



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101962534 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 24

(21) 申请号 201010253114. 9

2-3.

(22) 申请日 2010. 08. 11

Yuxi Yu et al. Ceramic

(73) 专利权人 厦门大学

Precursor Aluminum-Containing

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

Polycarbosilane: Preparation and Structure.

(72) 发明人 冯祖德 赵浩然 姚荣迁

《J. Inorg. Organomet. Polym. 》. 2009, (第 19 期), 389-394.

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所
(普通合伙) 35200

审查员 张晓默

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C08G 77/60 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101275075 A, 2008. 10. 01, 权利要求
1-4.

CN 101492541 A, 2009. 07. 29, 权利要求

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种有机发光材料及其制备方法

(57) 摘要

一种有机发光材料及其制备方法, 涉及一种有机硅聚合物。提供一种有机发光材料及其制备方法。有机发光材料的原料组成为金属有机物和聚碳硅烷。将聚二甲基硅氧烷置于反应釜内, 在氩气保护下升温, 充入氩气, 待反应釜内温度自然降到室温后, 再加入正己烷将产物溶解, 过滤, 真空除去正己烷, 得聚碳硅烷, 研磨后浸泡于乙醇中, 不溶物用乙醇淋洗后真空干燥; 将聚碳硅烷粉末和金属有机物粉末倒入三颈瓶, 在氩气保护气氛下, 升温至 150 ~ 160℃, 保温 1 ~ 1. 5h, 再升温到 260 ~ 270℃保温 1 ~ 1. 5h, 反应结束待产物冷却后, 用干燥的正己烷溶解, 产物经抽滤除去不溶物, 最后经减压蒸馏得到粉末状固体有机发光材料。

1. 一种有机发光材料的制备方法,其特征在于所述有机发光材料的原料组成为金属有机物和聚碳硅烷,按质量比,金属有机物:聚碳硅烷为 1 : 10 ~ 40 ;所述金属有机物选自乙酰丙酮铝、乙酰丙酮钛、乙酰丙酮铬、乙酰丙酮锆、乙酰丙酮镓、乙酰丙酮铟中的至少一种;

所述制备方法,包括以下步骤:

1) 聚碳硅烷的合成

将聚二甲基硅氧烷置于反应釜内,在氩气保护下升温到 300 ~ 310℃,抽真空保温 2 ~ 3h,再充入氩气,升温到 390 ~ 400℃,保温 3 ~ 4h,待反应釜内温度自然降到室温后,再加入正己烷将产物溶解,过滤,真空除去正己烷,得到淡黄色的固态聚碳硅烷;

2) 聚碳硅烷的小分子脱除

将固态聚碳硅烷研磨后,浸泡于乙醇中,不溶物用乙醇淋洗后,真空干燥;

3) 含金属元素的聚碳硅烷的合成

将聚碳硅烷粉末和金属有机物粉末倒入三颈瓶,抽换气,在氩气保护气氛下,升温至 150 ~ 160℃,保温 1 ~ 1.5h,再升温到 260 ~ 270℃保温 1 ~ 1.5h,反应结束,待产物冷却后,用干燥的正己烷溶解,产物经抽滤除去不溶物,最后经减压蒸馏得到粉末状固体有机发光材料。

2. 如权利要求 1 所述的一种有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述再充入氩气,是保持反应釜内的气压为 100 ~ 103KPa。

3. 如权利要求 1 所述的一种有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述升温到 390 ~ 400℃,升温的速率为 1 ~ 3℃ /min。

4. 如权利要求 1 所述的一种有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 2) 中,所述淋洗,是淋洗至少 3 次。

5. 如权利要求 1 所述的一种有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 2) 中,所述真空干燥的温度为 60 ~ 70℃。

6. 如权利要求 1 所述的一种有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 3) 中,所述抽换气,是抽换气至少 3 次。

7. 如权利要求 1 所述的一种有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 3) 中,所述在氩气保护气氛下,是在反应开始后,保持氩气流量为 30 ~ 40ml/min。

