

新型电控荧光聚合物的合成与性能研究 ——推荐一个综合化学实验

周明娟, 晁单明*

吉林大学化学学院, 长春 130012

摘要: 介绍一个研究探索型大学化学综合性实验——新型电控荧光聚合物的合成与性能研究。内容包括电控荧光聚合物的合成及电控荧光性能的相关测试。通过本实验的实践, 使学生在掌握基础理论和基本实验技能的同时, 提高独立实验能力和创新意识。本实验的开展还可以使学生接触到学科的前沿领域, 激发学生对科学研究的兴趣, 培养学生的科研探究能力。

关键词: 电控荧光; 电化学; 光致发光; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Synthesis and Properties of a Novel Electrofluorochromic Polymer: A Proposed Comprehensive Chemical Experiment

ZHOU Mingjuan, CHAO Danming *

College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, P. R. China.

Abstract: This chemical comprehensive experiment is recommended for the synthesis and characterization of a novel electrofluorochromic polymer. It includes the synthesis of a novel crosslinked electrofluorochromic polymer, and the measurement of the electrofluorochromic performance. With the practice of this experiment, students can broaden their chemistry knowledge, improve their skill of comprehensive experimental operation and professional qualities. Moreover, students can have access to the frontier science and technology, which would greatly stimulate and cultivate their interest in innovative thinking and scientific research.

Key Words: Electrofluorochromic; Electrochemistry; Photoluminescence;
Comprehensive chemical experiment

光致发光荧光材料是一类拥有广泛应用前景的功能材料, 人们对高性能荧光材料的设计合成、尤其是对其荧光性质调控的追求从未停止。近年来, 荧光性质能够随电化学信号的输入而发生相应变化的电控荧光材料获得了越来越多的关注^[1]。电调控具有的响应快速性、可逆性和局部性使其在智能显示、光电信息转换、生物信息存储及化学传感等领域显示出良好的应用前景^[2]。电控荧光聚合物由于响应速度快、易于分子设计、加工性能优良等特点, 已经成为电控荧光研究的重要方向^[3]。但已有聚合物材料的电控荧光性能与实际应用的要求还有较大差距, 如循环稳定性衰减严重、开关对比度低等。因此, 开发新型电控荧光聚合物材料, 尤其是设计合成出符合实际应用需求的高性能电控荧光聚合物材料, 已成为荧光材料研究领域亟需解决的重要课题。最近, 科研工作者以苯胺齐

收稿: 2018-07-31; 录用: 2018-10-19; 网络发表: 2018-10-29

*通讯作者, Email: chaodanming@jlu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(21774046)项目

聚物作为电活性基元, 高发光效率的荧光分子作为荧光发射基元, 合成出一系列高性能电控荧光聚合物^[4-6]。利用苯胺齐聚物优异的电化学稳定性, 低的氧化还原电位(小于 1.0 V), 简单的分子剪裁及修饰手段等优点, 有效地提高聚合物材料的电控荧光性能。

目前, 电控荧光方面研究成果的教学转化还未见报道。为了将该领域的最新科研成果引入到大学基础实验教学中, 我们设计了“新型电控荧光聚合物的合成与性能研究”的研究型综合实验。学习掌握功能单体的合成与表征、电控荧光聚合物的合成、电控荧光器件的组装及相关性能测试。合成反应和器件组装均为室温下操作, 安全简单, 且适合本科生操作。通过相关实验操作, 使学生在掌握基本实验技能和基础理论的同时, 培养独立实验能力和创新意识, 尤其是培养其综合运用知识的能力。

1 实验目的

- (1) 了解电控荧光器件的工作原理及相关测试方法;
- (2) 掌握电控荧光聚合物的制备方法 & 器件组装的基本操作;
- (3) 熟练掌握荧光光谱仪、电化学工作站等仪器的基本操作及联合使用;
- (4) 培养学生综合运用知识的能力。

