

· 综述 ·

共轭聚合物的结构缺陷及对光电性能的影响^{*}

赵瑞阳 张文思 马於光^{**}

(吉林大学 化学学院 超分子结构与材料国家重点实验室 长春 130012)

摘 要 共轭聚合物是由大量重复基元通过化学键连接的一维体系,具有独特的光、电、电化学等性质,已经引起学术界的广泛关注.由于共轭聚合物结构(链段、构象、聚集态)的复杂性,即使在非常精细的合成条件下,少量结构缺陷的形成也是难免的.共轭聚合物,特别在其固态状态下激发能量能够有效传递,使得少量缺陷的影响被放大,对其光电性质产生巨大影响.因此对共轭聚合物结构缺陷的研究,包括缺陷成因与控制、缺陷密度的分析、缺陷的分子结构与电子结构特征等,对于高品质材料的研发具有重要的意义.本文对国内外研究进展进行了比较详尽的介绍.

关键词 共轭聚合物, 缺陷, 聚对亚苯基乙烯, 聚芳

1 共轭聚合物的缺陷

共轭聚合物具有独特的光、电、电化学等性质,已引起学术界和工业界的关注.过去的二十多年,对共轭聚合物的化学、物理、加工与应用进行了大量的研究,共轭聚合物的一些基本问题已经有了较深入的认识.共轭聚合物的具有本征半导体的特征,它们的电子结构、光及电学性质由共轭的骨架结构和侧链结构决定,可以通过化学的方法方便地调控.共轭聚合物的溶液涂覆成膜工艺适合大面积薄膜生长、喷墨打印技术的利用实现了图案化的薄膜生长.半导体共轭聚合物在传统无机半导体器件显示应用潜力,这包括:发光二极管、固体光泵浦激光、光伏电池、图象传感、场效应晶体管等,它们独特的性质向人们展示了塑料电子学的应用前景.我国的共轭聚合物研究从20世纪70年代开始,与国际上研究同步开展,取得了一系列重要的进展和创新成果,形成了几个有特色的研究基地,具备了在材料研究方面的整体创新能力.进一步重大的成果、重要的创新还需要加强基础研究和对材料本质规律认识的研究.以发光共轭聚合物为例,国内的材料水平与国外特别是国外的化学公司比较,仍存在一定的差距,主要是在稳定性方面.当今聚合物发光二极管(PLED)已进入产业化的前夜,能否开发出具有自主知识产权、实用化、高稳定的材料是对我国科

技界的一个考验.

共轭聚合物是由大量重复基元通过化学键连接的一维体系,即使在非常精细的合成条件下,少量的结构缺陷也是难免的.这些结构缺陷,可能作为电子或空穴的势阱影响材料的载流子迁移性质;也可能作为激发能量的捕获中心影响材料的发光性质;更重要的影响,缺陷可能是聚合物降解的诱导中心,影响材料的长期稳定性.而且由于不同有效共轭长度之间的能量传递,少量的缺陷在共轭聚合物中可能被放大很多倍,这一现象在薄膜中更加突出.因此对共轭聚合物结构缺陷的研究,包括缺陷成因与控制、缺陷密度的分析方法、缺陷的分子结构与电子结构特征等,对于高品质材料的研发具有重要的意义.这方面国内外针对不同的材料体系均已开展一些研究,积累了一些数据,但是总体上对缺陷的认识上还不够全面和深入,与相对比较完备的无机半导体“缺陷工程”的研究水准比较还有较大差距.当然有机体系有其自身多样性和复杂性的特点,不同材料体系的缺陷特征差异较大,因此完整的共轭聚合物“缺陷工程”的建立与发展,从目前的研究水平上看还需要进一步的数据累积.缺陷对共轭聚合物材料性质影响的本质、如何控制缺陷结构的生成与转化、如何利用缺陷结构去实现一些特殊的性质与功能,这些都是需要认真研究的问题.

通常共轭聚合物中的缺陷主要有3种形式:

^{*} 庆祝沈家骢院士80华诞专稿; 2011-04-15 收稿, 2011-06-15 修稿; ^{**} 通讯联系人, E-mail: ygma@mail.jlu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11115

(1) 杂质缺陷, 例如残余的催化剂; (2) 结构缺陷, 例如聚对亚苯基乙烯基 (PPV) 体系的顺式缺陷、四面体缺陷; 聚芴 (PF) 体系的酮式缺陷, 聚合物的端基等; (3) 聚集缺陷, 例如聚合物链间物理缠结、链间的 π - π 相互作用等. 以下简介两类重要的共轭聚合物, PPV 和 PF 缺陷研究的进展.

2 PPV 体系缺陷结构与稳定性

PPV 及衍生物 (结构如图 1 所示)^[1-8] 是目前报道器件寿命最长的聚合物, 最具应用前景, 但是器件寿命还需提高以满足应用需求. 已有共识提高其器件寿命关键因素是聚合物纯度, 特别是聚合物结构缺陷的控制.

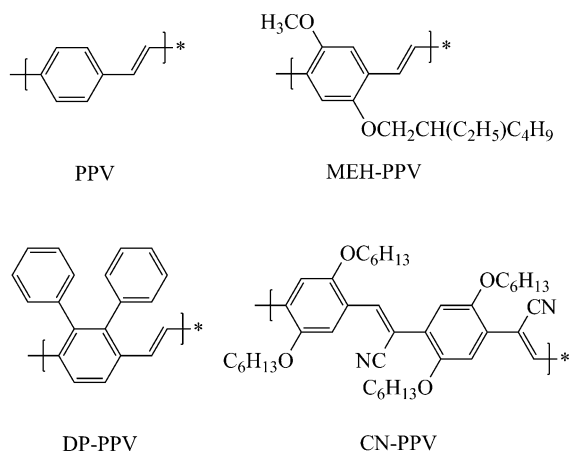


Fig. 1 Chemical structures of PPV and its typical derivatives

影响 PPV 类材料器件寿命的结构缺陷主要源于主链结构中的亚乙烯基双键, 涉及双键的氧化、合成过程中的双键不完全形成 (所谓四面体缺陷)、双键的顺反异构等. 这些缺陷结构的生成与合成过程有关、同时与材料的保存及使用过程的一些化学与电化学反应有关.

2.1 PPV 的四面体缺陷

目前, PPV 类聚合物的合成有几种比较成熟的合成路线: Gilch 方法^[9]、Wessling 路线^[10]、Wittig 反应^[11]、Heck 反应^[12] 和 Suzuki^[13] 反应等方法. 这些方法中, Gilch 方法最为简单, 产物具有比较高的分子量, 是 PPV 类聚合物最重要的合成方法. Gilch 反应的机理目前还不是非常明确, 大体上有负离子聚合和自由基聚合两种机理^[14]. 但是无论哪种合成方法都会或多或少的出现这种四面体缺陷 (如图 2), 这些以单、三键结构代替双键结构的缺陷, 严重影响了聚合物的主链的共轭性质, 而又由于共轭聚合物的放大效应, 这些结构缺陷被放大而对聚合物的物理、化学以及光学性质造成很大的影响^[15,16].

Becker^[17] 和 Gelan^[18] 最先发现和系统研究了 PPV 聚合物中的四面体缺陷. 他们用 Gilch 方法合成了 OC_1C_{10} -PPV 并分析了这种自由基聚合的机理. 利用 ^{13}C 标记的方法, 在聚合物的 ^{13}C -NMR 光谱中发现了碳碳三键 ($\delta = 31.0$) 和碳碳单键 ($\delta = 90.4$) 的信号, 提供了缺陷结构与含量 (大约

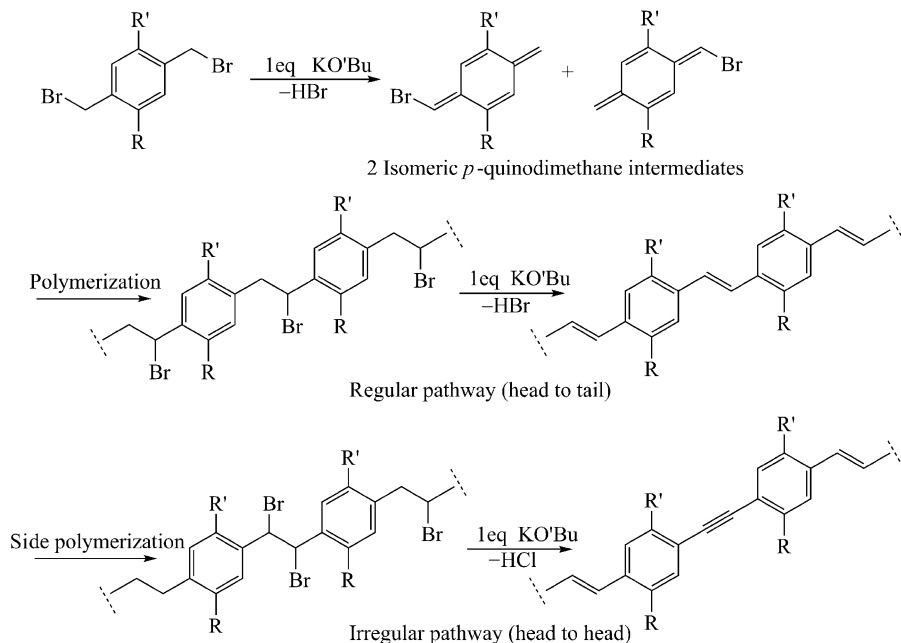


Fig. 2 Mechanism of tetrahedron disfigurement

5%) 的明确信息.

2.2 PPV 的氧化缺陷

当 PPV 类聚合物暴露在空气中时,双键的氧化是一个严重的问题.研究发现 PPV 器件在空气中被紫外光辐照导致了淬灭荧光.这是由于 PPV

主链中的 $C=C$ 双键被空气氧化成 $C=O$ 双键的结果(如图 3 所示).进一步的实验提供了这种氧化缺陷影响 PPV 类聚合物荧光性质明确的证据^[19~22].

