



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101696275 A

(43) 申请公布日 2010.04.21

(21) 申请号 200910217779.1

(22) 申请日 2009.10.29

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 韩艳春 赵奎

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

C08J 3/00 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种溶液中聚噻吩分子链解缠结促进结晶的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种溶液中聚噻吩分子链解缠结促进结晶的方法。该方法包括如下步骤：(1) 配制含有两相共存的聚噻吩溶液；(2) 超声波振荡溶液促使聚噻吩分子链解缠结并结晶。通过简单的超声波震荡实现了溶液中缠结的聚噻吩分子链解缠结。溶液紫外吸收光谱所示溶液经过超声波震荡 4 分钟后溶解状态峰 458 纳米峰强下降并出现红移，550 纳米和 603 纳米峰强增强，说明溶液中聚噻吩有序聚集微晶含量增加。溶液动态光散射图谱展示了溶液经过超声波震荡 4 分钟后，粒子尺寸为 8 纳米的峰强下降，而微晶尺寸为 147 纳米变小为 92 纳米，微晶峰强大幅度提高，进一步证实聚噻吩溶液经过超声波震荡后微晶含量增加。

1. 一种溶液中聚噻吩分子链解缠结促进结晶的方法,其特征是步骤和条件如下:

(1) 将浓度为 0.01-5.0wt. % 的聚噻吩加入有机溶剂中,加热至 50-100℃使聚噻吩完全溶解,然后在黑暗和无振动环境中冷却至室温,溶液颜色从亮黄色逐渐变至褐色,得到含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液;所述的有机溶剂是聚噻吩的中性溶剂或者边缘性溶剂,为甲苯、二甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、三氯苯、四氢萘或茴香醚;

(2) 超声波震荡仪器池内水温为室温,将含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液置于超声波震荡仪器内,超声波振荡 0.5-10 分钟,促进分子解缠结和自组装形成微晶。

2. 如权利要求所述的一种溶液中聚噻吩分子链解缠结促进结晶的方法,其特征是所述的聚噻吩为聚(3-己基噻吩)、聚(3-丁基噻吩)或聚(3-辛基噻吩)。

3. 如权利要求所述的一种溶液中聚噻吩分子链解缠结促进结晶的方法,其特征是所述的超声波振荡时间为 4 分钟。

一种溶液中聚噻吩分子链解缠结促进结晶的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种溶液中聚噻吩分子链解缠结促进结晶的方法。

背景技术

[0002] 聚噻吩作为一种共轭高分子材料,具有很好的半导体特性,在有机薄膜晶体管、有机太阳能电池、有机发光二极管领域被广泛地研究 [1,2]。在聚噻吩晶体内电荷倾向于沿 $\pi-\pi$ 共轭方向进行传输,无序区域严重阻碍电荷传输。因此提高聚噻吩薄膜的结晶性和提高晶体之间互联程度对于提高其光电性能至关重要。为了得到含高结晶性的聚噻吩薄膜,通常将溶液进行预处理增加溶液中微晶的含量。目前预处理的方法包括降温处理或者添加劣溶剂来降低溶解度 [3-5]。但是对于拥有刚性主链和柔性侧链结构的聚噻吩,分子链极易缠结。特别是对于高分子量的聚噻吩,缠结程度随着分子量增加而增大,严重抑制了聚噻吩在溶液中自组装形成微晶,并最终导致形成无序的大尺寸缠结聚集体。这严重影响了溶液沉积形成聚噻吩薄膜后的聚噻吩结晶和有序聚集,降低了其光电性能。但是,对于如何降低聚噻吩分子链缠结程度以利于其在溶液中自组装形成微晶,目前还没有一种有效的解决方法 [6] (参考文献:(1)Kim, D. H. ;Park, Y. D. ;Jang, Y. ;Yang, H. C. ;Kim, Y. H. ;Moon, D. G. ;Park, S. ;Chang, T. ;Chang, C. ;Joo, M. ;Ryu, C. Y. ;Cho, K. Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 77.

[0003] (2)Sirringhaus, H. ;Brown, P. J. ;Friend, R. H. ;Nielsen, M. M. ;Bechgaard, K. ;Langeveld-Voss, B. M. W. ;Spiering, A. J. H. ;Janssen, R. A. J. ;Meijer, E. W. ;Herwig, P. ;de Leeuw, D. M. Nature 1999, 401, 685.

[0004] (3)Kiriy, N. ;**Jähne**, E. ;Adler, H. J. ;Schneider, M. ;Kiriy, A. ;Gorodyska, G. ;Minko, S. ;Jehnichen, D. ;Simon, P. ;Fokin, A. A. ;Stamm, M. NanoLett. 2003, 3, 707.

[0005] (4)Samitsu, S. ;Shimomura, T. ;Heike, S. ;Tomihiro Hashizume, T. ;Ito, K. Macromolecules 2008, 41, 8000.