2 实验原理

电控荧光体系一般是由荧光发射部分和电活性部分组成, 二者通过共价键相连接。其中荧光发射部分通常是具有共轭结构的荧光团, 负责材料的光致发光行为; 电活性部分是对外加电信号能够产生响应的一些基团, 该类基团能够与荧光发射部分发生能量转移行为, 进而影响材料的荧光性质^[6]。本实验采用 2-氨基苄作为荧光发射基元, 苯胺四聚体作为电活性基元, 分别与异氰酸 3-(三乙氧硅基)丙酯进行酰胺化反应, 生成可水解交联的两种功能单体。将一定比例的两种单体混匀后, 滴涂到导电基底上。干燥后, 利用循环伏安法, 在盐酸电解质中进行水解交联反应, 得到交联型电控荧光聚合物。将置于导电基底的聚合物薄膜作为工作电极, 与参比电极(Ag/AgCl 电极)和对电极(Pt 丝)组成三电极体系, 对聚合物结构中苯胺链段的氧化状态进行电化学控制, 进而影响聚合物材料的荧光性质。电控荧光原理如图 1 所示。

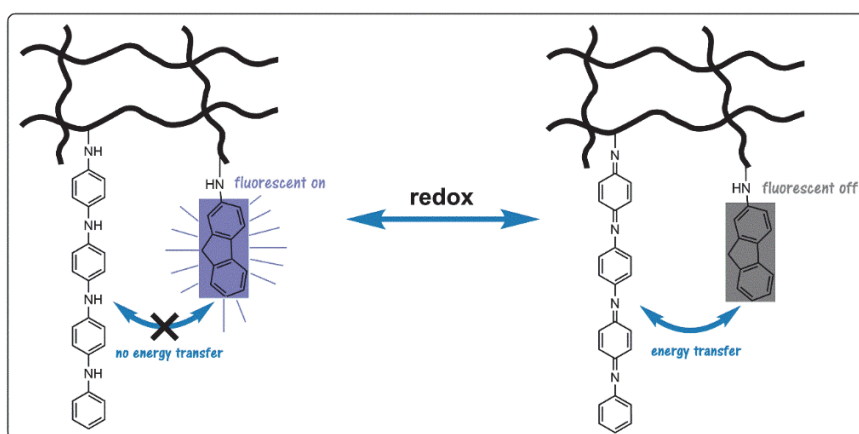


图 1 聚合物的电控荧光原理

3 实验仪器与试剂

仪器: 常规玻璃仪器, 氧化铟锡导电玻璃(ITO), 磁力搅拌器, 电子分析天平, 旋涂仪、红外光谱仪, 核磁共振仪, 荧光光谱仪, 电化学工作站 CHI660C (上海辰华)。

试剂：异氰酸 3-(三乙氧硅基)丙酯(TESPI, AR), 2-氨基芴(AR), 苯胺四聚体(AR), 二甲基亚砜(AR), 盐酸(AR), 溴化钾(AR), 无水乙醇(AR)。

4 实验步骤

4.1 新型电控荧光聚合物的合成

1) 称取 0.5864 g (1.6 mmol) 苯胺四聚体加入到圆底烧瓶中, 加入 3 mL 二甲基亚砜, 氮气保护下磁力搅拌至完全溶解。再加入 0.3958 g (1.6 mmol) 异氰酸 3-(三乙氧硅基)丙酯, 继续搅拌 1 h, 得到含苯胺齐聚物硅氧烷单体(TA-Si)溶液。

2) 称取 0.8700 g (4.8 mmol) 2-氨基芴加入到另一圆底烧瓶中, 加入 7 mL 二甲基亚砜, 氮气保护下磁力搅拌至完全溶解。再加入 1.1874 g (4.8 mmol) 异氰酸 3-(三乙氧硅基)丙酯, 继续搅拌 1 h, 得到含芴硅氧烷单体(F-Si)溶液。

