聚苯撑乙烯衍生物链间聚集与链内自聚集对光致发光的影响

张海全^{1,*} 赵立成¹ 翟 静² 刘文科¹ 李 影¹ 张 帅¹⁽¹⁾ 燕山大学, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004;⁽²⁾ 燕山大学环境与化学工程学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 利用 Gilch 路线合成了具有高度物理缠结的聚苯撑乙烯衍生物(聚 2,5-二-辛氧基苯撑乙烯(DOO-PPV)凝胶及短链 DOO-PPV 粉末, 并利用傅里叶变换-红外光谱(FT-IR)及傅里叶变换-拉曼光谱(FT-Raman)进行了结构表征, 结果表明, 凝胶与其短链 DOO-PPV 粉末具有相同的化学结构, 分子间不存在化学交联. 比较了短链 DOO-PPV 粉末、凝胶、旋涂薄膜的紫外-可见(UV-Vis)光谱、光致发光(PL)光谱及 X 射线衍射(XRD)图谱, 发现在薄膜、短链 DOO-PPV 粉末及凝胶的 PL 光谱中, 短波长发射峰强度与长波长发射峰强度的比值依次降低, 分别为 3.24、1.10 和 0.47. XRD 分析表明, 凝胶中存在较多有序结构, 短链 DOO-PPV 粉末中分子有序结构较少, 薄膜中分子有序性最低; 表明固态下 DOO-PPV 短波长的发射峰与链内自聚集相关, 而长波长发射峰与链间聚集有关.

关键词: 聚苯撑乙烯; 链内自聚集; 链间聚集; 凝胶; 光致发光

中图分类号: O641

Influence of Interchain and Self Intrachain Aggregations on Photoluminescence of a Poly-Phenylenevinylene Derivative

ZHANG Hai-Quan^{1,*} ZHAO Li-Cheng¹ ZHAI Jing² LIU Wen-Ke¹ LI Ying¹ ZHANG Shuai¹⁽¹⁾ State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004,Hebei Province, P. R. China; ⁽²⁾ College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University,

Qinhuangdao 066004, Hebei Province, P. R. China)

Abstract: A poly-phenylenevinylene derivative (poly (2,5-dioctyloxy)-*p*-phenylene vinylene) (DOO-PPV) with a high degree of physical crosslinking (designated the gelation of DOO-PPV) was synthesized and characterized. Analyses of the Fourier transform-infrared (FT-IR) and the Fourier transform-Raman (FT-Raman) spectra indicate that the chemical structure of the gelation of DOO-PPV is accordant with short chain linear molecule of DOO-PPV. Photoluminescence spectra of a thin film, short chain linear molecule, and solid gelation show that the ratio of the intensity at the short wavelength emitting band and at the long wavelength emitting band decreases gradually, the ratio is 3.24, 1.10 and 0.47, respectively. Analysis of X-ray diffraction (XRD) indicated that the existence of a more oriented structure in the gelation of DOO-PPV compared with the short chain molecule and the thin film. This result suggests that interchain and self intrachain aggregations play an important role in the photoluminescence.

Key Words: Poly-phenylenevinylene; Aggregation of self intrachain; Aggregation of interchain; Gelation; Photoluminescence

聚苯撑乙烯(PPV)及其衍生物以其独特的光电 性质, 广泛应用于发光二极管、太阳能电池等领

Received: December 9, 2008; Revised: February 13, 2009; Published on Web: April 9, 2009.

*Corresponding author. Email: hqzhang@ysu.edu.cn; Tel: +86335-8074791.