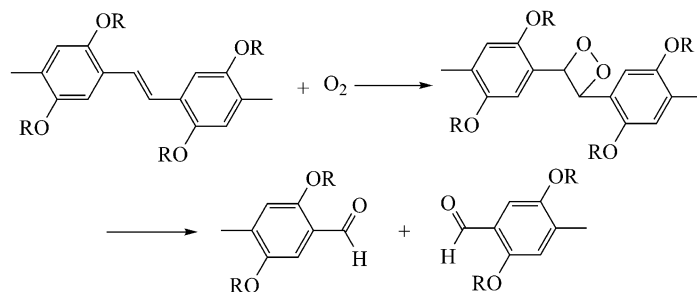


Fig. 3 Mechanism of oxidation disfigurement

1994 年 Miller 等用瞬态荧光光谱仪和 FTIR 研究了^[19] PPV 类聚合物光氧化对物性的影响.研究发现在空气环境下,用适量的可见光辐照 PPV 类聚合物器件,荧光光谱强度迅速减少,但是在氮气环境下却没有这种衰减(如图 4 所示).基本的化学过程与普通的光氧化过程是一致的^[23],主要是 $C=O$ 取代了 $C=C$ 基团,并且打断了共轲性. $C=O$ 双键随着 $C=C$ 振动模式消失而成比例增强.图 4 中插图展示了不同曝光时间荧光衰减动力学光谱,清楚地反映由光致缺陷引起的荧光淬灭.

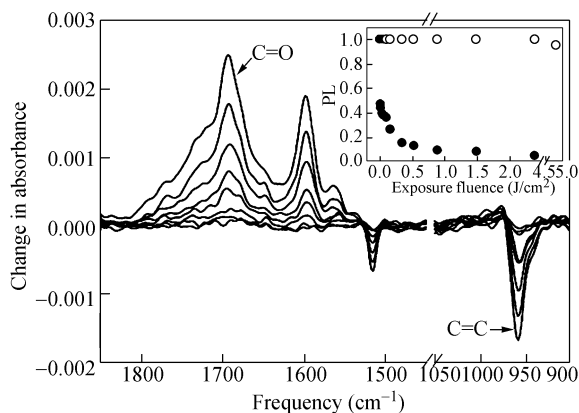


Fig. 4 Difference FTIR spectra for varying degrees of photo-oxidation

The inset shows the lamp exposures for the various curves and the resulting integrated PL when done in air (●) and nitrogen (○)^[19]. (Reproduce with permission from American Physical Society)

1995 年 Kim 等通过红外光谱和荧光光谱更明确的表征出了 $C=C$ 双键被光氧化成 $C=$

O ^[21]. PPV 薄膜的荧光强度,受辐照激光强度影响,其衰减成规律性变化,当用 458 nm 的激光在空气环境下辐照是,在很短的时间内荧光强度就降到之前的 30%,而在氮气保护下,PPV 薄膜的荧光强度几乎没有变化.这说明氧气在此过程中起到了决定性作用.红外光谱提供了更多的 PPV 类聚合物光降解方面的信息,如图 5 观察到被不同波长激光在空气中辐照所造成 PPV 结构缺陷.这种光氧化缺陷打断了 PPV 类聚合物的共轲性质,严重的影响了其器件寿命、荧光强度及量子效率.

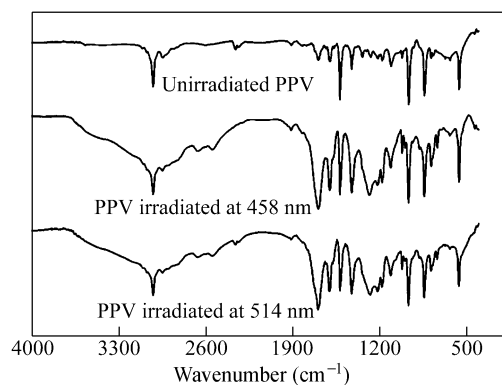


Fig. 5 Infrared spectra of the unirradiated and the irradiated PPV films^[21] (Reproduce with permission from American Institute of Physics)

2.3 [2+2] 环加成引起的环状结构缺陷

[2+2] 环加成反应是一种重要与双键有关的反应,从理论^[24~30]和实验^[31~37]的角度对这类反应进行了大量的研究.由于共轲聚合物的分子链间相互作用非常复杂、链缠绕方式的多样性,有

可能产生近距离的 $C=C$ 接触, 导致双键的 $[2+2]$ 环加成反应发生, 形成非共轭的环结构缺陷。

在这方面, 我们实验组做了比较细致的研究^[38]. 在 PPV 的模型化合物 DPA-TSB 中发现双键能够在室温下发生环加成反应, 这是一种特殊

微环境下的 $[2+2]$ 环加成反应, 符合 Woodward-Hoffmann 原理预测的热致反应模式 (见图 6). 这种 $[2+2]$ 环加成反应通过 ^1H -NMR 光谱得到了明确指认 (如图 7).

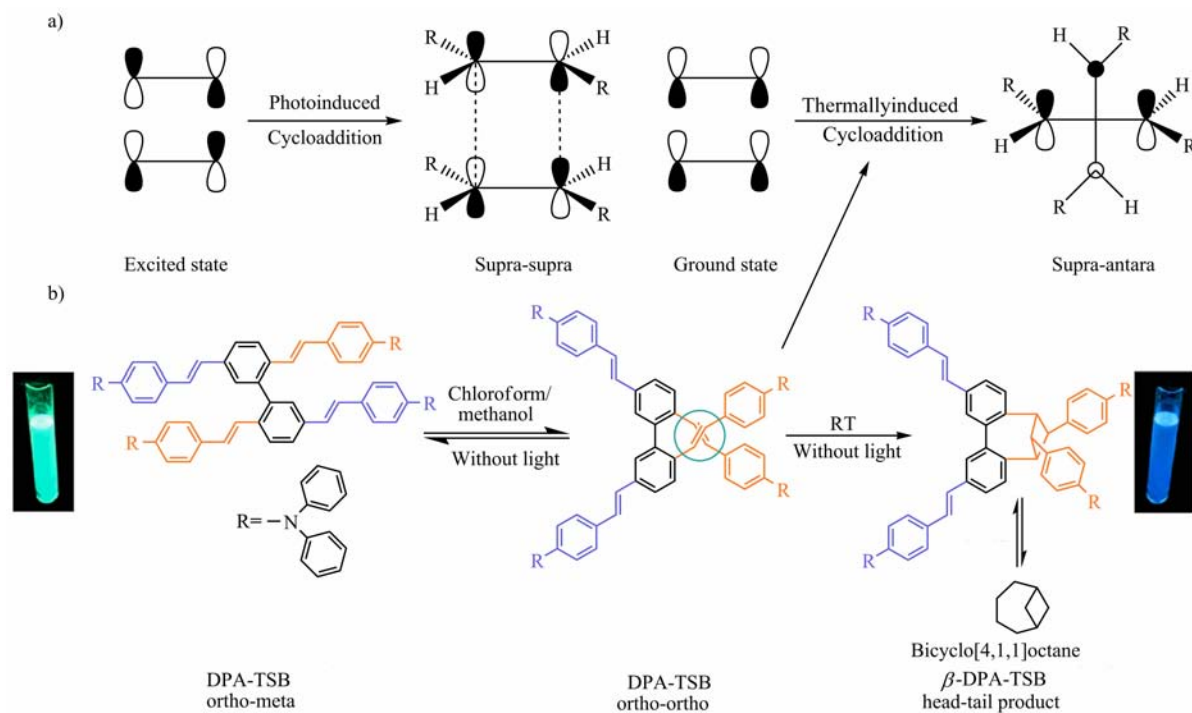


Fig. 6 (a) Schematic representation of cycloaddition reaction according to the Woodward-Hoffmann rules; (b) Chemical structures of DPA-TSB and β -DPA-TSB. Digital photos are shown of dilute solutions of DPA-TSB and β -DPA-TSB under irradiation with UV light^[38] (Reproduce with permission from Wiley)

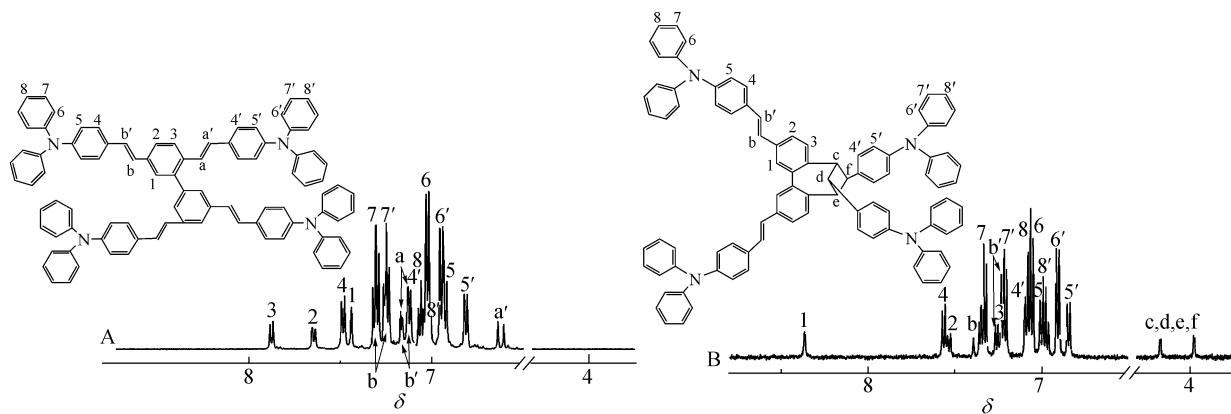


Fig. 7 ^1H -NMR spectra of (A) DPA-TSB and (B) β -DPA-TSB in $[D_6]DMSO$ at room temperature^[38] (Reproduce with permission from Wiley)

邓先宇小组在 2009 年研究了 P-PPV 和 MEH-PPV 两种聚合物, 并证实了这两种聚合物在紫外光辐照下主链中都存在两种 $C=C$ 双键的反应过程^[39], 一种是由紫外光激发 $C=C$ 形成的