3) 将 TA-Si 溶液和 F-Si 溶液按照体积比 1 : 3 形成混合液, 搅拌均匀后, 将混合液滴涂到 ITO 导电基底上作为工作电极, 室温下真空干燥 2 h。

4) 将工作电极、参比电极和对电极组成三电极体系, 以 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液为电解质, 在 0–1.0 V 电压下进行循环伏安扫描 50 次。在循环伏安扫描的过程中, 嵌入的 H_3O^+ 能够引发硅氧烷单体发生水解反应, 进而得到交联型电控荧光聚合物。少量蒸馏水洗涤聚合物薄膜三次。真空干燥后得到蓝黑色薄膜, 产率 90%。反应式如图 2 所示。用核磁谱, 红外光谱, 循环伏安法, 电化学阻抗法对产物结构及性质进行表征。

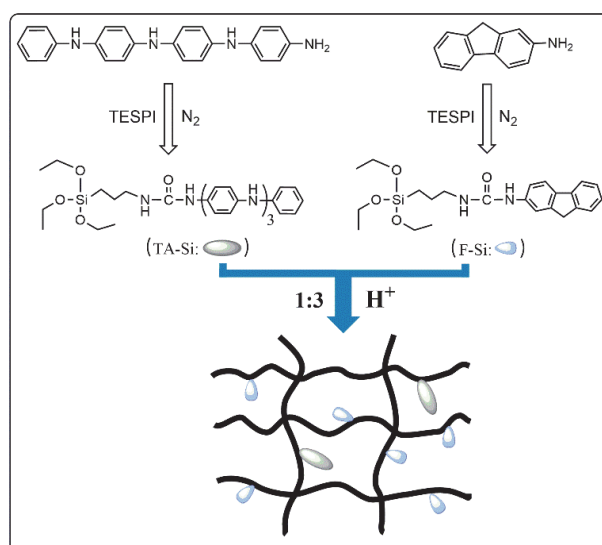


图 2 新型电控荧光聚合物的反应方程式

4.2 新型聚合物电控荧光性能测试

以三电极体系, 对聚合物的电控荧光性质进行测试。聚合物电控荧光性质由荧光光谱仪与电化学工作站进行联机测试, 采用光谱电化学法和光谱计时电流法。测试时, 将工作电极放置在荧光比色皿的对角线位置, 使聚合物薄膜与入射光线呈 45 度角, 并将对电极和参比电极放置在工作电极另一侧。加入电解质后, 对测试体系进行固定。首先采用光谱电化学法将工作电极分别施加 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 V 的恒电压, 每次施加时间为 300 s, 施加电压后对聚合物进行荧光光谱测试, 激发波长为 290 nm。再采用光谱电流计时法对聚合物薄膜的电控荧光性质进行研究, 在激发波长照射下, 对聚合物薄膜交替施加 0.0 和 1.0 V 电压, 施加时间为 30 s, 测试聚合物薄膜在不同施加电压下, 340 nm 波长处荧光强度的变化。

