

Synthesis and Analysis of a Polyfluorene-Based Electroluminescent Material

Wei Zhao, Hong Jin, Sen Chen, Chun-bao Zhao, Xian-zhong Zhu

(Faculty of Microelectronics, Nanjing College of Information Technology, NJCIT, Nanjing, China

Email: willbuilder@hotmail.com

Abstract: Polyfluorene-based electroluminescent materials containing oxadiazole groups were synthesized by Grignard reaction and dehydration condensation method. The products were analyzed by FT-IR spectrograph and UV-Vis spectra, also calculated its optical band gap. The materials we expected to become a kind of good electroluminescent materials.

Keywords: organic materials; polyfluorene; EL; optical band

一种聚芴型电致发光材料的合成与性能分析

赵玮, 金鸿, 陈森, 赵春宝, 朱宪忠

南京信息职业技术学院微电子学院. 南京. 中国. 210046

Email: willbuilder@163.com

摘要: 以 Grignard 反应和脱水缩聚的方法合成了一种含噁二唑基团的聚芴型电致发光材料, 利用红外吸收光谱、紫外吸收光谱对产物进行了分析。通过紫外-可见光谱计算出产物的光学带隙约为 2.965eV, 有望成为一类较好的电致发光材料。

关键词: 有机材料; 聚芴; 电致发光; 光学带隙

1 引言

液晶显示技术 (Liquid Crystal Display, LCD) 当前日益流行, 薄膜晶体管液晶显示器 (Thin-Film Transistor, TFT) 和硅基液晶 (Liquid Crystal On Silicon, LCOS) 技术在一定程度上改善了液晶显示的质量, 但液晶显示本身固有的被动发光等本质缺点不易克服。因此人们正在积极寻找更优秀的显示器件。有机电致发光器件 (Organic Light Emitting Device, OLED) 是未来最可能推广的显示技术之一, 其发展吸引了众多学者的研究兴趣。其中聚芴类电致发光材料具有较高的热稳定性和化学稳定性, 其带隙能一般大于 2.90eV^[1], 是一种很有希望实际应用于有机电致发光器件中的蓝光材料^[2~4]。但由于其电子亲和势较低, 电子传输和注入效率要比其空穴传输和注入效率低, 因此需要在其主链中引入噁二唑等具有强吸电子能力的结构单元, 改善其电子传输与注入性能^[5~7]。

2 实验

2.1 仪器试剂

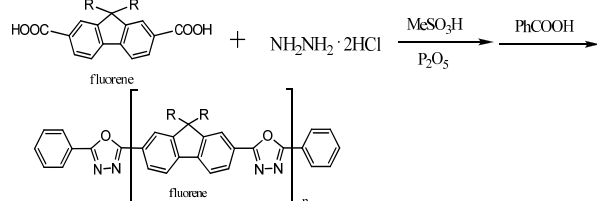
主要实验仪器有: 磁力搅拌器 (金坛市医疗仪器厂, 79-1); 电子天平 (HANGPING, FA2004N); 旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂, RE-52A) 等。紫外-可见光谱由岛津 UV-2201 光谱仪测得, 红外光谱 (FT-IR) 由 Nicolet 750 傅里叶红外光谱仪测得。

2.2 目标化合物聚 9, 9-二己基芴-噁二唑的合成

通过 Grignard 反应和脱水缩合等方法可以合成主链中含有芴单元的聚合物, 以制备聚芴类电致发光材料。我们的实验主要有以下两部分:

a 以 Grignard 反应制备羧酸烷基芴, 该反应要求在水无氧条件下进行。反应原料, 引发剂, 溶剂等因素都对反应的进程和收率有明显影响^[8~10]。

b 在多聚磷酸体系下, 加热通过关环反应来合成茚-1,2-噻唑共聚物^[7,11]。反应对温度控制的要求较高, 大约稳定在 80 °C 为宜。反应方程式如下:



3 结果与讨论

利用红外光谱, 紫外-可见光谱等手段对产品的结构和性能进行了表征与测定。

3.1 产品的红外吸收光谱分析

3.1.1 2,7-二溴-9,9-二己基茚的光谱分析

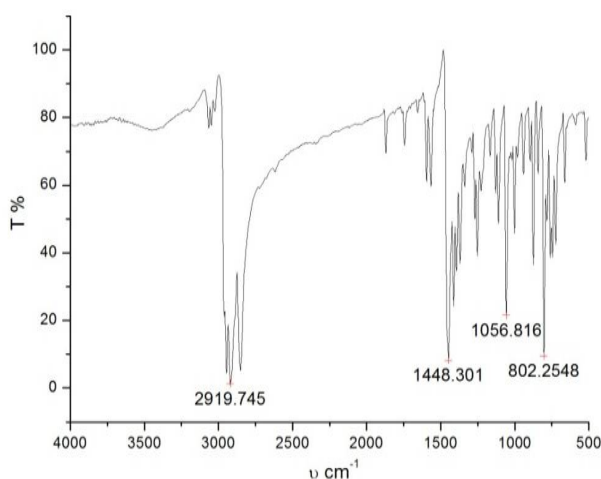
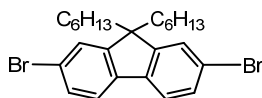


