

可溶性聚吡咯的合成及其光致发光性能

王婉秦, 于德梅, 田峰

(西安交通大学理学院, 710049, 西安)

摘要: 以三氯化铁为氧化剂, 采用一步法制备了 N-乙烯吡咯的聚合物, 通过红外光谱和核磁共振表征了聚合物结构, 采用紫外光谱、扫描电镜和荧光光谱研究了聚合物的形貌和光致发光性. 实验表明, 聚合物易溶于常见的有机溶剂, 可通过旋转涂膜法制备出表面均匀的棕色薄膜. 荧光光谱研究表明: 聚合物在四氢呋喃溶液中表现出良好的光致发光性能, 以 430 nm 最佳波长激发时, 聚合物的最大发射波长为 520 nm, 发绿光; 当聚合物质量分数在 0.007%~0.5% 之间时, 随溶液浓度增大, 最大发射波长逐渐红移, 最大荧光强度随溶液浓度提高呈现先增大后减小的变化趋势, 当聚合物质量分数为 0.03% 时, 荧光强度达到最大值.

关键词: 聚吡咯; 光致发光; 合成

中图分类号: O621 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)11-0121-04

Synthesis and Photoluminescence Properties of a Soluble Polypyrrole

WANG Wanqin, YU Demei, TIAN Feng

(School of Sciences, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A soluble polymer was synthesized by chemical oxidative polymerization based on N-vinylpyrrole. The structure of the resulting polymer was characterized by FT-IR and $^1\text{H-NMR}$. The results revealed that the polymer was comprised by polypyrrole and poly ethylene. The investigation to the polymer morphologies by scanning electron microscopy (SEM) showed that the film formed by casting from organic solutions was uniform and smooth. The photoluminescence spectra of the polymer in organic solutions were also analyzed. At 430 nm excitation, the polymer in THF solution exhibited a strong green-emission band at around 520 nm. The emission peak in THF solution exhibited red-shift with the increasing concentration of the solution, while the relationship of polymer intensity and concentration was nonlinear. The polymer intensity reached a maximum value at a mass fraction of 0.03% of the solution.

Keywords: polypyrrole; photoluminescence; synthesis

与传统的无机发光材料相比, 有机发光材料具有体积小、重量轻、柔性好、容易通过化学修饰进行改善和调节的特点, 已经成为一个新兴的研究领域. 聚吡咯是一种受到广泛研究和应用的聚合物材料, 是具有典型的大 π 键结构的共轭聚合物, 不仅具有独特的光、电、磁特性^[1], 而且环境稳定性良好, 对环境和生物的危害性小. 近年来, 聚吡咯的研究已经涉及有机发光二极管^[2]、太阳能充电电池^[3]等光电领域, 但聚吡咯自身所固有的不溶和不熔性限制了它

的实际应用. 为解决这一问题, 国内外的研究者通过结构修饰等方法制备了一系列聚吡咯^[4-13], 但关于制备、合成和电性能的研究较多, 而对于聚吡咯及其衍生物的发光性能, 尤其是在有机溶液中的光致发光性能却少见报道.

本文以三氯化铁为氧化剂, 采用一步法对单体 N-乙烯吡咯进行化学氧化聚合, 引发了吡咯环和 N 位乙烯基的聚合, 得到了一种含有聚乙烯结构的新型聚吡咯; 借助红外光谱 (FT-IR)、核磁共振

(^1H NMR)、扫描电镜(SEM)等分析手段表征了该聚合物的结构和形貌;利用荧光光谱研究了室温下聚合物在四氢呋喃溶液中的光致发光性能。

1 实验

1.1 实验试剂和仪器

N-乙烯吡咯,按文献[14]自制;三氯化铁,市售化学纯;二氯甲烷、三氯甲烷、二甲基亚砜、四氢呋喃等试剂,均为市售分析纯。

实验仪器采用 Nicolet AVATAR360 型 FT-IR 红外光谱仪、Bruker AV500 核磁共振波谱仪、UV2550 Shimadzu 紫外-可见分光光度计和日立 F-4500 荧光光谱仪。

1.2 实验过程

取 0.5 mol/L 三氯化铁溶液 100 mL 加入三口烧瓶,通氮气鼓泡 20 min,加入单体 N-乙烯吡咯 0.1 mol,室温搅拌反应 24 h。反应结束后进行过滤,并分别用去离子水、氨水充分洗涤除杂,然后真空 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h,即可得棕黑色固体,产率(以质量计)为 62.7%。采用氯仿提纯后蒸去溶剂,干燥后溶于有机溶剂,测其溶解性和荧光性。