[0006] (5)Berson, S. ;Bettignies, R. D. ;Bailly, S. ;Guillerez, S. Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 1377.

[0007] (6)Yang, H. ;Shin, T. J ;Bao, Z. N. ;Ryu, C. Y. J. Polym Sci., Polym. Phys. 2007, 45, 1303.)

发明内容

[0008] 本发明的目的在于克服聚噻吩固有的缺点,提供一种溶液中聚噻吩分子链解缠结的方法。所述的方法从而提高了聚噻吩在溶液中自组装形成微晶的程度。为达到以上目标,本发明中首先制备含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液,然后对该两相共存的聚噻吩溶液进行超声波振荡,促使缠结聚集分子和溶剂分子充分相互作用从而实现分子链解缠结,得到分散到溶剂环境中具有较高扩散和运动自由度的聚噻吩分子。然后通过溶液中已有的微晶为模板诱导聚噻吩的进一步结晶,或者通过溶液中单分子的扩

散、聚集和有序组装形成微晶,进而提高溶液中微晶的含量。

[0009] 为达到上述发明目的,实施本发明的技术方案,包括如下步骤:

[0010] (1) 将浓度为 0.01-5.0wt. % 的聚噻吩加入有机溶剂中,加热至 50-100℃ 使聚噻吩完全溶解,然后在黑暗和无振动环境中冷却至室温,溶液颜色从亮黄色逐渐变至褐色,得到含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液;所述的有机溶剂是聚噻吩的中性溶剂或者边缘性溶剂,为甲苯、二甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、三氯苯、四氢萘或茴香醚;

[0011] (2) 超声波震荡仪器池内水温为室温,将含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液置于超声波震荡仪器内,超声波振荡 0.5-10 分钟,优选时间为 4 分钟,促进分子解缠结和自组装形成微晶。

[0012] 本发明的聚噻吩的最好实施材料是具有刚性主链和柔性侧链的半刚性特性,并具有高度自组装性的共轭聚噻吩材料为聚(3-己基噻吩)(P3HT)、聚(3-丁基噻吩)(P3BT)或聚(3-辛基噻吩)(P3OT)。

[0013] 将聚噻吩 P3HT 配制二甲苯溶液,加热 50-100℃ 至完全溶解,此时溶液显色为亮黄色。待溶液冷却至室温后,将其置于黑的无震动的环境中直到溶液中有微晶生成,显色褐色,得到两相共存的溶液。在完成溶液配制基础上,将样品放置在水温为室温的超声波震荡仪器池内,以超声波连续振荡 0.5-10 分钟便可以降低链缠结提高微晶含量。预处理后的溶液样品快速转移至比色皿中在同温条件进行紫外测试,可以观察到溶液中微晶含量增加(如图 1 和图 2)。

[0014] 有益效果:本发明提供了溶液中聚噻吩分子链解缠结促进结晶的方法。通过简单的超声波震荡实现了溶液中缠结的聚噻吩分子链解缠结。图 1 的溶液紫外吸收光谱所示溶液经过超声波震荡 4 分钟后溶解状态峰 458 纳米峰强下降并出现红移,550 纳米和 603 纳米峰强增强,说明溶液中聚噻吩有序聚集微晶含量增加。图 2 的溶液动态光散射图谱展示了溶液经过超声波震荡 4 分钟后,粒子尺寸为 8 纳米的峰强下降,而微晶尺寸为 147 纳米变为 92 纳米,微晶峰强大幅度提高,进一步证实聚噻吩溶液经过超声波震荡后微晶含量增加。

附图说明

[0015] 图 1 为两相共存的聚噻吩溶液超声震荡前后的紫外吸收光谱图。

[0016] 图 2 为两相共存的聚噻吩溶液超声震荡前后的动态光散射谱图。

[0017] 图 3 为通过超声波振荡促进溶液中聚噻吩分子链解缠结和自组装形成微晶的过程示意图。其中 1- 柔性缠结聚集体,2- 单分散柔性分子,3- 刚性缠结聚集体,4- 高有序微晶,U- 超声波震荡。

具体实施方式

[0018] 实施例 1

[0019] 将浓度为 0.01wt. % 的聚噻吩加入二甲苯溶剂中,加热至 80℃ 使聚噻吩完全溶解,然后在黑暗和无振动环境中冷却至室温,溶液颜色变深,得到含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存聚噻吩溶液。

[0020] 调制超声波震荡仪器池内水温为室温,将含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存聚噻吩溶液在室温环境中以超声波振荡连续振荡 0.5 分钟促进分子解缠结和自组装形成微晶。