5 结果与讨论

5.1 功能化硅氧烷单体及聚合物结构表征

含苯胺齐聚物硅氧烷单体的氢谱核磁图及归属： ^1H NMR ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, δ): $\delta = 8.09$ (s, $-\text{CONH}-$), $\delta = 7.73\text{--}7.50$ (m, $-\text{NH}-$), $\delta = 7.28\text{--}6.68$ (m, Ar-H), $\delta = 6.02$ (m, $-\text{CONH}-$), $\delta = 3.74$ (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), $\delta = 3.03$ (m, $-\text{CH}_2-$ 临近 $-\text{NHCONH}-$), $\delta = 1.46$ (m, $-\text{CH}_2-$), $\delta = 1.14$ (m, $-\text{CH}_3$), $\delta = 0.54$ (m, $-\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{O}-)_3$)。含芴硅氧烷单体的氢谱核磁图及归属： ^1H NMR ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, δ): $\delta = 8.50$ (s, $-\text{CONH}-$), $\delta = 7.77\text{--}7.19$ (m, Ar-H), $\delta = 6.20$ (m, $-\text{CONH}-$), $\delta = 3.84$ (s, $-\text{CH}_2-$), $\delta = 3.74$ (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), $\delta = 3.05$ (m, $-\text{CH}_2-$ 临近 $-\text{NHCONH}-$), $\delta = 1.49$ (m, $-\text{CH}_2-$), $\delta = 1.14$ (m, $-\text{CH}_3$), $\delta = 0.54$ (m, $-\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{O}-)_3$)。鉴于交联型聚合物的耐溶剂特点, 对产物进行了红外光谱测试, 如图 3b 所示: 3323 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$), $2978\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-H}}$), 1642 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1564 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1508 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1307 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$), 1084 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O}}$)。

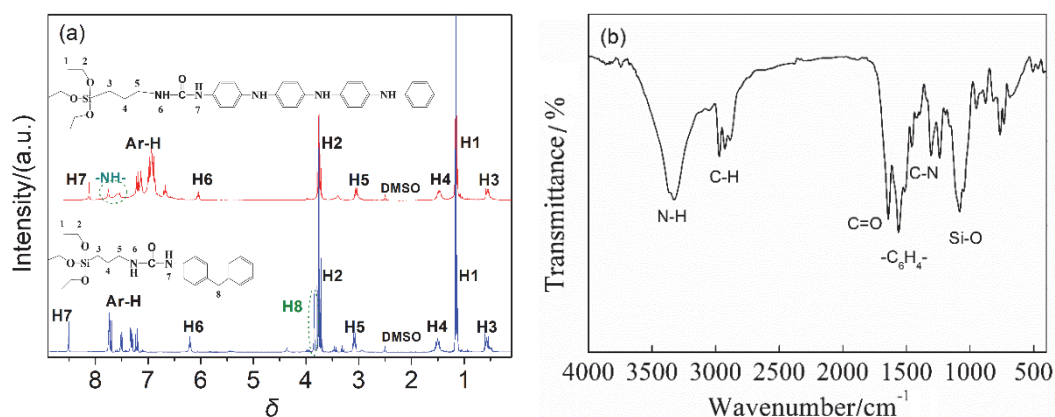


图 3 (a) 功能化硅氧烷单体核磁谱图; (b) 电控荧光聚合物红外谱图

5.2 聚合物薄膜的电化学性质测试

将制备好的聚合物薄膜电极、对电极和参比电极组成三电极体系, 在不同的扫描速率下($10\text{--}100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)对聚合物薄膜的电化学活性进行测试, 得到结果如图 4a 所示。测试结果显示, 在电压区间 $0\text{--}0.8\text{ V}$ 之内聚合物展现出一对可逆的氧化还原峰($0.34\text{ V}/0.50\text{ V}$), 对应着聚合物结构中苯胺齐聚物链段的氧化还原转变过程。随着扫描速率的增加, 氧化还原峰的峰电流随之增大, 但其氧化峰电位逐渐变大, 还原峰电位逐渐降低。这是由于在水解反应生成交联聚合物的过程中, 脱去小分子而形成的微纳米结构孔道而造成的。聚合物薄膜的电化学阻抗测试如图 4b 所示, 厚度为 300 nm 的聚合物薄膜的电化学阻抗值为 $3008\ \Omega$ 。