燕山大学博士基金(B141)资助项目

域^[1-3]. 聚合物半导体材料的光电性能不仅仅取决于化学结构、分子量及分布等, 还强烈地依赖于固态下材料的纳、微米级聚集态结构^[4,5]. 尽管人们利用各种思路探讨了聚合物半导体材料聚集态结构与发光性质之间的关系, 但仍然存在一些值得讨论的问题. 例如通过高斯拟合的聚 2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基) 苯撑乙烯稀溶液的光致发光光谱存在三个特征发射峰, 其峰值分别在 550、580 和 620 nm 左右, 其中 550 nm 左右发射归属于单链内激子, 而 580 和 620 nm 发射归属于链间激子, 链间激子与共轭片段间 π 电子云的叠加形式有关^[6-10], 但共轭片段间 π 电子云叠加形式不仅仅包含不同分子间的 π 电子云叠加(由不同分子链间的聚集引起的, 这种聚集称之为“链间聚集”), 同时也包含同一分子链内弯曲、折叠等引起的 π 电子云叠加(由同一分子链弯曲、折叠引起的聚集, 本文称之为“链内自聚集”), π -共轭聚合物链内自聚集和链间聚集对光致发光产生怎样影响还不甚清楚. 利用 Gilch 路线合成 PPV 衍生物的过程中极易获得不溶的聚合物凝胶^[11,12], 这种聚合物凝胶被证明是由于分子间高度物理缠结所致. 聚苯撑乙烯衍生物的主链具有高度刚性, 在聚合时具有较快的链增长速度, 生成聚合物凝胶时同一分子链自身来不及弯曲、折叠已被链间的缠结固定, 因此在这种聚合物凝胶中可能存在不同长度的链间聚集有序区域, 而链内自聚集较弱. 链内自聚集和链间聚集的另一个极端情况是旋涂的聚合物薄膜, 烷氧基取代的聚苯撑乙烯在四氢呋喃等良性溶剂中, 其分子链容易弯曲、盘卷或折叠, 在旋涂成膜时, 溶剂快速挥发使其高度的自聚集结构被保存下来, 同时由于分子链自身的弯曲、扭曲等抑制了不同分子的链间聚集, 因此对于薄聚合物膜来说可能存在较强的链内自聚集和较弱的链间聚集. 因此比较凝胶和薄膜的发光光谱能够进一步增加对链内自聚集(链自身的

弯曲、折叠和盘卷)及链间聚集(不同分子链间的相互作用) 与其电子结构关系的理解. 聚-2,5-二-辛氧基苯撑乙烯(DOO-PPV)是含有对称烷氧基取代的聚苯撑乙烯衍生物, 其发光性质与其它双烷氧基取代的聚苯撑乙烯基本相同. DOO-PPV 通常用来制备短链长的双烷氧基取代的聚苯撑乙烯衍生物, 可获得重复单元数小于 24 的可溶性的聚合物^[13]. 短链 DOO-PPV 分子在沉淀过程中链的缠结较困难, 故其聚集态结构可能介于凝胶与薄膜之间. 因此在本文中, 利用 FT-IR、FT-Raman 表征了 DOO-PPV 凝胶、短链 DOO-PPV 粉末的结构, 比较凝胶、短链 DOO-PPV 粉末和薄膜的 PL 光谱、UV-Vis 光谱及相应的 XRD 图谱, 探讨链内自聚集、链间聚集对其发光性能的影响.

1 实验

1.1 原料

对苯二酚(分析纯, 天津市巨星圣源化学试剂厂), 1-溴-辛烷(化学纯, 南开大学精细化学实验厂), 乙腈(分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心), 多聚甲醛(化学纯, 上海天莲精细化工有限公司), 氢溴酸的醋酸溶液(Across 公司), 叔丁醇钾(98%, Across 公司), 四氢呋喃、甲苯(分析纯, 天津市巨星圣源化学试剂厂), 实验所用药品除四氢呋喃脱水精制, 其余全部直接使用.

1.2 仪器及测试

E55x FRA106 型傅立叶变换红外光谱仪和傅里叶变换激光拉曼光谱仪(德国 BRUKER 公司), KBr 压片; RF-5301PC 荧光光谱仪(美国 JY 公司生产); UV-3000 型紫外吸收光谱仪(日本 岛津); Rigaku D-max-2500 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司), Cu K_{α} 辐射源.

1.3 短链的 DOO-PPV 粉末、凝胶和薄膜制备

短链 DOO-PPV 粉末的合成路线见图 1. 首先

图 1 DOO-PPV 粉末的合成路线

Fig.1 Synthesis route of the DOO-PPV powder

(a) 1-bromooctane, CH_3CN ; (b) $(\text{CH}_2\text{O})_n$, HBr in acetic acid; (c) potassium tert-butoxide (KOBu), tetrahydrofuran (THF)

以对苯二酚为原料,经烷氧基化制备对-辛氧基苯;再与多聚甲醛、氢溴酸反应获得 2,5-二-辛氧基-1,4-二溴甲基苯,最后利用 Gilch 路线获得红色 DOO-PPV 四氢呋喃溶液.将其滴入大量的甲醇中,析出红色絮状的DOO-PPV固体,过滤后在0℃下再溶于二氯甲烷中,除去沉淀旋干获得可溶解于普通有机溶剂(氯仿、四氢呋喃等)的短链DOO-PPV粉末^[14].