自由基反应, 另一种是 $[2+2]$ 环加成反应, 如图 8 所示。

2.4 顺式缺陷

PPV 发色团中的二亚苯基亚乙烯基双键可以

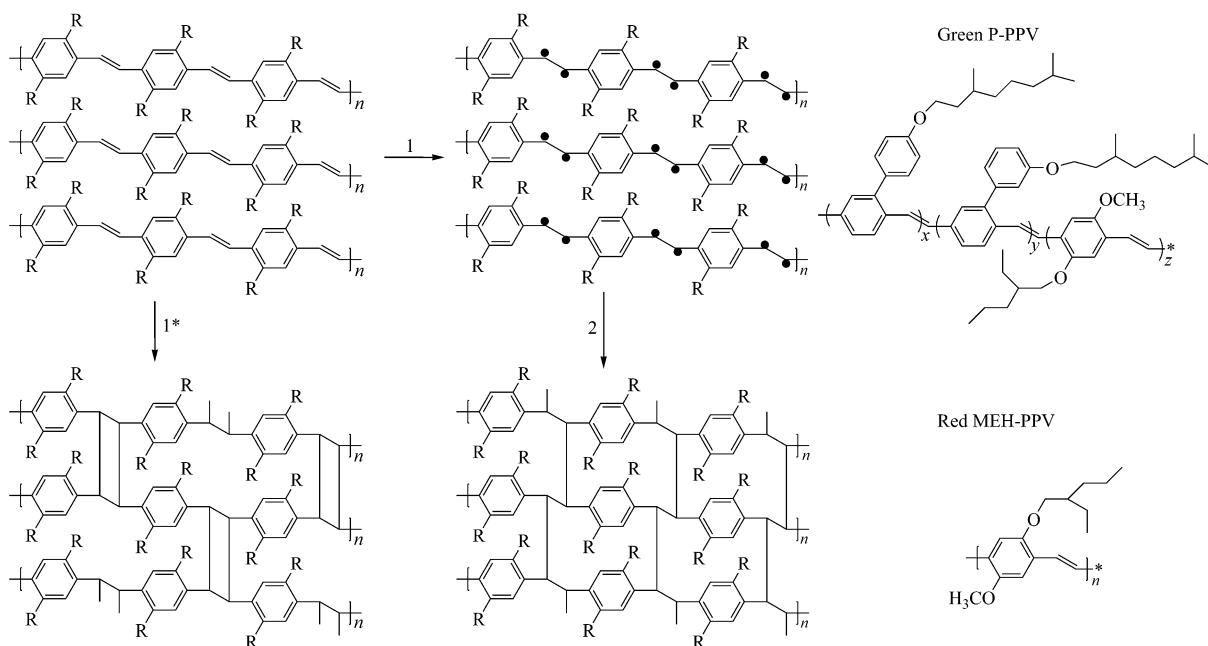


Fig. 8 Two possible cross-linking reactions of the conjugated polymer and the molecular structures of the two PPV-related polymers studies^[39] (Reproduce with permission from Wiley)

采取顺反两种构型(如图9),两种构型还可以进行相互转换,研究发现双键构型对于聚合物材料的发光性质有重要的影响.对于PPV中顺式双键结构对光学性质的影响也有众多报道,由于顺式化合物经常表现出较弱的发光效率,因此顺式双键通常被认为是PPV中的荧光淬灭点——“顺式缺陷”^[40~43],所以一直以来人们总是尽量减少PPV类化合物中的顺式双键,以取得较好的发光性质.而实际上顺式双键对发光性质的影响,始终没有明确的实验证据^[44~47].这是因为顺式化合物具有扭曲的分子构型,其基态能量较反式化合物高,很难得到顺式化合物的纯品,严重地限制了人们深入研究顺式化合物的光电性能.

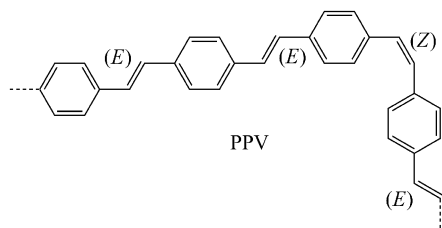


Fig. 9 The *cis*- and *trans*-structures in the main chain of PPV

1995年Son和Galvin在Science发表论文^[48]指出,PPV主链中的顺式部分显著的增强聚合物的发光效率.然而,大部分报道则始终认为顺式的C=C部分由于低的发光效率而成为PPV聚合

物的结构缺陷^[40~43].这两种分歧的主要原因是在溶液中,C=C双键的顺反异构变化特别的容易,而这种异构现象与荧光过程竞争,消耗能量,导致了发光效率的降低^[49],但是在薄膜中这种顺反异构过程被限制,顺式双键的影响减小,甚至存在增强发光的效应(Son的结果).

1999年Pang和Liao等利用Wittig与Wittig-Horner反应合成了具有不同顺式含量,不同发光颜色的PPV聚合物^[44,46,50~53],明确指认了PPV的顺反构型及确定其含量(如图10所示),这对于研究PPV类聚合物的顺反双键结构对光电性质的影响提供了重要手段.

我们对PPV中的顺式结构的形成、转化、以及基本的物理性质进行了较系统地研究,发现了顺式结构形成的取代基效应,并得到了全顺式结构的模型化学物,用于进一步的物性研究^[54].在*cis*-PPV化合物的溶液中几乎观察不到荧光(缺陷的特征),在其晶体形态中却呈现出强烈的荧光发射,这是一种新型的聚集诱导发光的体系^[49].发现*cis*-PPV的光物理特征(如聚集诱导发光现象、大尺度的Stokes位移和无振动结构发射光谱等)与分子在基态和激发态下的高度扭曲结构有关^[55].我们通过Wittig反应合成出顺式含量较高的聚合物DP-PPV^[56],其光谱性质如图11所示,DP-PPV在溶液中和薄膜下的荧光光谱几乎完全

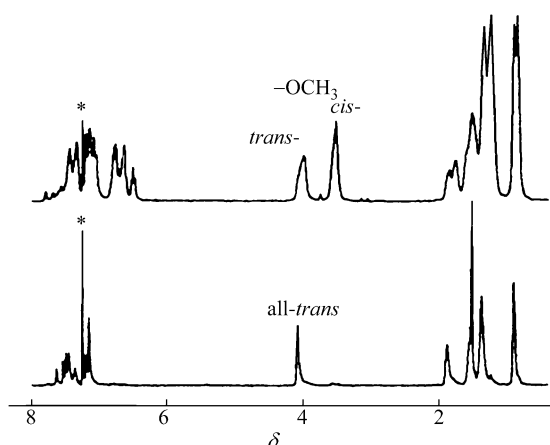


Fig. 10 ^1H of PPV with *cis*- and *trans*- mixture and PPV with all *trans*- structure^[44] (Reproduce with permission from American Chemical Society)

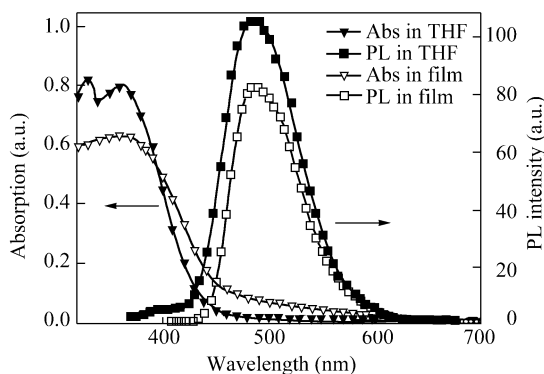


Fig. 11 UV-Vis and PL spectra of 2,5-DP-PPV in dilute THF and in film^[56] (Reproduce with permission from Wiley)

重合,这可能是其可旋转的构象导致的,同时 DP-PPV 的 Stokes 位移也达到 131 nm. 一般来说,采用紫外辐照的方法能够实现 PPV 类聚合物由顺式结构向反式结构的转化. 2008 年,我们将合成的 DPO-PPV(其顺式含量高达 87%)^[57],通过控制辐照时间,将其转化为一系含有不同顺式含量的聚合物. 比较这一系列聚合物的荧光量子效率发现在顺式含量多于 75% 的条件下,随着顺式含量降低,其效率明显下降;而当顺式含量达到 75% 后,量子效率则随顺式含量降低反而呈现上升的趋势如图 12. 这是由于当聚合物中顺式结构多于 75% 时,对荧光强度产生贡献的共轭单元主要是顺式部分,导致顺反式间的异构过程和荧光过程互相竞争,进而减弱荧光强度;随着顺式含量的继续降低,聚合物的构型更趋于平整, π - π^* 跃迁成为主导,从而导致荧光强度增强^[58]. 这为今后研究 PPV 类聚合物的顺反异构过程及顺反异

构造成的顺式缺陷作出很大贡献.

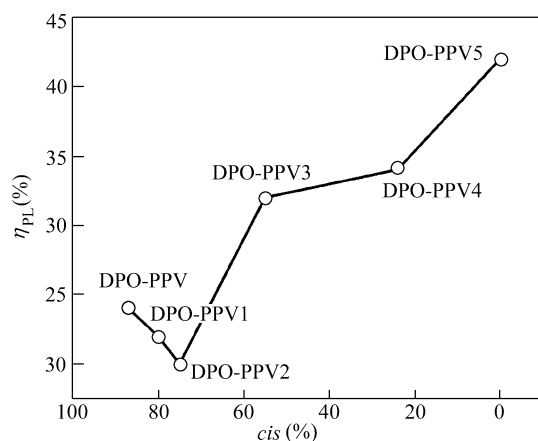


Fig. 12 Relationship between the *cis*-content in polymer chains and the fluorescence quantum efficiency^[57] (Reproduce with permission from Wiley)

2.5 增加 PPV 类化合物的稳定性、避免缺陷形成的主要方法

2.5.1 改变聚合前体侧链基团和反应条件

传统 Gilch 方法虽然可以得到溶解性好,分子量高,分散度低和有较高发光效率的 PPV 类聚合物,但是这种方法合成的 PPV 总会伴有较高含量的四面体缺陷,严重影响了器件寿命和效率. 随着 Becker^[17] 等在 2003 年具体表征出四面体缺陷,得到大家的广泛重视,经研究发现可以通过在苯环上用非对称的取代基单体可以降低这种四面体缺陷的形成^[59],例如采用含给电子苯基烷氧基取代的单体,在极性较大的四氢呋喃溶剂中,制备的聚合物 BEH2P-PPV(如图 13),其缺陷密度可达到 0.36%,这是目前性能最为优异的 PPV 类聚合物材料^[16].

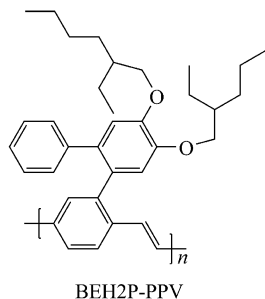


Fig. 13 The structure of BEH2P-PPV^[16] (Reproduce with permission from American Chemical Society)

2.5.2 新的合成思路和方法

Joseph 等用新的方法合成出 PPV,如图 14,这种由前体消除得到 PPV 的方法不仅大大降低了

四面体缺陷,而且还由于反应温度低减少了 Gilch 反应温度高而导致的 PPV 的氧化缺陷^[60].