8. 如权利要求 1 所述的一种有机发光材料的制备方法,其特征在于在步骤 3) 中,所述再升温的速率为 1 ~ 3℃ /min。

一种有机发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机硅聚合物,尤其是涉及一种金属有机物与聚碳硅烷合成反应制得的蓝光发射材料及其制备方法,该材料在近紫外波段具有蓝紫光发射,发射峰别位于430nm左右。

背景技术

[0002] 有机荧光现在及其相应的研究开始于20世纪60年代,当时报道了许多由含共轭结构的主体与含共轭结构的活化剂所组成的有机材料的电致发光现象,其中主体包括蒽,蒽,菲,并四苯,花,苯并茈等,活化剂包括蒽,并四苯,并五苯等,但由于当时所需的驱动电压很高,因此并未引起广泛的重视。

[0003] 1987年Eastern Kodak公司Tang等在美国专利US4356429中发明了三明治结构的器件,采用荧光效率很高,有电子传输特性且能用真空镀膜的有机小分子材料——8-羟基喹啉铝(Alq_3),与具有空穴传输特性的芳香族二胺制成均匀致密的高质量薄膜,制成有机EL器件。1990年Friend等报道了在低电压下高分子电致发光的现象,揭开了高分子平板显示研究的新领域。1992年Heeger等第一次发明了用塑料作为衬底制备可变形的柔性显示器。

[0004] 光致发光材料在光照下颜色发生改变,具有极其广泛的应用范围,如应用于电子显示、信息存储、关开关设备、变色眼镜等。发光材料中有机配体与金属形成的金属配合物等发光材料,由于其发光强度大,寿命长等优点也是目前人们研究的重点。金属配合物的发光中有一种为中心离子与配体作用,使原本不发光或发光很弱的有机物转变为发强荧光的配合物,例如宁波大学的梁洪泽,张涛等人提供一种芳杂环取代的水杨醛衍生物,它由于芳环上的基团易于进行修饰、变换,可以选择性制备具有光致变色性质的水杨醛类希夫碱金属配合物发光材料(参见中国专利CN101624369)。但此法在操作上存在时间长,两次回流时间总和超过40h,工艺复杂等问题,难以工业化生产。金属配合物的发光中另外一种属于配体将吸收的能量传递给配体金属离子的激发态,金属离子再从激发态回到基态,发出金属离子特征荧光。这一类金属离子主要包括稀土离子。含发光稀土离子的高分子化合物兼有稀土离子优异的发光性能和高分子化合物易加工的特点。目前的研究方法基本分3种:(1)稀土小分子络合物直接与高分子混合得到掺杂的高分子荧光材料,这种方法虽然简单,但由于稀土化合物与树脂的相容性差,高浓度掺杂时会使材料透明性变差,强度受损。中国科学院理化技术研究所的付绍云,杨洋等人发明了一种光致发光,可见光区透光率高的透明环氧纳米复合材料,采用的填料为纳米无机半导体量子点颗粒,所得复合材料在可见光区的透过率都在80%以上(参见中国专利CN101338187)。(2)先合成可发生聚合反应的稀土络合物单体,然后与其他有机单体共聚得到稀土络合物共聚高分子,中国科学院广州化学研究所的张秀菊,陈鸣才等人发明了一种稀土高分子光致发光材料,是烯基有机酸稀土化合物与合成高分子的接枝共聚物,接枝率为1%~20%(参见中国专利CN1401730)。用这种方法虽然可以制得高效稳定的荧光材料,但对稀土络合物单体及基质单体都有一定的

要求,往往导致材料成本太高,使用受到限制;(3)先制得含有特定官能团,如羧基,磺酸基的高分子,然后用稀土化合物与之反应,可制得另一类荧光材料:高分子稀土络合物,该类材料的原料的选择范围较宽,但金属含量高时,容易形成离子簇,往往出现荧光粗灭现象。

