight loss (%) ,at 900°C
PABPBO	14.4	649	28
CO1	8.0	635	27
CO5	6.0	629	25
CO10	6.2	625	29
CO20	5.6	619	31
CO30	5.0	613	36
CO40	4.6	610	35
PPBZTT	5.0	581	44

T_d : onset of thermal decomposition in N_2 at 10 K/min

2.3 共聚物的光物理性能

虽然共聚物的真实结构要比示意图 1 所示的结构复杂,共聚物中可能包含孤立的噁吩单元和/或苯并二噁唑单元,但是和 PBZTT 链段相比,可能生成的孤立的噁吩单元和/或苯并二噁唑单元不能形成低带隙单元,低带隙单元只能为 PBZTT 链段.因此,用示意图 1 所示的结构式可以更简单清楚的表示共聚物中的高、低带隙单元,并且下面所讨论的共聚物中 PBZTT 链段含量仅是 PBZTT 链段的表观含量.

ABPBO、PBZTT 及其共聚物 MSA 稀溶液 (0.00048 g/dL) 和薄膜的紫外吸收、荧光发射光谱见图 1. 由于分子间的相互作用, 聚合物膜的吸收光谱(图 1a) 显示为无精细结构的宽峰. 与 ABPBO 相比, PBZTT 有更高的电子云密度和更长的有效共轭长度, 因此 PBZTT 具有更低的能隙, PBZTT 膜的最大吸收为 485, 518 nm, 而 ABPBO 膜的最大吸收为 338, 355 nm; 溶液中(图 1b), ABPBO 的最大吸收为 359, 376 nm, PBZTT 的最大吸收为 493, 523 nm. 在吸收光谱中, 明显地观察到由 PBZTT 链段产生的在长波长处的两个肩峰的强度随着 PBZTT 含量的增加而增强, 并且吸收带边 λ_{onset} 随着 PBZTT 含量的增加而红移, 由吸收带边 λ_{onset} 得到的带隙值 E_g 从 ABPBO 的 3.20 eV 降到 PBZTT 的 2.25 eV.

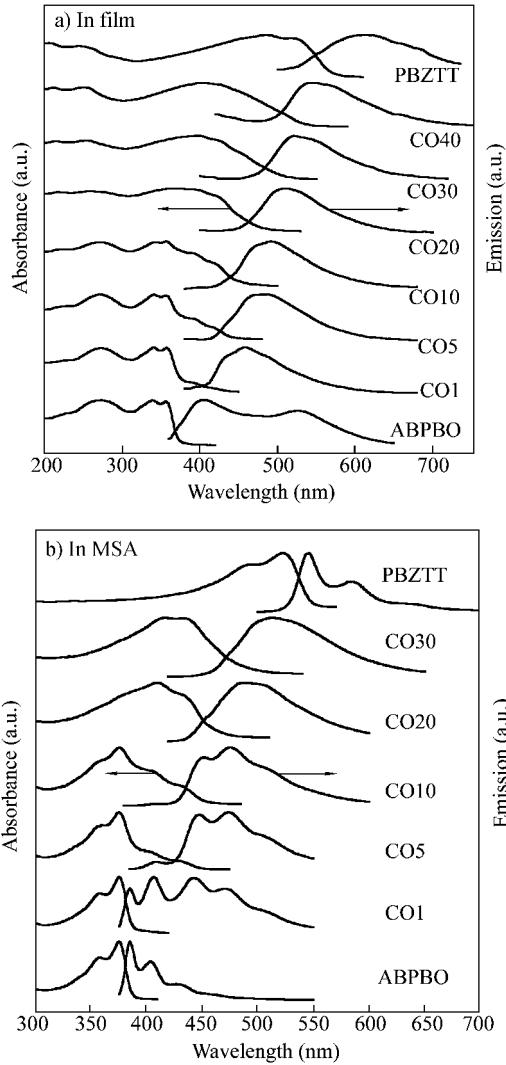


Fig. 1 Optical properties of ABPBO, PBZTT, and their copolymers (a) in film excited at 485 nm for PBZTT and 357 nm for the rest and (b) in MSA solutions excited at 493 nm for PBZTT and 376 nm for the rest