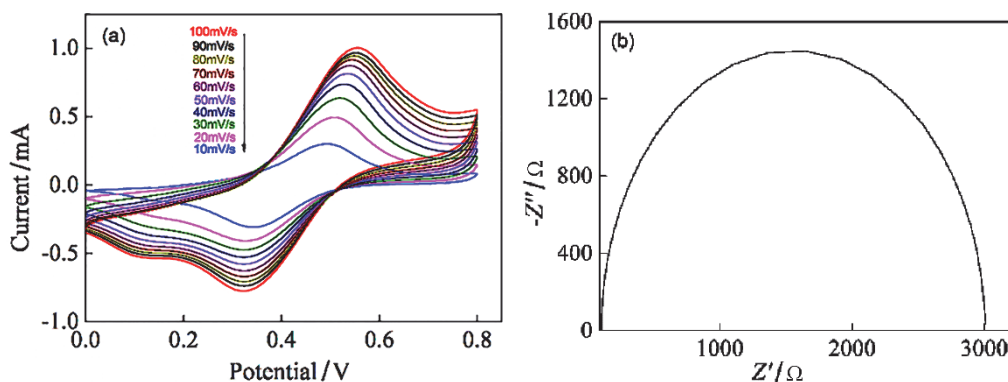


图 4 (a) 聚合物薄膜在不同扫描速率下的循环伏安图; (b) 聚合物薄膜的电化学阻抗谱

5.3 聚合物薄膜电控荧光性质测试

光谱电化学法对聚合物薄膜的测试结果如图 5a 所示。以 290 nm 为激发波长得到聚合物的荧光发射谱, 发射位在 340 nm 处。当施加电压为 0.0 V 时聚合物薄膜的荧光强度最大, 此时聚合物中的苯胺链段处于还原状态。随着电压的不断加大, 苯胺齐聚物链段逐渐被氧化, 生成的醌式结构对聚合物的荧光产生了猝灭作用^[7], 因此荧光强度也随之下落。施加电压超过 1.0 V 后, 聚合物薄膜的荧光强度几乎不发生变化, 此时苯胺齐聚物链段中的醌式结构无法增加, 不能进一步猝灭聚合物荧光。当施加电压逐渐减小, 苯胺齐聚物链段中的醌式结构也逐渐减少, 其对聚合物荧光猝灭作用也随之减少, 聚合物薄膜荧光强度上升, 即在不同电压作用下, 聚合物薄膜的荧光强度变化具有可逆性。

光谱电流计时法所获得的数据如图 5b 所示, 随着电压的反复交替施加, 聚合物薄膜的荧光强度也随之变化。即随着电压的变化苯胺齐聚物链段的氧化还原状态不断变化, 影响聚合物的荧光性质, 随之出现可逆的“开关”现象。在 20 次交替电压的施加过程中, 荧光强度差值几乎不变, 表明聚合物电控荧光具有良好的可逆性和电化学稳定性。