[0005] 近年来,人们对硅基材料的发光性质进行了广泛而深入的研究,,这些研究不仅包括无机材料,也包括有机硅聚合物,如聚硅烷。大多数聚硅烷的荧光寿命都极短(75~200ps),荧光发射峰相应的吸收峰的带宽更窄且缺乏精细结构。为了使聚硅烷的发射峰处于可见光区,人们尝试向聚硅烷主链掺杂原子,在向聚硅烷链节中有规律地掺杂原子的研究工作中,掺杂的原子主要有硼、碳、锗、氧、硫、硒、锑等;但到目前为止,有关此类高分子化合物的合成、表征及其性质的研究工作并不多。在已开展的工作中,有关主链掺杂氧原子聚硅烷的研究工作较为深入,主链引入氧原子提高了聚合物的柔顺性,但是却降低了发射强度。要使聚硅烷的荧光性质得到应用,我们需要产生足够强的荧光强度和可以控制的、不同波长(不同颜色)的 $\lambda_{\max}$ 。H. Tachibana 等人发现,可以通过聚硅烷/聚锗烷复合实现带隙可控(锗基聚合物的能带隙较硅基的小),从而达到发光波长可调。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对上述现有技术中的难题,提供一种有机发光材料及其制备方法。

[0007] 本发明所述有机发光材料为引入少量金属离子的聚碳硅烷基聚合物,主体为聚碳硅烷(PCS),以硅-碳-硅单元为主链、含有硅氢键和少量硅氧键、多支链的、含有金属配位离子在室温下为固态的有机硅聚合物。

[0008] 所述有机发光材料的原料组成为金属有机物和聚碳硅烷(PCS),按质量比,金属有机物:聚碳硅烷为1:(10~40)。

[0009] 所述金属有机物可选自乙酰丙酮铝、乙酰丙酮钛、乙酰丙酮铬、乙酰丙酮锗、乙酰丙酮镓、乙酰丙酮铟等中的至少一种。

[0010] 所述有机发光材料为一种有机硅聚合物,命名为PnCS(n代表金属铝、钛、铬、锗、镓、铟等,视不同金属(即激活离子)而异,例如含铝的聚碳硅烷为PACS,含钛的聚碳硅烷为PTCS,含铬的聚碳硅烷为PCCS,含锗的聚碳硅烷为PECS,含镓的聚碳硅烷为PDCS,含铟的聚碳硅烷为PERCS,以此类推)。

[0011] 所述有机发光材料在常温下为淡黄色固体,软化点在260~280℃之间,易溶于正己烷,四氢呋喃,二甲苯,具有良好的光致发光性能。在380nm紫外光的激发下,在430nm附近有蓝紫光发射,发射纯度高,无杂峰。

[0012] 所述有机发光材料的主链为硅碳硅结构,并存在硅氢键和硅甲基基团。金属元素作为激活剂,与硅氢键反应,在体系中形成交联结构。

[0013] 所述有机发光材料的制备方法包括以下步骤:

[0014] 1) 聚碳硅烷(PCS)的合成

[0015] 将聚二甲基硅氧烷置于反应釜内,在氩气保护下升温到300~310℃,抽真空保温2~3h,再充入氩气,升温到390~400℃,保温3~4h,待反应釜内温度自然降到室温后,再加入正己烷将产物溶解,过滤,真空除去正己烷,得到淡黄色的固态聚碳硅烷;

[0016] 2) 聚碳硅烷的小分子脱除

[0017] 将固态聚碳硅烷研磨后,浸泡于乙醇中,不溶物用乙醇淋洗后,真空干燥;

[0018] 3) 含金属元素的聚碳硅烷的合成

[0019] 将聚碳硅烷粉末和金属有机物粉末倒入三颈瓶,抽换气,在氩气保护气氛下,升温至 150 ~ 160℃,保温 1 ~ 1.5h,再升温到 260 ~ 270℃保温 1 ~ 1.5h,反应结束,待产物冷却后,用干燥的正己烷溶解,产物经抽滤除去不溶物,最后经减压蒸馏得到粉末状固体有机发光材料。

[0020] 在步骤 1) 中,所述再充入氩气,可保持反应釜内的气压为 100 ~ 103Kpa;所述升温到 390 ~ 400℃,升温的速率可为 1 ~ 3℃/min。