2 结果和讨论

2.1 N-乙烯吡咯聚合物的结构表征

图 1 是 N-乙烯吡咯单体和聚合物的 FT-IR 谱图。比较单体和聚合物的谱图可知,在聚合物谱图中,782 cm^{-1} 处出现了新谱带,而 956 cm^{-1} 处吡咯环 α -H 的特征谱带消失。在 790 cm^{-1} 附近出现的谱带被认为是 α 取代的五元芳杂环的特征谱带^[15-16]。这表明,吡咯环通过 α 位发生了聚合,生成了聚吡咯链。此外,聚合物谱图在 2 976 cm^{-1} 、2 930 cm^{-1} 和 2 853 cm^{-1} 处出现了饱和 CH 的谱带,而在单体谱图中出现的 1 647 cm^{-1} 处强而尖的不饱和 C=C 特征谱带在聚合物谱图中明显减弱,这说明单体 N-乙烯吡咯 N 位的乙烯基发生了聚合,生成了饱和烷基。

图 2 是聚合物的 ^1H NMR 谱图,从中可以看出,在化学位移为 6.84×10^{-6} 处,没有出现吡咯环上的 α -H 的特征谱带,而在化学位移为 $1.26 \times 10^{-6} \sim 1.68 \times 10^{-6}$ 处出现了饱和 CH 的谱带,这可以解释为聚合物中吡咯环通过 α -H 发生了聚合,因此 α -H 的特征谱带消失,由于乙烯基发生了聚合,因此谱图中不饱和 CH 的谱带($4.5 \times 10^{-6} \sim 7.5 \times 10^{-6}$)消失或减弱,但出现了饱和 CH 的谱带。

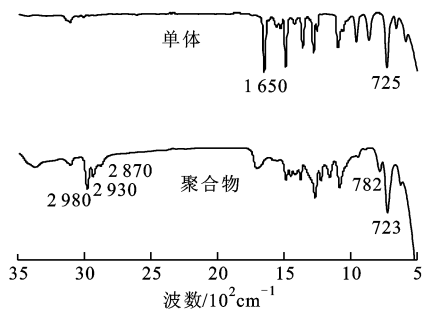


图 1 N-乙烯吡咯单体和聚合物的红外光谱图

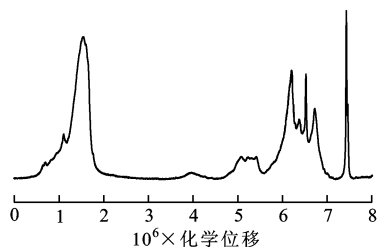


图 2 聚合物的 ^1H NMR 谱图

综合分析聚合物的 FT-IR 和 ^1H NMR 谱图可以确定,N-乙烯吡咯不仅发生了吡咯环 α 位的聚合,生成了聚吡咯链,而且 N 位上的乙烯基也发生了聚合,生成了聚乙烯链。聚合物结构式如图 3 所示。根据聚合物的 ^1H NMR 谱图质子峰面积比,可以得出 x 与 y 之比为 1,乙烯基和吡咯环的聚合度基本相同。

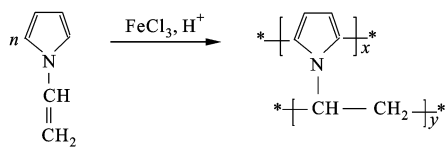


图 3 N-乙烯吡咯聚合物的结构式

2.2 聚合物的形貌

在聚合物结构中引入聚乙烯链,预期可以改进其溶解性。溶解性实验表明,聚合物在常见有机溶剂(如氯仿、四氢呋喃、二氯甲烷等)中具有良好的溶解性。利用这一特性,本文将聚合物溶于氯仿中,通过旋转涂膜法得到了表面光滑、均匀的聚合物棕色薄膜。

图 4 是以玻璃为基底的聚合物薄膜的扫描电镜照片。由于聚合物在氯仿中具有较好的溶解性,因此电镜下可见形成的聚合物薄膜表面平整、均匀,说明聚合物具有较好的成膜性。

2.3 聚合物的紫外吸收光谱

以四氢呋喃为溶剂,测得 N-乙烯吡咯聚合物的紫外-可见光谱,见图 5。聚合物在近紫外区 300 到

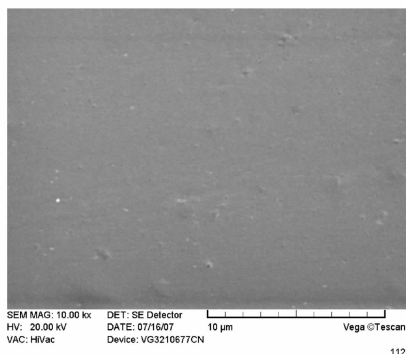


图 4 聚合物薄膜的 SEM 照片

500 nm 之间有 2 处宽吸收,最大吸收分别在 298 和 496 nm 处。298 nm 处为最强吸收,对应于芳香族化合物分子链的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[17],说明聚合物的有效共轭链比较短。496 nm 处的吸收一般认为是由于残余的掺杂剂或氧化剂引起的^[1]。本实验测得的 N-乙烯吡咯聚合物的紫外吸收值与文献^[18]报道的 N 取代类聚吡咯的紫外吸收值接近。