比较发射光谱可以发现, 在稀溶液中, CO1 的发射光谱中来自于 PBZTT 链段的发射已经和来自于 ABPBO 链段的发射接近; 对于 CO5, 来自于 ABPBO 的发射明显被抑制, 并且在 ABPBO 没有吸收的 406 nm 处激发时, 仍得到相同的发射光谱. 以上现象说明在激发时, 从高带隙的 ABPBO 链段向低带隙的 PBZTT 链段发生了明显的分子内能量转移. CO1 的发射光谱中仍观察到 ABPBO 发射, 表明能量转移不完全. 尽管 ABPBO 与 CO1 的吸收十分相似, 但是最大发射波长 λ_{em} 已经从 ABPBO 的 386 nm 红移到 CO1 的 407 nm. 随着 PBZTT 含量的增加, λ_{em} 不断红移到 CO30 的 514 nm, 最终达到 PBZTT 的 545 nm. 这表明产生最终发射的 PBZTT 链段的有效共轭长度不断增加, 并且抑制了在稀溶液中 ABPBO 的顺式构象^[18]. 由于发生了明显的能量转移现象, 稀溶液中共聚物的 Stokes 位移(最大发射与最大吸收的差值)除了 CO1 (31 nm, 0.25 eV) 外, 在 76 nm (0.47 eV) 到 99 nm (0.68 eV) 之间, 都比 ABPBO 的 10 nm (0.085 eV) 和 PBZTT 的 22 nm (0.096 eV) 大很多. 另外, 一个值得关注的现象是 λ_{onset} 与 λ_{em} 保持同样增长速度, 这与文献[11]所报道的相同.

在固态膜中, PBZTT 和 ABPBO 的 λ_{em} 分别为 604 nm 和 404 nm. ABPBO 在约 524 nm 处的发射峰和 PBZTT 表现为无特征的宽峰是由集聚体的形成引起的^[4,8]. 比较共聚物与 ABPBO、PBZTT 的发射光谱可以发现, 尽管是在 357 nm 处直接激发, 共聚物的发射仍明显来自于 PBZTT 链段, 没有观察 ABPBO 的发射. 这也充分说明了共聚物在固态时也发生了明显的能量转移现象. 颜色调节在聚合物膜中也可以观察到, 从 CO1 到 CO40, 聚合物的 λ_{em} 逐渐红移, 从 458、480 nm 到 491、511、524 nm 最终到 544 nm. 在 PBZTT 含量不超过 30% 的共聚物膜中, 由于受到尺寸大小、空间限制等作用, PBZTT 链段可以形成孤立的发色团而发射, 这样避免了分子链间的相互作用和集聚体的形成, 这一证据可以从膜的发射波长与在稀溶液中单个分子链的发射波长相近得到. 当 PBZTT 含量更高时, 共聚物中 PBZTT 链段不可避免的形成集聚体, 其发射与纯 PBZTT 相同.

图 2 给出了由发射曲线积分得到的聚合物的相对量子效率. 可以看到, 共聚物的量子效率与纯的 PBZTT 相比, 量子效率有了明显提高, 最高可

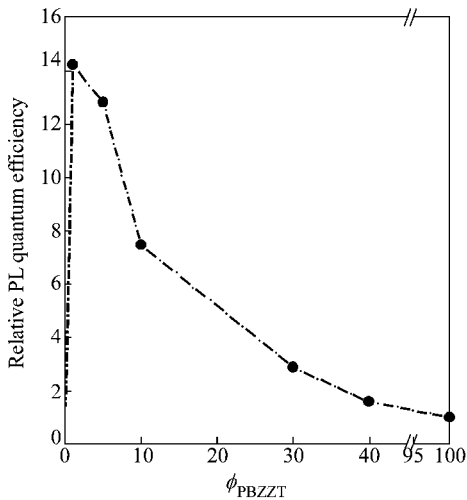


Fig. 2 Relative PL quantum efficiency as a function of PBZTT molar composition in copolymers

达 14 倍. 共聚物量子效率的提高主要来源于两个方面, (1) 空间限制减少了分子链间的相互作用^[5]; (2) 能量转移增加了电子、空穴相互捕捉的可能性, 并阻止了激子向 ABPBO 集聚体迁移产生的自淬灭以及由于发射相对吸收带红移, 减少了自吸收损失^[12-15].

2.4 共混物的光物理性能

固态时, 由于 ABPBO 的发射与 PBZTT 的吸收有重叠, 根据 Förster 能量转移原理, 由这两个组分形成的共混物可能发生分子间的能量转移^[13]. 因此, 本文制备了 PBZTT 重量分数为 1% ~ 40% 的含有 ABPBO 和 PBZTT 的共混物, 研究其与共聚物光物理性能的区别.

图 3 给出了 ABPBO, PBZTT 和共混物膜的紫外吸收、荧光发射光谱. 可以看出, 共混物的吸收光谱是 ABPBO 与 PBZTT 吸收光谱的简单叠加, 这表明基态时没有发生能量转移. 两吸收带的相对强度与 ABPBO 和 PBZTT 的比例相一致.

