

一种含三苯胺链段的 PPV 类交替共聚物的合成、表征及性能*

邹应萍 谭松庭** 肖雷 易捷 于宗强

(湘潭大学高分子材料研究所 湘潭 411105)

摘 要 合成了三苯胺二醛和 1-甲氧基-4-辛氧基-2,5-二甲苯双(三苯基氯化磷)两种单体,通过 Wittig 反应制得了共轭聚合物,对共轭聚合物进行了表征和性能测试。这类共轭聚合物的氯仿溶液和膜在紫外光激发下能发出强的蓝绿光,与小分子三苯胺衍生物(TPD)相比,具有相对较高的热稳定性和良好的成膜性。电化学分析表明聚合物具有很好的空穴传输能力。同时对共轭聚合物的光致发光和电致发光性能进行了研究,结果表明,此聚合物与同类聚对亚苯基亚乙烯基(PPV)型聚合物相比具有较低的驱动电压和较高的发光亮度,是一种潜在的有机高分子电致发光材料。

关键词 共轭聚合物, 合成, 性能, 电致发光

共轭聚合物发光材料及其器件因具有一系列独特的物理化学性能,因而引起人们的极大兴趣^[1,2]。在制备有机电致发光器件(OLED)时,对于电子传输能力较强的发光材料,为了使注入电荷达到平衡,通常需引入空穴传输层(HTL)作为 HTL 材料,除了要有良好热稳定性、光稳定性和成膜能力外,还要有较低的电离势。人们发现芳香三胺类化合物有较好的空穴传输能力,并可阻止双键氧化,有利于器件的稳定性^[3,4]。例如 *N,N'*-二苯基-*N,N'*-二(3-甲基苯基)联苯胺(TPD),被广泛地用作有机 EL 器件的空穴传输层。但 TPD 是小分子化合物,它的玻璃化温度不高;在长期使用后,容易发生重结晶现象而影响器件的使用寿命。最近,具有高玻璃化温度的高分子化三苯胺衍生物被制备出来,主要是通过三苯胺单元连接到玻璃化温度较高的共轭高分子上而实现的^[5,6]。将三苯胺链段引入不同的高分子体系中,制成发光和空穴一体化的高分子材料是一个很有价值的研究课题。近来,用含三苯胺链段的聚对亚苯基亚乙烯基(PPV)衍生物制作成的发光器件也有报道^[7,8]。为了进一步研究三苯胺发光聚合物的光电性能,在本工作中,我们合成了三苯胺二醛和 1-甲氧基-4-辛氧基-2,5-二甲苯双(三苯基氯化磷)单体和它们的共聚物,一种含三苯胺链段和 3-甲氧基-6-辛氧基亚苯基亚乙烯基链段的共聚物(ATP-MOPPV),并对其发光性能和热性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

三苯胺,北京化工厂,分析纯;三氯氧磷,上海亭新化工试剂厂,分析纯;三苯基磷,中国医药集团上海化学试剂公司,分析纯;多聚甲醛,天津市光复精细化工研究所,分析纯;溴代正辛烷,中国医药集团上海化学试剂公司,化学纯;其它均为分析纯试剂。

1.2 仪器与测试方法

红外光谱采用美国 Perkin-Elmer 公司 Spectra One 型红外光谱仪测试, KBr 压片,扫描范围 400 ~ 4000 cm^{-1} 。分子量及分子量分布由 Waters 公司 1515 凝胶渗透色谱仪测试, Waters styragel columns ($10^2, 10^3, 10^4$ nm) 分离柱,用单分散聚苯乙烯标定,并由 Waters Millennium 32 数据处理软件计算。热性能用 Perkin-Elmer DSC-7 热分析系统测试,升温速度 10 K/min, N_2 气氛。光致发光采用 Perkin-Elmer LS-55 荧光光谱仪测试,以三氯甲烷为溶剂。紫外可见光谱采用 Perkin-Elmer 公司 Lambda 25 紫外可见光谱仪测试,三氯甲烷为溶剂。

1.3 电致发光器件的制备与性能测试

在处理好的 ITO 玻璃基片上旋涂一层 70 nm 厚的聚亚乙基-3,4-二氧并噻吩(PEDOT) (Bayer Batron P4083)和聚苯乙烯磺酸钠(PSS),再在 PEDOT 层上旋涂 70 nm 的发光层(TPA-MOPPV),最后蒸镀一层 5 nm 厚的 Ba 阴极和 200 nm 厚的 Al 层。空穴

* 2004-09-14 收稿, 2004-11-08 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50473045)和教育部重点项目(项目号 01083)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: tanst2008@163.com

传输层和发光层的膜厚用表面轮廓仪(Tencor, ALFA-Step500)进行测定. Ba 和 Al 的沉积速度用 Sycon 公司的 STM-100 厚度/速度仪检测, Ba 和 Al 的沉积速度分别为 0.05 ~ 0.1 nm/s 和 1 ~ 2 nm/s. 发光器件的面积为 0.15 cm², 除 PEDOT 涂层外, 所有的操作都在氮气手套箱中进行.