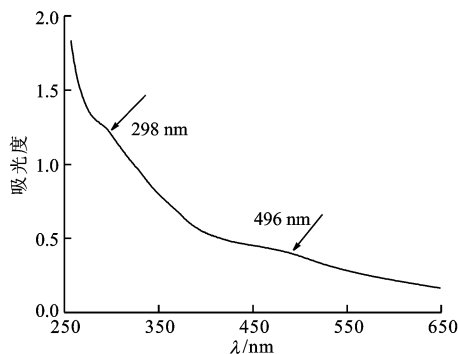


图 5 聚合物在四氢呋喃溶液中的紫外吸收光谱

2.4 聚合物的光致发光性能

图 6 是聚合物在四氢呋喃溶液(质量分数为 0.16%)中的激发和发射光谱图,从中可以看出,在四氢呋喃溶液中聚合物的最佳激发波长为 430 nm,聚合物的最大荧光发射波长为 517 nm,属绿光范围,斯托克位移为 87 nm。以四氢呋喃为溶剂,溶液浓度对聚合物荧光强度的影响如图 7 所示:当溶液质量分数大于 0.5%或小于 0.007%时,难以检测到聚合物的荧光;当溶液浓度介于二者之间时,随浓度增大聚合物的最大荧光强度呈现先升后降的变化,最大发射波长随浓度增大发生红移,从 517 nm 变为 530 nm,这可用浓度效应和再吸收效应来解释^[18]。以上实验结果表明:N-乙烯吡咯聚合物在有机溶剂中表现出较好的发光性;聚合物在不同浓度的四氢呋喃溶液中表现出不同的最大发射波长,因此可以据此调控波长。

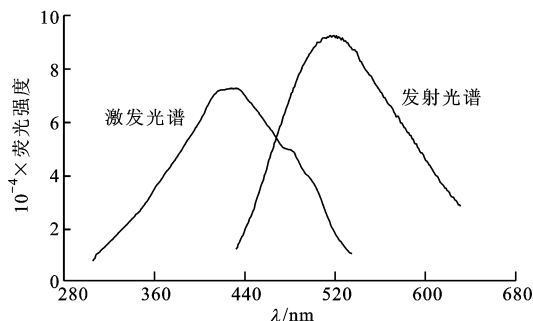


图 6 聚合物在四氢呋喃溶液中的激发和发射光谱

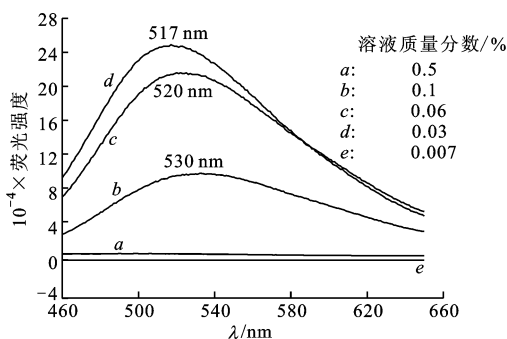


图 7 聚合物在四氢呋喃溶液中的荧光光谱

3 结 论

本文采用化学氧化法制备了一种含聚乙炔结构的新型聚吡咯衍生物,其在常见有机溶剂中具有较好的溶解性。扫描电镜分析结果表明,聚合物通过旋转涂膜法可形成表面均匀的棕色薄膜,具有较好的成膜性。荧光光谱研究结果表明,聚合物在有机溶剂中具有良好的光致发光性能。以 430 nm 的最佳波长激发,聚合物在四氢呋喃溶液中的最大发射波长为 517 nm,发绿光。本实验合成的聚吡咯衍生物有望成为一种新型的绿色发光材料。

参考文献:

- [1] KING R C Y, BOUSSOUALEM M, ROUSSEL F. Spectroscopic and electrical properties of 3-alkyl pyrrole-pyrrole copolymers [J]. *Polymer*, 2007, 48 (14): 4047-4054.
- [2] MOHAMMADI A, HASAN M A, LIEBERG B, et al. Chemical vapour deposition (CVD) of conducting polymers: polypyrrole [J]. *Synthetic Metals*, 1986, 14(13): 189-197.
- [3] ODIN C, NECHTSCHIEIN M. Memory effect in conducting polymers: electrochemical and ESR studies on polyaniline [J]. *Synthetic Metals*, 1991, 43(1/2): 2943-2946.
- [4] SAHMETLIOGLU E, YURUK H, TOPPARE L. Synthesis and characterization of conducting copolymers of poly(vinyl alcohol) with thiophene side-