从发射光谱中可以看到, 含有 PBZTT 为 1wt% 的共混物的发射光谱显示了两组分的发射. 当 PBZTT 含量达到 5% 时, ABPBO 的发射明显被抑制. 尽管在 357 nm 处激发, PBZTT 含量为 10% 的共混物的最大发射已经为 580 nm, ABPBO 的发射已经可以忽略, 这表明从 ABPBO 向 PBZTT 发生了快速的分子间的能量转移. 与共聚物不同的是, 共混物在 PBZTT 含量低于 10% 时, λ_{em} 随着 PBZTT 含量的增加迅速增大, 当含量高于 10% 后, λ_{em} 变化不大, 与纯的 PBZTT 的 λ_{em} 相近. 出现这一现象的主要原因在于, 在共聚物中, PBZTT 链段有效的

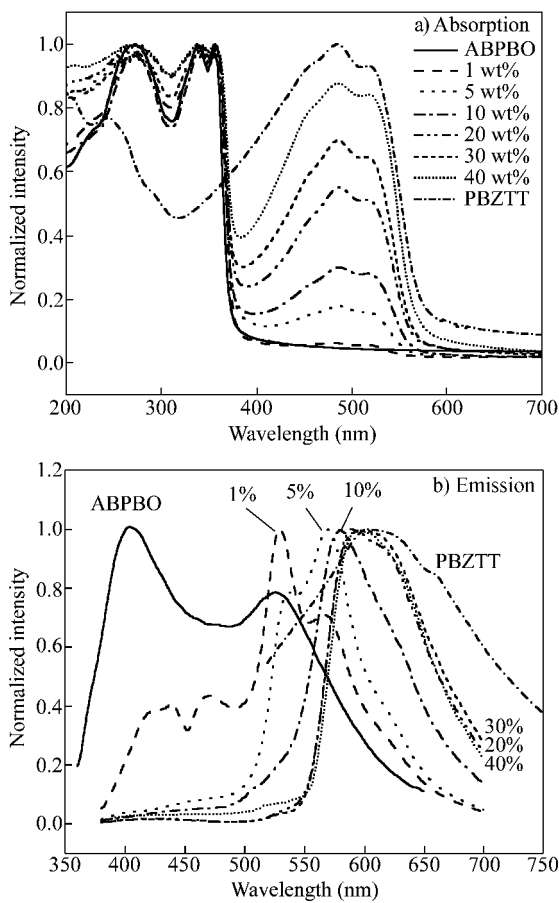


Fig. 3 Solid-state optical properties of ABPBO, PBZTT, and their blends with different weight compositions of PBZTT
a) UV absorption ; b) Emission excited at 485 nm for PBZTT and 357 nm for the rest

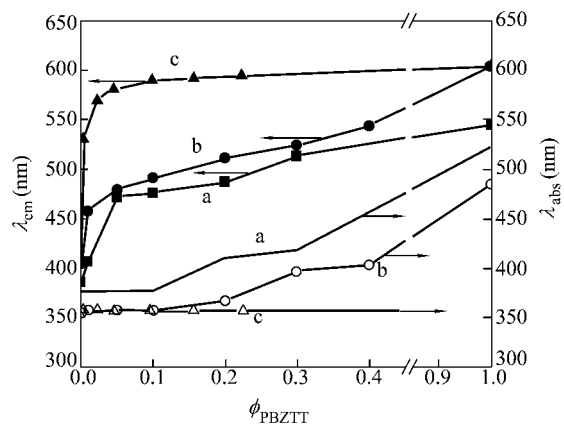


Fig. 4 Absorption maximum λ_{abs} and emission maximum λ_{em} as a function of PBZTT molar composition ϕ_{PBZTT}
a) Copolymers in solution ; b) Copolymers in film ; c) Polymer blends in film

分散在 ABPBO 基体中, 类似于固态溶液, 然而在共混物中, 由于 PBZTT 具有更长的链长, 当 PBZTT

含量高于某一较低临界值时, PBZTT 链就倾向于形成集聚体^[5], 表现出与纯 PBZTT 相似的行为. 在 PBZTT 含量仅为 1% 的共混物中, λ_{em} 为 530 nm, 已经和单分子链的 PBZTT 发射相近. 共聚物、共混物的最大吸收、最大发射随 PBZTT 含量的变化见图 4, 从图中可以明显地观察到共聚物、共混物的不同. 在共混物中, 由于激子限制与组成的依赖性, 共混物的发射光谱与纯的 PBZTT 发射光谱相比, 显示了更窄的发射, 并且 λ_{em} 发生了蓝移. 此外, 共混物的量子效率与纯的 PBZTT 相近, 并没有产生共聚物那种量子效率提高的效果, 这与

上面的分析一致.

