

·研究简报·

一种超支化聚硅烷的合成和性能^{*}

于 江 张正华 倪 宇 卢彦兵 熊远钦 徐伟箭^{**}

(化学/生物传感和化学计量学国家重点实验室 湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

关键词 超支化聚硅烷, 武兹偶联法, 光致蓝光

近年来,光电高分子的研究由于其在发光二极管、太阳能电池、光信息材料、传感器等方面的潜在应用而得到了广泛重视^[1]. 自从英国剑桥大学 Cavendish 实验室的 Burroughes 等首次发现聚对亚苯基亚乙烯基的电致发光现象以来^[2], 共轲聚合物作为发光材料的研究迅速引起了人们的注意^[3~5]. 其中,作为三元色之一的蓝光材料的研究尤为重要. 合适的蓝光材料要求是匹配发蓝光的能带隙、荧光光谱发射峰在蓝光区、良好的溶解性、良好的热稳定性、较高的玻璃化转变温度,此外,降低固态时的结晶度以防止荧光基团的自猝灭也是很重要的^[6,7].

目前,蓝光聚合物的研究主要集中在 π 电子共轲聚合物上,如聚对亚苯基亚乙烯基及其衍生物,聚苯,聚烷基芴,聚噻吩及其衍生物等^[8,9]. 聚硅烷作为一类新型 σ 电子共轲聚合物由于其特殊优异的光电性能——光导性好的同时空穴流动性高,非线性光学系数大,强紫外区的荧光发射等而在发光材料领域取得了良好应用^[10,11]. 但是已报道的研究集中在线型聚硅烷上,其发光主要集中在紫外区和近紫外区^[12~14]. 超支化聚合物的研究近年来也由于其特殊的结构和性质逐渐成为热点,超支化共轲聚合物由于其高度支化的结构和球状分子特征而具有良好的热稳定性并有效减少了分子聚集以提高荧光效率^[15]. 本文简单介绍了一种 σ 电子共轲的超支化聚硅烷的合成和表征.

1 超支化聚硅烷的合成

超支化聚硅烷的合成采用武兹偶联法,以甲基苯基二氯硅烷和甲基三氯硅烷为单体,摩尔比为 3:2. 甲苯溶剂中回流条件下钠缩合单体,氮气

保护,避光进行. 反应结束后将混合物过滤除去无机物和不溶性聚合物等,滤液经蒸除部分溶剂后倒入异丙醇中将产物沉淀出来,经分离后真空干燥,收集样品,产率经计算为 30.88%,送样检测. 其中所用试剂甲基苯基二氯硅烷购自 Aldrich; 甲基三氯硅烷购自 Alfa Aesar; 金属钠购自华东师范大学化工厂; 甲苯购自湖南师范大学化学试剂厂,用前需在钠存在下精馏; 异丙醇购自上海试一化学试剂有限公司.

合成出的产物为白色略带淡黄色粉末,易溶于甲苯、四氢呋喃、三氯甲烷等有机溶剂. 产物的分子量测定在 Waters-1515/2414 凝胶渗透色谱仪上进行,聚苯乙烯为标样,四氢呋喃为流动相(1 mL/min),结果表明产物分子量高,重均分子量 M_w 为 1.21×10^4 .

产物的红外光谱在 WOF-410 傅立叶变换红外光谱仪上获得,如图 1 所示. 在其红外光谱中,3300 ~ 3500 cm^{-1} 处明显的 OH 峰为产物用异丙醇沉淀时末段 Si—Cl 键醇解形成的 Si—OH 上的; 2954 和 2893 cm^{-1} 处的吸收说明—CH₃ 的存在; 3045、1948、1878、1813 和 1483 cm^{-1} 处的吸收说明—Ph 的存在; 1247 和 753 cm^{-1} 处的吸收说明 Si—CH₃ 的存在; 1426、1097 和 1025 cm^{-1} 处的吸收说明 Si—Ph 的存在. 这些都清晰地说明产物中存在单体链节,而在 463 cm^{-1} 处的吸收说明 Si—Si 键的形成,表明单体发生了聚合.