DOO-PPV 的凝胶是通过控制叔丁醇钾滴加速度及单体浓度获得的,在含有高浓度单体并快速滴加叔丁醇钾时,反应开始几分钟内能够观察到红色块状固体出现,待冷却、过滤后,经甲醇、水及沸氯仿多次洗涤后获得高度物理缠结的 DOO-PPV 凝胶.

利用可溶的短链 DOO-PPV 粉末制备溶液时,很难获得浓度大于 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液,因此制备了四氢呋喃和甲苯的 DOO-PPV 饱和溶液,以石英片子为基质,采用 $1000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,旋 3 min 即获得相应的薄膜.

2 结果与讨论

2.1 短链 DOO-PPV 粉末及凝胶的结构表征

图2为凝胶和短链DOO-PPV粉末的FT-IR光谱.图中均未观察到 C—Br 的伸缩振动吸收峰(波数在 613 cm^{-1} 左右),表明最终产物无论是不溶于任何溶剂的聚合物凝胶还是可溶于大多数溶剂的短链 DOO-PPV 粉末,在脱卤化反应过程中脱溴化氢均较完全.同时在它们的红外光谱中均能观察到双烷氧基取代的聚苯撑乙烯全部红外特征吸收峰(比如 3057 cm^{-1} 属于苯环上 C—H 伸缩振动吸收峰; 966 cm^{-1} (凝胶)、 968 cm^{-1} (粉末)属于反式 C=C 的伸缩振动吸收峰; 1205 cm^{-1} (凝胶)、 1208 cm^{-1} (粉末)属于 $\text{C}=\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰等),这些红外特征

图2 短链 DOO-PPV 粉末(a)和固态凝胶(b)的 FT-IR 图谱
Fig.2 FT-IR spectra of the short chain DOO-PPV powder (a) and solid gelation (b)

吸收峰与文献报道双烷氧基取代的聚苯撑乙烯的基本一致^[15].虽然凝胶和短链DOO-PPV粉末的红外吸收峰位置基本一致,仍然存在微小的差异,这种微小的差异可能与分子链的长短及聚集态结构有关.

图3为短链 DOO-PPV 粉末和固态凝胶的 FT-Raman 光谱.在它们的拉曼光谱中, 1624 cm^{-1} (粉末)和 1626 cm^{-1} (凝胶)归属于乙烯基团对称的 C=C 伸缩振动; 1584 cm^{-1} (粉末)、 1586 cm^{-1} (凝胶)属于苯环 C—C 伸缩振动; 1285 cm^{-1} (粉末)、 1287 cm^{-1} (凝胶)处为苯环 C=C 伸缩振动; 1115 cm^{-1} (粉末)、 1117 cm^{-1} (凝胶)为 C—C 伸缩和 C—H 面内弯曲的混合振动^[16,17].乙烯基团 C=C 伸缩振动峰强度与苯环 C—C 伸缩振动峰强度之比与共轭链长度有关^[18].在短链 DOO-PPV 粉末和固态凝胶的拉曼光谱中,乙烯基团 C=C 伸缩振动峰强度与苯环 C—C 伸缩振动峰强度之比分别为 0.17 和 0.15,表明粉末的共轭主链短,这与前面分析结果一致.通过红外、拉曼光谱分析表明, DOO-PPV 凝胶与粉末具有相同的化学结构,在凝胶中并不存在化学交联,完全是一种物理现象.

2.2 光谱分析

图4为 DOO-PPV 在不同聚集态的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱. DOO-PPV 稀溶液的最大吸收峰为 453 nm ,与文献报道的基本一致^[19].固态凝胶的最大吸收峰在 500 nm ,并具有较大的半峰宽.短链 DOO-PPV 粉末的最大吸收峰在 520 nm 左右,其半峰宽较固态凝胶的半峰宽明显减小,比溶液的半峰宽增大.凝胶中较宽的半峰宽表明,在凝胶中存在多种不同长度的 DOO-PPV 分子聚集体.与凝胶相比,短链 DOO-PPV 粉末最大吸收峰的红移表示在短链的 DOO-PPV 粉末中存在较长的分子有序聚集体,而在凝胶中由于分子的高度链缠结导致其有序区分

图3 短链DOO-PPV粉末(a)和凝胶(b)的FT-Raman光谱
Fig.3 FT-Raman spectra of the short chain DOO-PPV powder (a) and solid gelation (b)

图4 DDO-PPV在不同聚集态的紫外-可见吸收光谱
Fig.4 UV-Vis absorption spectra of DDO-PPV with different aggregation

子的长度下降. DDO-PPV 分子在不同聚集态的有序程度可以被随后的 X 射线衍射结果所证实.