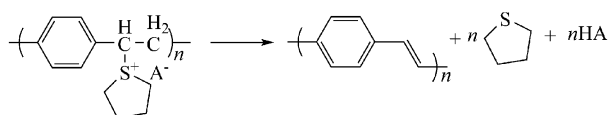


Fig. 14 A precursor route to PPV^[60] (Reproduce with permission from Elsevier)

2.5.3 改变官能团降低顺式缺陷

一般情况下,经典的 Wittig 反应得到的 PPV 聚合物的双键构型是顺式和反式的混合体^[61]. Wittig 反应的立体选择性依赖于以下几方面^[62,63]:例如前聚体磷盐和苯二醛的取代基的选择,反应条件的影响,碱的选择,反应溶剂的极性,反应的浓度,反应温度的控制等等.原料中不同的取代基团对产物中顺反的比例有不同程度的影响,一般情况下苯甲醛的邻位含有吸电子基团时能够生成较多的顺式化合物.我们^[64,65]研究发现,利用苯取代的苯二甲醛对合成顺式 PPV 小分子具有非常好的选择性,因此通过 Wittig 反应合成了一系列的全顺式 PPV 小分子低聚物^[55],如图 15.由于 Wittig 反应合成方法简单,原料易于制备,这为合成具有高顺式含量的 PPV 聚合物提供了有利条件.

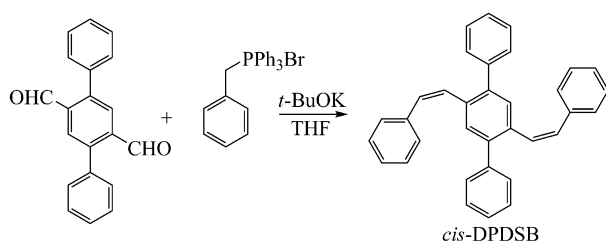


Fig. 15 Synthesis route of *cis*-DPDSB^[55] (Reproduce with permission from American Chemical Society)

3 PF 体系的结构缺陷与稳定性

聚芴类化合物^[66]是一类重要的宽禁带蓝光母体材料,荧光量子效率高、具有蓝光发射性质,可制备高效率 EL 器件^[67~69].然而在制备器件过程中,这类材料会发生降解,在 2.2~2.3 eV 处产生低能发射,使得蓝光发射转变为蓝绿光甚至绿光发射.为了制备稳定的纯蓝光发射器件,必须从本质上认识产生低能发射的原因——缺陷.

3.1 聚芴类化合物中的缺陷类型

具有代表性的聚芴类材料为 PF^[70]和梯形聚

对亚苯基 (LPPP)^[71].它们与 PPV、聚对亚苯基 (PPP) 类材料在结构上最重要的不同就是存在桥连原子 (图 16).聚芴类化合物的缺陷主要包括:杂质、物理缺陷和结构缺陷.下面简要介绍几种缺陷.

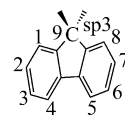


Fig. 16 The molecular structure of fluorene

(1) 杂质 (主要指催化剂残渣、未封端的末端基团).聚合物由同系物组成,不能用小分子的纯化方法 (重结晶或升华) 来提纯.杂质很难全部移除,它们作为缺陷存在于聚合物中,其对聚合物的具体影响将在后续文章中加以阐明.

(2) 物理缺陷 (源于聚合物链间聚集和 π - π 相互作用).直链取代的聚芴结晶性很强,在器件制备过程中,易发生分子间聚集,这种聚集同样是能量低点,影响着发光和传输性质^[72~74].有观点认为这种聚集可能是拖尾发射的原因.然而,近期的一些研究表明这种解释具有很大争议:(1)在聚合物中引入较大的取代基可以减少其链内相互作用、增加玻璃化转变温度 (T_g),从而排除分子聚集导致低能发射这一因素,但是许多通过调节分子结构抑制聚集形成的尝试都失败了^[75]. (2) 具有较低 T_g 的 PF 在空气中退火后 PL 光谱产生低能发射;而在真空中退火,PL 光谱却未发生改变^[75] (图 17). (3) 稀溶液中同样可以观测到低能发射. Lupton 等报道使用时间分辨荧光光谱观察到了 MeLPPP 稀溶液的低能发射^[76].

(3) 结构缺陷 (主要由聚合物结构及合成路线不同而产生^[77~79]). PF 的长波发射可以通过从双烷基芴到芴酮缺陷的 Forster 能量转移来解释,这种能量转移既影响发光效率又影响发光颜色.很多证据表明在聚合物骨架中,芴酮缺陷的形成是导致低能发射的原因:(1) Bliznyuk 等率先研究了 PF 中的绿光发射问题^[80],其中降解过程占主导地位,无取代基的芴氧化生成芴酮缺陷,淬灭荧光,降低效率. (2) 聚合过程中,催化剂 (Yamamoto 反应中的 Ni^0 或 Suzuki 反应中的 Pd^0) 将单取代芴还原成芴阴离子,最终形成芴酮. (3) 桥连位置 (9 号位) 含有氢取代的聚芴类材料稳定性明显降低.聚合后,单烷基取代 PF (PF-a) 无论在溶液状态还是薄膜状态下都表现出较强的低能发射 (图

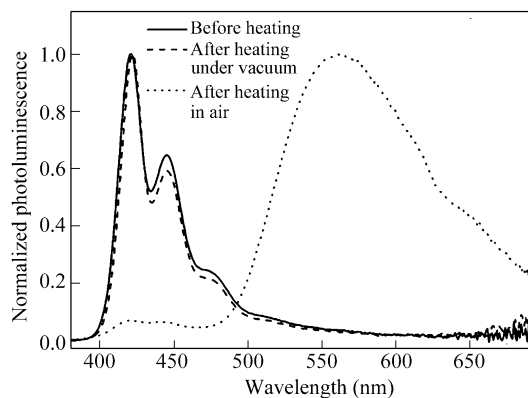


Fig. 17 Photoluminescence of a spin-coated poly(9,9-dialkylfluorene) film before annealing (solid line), after annealing at 200°C (3 h) under dynamic vacuum, and after annealing at 200°C (2 h) in air^[75] (Reproduce with permission from American Chemical Society)

18)^[81]. (4) 双烷基取代单体合成过程中通常伴随着单取代单体的形成,难以分离且 NMR 很难检测其存在.虽然单取代产品浓度很低,但在聚合过程中易被氧化为茈酮缺陷.(5) 傅里叶转变红外光谱(FTIR)检测在空气中光照双烷基取代的聚茈(PF-b)后,羰基伸缩振动(1721 cm^{-1})处吸收强度明显增加^[81~83](图 19).

3.2 酮式缺陷的成因

3.2.1 降解过程

为了研究降解动力学及氧化过程中的取代基团效应,我们研究了一系列含有不同取代基的三聚茈^[84](图 20),通过引入螺茈来改变烷基取代的比例,并通过比较这些三聚体的光稳定性来进一步了解降解过程.

图 21 为 4 种三聚茈薄膜在空气中降解前后的吸收、发射以及红外光谱^[85].在 T1 的发射光谱中,降解发生后,在 510 nm 附近出现低能发射带,

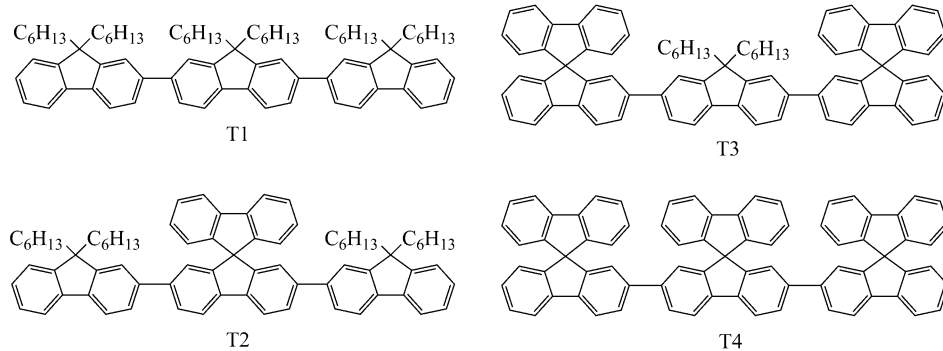


Fig. 20 The molecular structures of fluorene trimers with different substituents^[84] (Reproduce with permission from Elsevier)

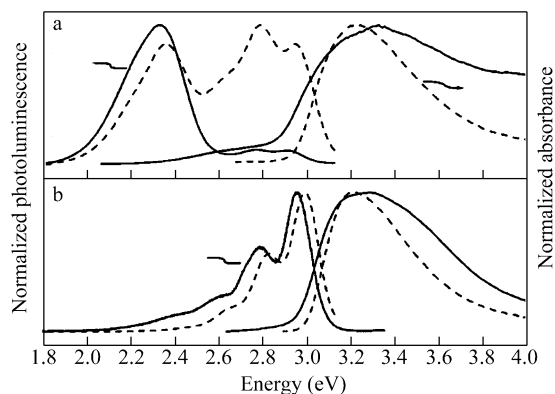


Fig. 18 (a) Absorbance and PL emission of PF-a in toluene solution (dashed line) and in the solid state (solid line); (b) Absorbance and PL emission of PF-b in toluene solution (dashed line) and in the solid state (solid line)^[81] (Reproduce with permission from Wiley)

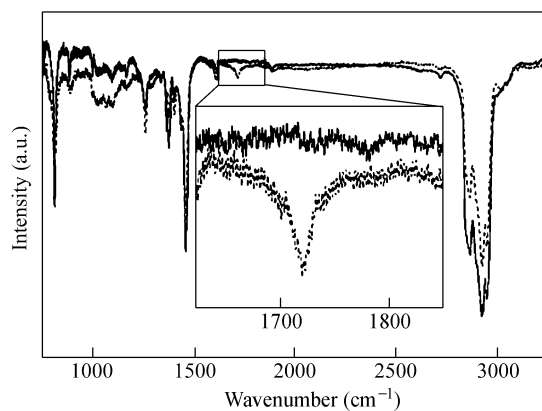


Fig. 19 IR transmission spectra of PF-a film (dashed line) and PF-b film on Si (solid line)^[81] (Reproduce with permission from Wiley)

随着降解时间的增加,低能发射强度也在增加;T2 中同样观测到低能发射带,但强度比 T1 弱;而在 T3、T4 两种材料中,降解后低能发射并不明

显.由此可见,低能发射随着烷基侧链取代苝单元的减少而降低.红外光谱同样揭示了绿光发射与物质化学结构的改变有关.降解薄膜中, 1720 cm^{-1} 处观测到 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的吸收峰, T1、T2 的峰高于 T3,而在 T4 降解前后薄膜的红外光谱

中并未观测到苝酮的吸收.基于朗伯比尔定律,红外光谱强度可以直接反映降解比例.随着烷基取代单元减少, $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动强度逐渐降低,进一步对光谱分析,发现降解发生的反应位点不但为单烷基取代的苝单元,还包括双烷基苝单元.