[0021] 在步骤 2) 中,所述淋洗,可淋洗至少 3 次,所述真空干燥的温度可为 60 ~ 70℃。

[0022] 在步骤 3) 中,所述抽换气,最好抽换气至少 3 次;所述在氩气保护气氛下,可在反应开始后,保持氩气流量为 30 ~ 40ml/min;所述再升温的速率可为 1 ~ 3℃/min;所述再升温到 260 ~ 270℃保温 1 ~ 1.5h,可在保温 1 ~ 1.5h 后改变升温的速率为 0.5℃/min,并升温至 310 ~ 320℃保温 1 ~ 1.5h。

[0023] 与现有的制备方法比较,本发明具有以下突出优点:

[0024] 1) 原料的选择性广,激活剂可为金属有机物,包括乙酰丙酮铕(或镱,铒,铝,钛,铬等)。

[0025] 2) 荧光材料主体为聚碳硅烷,由聚二甲基硅氧烷直接裂解制得,后期的掺杂由一锅法直接合成,制备工艺与一般有机荧光材料相比具有简单易行,可工业化生产等优点。

[0026] 3) 合成产物易溶解于正己烷等有机溶剂,适合各种涂覆成型工艺,配合小型纺膜机熔融纺膜可以得到自支撑,宽度厚度可控的有机薄膜。

[0027] 4) 合成产物在可见光区透光率好,在近紫外光区有强的蓝紫光发射,采用少量激活剂可以有效避免因形成离子簇,而引起荧光猝灭的现象。

[0028] 5) 产生荧光效应的激发波长长,能量低,能量转化率高。

[0029] 6) 本发明用少量的金属有机物与体系中硅氢键反应,在体系中形成交联结构。反应后的体系中无大的共轭结构、刚性的平面结构,同时又缺乏给电子基团,但仍表现出较强的发光性能,因此本发明涉及的有机硅发光聚合物,为有机荧光领域开辟了新的研究方向,有着广阔的研究和应用前景。

附图说明

[0030] 图 1 为含镱的聚碳硅烷(PDCS)的核磁共振波谱的 Si 谱,²⁹Si NMR 谱图。在图 1 中,横坐标为化学位移值(ppm);谱峰分别为 SiC₄ 和 HSiC₃。

[0031] 图 2 为 PDCS 的红外(FT-IR)谱图。在图 2 中,横坐标为波数(Wavenumbers/cm⁻¹),2950cm⁻¹处吸收峰为 Si-CH₃ 键的 C-H 伸缩振动,2100cm⁻¹为 Si-H 键的伸缩振动,1250cm⁻¹为 Si-CH₃ 变形振动,1020cm⁻¹为 Si-CH₂-Si 的 Si-C-Si 的伸缩振动。

[0032] 图 3 为 PDCS 中,镱离子的存在示意简图。

[0033] 图 4 为普通聚碳硅烷(PCS),含镱的聚碳硅烷(PDCS)和含铝的聚碳硅烷(PACS)三者的发射光谱。在图 4 中,横坐标为发射波长(nm),纵坐标为相对强度(a. u.),激发波长为 380nm;a 为 PACS,b 为 PDCS,c 为 PCS。

[0034] 图 5 为 PnCS 的主链结构。

具体实施方式

[0035] 下面通过具体实例对本发明作进一步说明。

[0036] 实施例 1

[0037] 1) 将 50g 聚二甲基硅氧烷置于密闭的 300ml 反应釜内,在氩气保护下快速升温到 300℃抽真空保温 2h,再充入氩气 101KPa,然后以 1℃/min 的升温速率升温到 390℃保温 3h。反应结束后,待反应釜内温度自然降到室温后,再加入正己烷将产物溶解,过滤,真空除去正己烷。

[0038] 2) 将步骤 1) 中的产物研磨后浸泡于无水乙醇内,搅拌 12h,过滤后的产物经无水乙醇淋洗 3 次后在 60℃真空气氛中干燥,得到淡黄色粉末。

[0039] 3) 取步骤 2) 中的产物 10g,研成粉末后与 1g 的乙酰丙酮镝 $\text{Dy}(\text{AcAc})_3$ 粉末混合均匀置于 100ml 三颈瓶底部,整个体系抽换气 3 次后,在氩气气氛保护下升温至 150℃,保温 1h,然后以 1℃/min 的速率升温至 260℃保温 1h,最后以 0.5℃/min 的速率升温至 310℃保温 1h,结束反应。待产物自然冷却后,加正己烷溶解取出,经抽滤,减压蒸馏得褐色粉末状产物 PDCS。