图5为 DDO-PPV 在不同聚集态下的光致发光(PL)光谱. 在稀的四氢呋喃(THF)溶液中, 最大发射峰出现在 547 nm, 属于单链内的发射. 不同 DDO-PPV 溶液旋涂的薄膜展示不同的发射光谱, 四氢呋喃为溶剂制备的薄膜最大发射峰出现在 568 nm, 肩峰出现在 612 nm, 半峰宽为 50 nm; 由甲苯为溶剂所获得的薄膜最大发射峰红移到 572 nm, 肩峰出现在 614 nm, 半峰宽为 42 nm. 这种结果是 DDO-PPV 分子在不同稀溶液中聚合物链不同状态造成的^[20], 通常情况下, 烷氧基取代的聚苯撑乙烯在含苯化合物中分子链易于舒展, 而在四氢呋喃中分子链更容易卷曲. 在甲苯为溶剂的薄膜和四氢呋喃为溶剂的

图5 不同聚集态 DDO-PPV 的光致发光光谱
Fig.5 PL spectra of DDO-PPV in different aggregation

excited wavelength: solution 450 nm, film and powder 500 nm;

- short chain DDO-PPV powder;
- ★— DDO-PPV solid gelation;
- ▼— DDO-PPV in diluted solution (THF as solvent);
- DDO-PPV film (THF as solvent);
- DDO-PPV film (toluene as solvent)

薄膜中, 短波长发射峰强度与长波长发射峰的强度之比分别为 3.52 和 3.24. 在四氢呋喃浓溶液中, 线型 DDO-PPV 分子已经存在许多链内自聚集和链间聚集现象, 当在甲醇溶剂中沉淀析出时, 这种状态被保留下来. 与旋涂薄膜相比, 分子形成固态的时间相对较长, 有利于不同分子间通过 $\pi-\pi$ 相互作用而形成较多的有序结构, 因此链间聚集增强, 导致长波长发射峰强度及半峰宽同时增加, 在短链 DDO-PPV 粉末的荧光光谱中, 在 583 和 629 nm 处出现较强的发射峰, 短波长与长波长发射峰强度之比为 1.10, 半峰宽为 91 nm. DDO-PPV 凝胶为链增长过程中由高度链缠结引起的不溶任何溶剂的固体. 依据 Gilch 路线合成机理可知, 链增长与脱卤反应同时进行, 分子的高度刚性使得短链长 DDO-PPV 分子内弯曲变得困难, 容易形成不同链长的有序区, 这种结构的有序性能够被分子间缠结固定下来, 因此固态凝胶可能存在更多较长的有序结构, 链间聚集强于链内自聚集. 在固态的 DDO-PPV 凝胶荧光光谱中, 发射峰出现在 590 和 635 nm 处, 短波长与长波长发射峰强度之比为 0.47. 通过上述分析及所观测荧光光谱变化表明, 在烷氧基取代的聚苯撑乙稀中, 固态下短波长发射峰与链内自聚集有关, 而长波长发射峰与链间聚集有关.

2.3 X 射线衍射图谱分析

图6为短链 DDO-PPV 粉末(a)、固态凝胶(b)和薄膜(c)的 X 射线衍射(XRD)图谱. 从谱(a)中能够清楚观察到 $2\theta=5.94^\circ$, 14.08° , 22.66° 三个 X 射线衍射特征峰, 其中 $2\theta=5.94^\circ$ 的衍射峰属于线型聚合物从溶液到固态所形成较短有序结构, 第二个、第三个衍

图6 短链 DDO-PPV 粉末、固态凝胶和薄膜的 X 射线衍射(XRD)图谱

Fig.6 X-ray diffraction (XRD) patterns of the short chain DDO-PPV powder (a), solid gelation (b) and thin films (c)