[0021] 实施例 2

[0022] 将浓度为 0.05wt. % 的聚噻吩 P3HT 加入二甲苯溶剂中,加热至 50℃ 使聚噻吩完全溶解,然后在黑暗和无振动环境中冷却至室温,溶液颜色从亮黄色逐渐变至褐色,得到含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液。调制超声波震荡仪器池内水温为室温,将含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存聚噻吩溶液在室温环境中以超声波振荡连续振荡 5 分钟促进分子解缠结和自组装形成微晶。

[0023] 实施例 3

[0024] 将浓度为 3.0wt. % 的聚噻吩 P3HT 加入二甲苯溶剂中,加热至 70℃ 使聚噻吩完全溶解,然后在黑暗和无振动环境中冷却至室温,溶液颜色从亮黄色逐渐变至褐色,得到含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液。调制超声波震荡仪器池内水温为室温,将含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存聚噻吩溶液在室温环境中以超声波振荡连续振荡 10 分钟促进分子解缠结和自组装形成微晶。

[0025] 实施例 4

[0026] 将浓度为 5.0wt. % 的聚噻吩 P3HT 加入二甲苯溶剂中,加热至 80℃ 使聚噻吩完全溶解,然后在黑暗和无振动环境中冷却至室温,溶液颜色从亮黄色逐渐变至褐色,得到含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液。调制超声波震荡仪器池内水温为室温,将含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存聚噻吩溶液在室温环境中以超声波振荡连续振荡 3 分钟促进分子解缠结和自组装形成微晶。

[0027] 实施例 5

[0028] 将浓度为 0.01wt. % 的聚噻吩 P3BT 加入甲苯溶剂中,加热至 100℃ 使聚噻吩完全溶解,然后在黑暗和无振动环境中冷却至室温,溶液颜色从亮黄色逐渐变至褐色,得到含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液。调制超声波震荡仪器池内水温为室温,将含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存聚噻吩溶液在室温环境中以超声波振荡连续振荡 6 分钟促进分子解缠结和自组装形成微晶。

[0029] 实施例 6

[0030] 将浓度为 0.5wt. % 的聚噻吩 P3BT 加入甲苯溶剂中,加热至 80℃ 使聚噻吩完全溶解,然后在黑暗和无振动环境中冷却至室温,溶液颜色从亮黄色逐渐变至褐色,得到含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液。调制超声波震荡仪器池内水温为室温,将含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存聚噻吩溶液在室温环境中以超声波振荡连续振荡 4 分钟促进分子解缠结和自组装形成微晶。

[0031] 实施例 7

[0032] 将浓度为 5.0wt. % 的聚噻吩 P3BT 加入甲苯溶剂中,加热至 80℃ 使聚噻吩完全溶解,然后在黑暗和无振动环境中冷却至室温,溶液颜色从亮黄色逐渐变至褐色,得到含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液。调制超声波震荡仪器池内水温为室温,将含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存聚噻吩溶液在室温环境中以超声波振荡连续振荡 4 分钟促进分子解缠结和自组装形成微晶。

[0033] 实施例 7

[0034] 将浓度为 1.0wt. % 的聚噻吩 P3BT 加入二甲苯溶剂中, 加热至 50℃ 使聚噻吩完全溶解, 然后在黑暗和无振动环境中冷却至室温, 溶液颜色从亮黄色逐渐变至褐色, 得到含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液。调制超声波震荡仪器池内水温为室温, 将含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存聚噻吩溶液在室温环境中以超声波振荡连续振荡 4 分钟促进分子解缠结和自组装形成微晶。

[0035] 实施例 8

[0036] 将浓度为 0.01wt. % 的聚噻吩 P30T 加入二氯甲烷溶剂中, 加热至 100℃ 使聚噻吩完全溶解, 然后在黑暗和无振动环境中冷却至室温, 溶液颜色从亮黄色逐渐变至褐色, 得到含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液。调制超声波震荡仪器池内水温为室温, 将含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存聚噻吩溶液在室温环境中以超声波振荡连续振荡 4 分钟促进分子解缠结和自组装形成微晶。

[0037] 实施例 9

[0038] 将浓度为 1.0wt. % 的聚噻吩 P30T 加入二氯甲烷溶剂中, 加热至 100℃ 使聚噻吩完全溶解, 然后在黑暗和无振动环境中冷却至室温, 溶液颜色从亮黄色逐渐变至褐色, 得到含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液。调制超声波震荡仪器池内水温为室温, 将含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存聚噻吩溶液在室温环境中以超声波振荡连续振荡 2 分钟促进分子解缠结和自组装形成微晶。

[0039] 实施例 10

[0040] 将浓度为 5.0wt. % 的聚噻吩 P30T 加入二氯甲烷溶剂中, 加热至 100℃ 使聚噻吩完全溶解, 然后在黑暗和无振动环境中冷却至室温, 溶液颜色从亮黄色逐渐变至褐色, 得到含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存的聚噻吩溶液。调制超声波震荡仪器池内水温为室温, 将含有缠结聚集体 / 微晶和完全溶解的两相共存聚噻吩溶液在室温环境中以超声波振荡连续振荡 2 分钟促进分子解缠结和自组装形成微晶。