[0040] 4) 将 PDCS 经进一步研碎,放入 F7000 荧光光谱仪进行光致发光性能表征(光致发光光谱见图 4):在 380nm 的紫外光激发下,PDCS 在波长为 430nm 处有强度较高,纯度较好的蓝紫光发射。将 PDCS 溶于氘代氯仿中进行核磁硅谱的扫描(见图 1),结果显示,PDCS 体系中存在 SiC_4 和 SiHC_3 结构。PDCS 的红外谱图(见图 2)显示,体系中存在硅氧硅,硅氢,硅甲基,硅碳硅结构。图 3 为 PDCS 中,镝离子的存在示意简图。所得到的产物 PDCS 的主链结构参见图 5。

[0041] 实施例 2

[0042] 1) 将 50g 聚二甲基硅氧烷置于密闭的 300ml 反应釜内,在氩气保护下升温到 300℃抽真空保温 2h,再充入氩气 103KPa,然后以 2℃/min 的升温速率升温到 390℃保温 3h。反应结束后,待反应釜内温度自然降到室温后,再加入正己烷将产物溶解,过滤,真空除去正己烷。

[0043] 2) 将步骤 1) 中的产物研磨后浸泡于无水乙醇内,搅拌 12h,过滤后的产物经无水乙醇淋洗 3 次后在 60℃真空气氛中干燥,得到淡黄色粉末。

[0044] 3) 取步骤 2) 中的产物 10g,研成粉末后与 0.5g 的乙酰丙酮铝 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 粉末混合均匀置于 100ml 三颈瓶底部,整个体系抽换气 3 次后,在氩气气氛保护下升温至 150℃,保温 1h,然后以 2℃/min 的速率升温至 260℃保温 1h,最后以 0.5℃/min 的速率升温至 310℃保温 1h,结束反应。

[0045] 4) 待产物自然冷却后,加入 1.5g 的液态聚碳硅烷(LPCS),LPCS 为生产固态 PCS 过程中的小分子裂解产物,数均分子量在 300 左右。然后将混合物加正己烷溶解取出,磁力搅拌 1h。最后经抽滤,减压蒸馏得褐色粉末状固体。

[0046] 5) 将粉末状反应产物放入纺膜装置内,并放入小型真空脱泡炉内,设置脱泡升温程序:100min 温度从室温升至 240℃,再 30min 升至 270℃,然后在 270℃保温 3h。

[0047] 6) 取出纺膜装置立刻放入小型纺膜机,设置纺膜温度为 260℃,调节挤压速度和缠绕速度,用镊子将薄膜从喷膜口拉出,缠绕在纸筒上,可得一定厚度的薄膜状产品。

[0048] 7) 取 1 片薄膜粘在面积约为 1cm^2 的铝片上, 然后装入 F7000 荧光光谱仪中进行光致发光性能的特征, 光致发光光谱 (参见图 4) 显示在 380nm 的紫外光激发下, 该薄膜在 430nm 左右有蓝紫光发射。