电致发光光谱(EL)用 Oriel 公司的 Instaspec4 CCD 光栅光谱仪测定, 电流-电压(*I-V*)曲线和发光强度-电压(*L-V*)曲线以及外量子效率用 Keithley 源测定仪测定.

1.4 合成方法

1.4.1 三苯胺二醛的合成^[9] 在电动搅拌器上放置装有回流冷凝管(带无水 CaCl₂ 干燥管)和恒压滴液漏斗的 250 mL 三口瓶, 加入 5 g 三苯胺和 80 mL DMF, 反应体系置于冰水浴中, 在搅拌下逐渐滴加 150 mL POCl₃, 约 1 h 滴加完, 反应体系由无色透明溶液变为棕红色粘稠液, 且放出大量热. 然后将冰水浴换成油浴, 缓慢升温至 60℃, 在此温度下反应 30 h 后, 得黑褐色溶液. 待反应混合物冷至室温后, 在搅拌下倒入大量冰水中, 用 NaOH 溶液调节体系 pH 值为 6 ~ 8, 同时析出大量黄色固体, 抽滤, 于 40℃ 真空干燥, 得棕黄色固体. 将此固体溶于 CHCl₃ 后过中性氧化铝柱, CHCl₃ 作洗脱剂, 收集组分后蒸出 CHCl₃, 干燥后得到 3.5 g 黄色固体粉末(产率为 57%), 熔点 142 ~ 144℃. IR (γ , cm⁻¹): 1694, 1588, 1505, 1332, 832, 822, 762. ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 7.19 (m, 6H), 7.27 (t, 1H), 7.40 (t, 2H), 7.78 (d, 4H, *J* = 8.63 Hz, 2H), 9.90 (s, 2H).

1.4.2 1-甲氧基-4-辛氧基苯的合成 在氮气保护下, 量取 20 mL 甲醇溶液倒入 100 mL 三口瓶中, 搅拌下加入 1.0 g 金属钠, 称取 4.96 g (0.04 mol) 对羟基苯甲醚溶于 15 mL 甲醇溶液中, 并将其倒入上述三口瓶中, 回流 1.5 h, 体系为无色溶液, 称取 7.06 g 1-溴辛烷缓慢滴加到反应体系中, 继续回流 16 h. 停止反应后, 将产物倒入水中, 用稀的 NaOH 溶液洗涤两次, 再用水洗到中性, 抽滤, 产品用异丙醇重结晶, 得到白色片状闪亮晶体 8.62 g, 干燥. 熔点 31 ~ 32℃, 产率 91.2%. IR (γ , cm⁻¹): 2932, 1512, 1293, 1243, 1036, 827. ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 0.92 ~ 1.00 (t, 3H, —CH₂—CH₃), 1.40 ~ 1.55 (m, 2H, —CH₂—CH₃), 1.68 ~ 1.78 (m, 2H, —CH₂—CH₂—CH₃), 3.66 (s, 3H,

—OCH₃), 3.75-3.90 (t, 2H, —OCH₂—), 6.76 (s, 4H, Ar—H). C₁₅H₂₄O₂ 计算值(%): C 76.23; H 10.23. 实测值(%): C 76.12; H 10.25.

1.4.3 1-甲氧基-4-辛氧基-2,5-二氯甲基苯的合成 在装有磁力搅拌器和回流冷凝管和尾气吸收装置的 250 mL 的三口烧瓶中, 将 40 mL 二氧六环, 4.72 g (0.02 mol) 1-甲氧基-4-辛氧基苯, 0.997 1 g (0.033 mol) 多聚甲醛, 10 mL 甲醛溶液和 10 mL 浓盐酸依次加入, 磁力搅拌, 加热于 85℃ 回流, 并不断补加浓盐酸和甲醛液, 回流 10 h, 停止反应, 搅拌过夜后, 反应瓶内上层为淡黄色液体, 底部有白色沉淀, 抽滤, 用乙醇和蒸馏水交替洗涤 3 次, 得到白色粉末状固体. 将产物溶于少量正己烷中, 然后倒入冷的甲醇液中沉淀, 静置后抽滤, 在 40℃ 真空干燥后得到白色粉末状固体 3.56 g, 产率 75.1%. 熔点: 67 ~ 68℃. IR (KBr, cm⁻¹): 1517, 1415, 1230, 1027, 873, 733, 689. ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 7.00 (s, 2H, Ar—H), 4.72 (s, 4H, —CH₂Cl), 3.90 ~ 4.06 (t, 2H, —OCH₂—), 3.84 (s, 3H, —OCH₃), 1.64 ~ 1.80 (m, 2H, —CH₂—CH₂—CH₃), 1.40 ~ 1.56 (m, 2H, —CH₂—CH₃), 0.90 ~ 1.06 (t, 3H, —CH₂—CH₃). C₁₇H₂₆O₂Cl₂ 计算值(%): C 61.26; H 7.86. 实测值(%): C 61.23; H 7.92.