产物的核磁共振谱在 INOVA-400 型核磁共振仪上获得, TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂, 图 2(a)、(b) 分别为产物的 ¹³C 和 ¹H 核磁共振谱. 在 ¹³C 核磁共振谱上, $\delta = 0$ 处的化学位移对应于 Si—CH₃ 上的 C 原子, $\delta = 133$ 、 $\delta = 135$ 、 $\delta = 128$ 和 $\delta = 129$

* 2006-03-03 收稿, 2006-04-05 修稿. 湖南大学化学/生物传感和计量学国家重点实验室开放基金(基金号 200403)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: weijxu_59@sohu.com

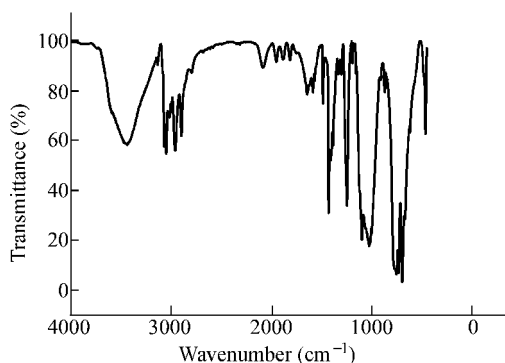
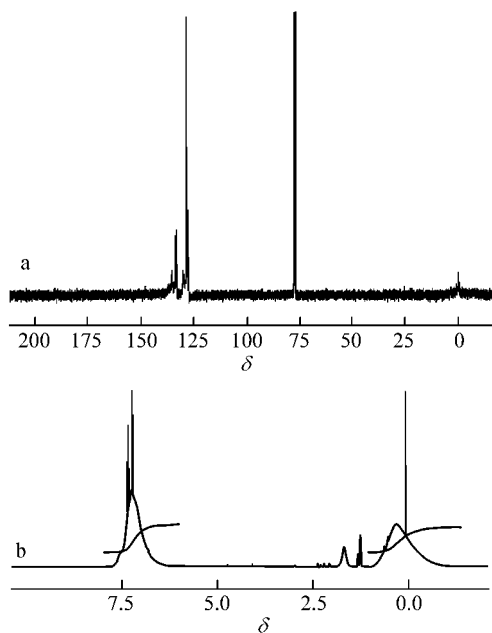


Fig. 1 FT-IR spectra of the PMPS-co-MS

处的化学位移分别对应于 Si—Ph 上不同位置的 C 原子,这些结果说明了产物中单体链节的存在.在 ^1H 核磁共振谱上,出现了两处宽响应,位于 $\delta = 0$ 和 $\delta = 7$ 附近,分别对应于 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{Ph}$ 上的 H. 通过对其积分后经计算可知, CH_3PhSi 和 CH_3Si 链节的比例为 3:1.61,比投料比略低(3:2),说明产物具有支化结构^[16].

Fig. 2 ^{13}C -NMR (a) and ^1H -NMR spectra of the PMPS-co-MS (b)

X 射线衍射分析在 Bruker D8 高级衍射仪上进行,分析表明产物中无明显结晶结构,只存在非晶包(图 3a),这可能是由于支化结构的无序而使其很难结晶.通过电子显微图(在 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜上获得)对产物的微观形貌进行了研究,SEM 照片说明产物具有蜂窝状的结构,这种结构有利于抑制固态时荧光基团聚集产生的自

猝灭.