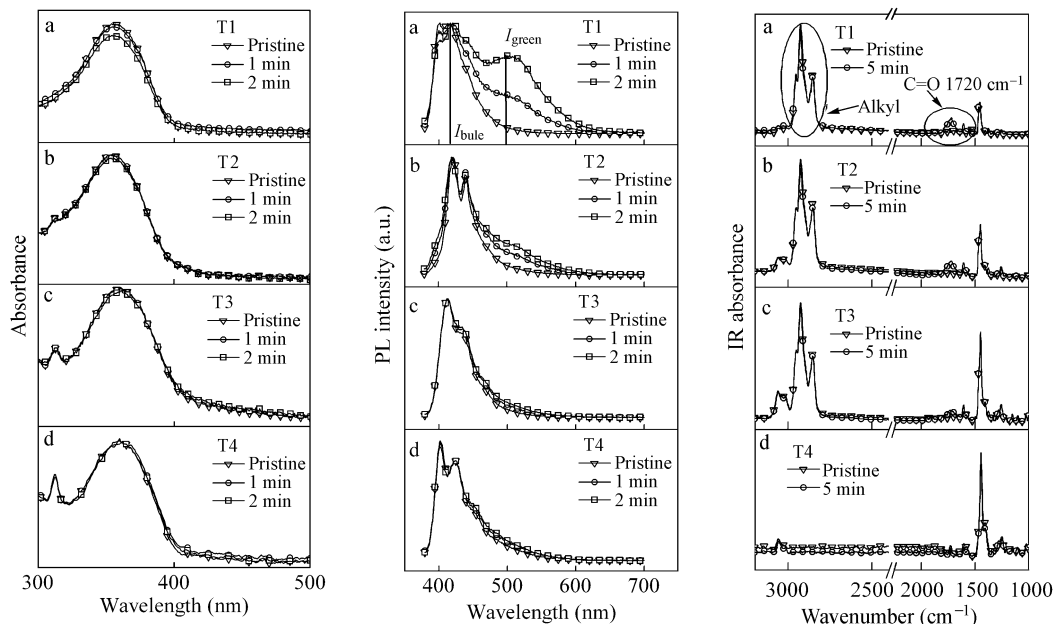


Fig. 21 The absorption spectra, normalized emission spectra of a pristine film and the subsequent photodegradation under air for the times specified in the legend (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4 and the IR absorption spectra of a pristine film and the subsequent photodegradation under air for 5 min (a) T1, (b) T2, (c) T3 and (d) T4^[85] (Reproduce with permission from American Chemical Society)

通过研究材料降解前后的质谱可确定其降解产物类型.图22为T1降解前后的MALDI-TOF质谱^[85],降解前T1峰位于998处.而降解后出现了另外3种峰,其中845处峰为苝-苝酮三聚体(一个双烷基苝被苝酮取代);915处峰为苝-单烷基苝三聚体(一个双烷基苝被单烷基苝取代);1014处峰分子量比T1高,可确定其为侧链氧化产物(烷基侧链上的一个 CH_2 被 $\text{C}=\text{O}$ 取代).烷基酮对光电性质的影响目前尚不明确,但我们推测其存在对荧光是一个负效应.

3.2.2 降解过程中Pd(0)催化剂的影响

聚合反应后残留的催化剂可作为引发剂催化苝酮或其它酮式缺陷的形成.文献报道,提纯后聚合物的效率和稳定性要比未提纯时高10倍.我们系统地研究了在聚苝类化合物降解过程中Pd的作用.

图23为在Pd存在的条件下,室温放置过夜的苝单体红外光谱.没有Pd存在时,F-2H和F-

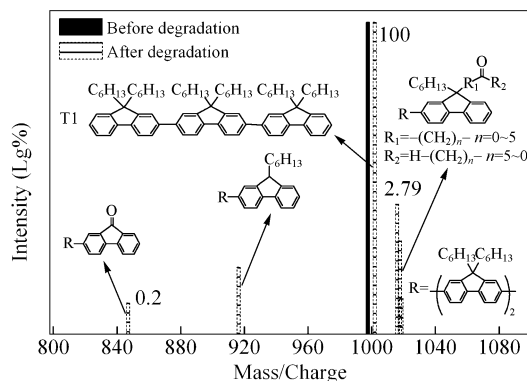


Fig. 22 MALDI-TOF mass spectra of T1 and soluble part of 30 min photo-degraded T1

The arrows point toward the possible products with different mass^[85]. (Reproduce with permission from American Chemical Society)

1H稳定存在于空气中;而在Pd存在时,二者均被氧化成苝酮,这表明如果体系中存在氧气,Pd会将单烷基苝有效催化氧化为苝酮.F-2R在1720

cm^{-1} 处未表现出任何吸收, 这表明即使有 Pd 存在, 也不会形成芴酮.

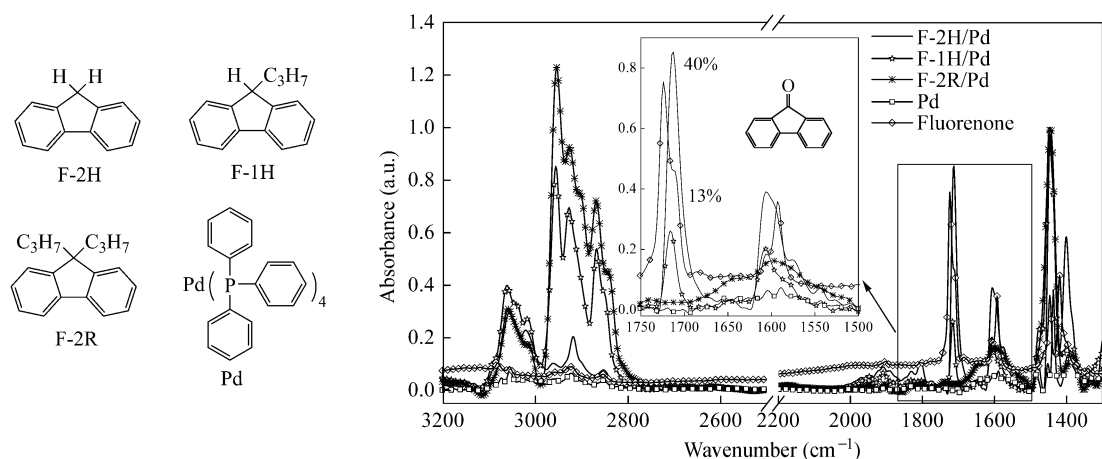


Fig. 23 The molecular structures of fluorene with different substituents and Pd (left); The FTIR spectra of degraded fluorene monomers placed in air at room temperature for one night in the presence of Pd (30% by weight), and the spectra of Pd which bears the same condition and pure fluorenone are also given as a comparison. The inset shows the microscope of fluorenone absorption (right).

3.3 酮式缺陷形成的可能机理

List 等^[81,83]提出降解机理(图 24): 合成 PF 过程中, 催化剂将双烷基芴单体中混有的单烷基

芴还原为芴阴离子, 在氧气存在的条件下, 这些阴离子可以形成过氧化氢阴离子, 随后经历重排形成芴酮缺陷.

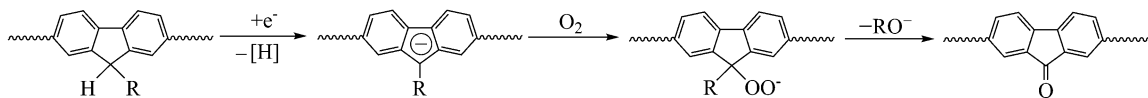


Fig. 24 Proposed mechanism for the generation of keto defect sites^[81] (Reproduce with permission from Wiley)

降解导致聚合物材料老化, 这种降解被称为自催化自由基链反应, 包括主侧链化学键的降解和所有桥连位置的氧化. 典型的链反应是由缺陷氢位点的氧化而引发的, 并沿聚合物链传播, 其氧化速率比直接氧化快得多, 可视为一级反应, 而且随着温度升高、时间延长, 氧化程度也在增强, 降解快速发生. 降解可能的反应机理^[85](图 25): 9 号位点的氢首先脱落形成自由基 **1**, 从而引发链反应, 在氧气存在的条件下进一步反应形成过氧化物自由基 **2**. 过氧化物自由基 **2** 夺取聚合物中侧链位置的氢形成过氧化物 **3** 和侧链自由基 **1'**. 自由基 **1'** 同样可与氧气反应并从聚合物中夺取氢形成过氧化物 **3'**; 如果过氧化物自由基 **2** 夺取烷基侧链 α 位的氢, 将形成侧链自由基 **1''**, 与氧气反应并从聚合物中夺取氢形成过氧化物 **3''**, 随后经历重排再次形成自由基 **1**. 过氧化物 **3** 经历类似的氧化过程形成芴酮 (D1) 和二苯甲酮 (D2) (过氧化物 **3'** 和 **3''** 经历类似的氧化过程形成芴酮和烷基酮). 减少聚合物中烷基取代的比例会降

低自由基的传播过程, 因此, 聚合物的稳定性明显增加.

3.4 增加聚芴类化合物的稳定性、避免缺陷形成的主要方法

(1) 纯化单体和聚合物. 单体的纯化主要是重结晶、升华等方法除去单取代芴, 由纯化后的单体得到的聚合物热稳定性显著提高^[86]; 聚合物的纯化是通过配体交换等方法移除金属催化剂残渣或通过封端移除末端基团^[87].