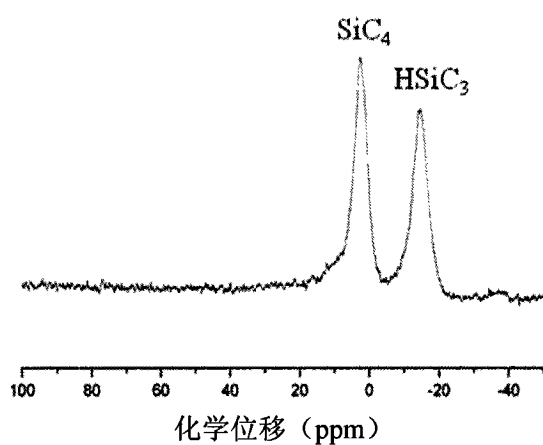


图 1

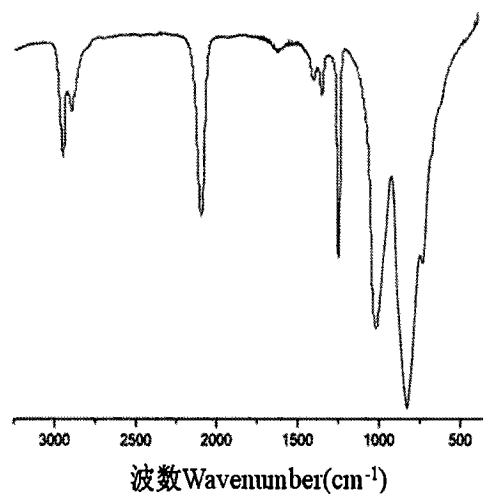


图 2

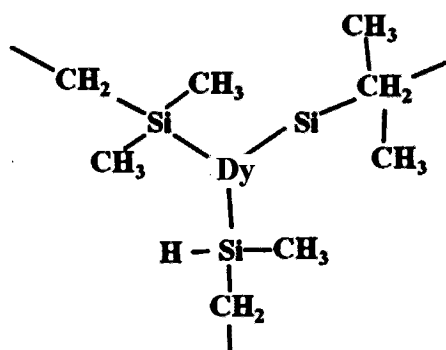


图 3

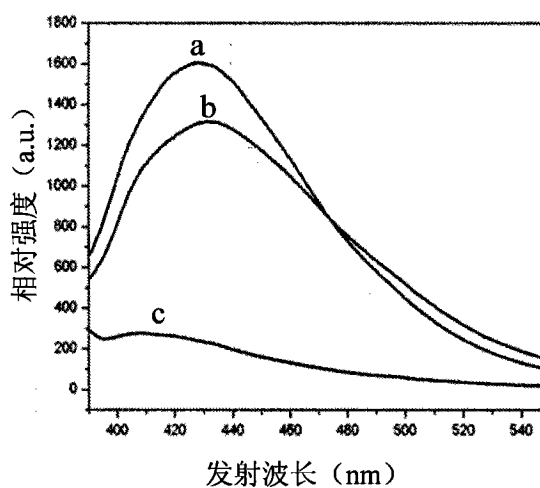


图 4

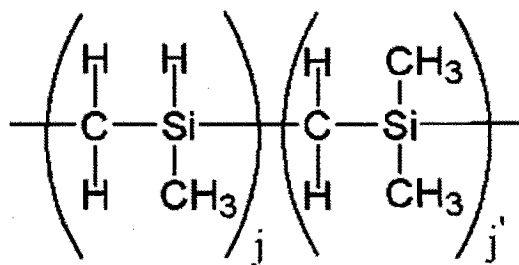


图 5

专利名称(译)	一种有机发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN101962534B	公开(公告)日	2013-07-24
申请号	CN201010253114.9	申请日	2010-08-11
[标]申请(专利权)人(译)	厦门大学		
申请(专利权)人(译)	厦门大学		
当前申请(专利权)人(译)	厦门大学		
[标]发明人	冯祖德 赵浩然 姚荣迁		
发明人	冯祖德 赵浩然 姚荣迁		
IPC分类号	C09K11/06 C08G77/60		
其他公开文献	CN101962534A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机发光材料及其制备方法，涉及一种有机硅聚合物。提供一种有机发光材料及其制备方法。有机发光材料的原料组成为金属有机物和聚碳硅烷。将聚二甲基硅氧烷置于反应釜内，在氩气保护下升温，充入氩气，待反应釜内温度自然降到室温后，再加入正己烷将产物溶解，过滤，真空除去正己烷，得聚碳硅烷，研磨后浸泡于乙醇中，不溶物用乙醇淋洗后真空干燥；将聚碳硅烷粉末和金属有机物粉末倒入三颈瓶，在氩气保护气氛下，升温至150～160℃，保温1～1.5h，再升温到260～270℃保温1～1.5h，反应结束待产物冷却后，用干燥的正己烷溶解，产物经抽滤除去不溶物，最后经减压蒸馏得到粉末状固体有机发光材料。