1.4.4 1-甲氧基-4-辛氧基-2,5-二甲苯双(三苯基氯化磷)的合成^[10,11] 在装有磁力搅拌器和回流冷凝管的 100 mL 的三口瓶中, 取 1.25 g (0.00325 mol) 的 1-甲氧基-4-辛氧基-2,5-氯甲基苯, 3.0 g (0.011 mol) 三苯基磷于氮气保护下依次加入 10 mL 的二甲基甲酰胺中. 在 90℃ 油浴中反应 45 h, 冷却后将反应混合物倒入无水乙醚中, 静置后, 抽滤, 并用乙醚洗涤数次, 得到白色粉末状固体, 40℃ 下真空干燥 10 h, 产物重 2.27 g, 产率 81.4%. 熔点 > 200℃. IR (KBr, cm⁻¹): 1517, 1415, 1230, 1027, 873, 733, 689. ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 7.86 ~ 7.57 (m, 30H), 6.78 (s, 1H), 6.54 (s, 1H), 5.12 (s, 1H), 4.97 (s, 2H), 3.04 ~ 3.12 (t, 2H), 2.80 (s, 3H), 1.30 ~ 0.97 (m, 12H), 0.85 ~ 0.83 (t, 3H). C₅₃H₅₆O₂P₂Cl₂ 计算值(%): C, 74.20; H, 6.58. 实测值(%): C, 74.15; H, 6.53.

1.4.5 TPA-MOPPV 的合成^[12,13] 在恒温磁力搅拌器上装有恒压滴液漏斗和干燥管(无水 CaCl₂) 的 100 mL 三口瓶中, 加入 0.301 g 三苯胺二醛和

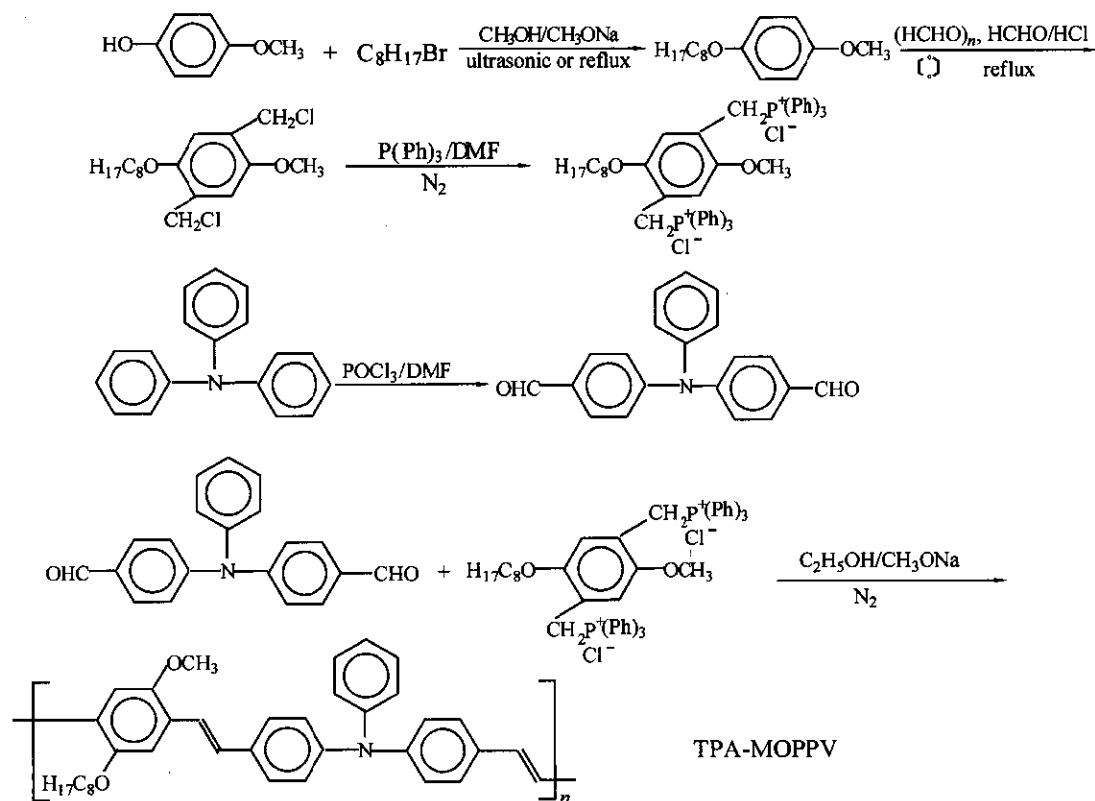
0.856 g 1-甲氧基-4-辛氧基-2,5-二甲苯双(三苯基氯化磷)和 10 mL CHCl_3 , 室温磁力搅拌溶解, 得黄色溶液. 反应体系通 N_2 约 20 min 后, 滴加 10 mL 含 0.500 g 甲醇钠的乙醇溶液, 加完后溶液为黄色. 在 N_2 保护下于室温下反应 2 天后, 将反应混合物倒入适量甲醇中, 搅拌下析出桔黄色固体, 过滤, 常温真空干燥. 用 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 重溶解-沉淀两次后干燥得桔黄色固体粉末. 产率 73%. IR

(KBr, cm^{-1}): 1693, 1412, 1207, 1038, 964, 696. ^1H -NMR (CDCl_3 , δ): 7.71 ~ 6.56 (m, 19H), 4.07 ~ 3.84 (m, 2H), 3.7 (s, 3H), 0.84 ~ 1.86 (m, 15H).