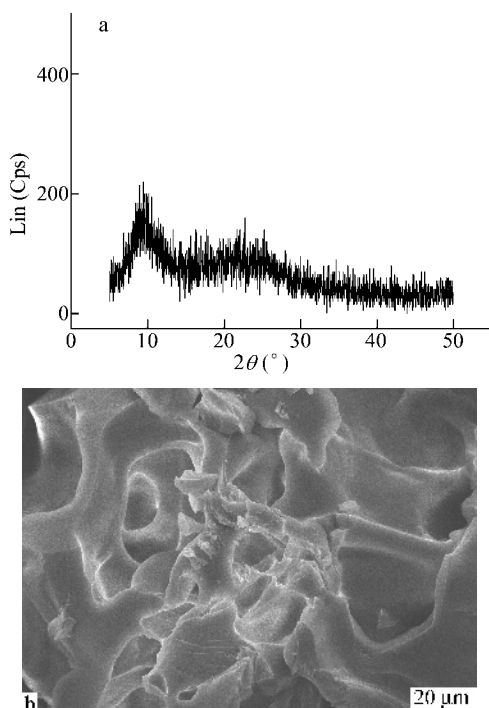


Fig. 3 XRD pattern (a) and SEM image (b) of the PMPS-co-MS

2 超支化聚硅烷的光学性质

产物的紫外可见吸收光谱(甲苯溶液)在 Labtech-2000 型紫外光谱仪上获得,如图 4(a)所示,产物在 280 nm 到 350 nm 的范围内有强吸收,从其吸收光谱边缘计算出其能带隙为 3.27 eV,适合发蓝光.图 4(b)为产物(甲苯溶液)的荧光发射光谱(在 F-4500 荧光分光光度计上,355 nm 激发下获得),从图中可以看出,其最强荧光发射峰在 425 nm 左右,位于蓝光区.与一维线型聚硅烷相比^[17],其荧光发射光谱从紫外区红移至蓝光区,Stokes 位移明显增大.这可能是由于支化点处 σ 电子共轭的增强引起的,而且超支化结构有利于固态时抑制荧光基团的自猝灭.该超支化聚硅烷发蓝光,我们也从荧光显微镜中直接观察到了蓝光,且在固态时仍发有效蓝光.

3 超支化聚硅烷的热性能

对产物进行了热分析,DSC 和 TGA 测定在 STA449C 型综合热分析仪上进行, N_2 气氛,升温速率为 10 K/min,如图 5 所示.TGA 结果表明,其热稳定性良好,400℃ 仍未明显失重;DSC 分析说明产物玻璃化转变温度高,约在 220℃ 左右.良好的热稳定性和高玻璃化转变温度对其作为光学材料的应用很有利.