(2) 采用不同的合成方法合成无缺陷的聚芴. 近来, Holmes 等^[88]报道了一种合成双烷基芴单体的新方法(图 26), 其中完全不含桥连氢原子, 并且所得聚合物的稳定性更高(图 27). 由各种路线合成的聚芴 PL 光谱可以看出, 新方法合成的聚芴在热处理前后无低能发射, 而以往方法合成的聚合物在热处理前后表现出了明显的低能发射(图 28).

(3) 芳基侧链取代烷基侧链. 全芳基取代的聚芴无低能发射, 可有效抑制自由基链反应, 在聚

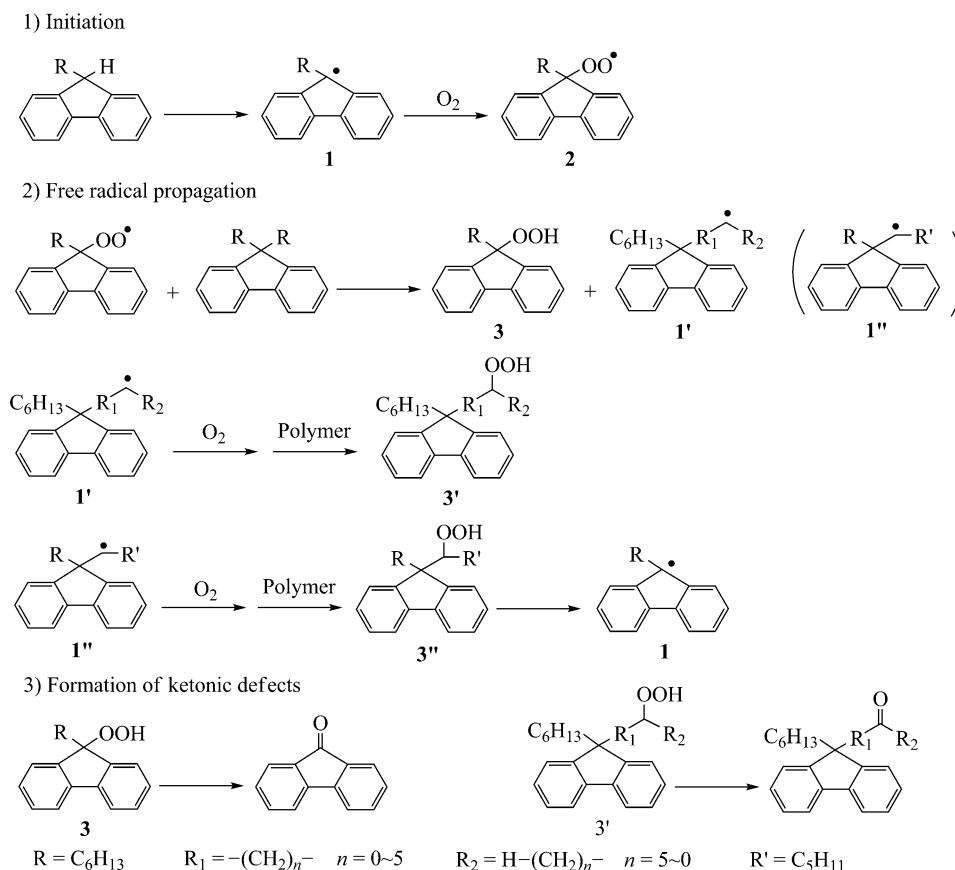
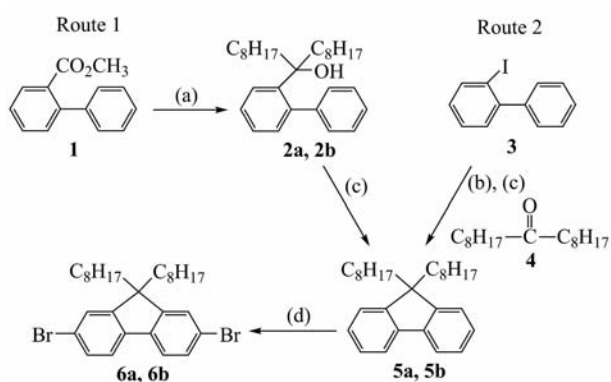


Fig. 25 Proposed mechanism of the ketone defects formation

Fig. 26 Synthesis of monomers **6a** and **6b**: (a) prepared from **1** (Route 1) and (b) prepared from **3** (Route 2)^[88] (Reproduce with permission from American Chemical Society)

Reagents and conditions: (a) $C_8H_{17}Br$, Mg, ether, $0 \sim 25^\circ C$, 36%; (b) $n-BuLi$, THF, $-78^\circ C$, **4**, then $25^\circ C$; (c) $BF_3 \cdot Et_2O$, CH_2Cl_2 , $25^\circ C$, 12 h, 97% (**5a**), 80% (**5b** over two steps); (d) Br_2 , I_2 , CH_2Cl_2 , $0 \sim 25^\circ C$, 3 h, 74%

芴中引入它可有效提高器件的稳定性. 近来, 薄志山研究组合成了一种螺芴聚合物^[89,90] (图 29), 这种聚合物热稳定性极好, 而且具有较好的光稳定性.

(4) 增加空穴的注入和传输. 早期研究表明, 聚芴类化合物及低聚合物中, 电子注入占主导地位. 在制备 PLED 过程中, 易形成黄光和绿光发射, 且由于较大的注入能垒和不同的载流子迁移能力, 使得电荷传输不平衡. 聚芴的离子电势为 5.8 eV, 这意味着空穴由 ITO 注入存在巨大的能垒, 为了提高器件效率、避免空穴注入困难, 可在其分子结构中引入空穴传输基团 (三苯胺、咔唑) 来提高材料的空穴注入及传输能力, 有效复合电子并有助于抑制聚集. Mullen 等合成了 PTPAF^[91] (图 30), 之所以使用三苯胺代替烷基侧链, 原因如下: 首先, 这种聚芴侧链仍为可溶基团; 其次, 三苯胺基团可有效抑制长波聚集发射; 再次, 三苯胺的离子电势为 5.3 eV, 可将空穴由 ITO 有效注入聚芴中. $100^\circ C$ 退火 16 h 后, PTPAF 薄膜发射光谱没有任何变化. 这种聚合物不仅表现为纯蓝光发射, 而且大大提高了空穴注入能力.

我们合成了侧链含有空穴传输材料的三聚芴^[92] TCPC-4、TCPC-6 (图 31), 这 2 种材料仍然保持深蓝光发射.

在发射光谱中 (图 32), 没有观测到咔唑基团

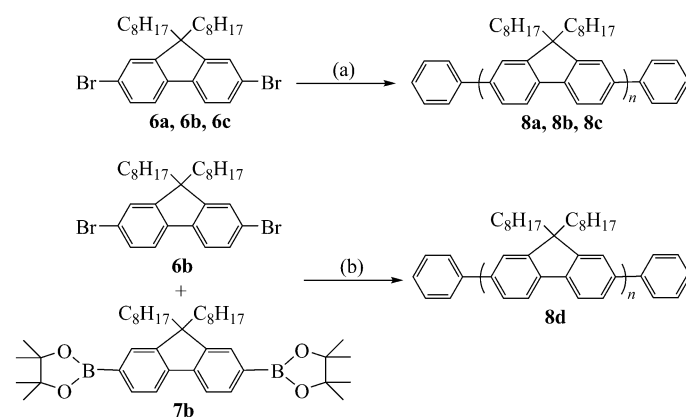


Fig. 27 Synthesis of polyfluorenes **8a** ~ **8d** (Reproduce with permission from American Chemical Society)

Reagents and conditions: (a) $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 2,2'-bipyridyl, COD, DMF, toluene, 75°C , 24 h, bromobenzene, 12 h; (b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, toluene, 20% aq Et_4NOH , 90°C , 24 h, bromobenzene, 12 h, phenylboronic acid, 12 h. a-series: prepared from **1** (Route 1, Fig. 24); b-series: prepared from **3** (Route 2, Fig. 24); c-series: prepared by conventional dioctylation of 2,7-dibromo-9H-fluorene

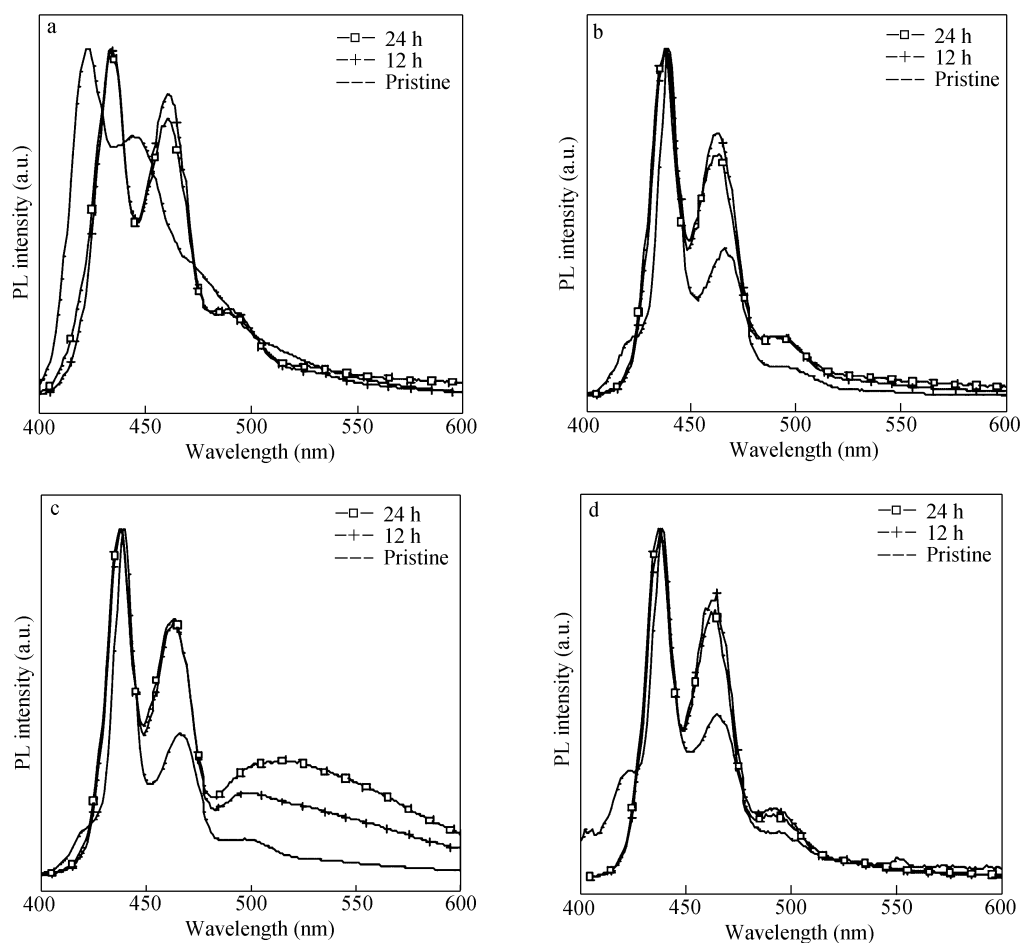


Fig. 28 Photoluminescence spectra of polymers **8a**, **8b**, **8c** and **8d** respectively recorded at room temperature in air^[88] (Reproduce with permission from American Chemical Society)

Curve (—) pristine; Curve (+) after thermal annealing of the polymers at 110°C in air for 12 h; Curve ($\square$) after thermal annealing of the polymers at 110°C in air for 24 h. The characteristic vibronic transition peaks at 438 and 466 nm are indicative of the phase.