2 结果与讨论

2.1 单体和聚合物的制备

合成路线如示意图 1 所示.



Scheme 1 Synthetic route of the polymer

依据文献方法^[5]由 Vilsmeier 反应合成三苯胺二醛单体时, 得不到预期的产物或产率很低, 通过多次实验, 对文献方法作如下改进, (1) 增加 POCl_3 和 DMF 的用量, 使三苯胺能充分反应完全; (2) 将 POCl_3 滴加到反应体系中时, 应控制好速度, 也可不用冰水浴, 在室温下滴加. 因为用冰水浴时反应体系粘度会变得很大, 滴加时体系可能会结块, 影响搅拌; (3) 控制反应温度在 60 ~ 70℃ 之间, 不需要达到回流温度. 温度过高时产物变黑, 副反应增多; (4) 适当延长反应时间, 提高转化率. 合成另一单体(1-甲氧基-4-辛氧基-2,5-二甲苯双(三苯基氯化磷))时, 如果反应选择在高温下(150℃ 左右)回流, 得到的产物为黄绿色, 说明副反应较多. 所以选择在 85 ~ 90℃ 油浴中反应为宜. 由于

三苯基磷在高温下容易氧化, 故反应过程必须通氮气保护.

在采用 Wittig 反应合成聚合物之前, 先用卤代烷烃与三苯基磷反应, 得到磷叶立德, 在强碱作用下, 磷叶立德很容易把碳氧双键转换为碳碳双键. 合成过程中乙醇的用量不宜过多, 因为聚合物不溶于乙醇, 如果乙醇过多会使聚合物很快就沉淀出来, 减少了分子之间相互碰撞的几率, 不利于得到高分子量的聚合物. 因此乙醇的用量一般比三氯甲烷少. 合成的聚合物 $M_w = 3500$, $PDI = 1.53$. 反应 5 h 后继续延长反应时间并未提高分子量, 据文献报道^[14], 可用丁基磷盐代替三苯基磷盐可大大提高分子量, 并增加立体选择性.

2.2 结构表征

2.2.1 红外光谱和核磁共振谱 从图 1(a)三苯胺二醛的红外谱图可看到在 1694 cm^{-1} 出现芳香 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1332 cm^{-1} 为芳香叔胺 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰. 结合图 2 的 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ 谱, 7.19 (m, 6H), 7.27 (t, 1H), 7.40 (t, 2H), 7.78 (d, 4H, $J = 8.63\text{ Hz}$, 2H), 9.90 (s, 2H), 可知三苯胺二醛的结构与分子式相符. 图 1(c) 为另一单体(1-甲氧基-4-辛氧基-2,5-二甲苯双(三苯基氯化磷))的红外谱图, 波数为 1437 cm^{-1} 的强吸收谱带和 996 cm^{-1} 的中强吸收谱带为 $\text{Ar}-\text{P}$ 的 $\text{P}-\text{C}$ 伸缩振动特征谱带, 波数为 $532 \sim 492\text{ cm}^{-1}$ 的吸收谱带为 $\text{P}-\text{Cl}$ 的伸缩振动谱带, 波数为 1314 cm^{-1} 为 $\text{P}-\text{CH}_2$ 的伸缩振动谱带. 当两种单体缩合生成共聚物后, 从图 1(b) 可看出, 单体三苯胺二醛在 1694 cm^{-1} 的羰基的特征吸引峰在共聚物中基本消失, 同时共聚物中出现了反式乙烯在 964 cm^{-1} 的特征吸引峰, 说明了聚合反应发生. 此外, 波数在 962 cm^{-1} 处的强吸收谱带为反式 1, 2 取代烯烃的 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动谱带. 该谱带的存在初步证明了反式亚苯基亚乙烯基单元的存在, 在 852 cm^{-1} 处的中等振动吸收带为顺式双键峰, 证明了通过 Wittig 反应得到的聚合物是顺反结构同时存在, 但以反式为主.