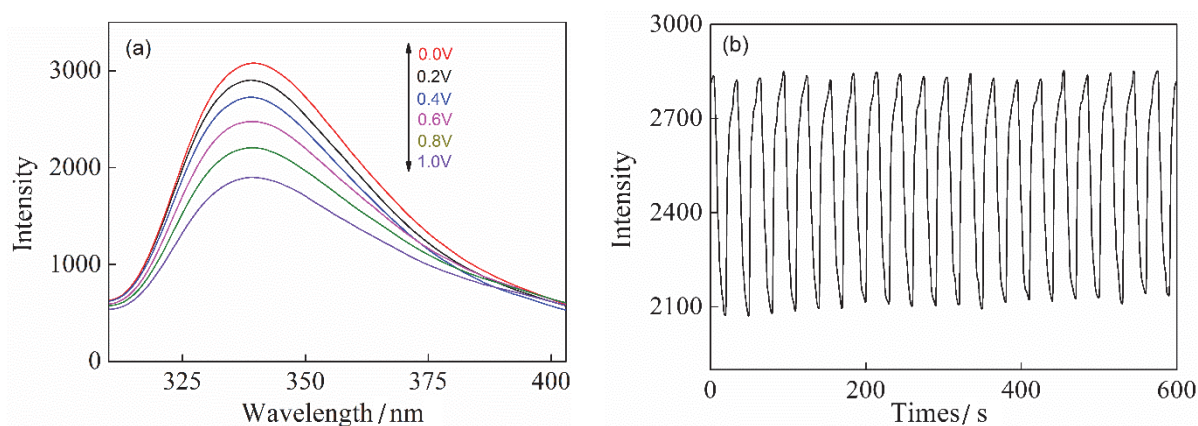


图 5 (a) 聚合物薄膜在不同电压下的荧光谱图; (b) 交替施加 0 V 和 1.0 V 电压时, 340 nm 处的荧光强度变化

6 实验组织运行建议

(1) 实验展开过程中需要在惰性气体保护下进行磁力搅拌, 在实验开始前负责实验的教师应进行预实验, 并检查药品和仪器的情况, 事先准备好惰性气体和磁力搅拌器, 使实验顺利进行。

(2) 本实验主要针对本科高年级学生开设, 在实验开始前要求学生做好预习工作, 查阅相关文献资料, 充分了解电控荧光器件的行业前景、调控原理和器件组装过程, 以及电控荧光聚合物的合成路线。

(3) 了解相关知识后, 写出实验报告, 包括两种功能化硅氧烷单体的合成、水解反应生成交联聚合物以及电控荧光性质测试的相关内容, 并提前提交给任课教师。由教师判断实验的可行性。提前准备实验所需药品及器材。

(4) 本实验为 16 学时的综合化学实验, 可以分成薄膜制备和性能测试两个实验单元依次完成。实验教师实行固定实验台负责制, 每次指导 4 组实验同时进行。一般为 2 人一组, 协作完成。配备电化学工作站、荧光光谱仪各两套, 轮流使用。关键的实验细节及仪器操作部分需要通过多媒体讲授课件形式在实验开始前集体观看, 必要时予以适当讲解。

(5) 实验结束后, 鼓励学生积极思考, 认真总结分析实验数据, 部分学生可能会对实验过程及原理存有疑问, 可以留下课后思考问题, 如循环伏安过程中苯胺齐聚物的氧化还原状态是如何变化的? 苯胺齐聚物的醌式结构是如何猝灭苊基团的荧光的? 如何设计聚合物结构才能有效地实现荧光性质的电化学调控? 在下次实验课开始时对学生的疑问以及实验报告中出现的问题进行解答。

7 结语

本文介绍了一个研究探索型的大学综合性实验,主要包括功能化硅氧烷单体的合成、水解反应生成交联聚合物以及电控荧光性质测试的相关内容。本实验的授课对象以本科高年级学生为主体,在教学过程中,应充分考虑到学生的知识水平及操作能力。实验过程中的物质合成以及性质测试综合了学生所学习的有机合成和仪器分析等知识,将书本上的知识应用于实际,使学生能够得到综合性的锻炼,掌握多种常见仪器的使用方法,提高其实验操作技能。同时,本实验的开展也能让本科高年级学生了解科学前沿,掌握科学研究的基本思路,提升学生的学习和科研兴趣,为以后的升学和工作打下坚实基础。

参 考 文 献

- [1] Audebert, P.; Miomandre, F. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 575.
- [2] Al-Kutubi, H.; Zafarani, H. R.; Rassaei, L.; Mathwig, K. *Eur. Polym. J.* **2016**, 83, 478.
- [3] Seo, S.; Kim, Y.; Zhou, Q.; Clavier, G.; Audebert, P.; Kim, E. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 3556.
- [4] Yan, Y.; Sun, N.; Jia, X.; Liu, X.; Wang, C.; Chao, D. *Polymer* **2018**, 134, 1.
- [5] Yan, Y.; Jia, X.; Feng, M.; Wang, C.; Chao, D. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, 55, 1669.
- [6] Li, Y.; Zhou, Y.; Jia, X.; Chao, D. *J. Electroana. Chem.* **2018**, 823, 672.
- [7] Shimano, J. Y.; Macdiarmid, A. G. *Synth. Met.* **2001**, 123, 251.