射峰表明在这个状态中存在多个有序结构区^[21]. 从谱(b) 中可以清楚观察到 $2\theta=5.86^\circ$, 15.24° , 18.12° , 22.68° , 27.44° 五个 X 射线衍射特征峰, 同样的 5.86° 、 15.24° 、 22.68° 三个 X 射线衍射特征峰位置与谱(a)接近, 表明可能具有相同形成机制, 其中 $2\theta=5.86^\circ$ 的衍射峰也与聚合物从溶剂中析出时产生的较小有序结构相关. 令人惊讶的是, 在 $2\theta=18.12^\circ$, 27.44° 处又增加了两个新 X 射线衍射特征峰, 表明固态凝胶中存在更多的不同长度的有序区, 亦表明不同分子的链间聚集体增多. 谱(c)中仅仅在 $2\theta=20.98^\circ$ 处观察到宽、弱的 X 射线衍射特征峰, 表明薄膜与粉末及固态凝胶相比, 其有序结构最少.

3 结 论

合成、表征了具有高度物理缠结的 DOO-PPV 凝胶. 凝胶与短链 DOO-PPV 粉末具有相同的化学结构, 分子间并不存在化学交联; 在 DOO-PPV 薄膜、粉末、固态凝胶的荧光光谱中, 短波长发射峰强度与长波长发射峰强度的比值依次降低; 固态凝胶中存在更多不同长度的有序结构, 薄膜的有序结构最少. 在双烷氧基聚苯撑乙烯衍生物的固态光致发光光谱中, 短波长的发射峰与链内自聚集相关, 而长波长发射峰与链间聚集有关.

References

- Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R. *Nature*, **1990**, **347**: 539
- Liu, J. C.; Wang, W. L.; Yu, H. Z.; Wu, Z. L.; Peng, J. B.; Cao, Y. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2008**, **92**: 1403
- Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B. *Nature*, **1999**, **397**: 121
- Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature*, **1992**, **357**: 477
- Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science*, **1992**, **258**: 1474
- Nuyen, T. Q.; Martini, I. B.; Liu, J.; Schwartz, B. J. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 237
- Schwartz, B. J.; Hide, F.; Andersson, M.; Heeger, A. J. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, **265**: 327
- Samuel, I. D. W.; Rumbles, G.; Collison, C. J.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Synth. Met.*, **1997**, **84**: 497
- Gebler, D. D.; Wang, Y. Z.; Fu, D. K.; Swager, M.; Epstein, A. J. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**: 7842
- Osaheni, J. A.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules*, **1994**, **27**: 739
- Chen, Z. K.; Pan, J. Q.; Xiao, Y.; Lee, N. H.; Chua, S. J.; Huang, W. *Thin Solid Films*, **2000**, **363**: 98
- Schwalm, T.; Wiesecke, J.; Immel, S.; Rehahn, M. *Macromolecules*, **2007**, **40**: 8842
- White, J. D.; Hsu, J. H.; Fann, W. S.; Yang, S. C.; Dern, C. R.; Chen, S. A. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **338**: 263
- Johansson, D. M.; Srdanov, G.; Yu, G.; Theander, M.; Lnganäs, O.; Andersson, M. R. *Macromolecules*, **2000**, **33**: 2525.
- Atreya, M.; Li, S.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Ma, Z. H.; Tan, K. L.; Huang, W. *Polymer Degradation and Stability*, **1999**, **65**: 287
- Yang, S. H.; Nguyen, T. P.; Rendu, P. L.; Hsu, C. S. *Thin Solid Films*, **2005**, **471**: 230.
- That, C. T.; Phillips, M. R.; Nguyen, T. P. *Journal of Luminescence*, **2008**, **128**: 2031
- Nguyen, T. P.; Tran, V. H.; Destruel, P.; Oelkrug, D. *Synth. Metals*, **1999**, **101**: 633
- Meyer, R. K.; Benner, R. E.; Vardeny, Z. V.; Liess, M.; Ozaki, M.; Yoshini, K.; Ding, Y.; Barton, T. *Synth. Metals*, **1997**, **84**: 549
- Nguyen, T. Q.; Doan, V.; Schwartz, B. J. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **110**: 4068
- Breban, L.; Lutsen, L.; Vanhoyland, G.; Haen, J. D.; Manca, J.; Vanderzande, D. *Thin Solid Films*, **2006**, **511–512**: 695