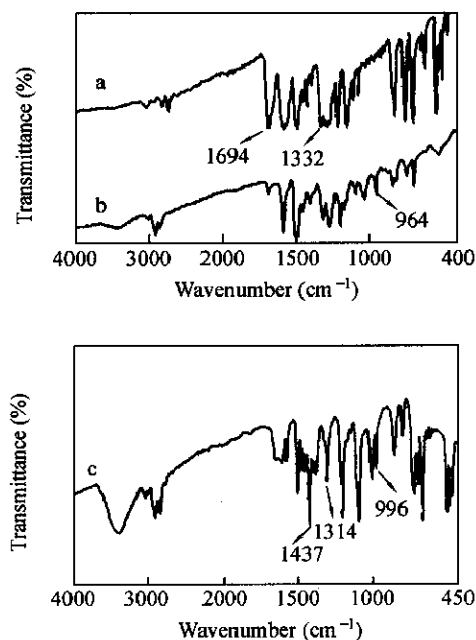


Fig. 1 FT-IR spectra of (a) diformaltrihenylamine (b) TPA-MOPPV (c) 2-methoxy-5-octoxyl-1, 4-xylenebis (triphenyl phosphonium chloride)

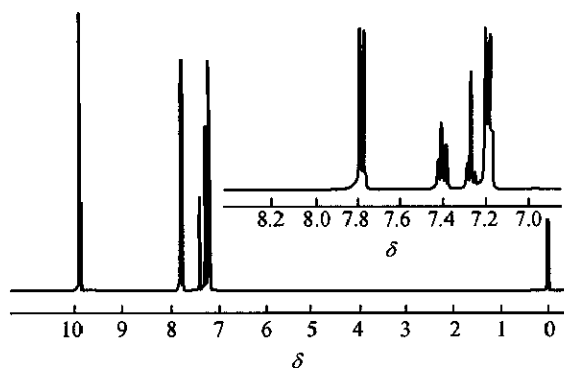


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of diformaltrihenylamine

2.2.2 UV-Vis 光谱 用 CHCl_3 作溶剂, 测定了 0.01 g/L 共聚物溶液及膜的紫外-可见光谱(见图 3), 共聚物溶液的最大吸收波长为 433 nm , 在 300 nm 左右有一个小吸收峰, 分别对应于苯环共轭主链的吸收和三苯胺的吸收. 共聚物薄膜相对于溶液的紫外光谱有一定的红移, 最大吸收波长为 466 nm . 以硫酸奎宁溶液 ($\Phi_{\text{pl}} = 0.546$) 为标准^[15] 测得荧光量子效率 Φ_{pl} 为 0.32 .

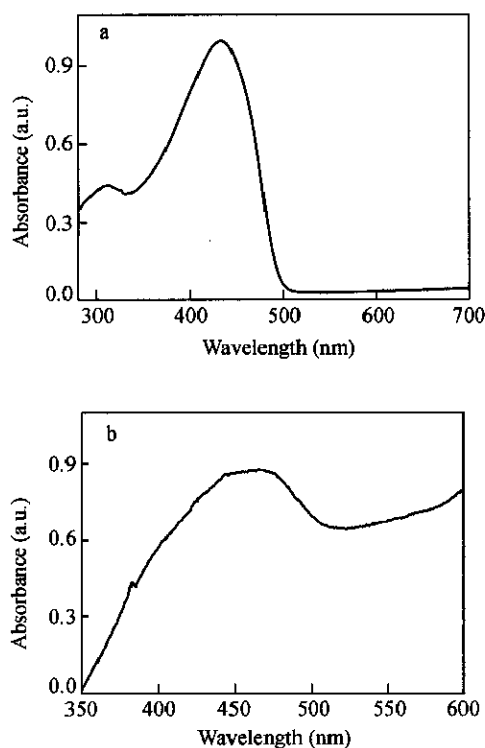


Fig. 3 UV-Vis spectra of TPA-MOPPV
a) 0.01 g/L CHCl_3 solution; b) Film

能隙或带隙 (E_g) 是聚合物的另一个重要的能量参数. 它在数值上等于导带底能量与价带顶能量的差, 其大小反映了发射光的波长, 能隙增大

则光波长降低,能量升高.提高能隙的方法主要是降低聚合物的共轭长度例如在连续的大 π 主链中引入间位取代的苯环结构或位阻较大的其他基团(结果是共轭平面发生扭曲),也可以引入非共轭链段.能隙的大小可以由 UV-vis 吸收光谱测定.由图 3 可得 TPA-MOPPV 的 $E_g^{\text{opt}} = 2.44 \text{ eV}$. ($E_g^{\text{opt}}(\text{eV}) = hc/\lambda$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $c = 3 \times 10^{17} \text{ nm/s}$, $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$).