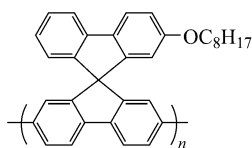


Fig. 29 The molecular structure of PSF^[89] (Reproduce with permission from American Chemical Society)

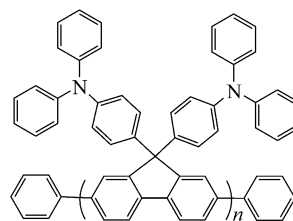


Fig. 30 The molecular structure of PTPAF^[91] (Reproduce with permission from Wiley)

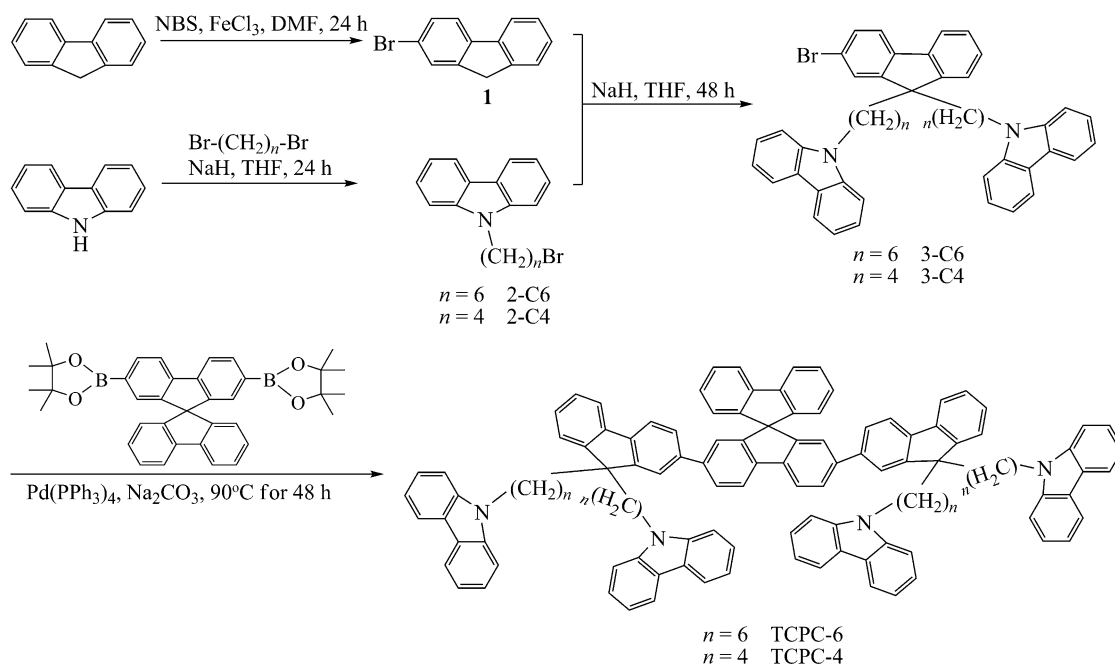


Fig. 31 The synthesis route used to prepare TCPC-6 and TCPC-4^[92] (Reproduce with permission from Wiley)

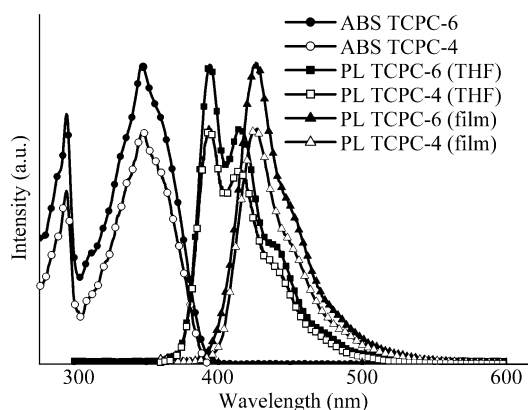


Fig. 32 Absorption and PL spectra of TCPC-6 and TCPC-4 in tetrahydrofuran solution (*ca.* 1.0×10^{-4} mol/L) and as spin-coated films measured at room temperature

The samples are excited by 350 nm light^[92]. (Reproduce with permission from Wiley)

的发射,这表明在分子内发生了从咪唑基团到低

聚芳骨架的有效能量转移,而且光谱仍然位于深蓝光区,长波区没有发现类似于 PF 及 LPPP 中酮缺陷产生的发射.有 2 个可能的原因:(1)引入的螺芳基团可有效抑制自由基链反应,从而改进材料的光稳定性,限制烷基侧链的氧化;(2)引入具有空穴注入和传输能力的咪唑基团可以减少材料中捕获电子的数量,从而降低绿光发射的可能性.咪唑基团的引入可以明显的降低第一氧化电势,提高 HOMO 能级,增加空穴注入能力. TCPC-6 和 TCPC-4 的 HOMO 能级分别为 -5.47 eV 和 -5.49 eV,接近 PEDOT 的功函,因此,在低聚芳中引入咪唑基团可以降低空穴注入的能垒,有利于空穴传输.

4 结论和展望

正如导电聚合物的奠基人 Heeger 指出:导电聚合物(在自然界)不存在,它们的合成及性能的

研究是对科学与智力的挑战;同时它们提供了其它已知材料从未具备过的独特的性能或性能组合,具备广泛的应用可能. 共轭聚合物研究的科学意义与应用潜力是毋庸置疑的. 但是他们大范围的实际应用还需要大量的基础工作需要开展,其中共轭聚合物的纯度、缺陷、质量(分子量及分子量分布)控制有为重要. 虽然对共轭聚合物材料的研究已经进行了三十余年,但是总体上对缺陷的认识还不够全面,并不清楚怎样的共轭聚合物

才能真正称得上是一种好材料,因此仍需对共轭聚合物各方面性质进行进一步深入的研究,从本质上提高材料的效率和稳定性. 需要进一步加强共轭聚合物缺陷结构的表征方法;需要从合成方法学上发展结构精确共轭聚合物的合成方法.

本文对两类主要的共轭聚合物材料(PPV、PF)缺陷的种类、成因以及避免其产生的方法进行了介绍. 希望能够引起从事相关领域研究人员的重视,推动共轭聚合物的发展.

REFERENCES

- 1 Braun D, Heeger A J. *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 1982 ~ 1984
- 2 Shi Y, Liu J, Yang Y. *J Appl Phys*, 2000, 87: 4254 ~ 4263
- 3 Wan W C, Antoniadis H, Choong V E, Razafitrimo H, Gao Y, Feld W A, Hsieh B R. *Macromolecules*, 1997, 30: 6567 ~ 6574
- 4 Andersson M R, Yu G, Heeger A J. *Synthetic Met*, 1997, 85: 1275 ~ 1276
- 5 Hsieh B R, Wan W C, Yu Y, Gao Y L, Goodwin T E, Gonzalez S A, Feld W A. *Macromolecules*, 1998, 31: 631 ~ 636
- 6 Greenham N C, Moratti S C, Bradley D D C, Friend R H, Holmes A B. *Nature*, 1993, 365: 628 ~ 630
- 7 Chen S A, Chang E C. *Macromolecules*, 1998, 31: 4899 ~ 4907
- 8 Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, Burroughes J H, Marks R N, Taliani C, Bradley D D C, Dos Santos D A, Bredas J L, Logdlund M, Salaneck W R. *Nature*, 1999, 397: 121 ~ 128
- 9 Gilch H G, Wheelwright W L. *J Polym Sci: Part A*, 1966, 4: 1337 ~ 1349
- 10 Wessling R A. *J Polym Sci: Polym Symposium*, 1985, 72: 55 ~ 66
- 11 Yang Z, Hu B, Karasz F E. *Macromolecules*, 1995, 28: 6151 ~ 6154
- 12 Heck R F. *Org React*, 1982, 27: 345 ~ 390
- 13 Suzuki A, Miyaura N. *Chem Rev*, 1995, 95: 2457 ~ 2483
- 14 Neef C J, Ferraris J P. *Macromolecules*, 2000, 33: 2311 ~ 2314
- 15 Joke V, Jimmy W, Peter A, Raoul M, Thomas C, Laurence L, Dirk V. *Macromolecules*, 2009, 42: 3661 ~ 3668
- 16 Chen Z K, Sim L N H, Huang W, Xu Y S, Cao Y. *Macromolecules*, 2003, 36: 1009 ~ 1020
- 17 Roex H, Adriaensens P, Vanderzande D, Gelan J. *Macromolecules*, 2003, 36: 5613 ~ 5622
- 18 Becker H, Spreitzer H, Ibrom K, Kreuder W. *Macromolecules*, 1999, 32: 4925 ~ 4932
- 19 Yan M, Rothberg L J, Papadimitrakopoulos F, Galvin M E, Miller T M. *Phys Rev Lett*, 1994, 73: 744 ~ 747
- 20 Rothberg L J, Yan M, Kwock E W, Miller T M, Galvin M E, Son S, Papadimitrakopoulos F. *IEEE Trans Electron Devices*, 1997, 44: 1258 ~ 1261
- 21 Zyung T, Kim J J. *Appl Phys Lett*, 1995, 67: 3420 ~ 3422
- 22 Tada K, Onoda M. *J Appl Phys*, 1999, 86: 3134 ~ 3139
- 23 Bradley D D C. *J Phys D*, 1987, 20: 1389 ~ 1410
- 24 Woodward R B, Hoffmann R. *Angew Chem*, 1969, 81: 797 ~ 869
- 25 Woodward R B, Hoffmann R. *J Am Chem Soc*, 1965, 87: 395 ~ 397
- 26 Woodward R B, Hoffmann R. *J Am Chem Soc*, 1965, 87: 2046 ~ 2048
- 27 Woodward R B, Hoffmann R. *J Am Chem Soc*, 1965, 87: 2511 ~ 2513
- 28 Woodward R B, Hoffmann R. *The Conservation of Orbital Symmetry*. New York: Velag Chemie, 1970
- 29 Epiotis N D, Yates B L, Carlberg D, Bernardi F. *J Am Chem Soc*, 1976, 98: 5435 ~ 5439
- 30 Epiotis N D. *Angew Chem*, 1974, 86: 825 ~ 855
- 31 Padwa A, Blacklock T J. *J Am Chem Soc*, 1979, 101: 3390 ~ 3392
- 32 Meier H. *Angew Chem*, 1992, 104: 1425 ~ 1446
- 33 Padwa A, Koehn W, Masaracchia J, Osborn C L, Trecker D J. *J Am Chem Soc*, 1971, 93: 3633 ~ 3638
- 34 Lewis F D, Ho T I, DeVoe R. *J Org Chem*, 1980, 45: 5283 ~ 5286
- 35 McClenaghan N D, Absalon C, Bassani D M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13004 ~ 13005
- 36 Amirsakis D G, Elizarov A M, Garcia-Garibay M A, Glink P T, Stoddart J F, White A J P, Williams D J. *Angew Chem*, 2003, 115: 1158 ~ 1164