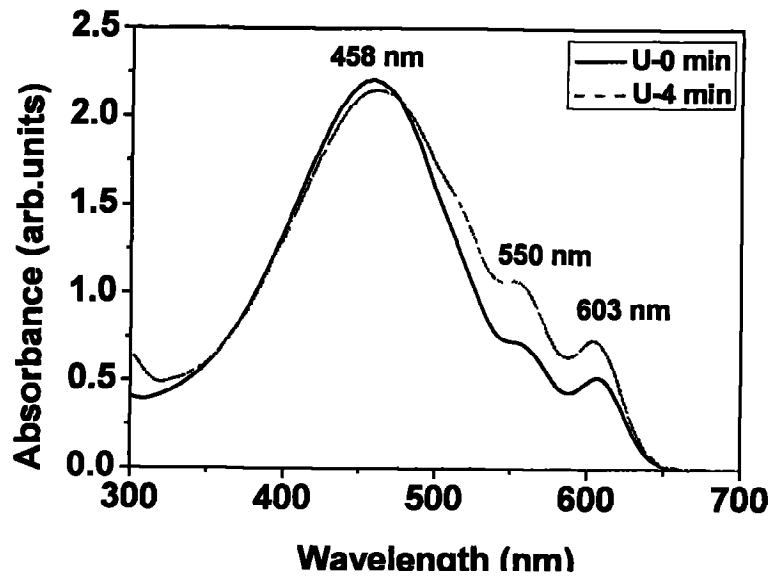


图 1

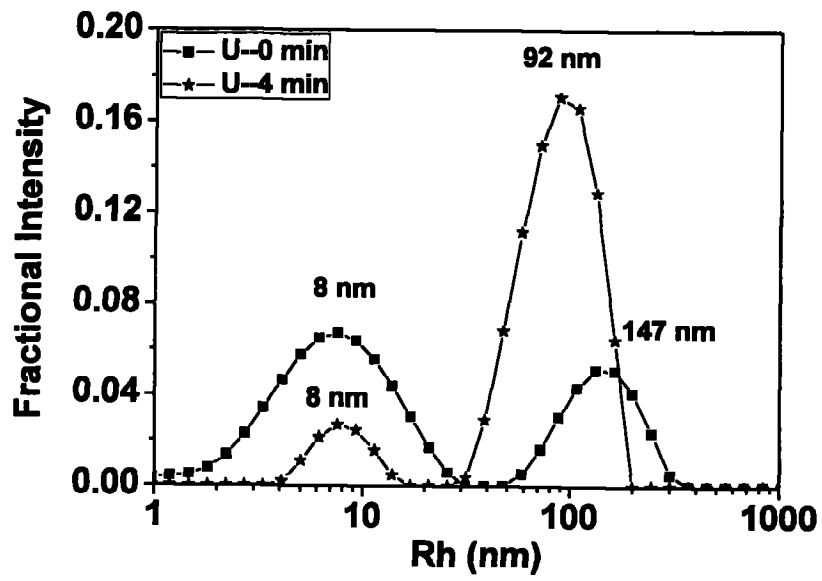


图 2

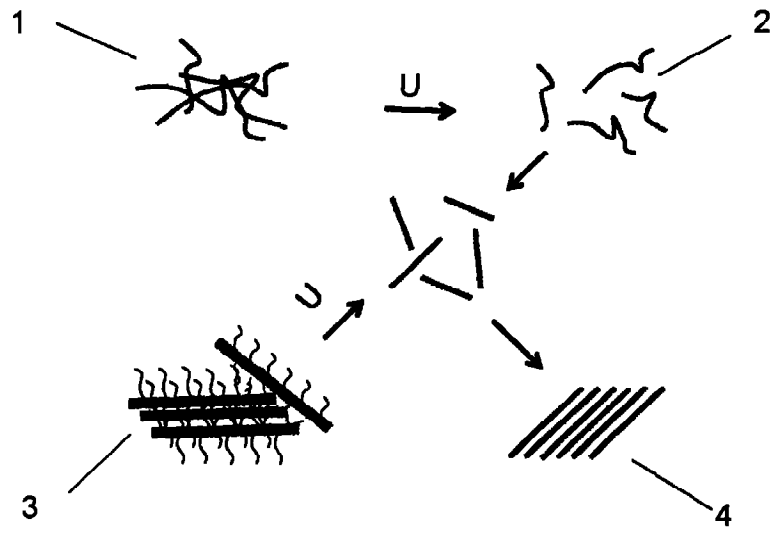


图 3