2.3 光致发光性能

用 CHCl_3 作溶剂,测定了不同浓度共聚物的荧光光谱(见图 4).共聚物溶液在 $10^{-4} \sim 1 \text{ g/L}$ 范围内随浓度的增加,溶液的最大激发波长发生红移,这可能是因为在低浓度时,能量传递困难,因而需要较高的能量才能使电子激发;当浓度增大时,能量传递相对较容易,共聚物溶液在 $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ g/L}$ 范围内随浓度的增加,荧光强度增大,发射波长发生一定的红移;但当浓度大于 0.1 g/L 时,溶液的荧光强度随浓度的增加而减少,说明在浓度较大时出现浓度淬灭现象.随着浓度的增加,聚合物发射波长红移并不大.溶液(0.01 g/L)和固态的荧光光谱分别为 503 nm 和 515 nm ,说明聚合物在固体状态下共轭性比在溶液中好,在溶液中由于 C—C 键的自由旋转,导致平面共轭性差,而固体分子仅存在振动,分子平面共轭性较好,在共聚聚合物中分子内 π 轨道的互相重叠程度大,从而降低了 π - π^* 跃迁势垒,导致了光谱的红移^[16],但由于三苯胺呈扭曲结构,能部分阻止 π - π^* 的聚集作用,所以红移相比一般的 PPV 类聚合物小.

2.4 电化学性质分析

循环伏安是研究有机物能级的有效手段之一.在有机电致发光材料中,聚合物的氧化过程相当于从 HOMO 能级移走电子,相反还原过程相当于向 LUMO 能级填充电子.因此循环伏安可以用来测定聚合物材料的 HOMO 和 LUMO 能级,从中来判断聚合物得失电子能力的强弱,也即判断材料的半导体特性,从而为器件组装提供有用的信息.

循环伏安在 0.1 mol/L 的 Bu_4NClO_4 的 CH_3CN 溶液中测试,将聚合物溶于溶液中,仪器为上海辰华公司产的电化学工作站,工作电极和对电极均为铂电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,扫描速度为 50 mV/s .当用 Ag/AgCl 作参比电极时,其聚合物的氧化还原电位与其电子亲和势(EA)、电离势

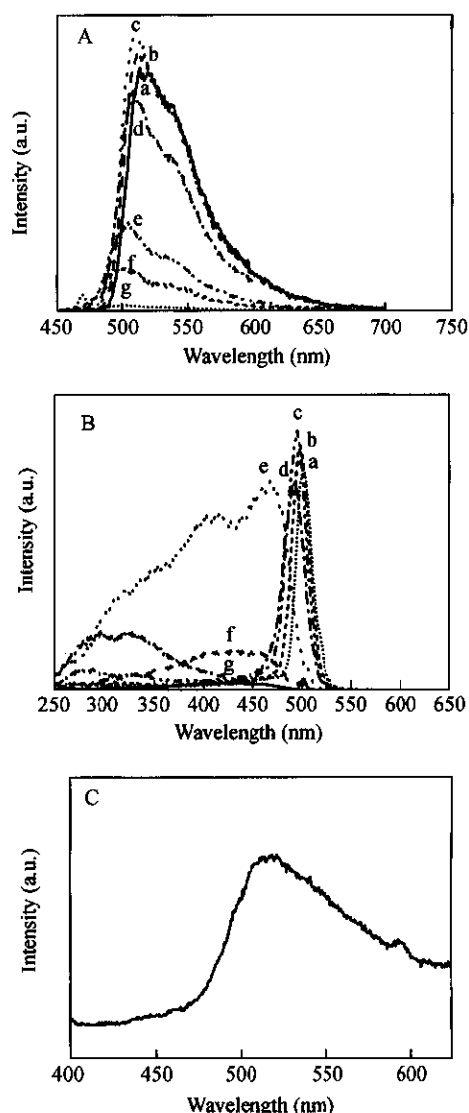


Fig. 4 (A) PL emission spectra, (B) PL excitation spectra of TPA-MOPPV in chloroform solution: (a) 1, (b) 0.4, (c) 0.2, (d) 0.1, (e) 0.01, (f) 0.001, (g) 0.0001(g/dL) and (C) TPA-MOPPV film

(IP)与其能带结构参数之间的关系如下^[17]:

$$E_{\text{HOMO}} = - |IP| = - |eE_{\text{ox}} + 4.37|$$

$$E_{\text{LUMO}} = - |EA| = - |eE_{\text{red}} + 4.37|$$

$$E_g = |IP| - |EA| = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

E_{ox} 和 E_{red} 分别表示氧化和还原过程的启动电位.聚合物的启动电位 E_{ox} 为 0.58 eV , 峰值电位为 0.79 eV , 其氧化反应为不可逆反应.故得 $E_{\text{HOMO}} = - |0.58 + 4.37| \text{ eV} = -4.95 \text{ eV}$, 而从紫外可见吸收光谱得到带隙 E_g 为 2.44 eV , 故得 $E_{\text{LUMO}} = -4.95 + 2.44 = -2.51 \text{ eV}$. 因为聚合物中含有空穴传输基元三苯胺链段, 聚合物的 HOMO 能级 (-4.95 eV) 比同类 PPV 聚合物高 (-5.58

eV)^[18], 从而与阳极(ITO, -4.7 eV)比 PPV 聚合物有更小的能级差, 有利于空穴的注入. 这为优化光电高分子器件结构提供了理论依据.