Fig.1 IR spectra of 2,7-dibromo-9,9-dihexyl fluorene

图 1 2,7-二溴-9,9-二己基茚的红外吸收光谱



产品结构式:

谱图辨识:

2919.745 附近的峰是 Ar-H 的伸缩振动和脂肪烃的特征吸收;

1448.301 附近的峰是苯环骨架振动;

1056.816 是 Ar-Br 的伸缩振动;

802.2548 是 $-C_6H_{13}$ 长碳链的特征吸收。

3.1.2 9,9-二己基-2,7-二羧酸茚的光谱分析

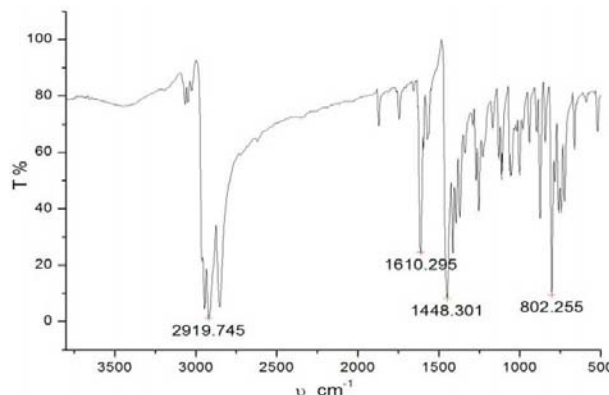
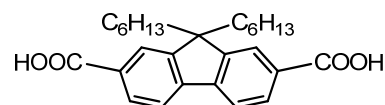


Fig.2 IR spectra of 9,9-dihexyl-fluorene-2,7-dicarboxylic acid

图 2 9,9-二己基-2,7-二羧酸茚的红外吸收光谱



产品结构式:

9,9-二己基-2,7-二羧酸茚的结构与 2,7-二溴-9,9-二己基茚近似, IR 谱图也近似。与前一图谱的区别主要在于: 原来 1056 附近的 Ar-Br 特征吸收峰消失, 但在 1610 附近出现了羰基特征峰。结合反应进程, 表明生成了羧基团。证明通过格氏反应成功制备了羧酸烷基茚。

3.2 产品的紫外-可见吸收光谱分析

3.2.1 9,9-二己基茚-噁二唑共聚物的光谱分析

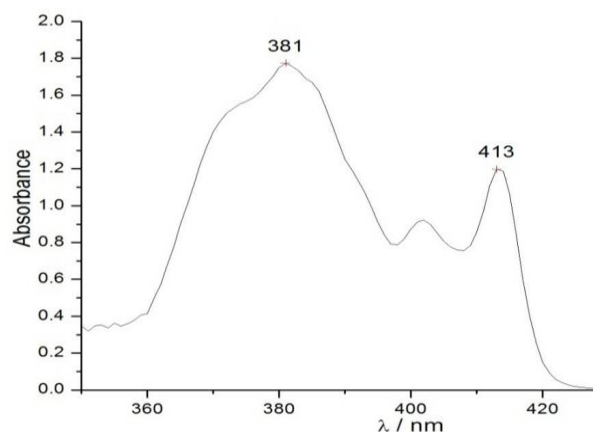
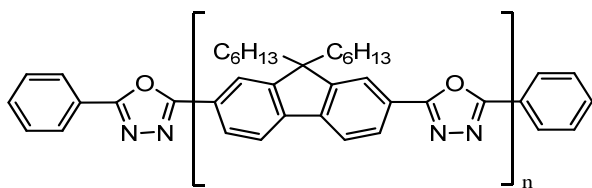


Fig.3 UV-vis spectra of Copolymers of 9,9-dihexyl-fluorene and oxadiazole

图 3 9,9-二己基茚-噁二唑共聚物的紫外吸收光谱

产品结构式:



利用紫外-可见吸收光谱可计算产品的光学带隙, 计算公式为^[12,13]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$$

式中: α —吸收系数; h —普朗克常数, $6.625 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; ν —光波的频率; E_g —光学带隙, n 为跃迁类型, 设产品光吸收为直接带间跃迁, 无其他过程参与, 则 $n = 1/2$; B 为材料相关的常数。