-
- 37 Galoppini E, Chebolu R, Gilardi R, Zhang W. *J Org Chem*, 2001, 66:162 ~ 168
 - 38 Tian L L, He F, Zhang H Y, Xu H, Yang B, Wang C Y, Lu P, Hanif M, Li F, Ma Y G, Shen J C. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46:3245 ~ 3248
 - 39 Deng X Y, Wong K Y. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30:1570 ~ 1576
 - 40 Wong K F, Skaf M S, Yan G C Y, Rossky P J, Bagchi B, Hu D H, Yu J, Barbara P F. *J Phys Chem B*, 2001, 105:6103 ~ 6107
 - 41 Chen Y S, Meng H F. *Phys Rev B*, 2002, 66:035202
 - 42 Summers M A, Kemper P R, Bushnell J E, Robinson M R, Bazan G C, Bowers M T, Buratto S K. *J Am Chem Soc*, 2003, 125:5199 ~ 5203
 - 43 Claudio G C, Bittner E R. *J Chem Phys*, 2001, 115:9585 ~ 9593
 - 44 Pang Y, Li J, Hu B, Karasz F E. *Macromolecules*, 1999, 32:3946 ~ 3950
 - 45 Liao L, Pang Y, Ding L M, Karasz F E. *Macromolecules*, 2001, 34:6756 ~ 6760
 - 46 Liao L, Ding L M, Karasz F E, Pang Y. *J Polym Sci Polym Chem*, 2004, 42:303 ~ 316
 - 47 Yang N C, Jeong J K, Choi S J, Rhee T H, Suh D H. *Macromol Rapid Comm*, 1999, 20:586 ~ 590
 - 48 Son S, Dodabalapur A, Lovinger A J, Galvin M E. *Science*, 1995, 269:376 ~ 378
 - 49 Xie Z Q, Yang B, Cheng G, Liu L L, He F, Shen F Z, Ma Y G, Liu S Y. *Chem Mater*, 2005, 17:1287 ~ 1289
 - 50 Liao L, Pang Y. *Abstr Pap Am Chem S*, 2001, 222:U271 ~ U271
 - 51 Liao L, Pang Y, Ding L M, Karasz F E. *Abstr Pap Am Chem S*, 2002, 223:D10 ~ D10
 - 52 Liao L, Pang Y, Ding L M, Karasz F E. *J Polym Sci Polym Chem*, 2003, 41:2650 ~ 2658
 - 53 Liao L, Pang Y. *Synthetic Met*, 2004, 144:271 ~ 277
 - 54 Xie Z Q, Yang B, Liu L L, Li M, Lin D, Ma Y G, Cheng G, Liu S Y. *J Phys Org Chem*, 2005, 18:962 ~ 973
 - 55 Xie Z Q, Yang B, Xie W J, Liu L L, Shen F Z, Wang H A, Yang X Y, Wang Z M, Li Y P, Hanif M, Yang G D, Ye L, Ma Y G. *J Phys Chem B*, 2006, 110:20993 ~ 21000
 - 56 Wang F F, He F, Xie Z Q, Li M, Hanif M, Gu X, Yang B, Zhang H Y, Lu P, Ma Y G. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46:5242 ~ 5250
 - 57 Wang F F, He F, Xie Z Q, Li Y P, Li M, Hanif M, Ma Y G. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209:1381 ~ 1388
 - 58 Xie Z Q, Yang B, Gu C, Liu L L, He F, Shen F Z, Ma Y G, Liu S Y. *Chem Mater*, 2005, 17:1287 ~ 1289
 - 59 Heinrich B, Hubert S, Willi K, Yong C. *Adv Mater*, 2000, 12:42 ~ 48
 - 60 Lara A Al-Hariri, Joseph B S. *Polymer*, 2010, 51:2993 ~ 2997
 - 61 Sokolik I, Yang Z, Karasz F E, Morton D C. *J Appl Phys*, 1993, 74:3584 ~ 3586
 - 62 Maryanoff B E, Reitz A B, Muttter M S, Inners R R, Almond H R. *J Am Chem Soc*, 1985, 107:1068 ~ 1070
 - 63 Vedejs E, Marth C F, Ruggeri R. *J Am Chem Soc*, 1988, 110:3940 ~ 3948
 - 64 Xie Z Q, Yang B, Liu L L, Li M, Lin D, Ma Y G, Cheng G, Liu S Y. *J Phys Org Chem*, 2005, 18:962 ~ 973
 - 65 Xie Z Q, Liu L L, Yang B, Yang G D, Ye L, Li M, Ma Y G. *Cryst Growth Des*, 2005, 5:1959 ~ 1964
 - 66 Bernius M T, Inbasekaran M. *Adv Mater*, 2000, 12:1737 ~ 1750
 - 67 Gross M, Müller D C, Scherf U. *Nature*, 2000, 405:661 ~ 665
 - 68 Grice A W, Bradley D D C. *Appl Phys Lett*, 1998, 73:629 ~ 631
 - 69 Friend R H, Gymer R W, Holmes A B. *Nature*, 1999, 397:121 ~ 128
 - 70 Scherf U, List E J W. *Adv Mater*, 2002, 14:477 ~ 487
 - 71 Scherf U. *J Mater Chem*, 1999, 9:1853 ~ 1864
 - 72 Kreyenschmidt M, Klaerner G. *Macromolecules*, 1998, 31:1099 ~ 1103
 - 73 Lee J I, Klerner G, Miller R D. *Chem Mater*, 1999, 11:1083 ~ 1088
 - 74 Lemmer U, Heun S, Scherf U. *Chem Phys Lett*, 1995, 240:373 ~ 378
 - 75 Gaal M, List E J W, Scherf U. *Macromolecules*, 2003, 36:4236 ~ 4237
 - 76 Lupton J M. *Chem Phys Lett*, 2002, 365:366 ~ 368
 - 77 Hennebicq E, Deleener C, Bredas J L. *J Chem Phys*, 2006, 125:054901 ~ 054917
 - 78 Neef C J, Ferraris J P. *Macromolecules*, 2000, 33:2311 ~ 2314
 - 79 Yan M, Rothberg L J. *Phys Rev Lett*, 1994, 73:744 ~ 747
 - 80 Bliznyuk V N, Carter S A, Scott J C. *Macromolecules*, 1999, 32:361 ~ 369
 - 81 List E J W, Guentner R, Scherf U. *Adv Mater*, 2002, 14:374 ~ 378
 - 82 Gong X, Bazan G C, Heeger A J. *Adv Funct Mater*, 2003, 13:325 ~ 330
 - 83 Romaner L, Scherf U, List E J W. *Chem Mater*, 2004, 16:4667 ~ 4674
 - 84 Tang S, Liu M R, Ma Y G. *Org Electron*, 2008, 9:241 ~ 252.
 - 85 Liu L L, Tang S, Ma Y G. *J Phys Chem B*, 2006, 110:13734 ~ 13740
 - 86 Grisorio R, Suranna G P, Mastrorilli P. *Adv Funct Mater*, 2007, 17:538 ~ 548
 - 87 Miteva T, Scherf U, Müller D C. *Adv Mater*, 2001, 13:565 ~ 570

- 88 Cho S Y, Grimsdale A C, Holmes A B. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 11910 ~ 11911
89 Wu Y G, Li J, Bo Z S. *Org Lett*, 2004, 6: 3485 ~ 3487
90 Wu Y G, Zhang J Y, Bo Z S. *Org Lett*, 2007, 9: 4435 ~ 4438
91 Ego C, Grimsdale A C, Mullen K. *Adv Mater*, 2002, 14: 809 ~ 811
92 Tang S, Liu M R, Ma Y G. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 2869 ~ 2877

STRUCTURE DISFIGUREMENT OF CONJUGATED POLYMERS AND EFFECTS TO PHOTOELECTRICAL PROPERTIES

ZHAO Ruiyang, ZHANG Wensi, MA Yuguang

(*State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012*)

Abstract In the past few decades, conjugated polymers, which are composed of repeating structural units and these subunits are typically connected by covalent chemical bonds, have attracted broad interest due to their unique optical, electrical and electrochemical properties. Due to the complexity of the conjugated polymers structure, such as chain segment, conformation and aggregation, it's difficult to synthesize defect-free polymers even use fine synthesis conditions. The low-energy emission from defects was enhanced in the film state compared to that in the corresponding solution, because the excited energy can transfer to defects effectively. The research of the structural defects in the conjugated polymers included the forming mechanism and control of defects, the analysis of defects density, the molecular structure and electronic structure of defects, *etc.* It's important to develop high quality materials. In this paper, we describe the progress of studies on defects in conjugated polymers.

Keywords Conjugated polymer, Defect, Poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV), Polyfluorene (PF)