综上所述, 制备了一系列 ABPBO-*co*-PBZTT 共聚物和由不同重量比的 ABPBO, PBZTT 组成的共混物. 研究表明, 共聚物在溶液和固态膜中发生了明显的分子内和/或分子间的能量转移现象, 在很宽波长范围内实现了光谱调节, 并且共聚物的量子效率比纯的聚合物有明显提高, 最高可达 14 倍. 共混物膜虽然也发生了能量转移现象, 但是由于共混物组分的分子链链长比共聚物的长, 更易于形成集聚体, 因此共混物量子效率与纯的聚合物相比, 并没有明显提高.

REFERENCES

1 Kraft A, Grimsdale A C, Holmes A B. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37 402 ~ 428
2 Kim D Y, Cho H N, Kim C Y. *Prog Polym Sci*, 2000, 25 1089 ~ 1139
3 Jenekhe S A, Osaheni J A. *Science*, 1994, 265 765 ~ 768
4 Li L, Zhao X D, Zhou J L, Fan X H, Wan X H, Zhou Q F. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2004, 22 (4) 349 ~ 353
5 Osaheni J A, Jenekhe S A. *J Am Chem Soc*, 1995, 117 7389 ~ 7398
6 Alam M M, Jenekhe S A. *Chem Mater*, 2002, 14 4775 ~ 4780
7 Guo Peiying(郭沛英), Wang Shanfeng(王山峰), Lei Hui(雷晖), Wu Pingping(吴平平), Han Zhewen(韩哲文). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (1) 86 ~ 92
8 Wang S, Wu P, Han Z. *Macromolecules*, 2003, 36 4567 ~ 4576
9 Lee J I, Kang I N, Hwang D H, Shim H K, Jeoung S C, Kim D. *Chem Mater*, 1996, 8 1925 ~ 1929
10 Zhang X, Kale D M, Jenekhe S A. *Macromolecules*, 2002, 35 382 ~ 393
11 Chen Y, Wang S F, Zhuang Q X, Li X X, Wu P P, Han Z W. *Macromolecules*, 2005, 38 9873 ~ 9877
12 Burn P L, Holmes A B, Kraft A, Bradley D D, Brown A R, Friend R H, Gymer R W. *Nature*, 1992, 356 47 ~ 49
13 Klärner G, Lee J I, Davey M H, Miller R D. *Adv Mater*, 1999, 11 115 ~ 119
14 Vamvounis G, Holdercroft S. *Adv Mater*, 2004, 16 716 ~ 719
15 Luo J, Peng J, Cao Y, Hou Q. *Appl Phys Lett*, 2005, 87 261103
16 Chen X L, Jenekhe S A. *Macromolecules*, 1996, 29 6189 ~ 6192
17 Chen X L, Jenekhe S A. *Appl Phys Lett*, 1997, 70 487 ~ 489
18 Chow A W, Bitler S P, Penwell P E, Osborne D J, Wolfe J F. *Macromolecules*, 1989, 22 3514 ~ 3520
19 Wolfe J F, Loo B H, Arnold F E. *Macromolecules*, 1981, 14 915 ~ 920
20 Dotrong M, Mehta R, Balchin G A, Tomlinson R C, Sinsky M, Lee C Y, Evers R C. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1993, 31 723 ~ 729

ENERGY TRANSFER AND EXCITON SPATIAL CONFINEMENT IN
COPOLYMERS AND BLENDS BASED ON POLYBENZAZOLES

ZHUANG Qixin, LIU Zitao, CHEN Yan, HAN Zhewen

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A series of blends of poly(2,5-benzoxazole) (PABPBO) with poly(2,5-thienylbenzobisthiazole) (PPBZTT) and their random copolymers P(ABPBO-co-PBZTT) with different PBZTT content were prepared. The effect of structure variation on optical properties of copolymers and blends were investigated in detail using UV absorption and emission spectroscopy. Copolymers both in dilute solution and in film exhibited efficient intra- and/or inter-molecule energy transfer, and the quantum efficiencies of copolymers were enhanced obviously compared to pure PPBZTT polymer. Maximum emission wavelength of copolymers red shift with increasing PBZTT content was also observed. Though energy transfer was also found in blends, the quantum efficiencies of blends were similar to that of pure PPBZTT polymer because aggregates were easily formed in blends.

Key words Poly(2,5-benzoxazole), Poly(2,5-thienyl benzobisthiazole), Copolymers, Blends, Photophysical properties, Energy transfer