3.2.2 $(h\nu A)^2 \sim h\nu$ 图

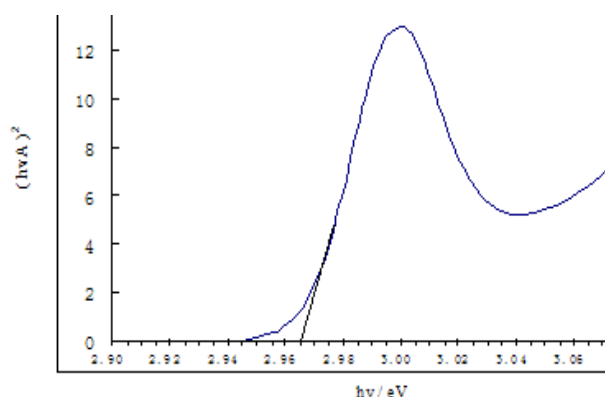


Fig.4 $(h\nu A)^2 \sim h\nu$ curves of Copolymers of 9,9-dihexyl-fluorene and oxadiazole

图4 9,9-二己基芴-噁二唑共聚物的 $(h\nu A)^2 \sim h\nu$ 曲线

对于给定的样品, 吸收系数 α 与吸光度 A 等价。由吸收光谱作 $(h\nu A)^2 \sim h\nu$ 图 (见上图), 得到线性吸收边。将吸收边的线性关系延伸到与能量轴相交, 可得产品的光学带隙能^[14,15]。用此法测得产品的光学带隙 E_g 约为 2.965 eV, 是一种性能较好的有机电致发光材料。

4 结论

本文合成了一种聚芴型电致发光材料聚9,9-二己基芴-噁二唑。该聚合物具有良好的溶解性能, 溶于四氢呋喃等用有机溶剂。通过红外光谱和紫外-可见光谱对其进行了结构表征和性能分析, 计算出其带隙能 E_g 约为 2.965 eV, 有望成为一类较好的电致发光材料。

References (参考文献)

- [1] Chunhui Huang, Fuyou Li, Wei Huang. Introduction to Organic Light-Emitting Materials and Device. [M] Shanghai: Fudan University Press. 2005, 291~292.
黄春辉, 李富友, 黄维. 有机电致发光材料导论 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 2005, 291~292.
- [2] Fukuda K, Sawaka K, Yoshino J. [J]. Polymer Sci Part A: Polym Chem, 1993, 31: 2465
- [3] Schluter A D. [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 39: 1533
- [4] Woo E P, Karan M L, Shiang W R. [P]. US Patent 6169163. 2001
- [5] Markus Gross, David C. Muller, Heinz-Georg Nothofer, Ulrich Scherf, Dieter Neher, Christoph Brauchle & Klaus Meerholz. Improving the performance of doped π -conjugated polymers for use inorganic light-emitting diodes [J]. NATURE, 2000, VOL405: 661~665.
- [6] Wu F I, Reddy D S, Shu C F. [J]. Chem Mater, 2003, 15: 269.
- [7] Wang et al. Soluble poly(aryl-oxadiazole) conjugated polymers [P]. US 20030023 029A1, 2003-1-30.
- [8] T S Kwon, K Takagi, H Kunisada, et al. Synthesis of star polystyrene by radical polymerization with 1,2,4,5-tetrakis (p-tert-butylphenyl-selenomethyl) benzene as a novel photoiniferter [J]. Eur Polym J, 2003, 39: 1437-1441
- [9] GM Xia, Q Fang, X G Xu, et al. Two-photon excited fluorescence of bithiophene derivatives [J]. Chin Chem Lett, 2003, 14: 657-660
- [10] Zhao Wei, Sun Yueming, Qi Zhengjian, Wang Hualin. The research on preparation of alkyl fluorene carboxylic acid by Grignard reaction [J]. New Chemical Materials, 2009, 1.
- [11] 赵伟, 孙岳明, 祁争健, 王华林. 通过格氏反应制备羧酸烷基芴的方法研究 [J]. 化工新型材料. 2009, 1.
- [12] Ke Jialiang. Synthesis and Character Research of Light-Emitting polymers of Oxadiazole [D]. Graduate School of South China University of Technology, 2004
柯加良, 噁二唑类电致发光聚合物的合成及性能研究 [D]. 华南理工大学研究生院, 2004.
- [13] Wang Y, Suna A, Manler W, et al. [J]. J Chem Phys, 1987, 87(12): 7315.
- [14] Hamaguchi M, Sawada H, Yoshino K. Blue electroluminescence from poly (p-phenylene) solubilized by perfluoropropylation [J]. Chem Lett, 1996, 18: 527
- [15] Wang Hualin, Sun Yueming, Qi Zhengj Jan, Jiang Wei, Song Kunzhong, Li Dayan. Synthesis and optical properties of an alternating copolymer composed of M EHPV and 1, 3, 4-oxadiazole [J]. Journal of Southeast University (English Edition) 2008, 24(2): 238-242.
- [16] HAO Yu-ying, HAO Hai-tao, WANG Hua, ZHOU He-feng, LIU Xu-guang, XU Bing-she. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 24(12): 1524