

**ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์** วัสดุผสมพอลิเมอร์เปล่งแสงท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียว เพื่อใช้  
เป็นไดโอดเปล่งแสงสีขา

**ผู้เขียน** นางสาวพิไลวรรณ เอี่ยมเสนา

**ปริญญา** วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (เคมี)

**คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์**

รศ. ดร. สุคนธ์ พานิชพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

รศ. ดร. อุดม ศรีโยธา อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ผศ. ดร. ชีระพล วงศ์ชนะพิบูลย์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

### **บทคัดย่อ**

ได้ทำการสังเคราะห์พอลิฟลูออรีน พอลิฟลูออรีน -เบนโซโทอะไดอะโซล-ไพรีดีน พอลิ  
ฟลูออรีน-เบนโซโทอะไดอะโซล-ไทโอฟิน และพอลิฟลูออรีน -เบนโซโทอะไดอะโซล-ควิโนลีน  
ซึ่งเป็นพอลิเมอร์แบบเปล่งแสงได้ ในการศึกษาครั้งนี้พอลิเมอร์หนึ่งสายประกอบด้วยพอลิฟลูออรีน  
เปล่งแสงสีฟ้าเป็นหลัก หน่วยของ 2, 1, 3 เบนโซโทอะไดอะโซลเปล่งแสงสีเขียว และหน่วย  
อนุพันธ์ของฟิโนลีนให้แสงสีแดง การหาลักษณะเฉพาะของโครงสร้าง และสมบัติเชิงแสงของพอลิ  
เมอร์ที่ได้ทั้งหมดด้วยเทคนิคเจลเพอร์มีเอชัน โครมาโทกราฟี นิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์  
สเปกโทรสโกปี อัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรเมทรี ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมทรี และโฟโตลู  
มิเนสเซนซ์สเปกโทรเมทรี นำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนของ พอลิฟลูออรีน พอลิฟลูออรีน -เบน  
โซโทอะไดอะโซล-ไพรีดีน พอลิฟลูออรีน-เบนโซโทอะไดอะโซล-ไทโอฟิน และพอลิฟลูออรีน -

เบนโซโทอะไดอะโซล-ควิโนลีนคือ 20,000, 2,200, 1,600 และ 1,100 ตามลำดับ และมีค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เท่ากับ 2.0, 1.5, 1.2 และ 1.4 ตามลำดับ โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้นี้มีค่าความเสถียรทางความร้อนต่ำกว่าพอลิฟลูออรีน จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโคพอลิเมอร์พบว่ามีย้ายการดูดกลืนแสงไปทางสีน้ำเงินจากอิทธิพลของหมู่ไพรีดีน ไทโอฟิน และควิโนลีน และมีการย้ายการดูดกลืนแสงไปทางสีแดงจากอิทธิพลของการประจุเคลื่อนที่จากฟลูออรีนไปยังเบนโซโทอะไดอะโซลที่ขาดอิเล็กตรอน แถบพลังงานของ พอลิฟลูออรีน พอลิฟลูออรีน-เบนโซโทอะไดอะโซล-ไพรีดีน พอลิฟลูออรีน-เบนโซโทอะไดอะโซล-ไทโอฟิน และ พอลิฟลูออรีน-เบนโซโทอะไดอะโซล-ควิโนลีน คือ 2.95, 2.55, 2.53 และ 2.55 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ โฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกตรัมของพอลิฟลูออรีนปรากฏพีคที่ 436 นาโนเมตร และไหล่พีคที่ 466 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากอิเล็กตรอนของฟลูออรีนและไว้นิลินมาเข้าคู่กัน ส่วนโคพอลิเมอร์มีการย้ายการเปล่งแสงไปทางแสงสีแดง เมื่อเทียบกับพอลิฟลูออรีน โมเลกุลาร์ออบิทัล ที่มีพลังงานสูงที่สุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ของพอลิฟลูออรีน พอลิฟลูออรีน -เบนโซโทอะไดอะโซล-ไพรีดีน พอลิฟลูออรีน-เบนโซโทอะไดอะโซล-ไทโอฟิน และพอลิฟลูออรีน -เบนโซโทอะไดอะโซล-ควิโนลีนมีค่าเท่ากับ 5.64, 5.66, 5.62 และ 5.70 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ สามารถหาได้จากไซคลิกโวลแทมโมแกรม และโมเลกุลาร์ออบิทัล ที่มีพลังงานต่ำที่สุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ของพอลิฟลูออรีน พอลิฟลูออรีน -เบนโซโทอะไดอะโซล-ไพรีดีน พอลิฟลูออรีน-เบนโซโทอะไดอะโซล-ไทโอฟิน และพอลิฟลูออรีน -เบนโซโทอะไดอะโซล-ควิโนลีนมีค่าเท่ากับ 2.69, 3.11, 3.09 และ 3.20 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างแถบพลังงานกับโมเลกุลาร์ออบิทัลที่มีพลังงานสูงที่สุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่

นำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มาขึ้นรูปโคโอดเปล่งแสงเป็นผลสำเร็จ ซึ่งพบว่า อิเล็กโทรลู  
 มิเนสเซนซ์สเปกตรัมของโคพอลิเมอร์มีการย้ายการเปล่งแสงไปทางแสงสีแดงเมื่อเทียบกับพอลิ  
 ฟลูออรีน วัดแสงที่เปล่งได้พบว่าค่าซีไออี โคออดิเนทของ พอลิฟลูออรีน พอลิฟลูออรีน -เบนโซ  
 โทอะไดอะโซล-ไพรีดีน พอลิฟลูออรีน-เบนโซโทอะไดอะโซล-ไทโอฟิน และพอลิฟลูออรีน -เบน  
 โซโทอะไดอะโซล-ควิโนลีนโคโอดมีค่าเท่ากับ (0.17, 0.11), (0.25, 0.45), (0.29, 0.43), (0.28, 0.44)  
 ตามลำดับ เมื่อนำโคโอดที่ได้มาหาค่าการใช้แรงดันไฟฟ้าต่ำสุดเพื่อให้เกิดกระแสไฟฟ้า พบว่า  
 โคโอดของพอลิฟลูออรีน-เบนโซโทอะไดอะโซล-ไพรีดีน ใช้แรงดันไฟฟ้าต่ำที่สุด  
 ทำการเตรียมท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวที่สามารถละลายน้ำได้ แล้วนำ ท่อนาโน  
 คาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวมาทำเป็นวัสดุผสมกับพอลิเมอร์ในการทำโคโอดเปล่งแสง พบว่าเมื่อมี  
 ท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวในโคโอด ใช้แรงดันไฟฟ้าต่ำกว่าไม่มีและ วัสดุผสมพอลิเมอร์  
 เปล่งแสงที่มีท่อนาโนคาร์บอนชนิดผนังชั้นเดียวไม่สามารถสร้างแสงได้รวมถึงไม่ได้เพิ่มคุณสมบัติ  
 ของโคโอด

<b>Thesis Title</b>	Light-emitting Polymer Single-walled Carbon Nanotube Composites for Use as White Light-emitting Diodes	
<b>Author</b>	Miss Philaiwan Aiamsen	
<b>Degree</b>	Doctor of Philosophy (Chemistry)	
<b>Thesis Advisory Committee</b>	Assoc. Prof. Dr. Sukon Phanichphant	Advisor
	Assoc. Prof. Dr. Udom Sriyotha	Co-advisor
	Asst. Prof. Dr. Teerapol Wongchanapiboon	Co-advisor

### ABSTRACT

The light emitting polymers, polyfluorene, poly(fluorene-benzothiadiazole-pyridine) [PF-BT-PD], Poly(fluorene-benzothiadiazole-thiophene) [PF-BT-TP] and Poly(fluorene-benzothiadiazole-quinoline) [PF-BT-QL] have been successfully synthesized. In this study, the single-polymer electroluminescent systems containing three individual emission species, polyfluorenes as a blue host, 2, 1, 3-benzothiadiazole unit as a green dopant and phenylene derivative units as a red dopant, on the main chain were synthesized and characterized. The structure and optical properties of all synthetic polymers were characterized by gel permeation chromatography (GPC), NMR spectroscopy, UV-vis spectrometry, fluorescence

spectrometry, and photoluminescence spectrometry. The number average molecular weight ( $\overline{M}_n$ ) of PF, PF-BT-PD, PF-BT-TP, and PF-BT-QL were 20,000, 2,200, 1,600 and 1,100, respectively, and polydispersity were 2.0, 1.5, 1.2 and 1.4, respectively. The copolymers were found to have lower thermal stability than that of homopolymer.

The absorption spectrum of PF-BT-PD, PF-BT-TP, and PF-BT-QL solutions exhibited blue-shifted absorption from pyridine, thiophene and quinoline ring with meta-linkage in phenylene and red-shifted absorption due to the effect of charge transfer from fluorene to the electron-deficient benzothiadiazole moiety. The optical band gaps of polymers were 2.95, 2.55, 2.53 and 2.50 eV corresponding to PF, PF-BT-PD, PF-BT-TP and PF-BT-QL respectively which were calculated from the onset of UV-vis spectra.

The photoluminescence spectra of PF appeared peak at 436 nm with shoulder peak at 466 nm. The shoulder likely arose from electronic coupling between the fluorene and vinylene moieties. Copolymers showed red-shifted emission in comparison to the homopolymer.

The HOMO energy level of polymers were 5.64, 5.66, 5.62 and 5.70 eV corresponding to PF, PF-BT-PD, PF-BT-TP and PF-BT-QL respectively which were calculated from the onset of cyclic voltammograms. The LUMO energy level of polymers were 2.69, 3.11, 3.09 and 3.20 eV, corresponding to PF, PF-BT-PD, PF-BT-TP and PF-BT-QL, respectively, which were calculated from the equation of relation between optical band gaps, HOMO and LUMO energy levels.

Light-emitting diodes (LEDs) with ITO/PEDOT:PSS/polymer/LiF/Al configuration were fabricated and investigated. The electroluminescence spectra of

copolymers exhibited at 517 nm showing red-shifted emission in comparison to the homopolymer. The Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) coordinates of devices are (0.17, 0.11), (0.25, 0.45), (0.29, 0.43), (0.28, 0.44) corresponding to PF device, PF-BT-PD device, PF-BT-TP device and PF-BT-QL device, respectively. The threshold voltage in the current-voltage-luminance characteristics of the PLEDs of PF-BT-PD device was lower than that of PF-BT-QL, PF-BT-TP and PF devices.

The preparation, characterization and fabrication of light-emitting polymer/single walled carbon nanotubes composites light-emitting device were investigated. The water-soluble SWNTs were successfully prepared. The configuration of device was ITO/PEDOT:PSS + SWNTs/polymer/LiF/Al. It can be concluded that the turn on voltage decreased when adding SWNTs. The SWNTs/PLED composites were unable to produce light because of quenching and scattering due to the presence of nanotubes, therefore the incorporation of SWNTs into polymers light-emitting diode did not enhance the properties of the device.