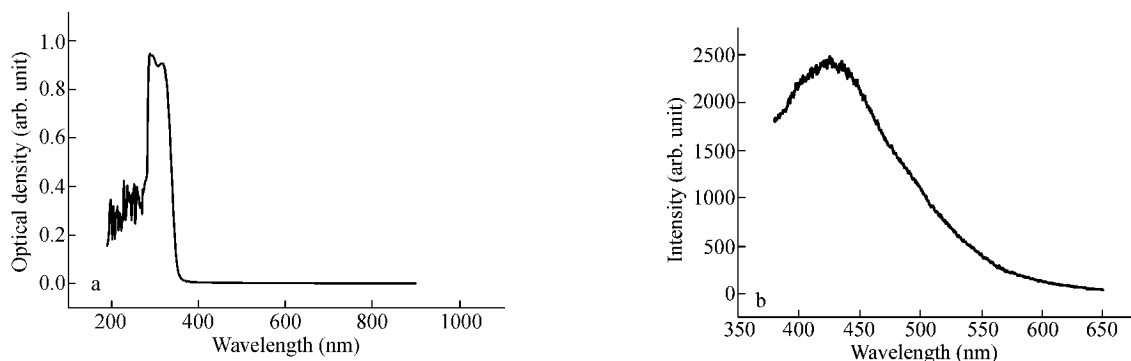


Fig. 4 UV absorption spectrum (a) and PL emission spectrum (b) of the PMPS-co-MS

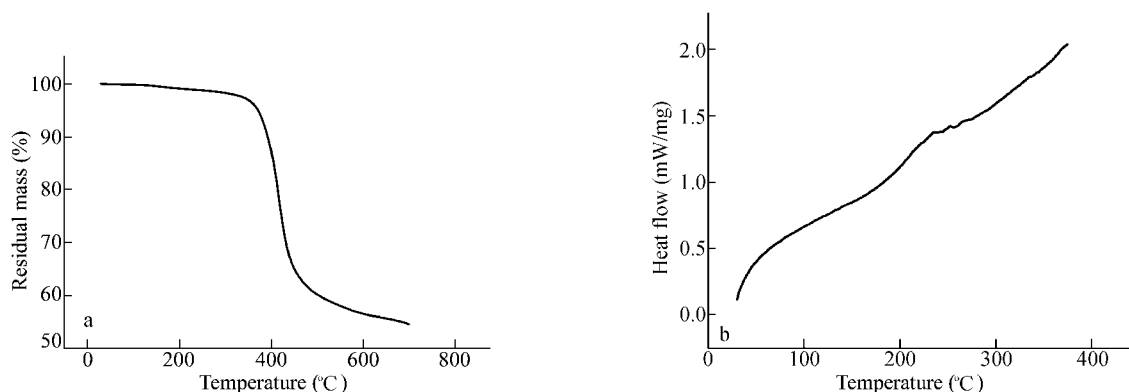


Fig. 5 TGA (a) and DSC (b) curves of the PMPS-co-MS

综上所述,本文简单介绍了一种 σ 电子共轭的超支化聚硅烷的合成及其光学性质和热性能,

研究表明该超支化聚硅烷溶解性好,分子量高,光致蓝光,热稳定性好,玻璃化转变温度高。

REFERENCES

- Peng Qiang(彭强), Xie Minggui(谢明贵). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2004, 16(5) 585 ~ 589
- Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Machay K, Friend R H, Burns P L, Homes A B. Nature, 1990, 347 539 ~ 541
- Wang Jianying(王建营), Li Yinqi(李银奎), Hu Wenxiang(胡文祥). Semiconductor Optoelectronics(半导体光电), 1998, 19(5) 283 ~ 286
- Li Xiaochang(李晓常), Sun Jingzhi(孙景志), Ma Yuguang(马於光), Shen Jiacong(沈家骢). Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 1999, 20(2) 309 ~ 314
- Bao Z, Rogers J A, Dodabalapur A, Lovinger A J, Katz H E, Raju V R, Peng Z, Galvin M E. Optical Materials, 1997, 12 177 ~ 182
- Zheng S Y, Shi J M, Mateu R. Chem Mater, 2000, 12 1814 ~ 1817
- Li H C, Hu Y F, Zhang Y G, Ma D G, Wang L X, Jing X B, Wang F S. Chem Mater, 2002, 14 4484 ~ 4486
- Cheng Ge(程格), Zhao Ling(赵凌), Wang Yuechuan(王跃川). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (2) 285 ~ 288
- Li Jianbao(李建保), Zhou Yichun(周益春). New Materials Science and Applied Technology(新材料科学及其实用技术). Beijing(北京): Tsinghua University Press(清华大学出版社), 2004. 92 ~ 95
- Jones R G, Wateru A, Chojnowski J. Silicon-Containing Polymers. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000. 531 ~ 551
- Miller R D, Michl J. Chem Rev, 1989, 89 1359 ~ 1410
- Yuan C H, Hoshino S, Toyoda S, Suzuki H, Fujiki M, Matsumoto N. Appl Phys Lett, 1997, 71 3326 ~ 3328
- Suzuki H, Hoshino S, Yuan C H, Fujiki M, Toyoda S, Matsumoto N. Thin Solid Films, 1998, 331 64 ~ 70
- Suzuki H, Hoshino S, Furukawa K, Ebata K, Yuan C H, Bleyl I. Polym Adv Technol, 2000, 11 460 ~ 467
- Voit B. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2005, 43 2679 ~ 2699
- Watanabe A, Miike H, Tsutsumi Y, Matsuda M. Macromolecules, 1993, 26 2111 ~ 2116
- Seki S, Koizumi Y, Kawaguchi T, Habara H, Tagawa S. J Am Chem Soc, 2004, 126 3521 ~ 3528

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A HYPERBRANCHED POLYSILANE

YU Jiang, ZHANG Zhenghua, NI Yu, LU Yanbing, XIONG Yuanqin, XU Weijian

(State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, College of Chemistry & Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract Polysilanes are a new type of σ -conjugated polymers which exhibit excellent optical properties. Here, we report a three-dimensional hyperbranched polysilane, which was synthesized *via* Wurtz coupling method using dichloromethylphenylsilane and trichloromethylsilane as monomers. The hyperbranched polysilane has good solubility in common organic solvents and has molecular weight $M_w = 1.21 \times 10^4$. The structure and morphology of the hyperbranched polysilane were studied by FT-IR, NMR, XRD and SEM. The UV spectrum and PL emission spectrum indicate that the resulting polymer emits blue photoluminescence, and the TGA and DSC suggest that the resulting polymer has good thermal stability and high glass transition temperature. All these make the hyperbranched polysilane a good optical material.

Key words Hyperbranched polysilane, Wurtz coupling method, Blue photoluminescence