2.5 电致发光性能

图 5 和图 6 给出了聚合物在室温下的电致发光光谱和 $I-V-B$ 特性图. 电致发光器件以 ITO 为阳极, Al 为阴极, 器件结构为 ITO/PEDOT: PSS/TPA-MOPPV/Ba/Al. 从图 5 可见, 聚合物的电致发光为黄绿色光, 最大发射波长为 540 nm, 同时在 570 nm 处有一个肩峰, 可能是由于链间激基缔合物的发射所引起的. 对比聚合物的光致发光谱, 电致发光谱有一定的红移(约 20 nm). 对此, 我们的解释是在外加电场的作用下, 发光分子被部分极化取向, 分子排列有序度提高, 增大了分子间的 $\pi-\pi^*$ 相互作用, E_g 降低, 发光峰红移^[19]. 由图 6 可知, 在正向直流电压驱动下, 当电压大于 3.2 V 后, 器件开始发光, 随着电压逐渐增大, 电流和亮度也逐渐增大, 当电压达到 6 V 时, 器件有最大的发光亮度(369 cd/m²), 最大外量子效率为 0.14%.

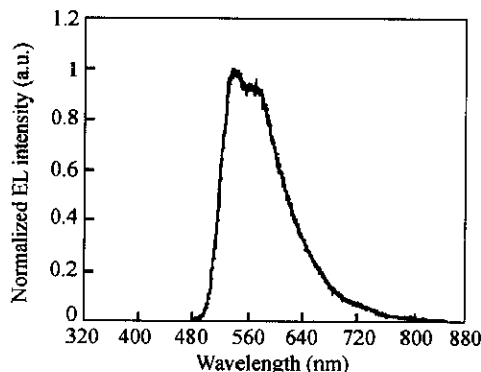


Fig. 5 EL spectrum of TPA-MOPPV based device

2.6 共聚物的热性能

由图 7 和图 8 共聚物 TGA 和 DSC 图可知, 共聚物在 208℃ 左右时开始分解, 直到 360℃ 左右时才开始出现明显的失重. 从室温到 360℃ 之间时共聚物有较好的热稳定性. 共聚物良好的热稳定性与三苯胺基团的引入有关. 由图 8 可知, 共聚物的玻璃化温度为 73℃, 与小分子三苯胺电荷传

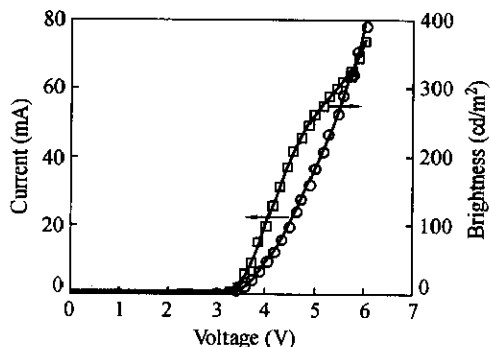


Fig. 6 Current-brightness-voltage characteristics of ITO/PEDOT: PSS/TPA-MOPPV/Ba/Al device

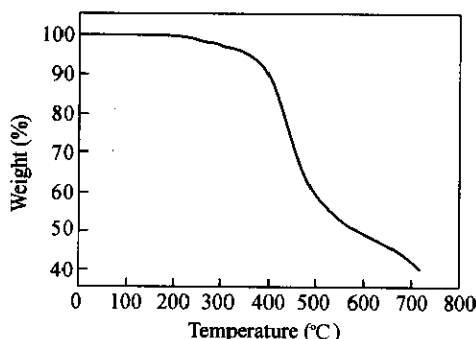


Fig. 7 TGA thermograms of TPA-MOPPV

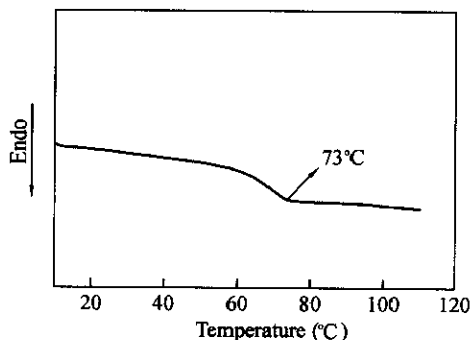


Fig. 8 DSC heating curve of TPA-MOPPV

输材料相比(TPD 的 $T_g = 50^\circ\text{C}$)^[20~22], 共聚物的耐热性明显增加.