- groups and pyrrole [J]. *Polymer Internal*, 2004, 53 (12): 2138-2144.
- [5] DHANABALAN A, VANHAL P A, J Vanduren J K. Design and synthesis of processible functional copolymers [J]. *Synthetic Metals*, 2001, 119 (1/3): 169-170.
- [6] LI Xingui, HUANG Meirong, WANG Linxia. Synthesis and characterization of pyrrole and anisidine copolymers [J]. *Polymer*, 2001, 42(14): 6095-6103.
- [7] LI Xingui, HUANG Meirong, WANG Linxia. Synthesis and characterization of pyrrole and m-toluidine copolymers [J]. *Synthetic Metals*, 2001, 123(3): 435-441.
- [8] HOSSEINI S, ENTEZAMI A. Chemical and electrochemical synthesis of conducting graft copolymer of vinyl acetate with pyrrole and studies of its gas and vapor sensing [J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90(1): 40-48.
- [9] IBISON P, FOOT P J S, BROWN J W. Preparation and characterization of polypyrrole, N-substituted with liquid crystalline moieties [J]. *Synthetic Metals*, 1996, 76(1/3): 297-300.
- [10] COLLARD D M, STOAKES M S. Lamellar conjugated polymers by electrochemical polymerization of heteroarene-containing surfactants: potassium 3 - (3 - Alkylpyrrol-1-yl) propanesulfonates [J]. *Chem Mater*, 1994, 6(6): 850-857.
- [11] ZOTTI G, ZECCHIN S, SCHIAVON G. Poly(N-hexylcyclopenta[c] pyrrole): a novel 1, 3, 4-alkyl-substituted polypyrrole soluble in organic solvents and redox conducting [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2004, 205(15): 2026-2031.
- [12] KIM I T, ELSENBAUMER R L. Synthesis, characterization, and electrical properties of poly(1-alkyl-2,5-pyrrolylenevinylenes): new low band gap conducting polymers [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(17): 6407-6411.
- [13] WANG Wanqin, YU Demei, TIAN Feng. Synthesis and characterization of a new polypyrrole based on N-vinyl pyrrole [J]. *Synthetic Metals*, 2008, 158(17/18): 717-721.
- [14] LU Mei, LI Xiaohong, LI Hulin. Synthesis and characterization of conducting copolymer nanofibrils of pyrrole and 3 - methylthiophene using the template-synthesis method [J]. *Mater Sci Eng: A*, 2002, 334 (1/2): 291-297.
- [15] WANG Jinggong, NEOH K G, KANG E T. Comparative study of chemically synthesized and plasma polymerized pyrrole and thiophene thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 446(2): 205-217.
- [16] FERMIN D J, TERUEL H, SCHARIFKER B R. Changes in the population of neutral species and charge carriers during electrochemical oxidation of polypyrrole [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, 401(1/2): 207-214.
- [17] RHODE N, EH M, GEISLER U, et al. Oligo(1-methylpyrrole)s: a model system in the conducting polymer series [J]. *Adv Mater*, 1995, 7 (4): 401-404.
- [18] 许金钩,王尊本. 荧光分析法[M]. 3版. 北京:科学出版社,2007. (编辑 葛赵青)

“纳米制造的基础研究”2009 年资助项目启动

2009 年 9 月 24 日上午,国家自然科学基金委重大研究计划“纳米制造的基础研究”2009 年资助项目启动会在陕西宾馆举行. 此次项目启动会由国家自然科学基金委工程与材料科学部、信息科学部、化学科学部、数理科学部主办,我校承办.

自然科学基金委副主任姚建年院士致开幕辞并代表基金委颁发专家聘书. 他说:“这个项目在基础性、前沿性、学科推动方面意义很重大,将产生重大影响.”他还强调了纳米制造的学科交叉性、项目实施的计划性等内容. 致辞后,他与此次研究计划指导专家组组长、西安交通大学机械学院院长卢秉恒院士共同点击开通了“纳米制造的基础研究”网站. 随后,卢秉恒院士从 2009 年计划概要、项目申请与评审情况、研究动态和问题、项目实施办法等方面,对 2009 年申请和资助项目情况进行了总结汇报.

此次项目申报重点在纳米尺度制造、纳米精度制造、跨尺度制造、纳米精度与计量、纳米制造装备新原理 5 个领域,共收到来自 86 家单位的 233 份申请,其中 43 份为重点项目,199 份为培养项目. 经过一系列评审,共确定了 6 个重点项目(资助额为 200 万~300 万元),36 个培育项目(资助额为 50 万~60 万元). 在 6 个重点项目中,我校占 2 个,分别是蒋庄德副校长负责的“纳米制造中的计量溯源与测试理论研究”项目和机械学院丁玉成教授负责的“电毛细力驱动的纳米结构压印成形及其流变和界面行为研究”项目.

(来源:交大新闻网)