REFERENCES

- Hou Qiong(侯琼), Niu Yuhua(牛于华), Yang Wei(杨伟), Yang Renqiang(杨仁强), Yuan Min(袁敏), Cao Yong(曹镛). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (2): 161 ~ 165
- Tan Songting(谭松庭), Zhao Bin(赵斌), Xiao Zunhong(肖尊宏), Jiang Zongmin(姜忠民), Wang Xiayu(王霞瑜). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 519 ~ 523
- Adachi C, Nagai K, Tamoto N. Appl Phys Lett, 1995, 66: 2679 ~ 2680
- Cheng Lin(成林), Ding Ruison(丁瑞松), Photographic Science and Photochemistry(感光科学与化学), 2001, 19(1): 43 ~ 47
- Jaekook H, Martin V, Paisan K, Duangdao A O, Lee S H, Ogino K, Sato H. Synth Met, 2004, 144: 151 ~ 158

- 6 Xue M Z, Huang D Y, Liu Y G. *Synth Met*, 2000, 110: 203 ~ 205
- 7 Yu G, Liu Y Q, Wu X, Zheng M, Bai F L, Zhu D B. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(16): 2295 ~ 2297
- 8 Huang H M, He Q G, Lin H Z, Bai F L, Cao Y. *Synth Met*, 2003, 135(136): 167 ~ 168
- 9 Meng F S, Liu C Z, Hua J L, Cao Y, Chen K C, Tian H. *Synth Met*, 2003, 139: 1325 ~ 1331
- 10 Zheng M, Ding L M, Gurel E E, Paul M L, Frank E K. *Macromolecules*, 2001, 34: 4124 ~ 4129
- 11 Ahn T, Jang M S, Shim H K, Hwang D H, Zyung T. *Macromolecules*, 1999, 32: 3279 ~ 3285
- 12 Song S Y, Jang M S, Shim H K, Hwang D H, Zyung T. *Macromolecules*, 1999, 32: 1482 ~ 1487
- 13 Jung H K, Lee J K, Kang M S, Kim S H, Kim S W, Kim J J, Park S Y. *Polymer Bull*, 1999, 43: 13 ~ 20
- 14 Li H C, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Tetrahedron Letters*, 2004, 45: 3823 ~ 3826
- 15 Demas J W, Crosby G A. *J Phys Chem*, 1971, 75: 991 ~ 1024
- 16 Chen Lingwu(陈令武), Liu Tiandong(刘田东), Cheng Yixiang(成义祥). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (4): 590 ~ 594
- 17 Morgado J, Cacialli F, Friend R H, Chuah B S, Rost H, Holmes A B. *Macromolecules*, 2001, 34: 3094 ~ 3099
- 18 Liu Y, Liu M S, Jen A K Y. *Acta Polym*, 1999, 50: 105 ~ 108
- 19 Niu Junfeng(牛俊峰), Yang Mujie(杨慕杰), Sun Jingzhi(孙景志), Chen Jun(陈君), Ye Hui(叶辉), Liu Xu(刘旭). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2001, 3: 433 ~ 437
- 20 Forrest S R, Koene B E, Log D E. *Adv Mater*, 1998, 14(10): 1108 ~ 1112
- 21 Tokito S, Tanaka H, Noda K, Okada A, Taga Y. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(14): 1929 ~ 1930
- 22 Thayumanavan S, Barlow S, Marder S R. *Chem Mater*, 1997, 9: 3231 ~ 3234

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF A PPV CONJUGATED POLYMER CONTAINING TRIPHENYLAMINE SEGMENT

ZOU Yingping, TAN Songting, XIAO Lei, YI Jie, YU Zongqiang

(*Institute of Polymer Materials, Xiangtan University, Xiangtan 411105*)

Abstract Diformaltriphenylamine and 1-methoxy-4-octoxyl-2,5-xylenebis(triphenyl phosphonium chloride) were synthesized, and their copolymer (TPA-MOPPV) was obtained through a Wittig polycondensation. The structures of the monomer and copolymer were characterized by FT-IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$ and fluorescence spectrum. The optical properties and thermal behavior were discussed in detail. A strong blue-greenish light, with 503 nm maximum wavelength, was observed for the copolymer in 0.01 g/L CHCl_3 solution. Furthermore, concentrations on photoluminescence property of the polymer was investigated. The results showed that the maximum excitation wavelength was approximately 440 nm when the concentration of the copolymer was under 0.01 g/L, but the maximum excitation wavelength exceeded 492 nm after the concentration was above 0.01 g/L. The copolymer is readily soluble in common organic solvents at room temperature, so it could be easy to prepare electroluminescent device by spin-coat technology. The electrochemical studies suggested the hole injection and hole transport properties could be improved because of introducing the triphenylamine units. Its electroluminescence properties were investigated, a polymer light emitting diode with the TPA-MOPPV as the active layer (ITO/PEDOT: PSS/TPA-MOPPV/Ba/Al) showed greenish yellow emission with luminance over 369 cd/m^2 at 6 V and the low turn-on voltage (3.2 V), the maximum external quantum efficiency was 0.14%. DSC analysis showed that T_g of the polymer was 23 K higher than that of triphenylamine derivatives TPD, and the results of TG indicated that the decomposition temperature of TPA-MOPPV was 208°C and the polymer did not displays apparent weight loss until 360°C . In a word, the polymer exhibits strong fluorescence, relatively high thermal stability, good film-forming capability, high luminance, good hole-transporting property, being a good candidate of electroluminescent material.

Key words Conjugated polymer, Synthesis, Properties, Electroluminescence