

·研究简报·

聚对苯乙炔-噻吩共轭聚合物电致发光性能的研究**

杨慕杰 牛俊峰

程 君 刘 旭

(浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027) (浙江大学光电子科学与工程系 杭州 310027)

关键词 电致发光, 对苯乙炔, 噻吩, 共轭聚合物

1990年剑桥大学的 Burroughes^[1]等首次提出用共轭高分子聚(苯乙撑)(PPV)为发光层材料制备了聚合物电致发光器件,不久 Heeger^[2]等证实了这个结果,随后发光聚合物的研究在世界范围内广泛开展起来,PPV 目前已被证实是一个潜在的电致发光材料^[3].共轭聚合物用于电致发光有以下特点:(1)可通过旋涂、浇铸等方法制成大面积薄膜;(2)共轭聚合物大多有优良的稳定性;(3)共轭聚合物电子结构,发光颜色能够通过化学结构的改变和修饰进行调节;(4)聚合物做发光层时可制成非常薄的膜(10~100 nm),可消除掺杂带来的结构不稳定性.

聚对苯乙炔(PPE)具有相似于 PPV 的结构,

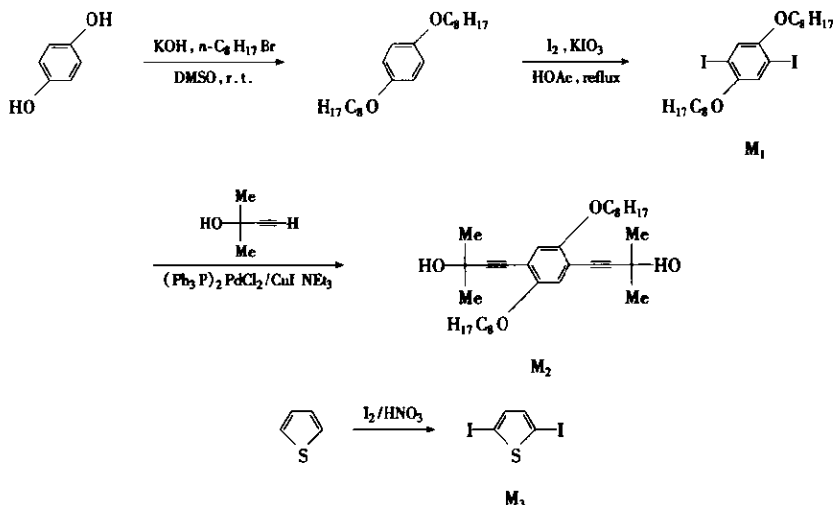
在溶液中显示很高的荧光效率^[4],有望作为发光材料.但由于主链含三键显示刚性结构,在有机溶剂中溶解性较差^[5].本文通过聚对苯乙炔主链引入噻吩基团,不仅改善了溶解性,而且提高了分子量,以期获得性能更好的电致发光材料.

1 原料

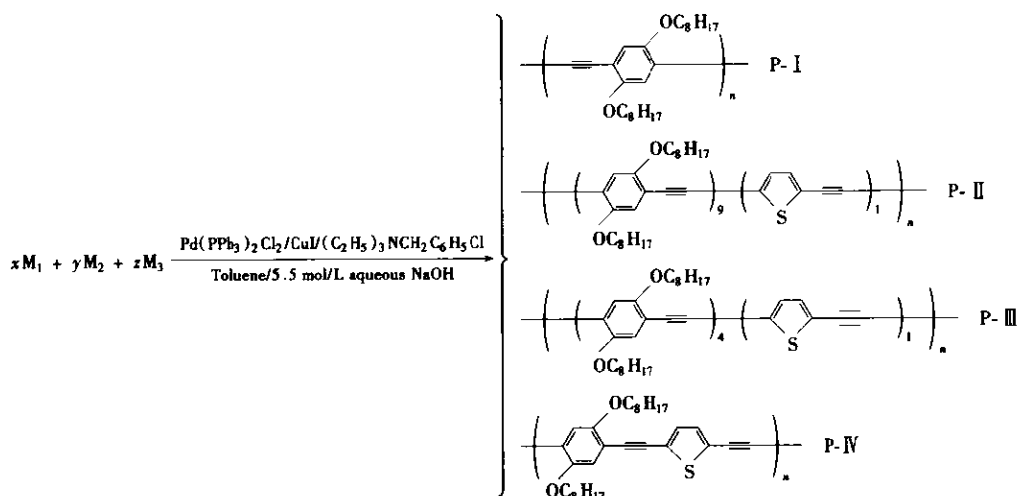
所用试剂均为分析纯,使用前经回流通氮气除氧,并经活性氧化铝浸泡处理.三苯基膦使用前经乙醇重结晶. NaOH(5.5 mol/L)水溶液. PdCl₂(PPh₃)₂按文献[6]方法合成,2,5-二碘噻吩按文献[7]方法合成.

2 单体的合成

单体的合成路线见反应式1.



* 2000-04-05 收稿, 2000-07-05 修稿; 国家自然科学基金(基金号 29974025), 浙江省自然科学基金(基金号 599100), 中国科学院化学研究所所有机固体国家重点实验室和浙江大学硅材料国家重点实验室资助项目



Scheme 1 The synthesis route of monomers and polymers

1,4-二辛烷氧基苯的合成是将 0.8 mol (44.8 g) 氢氧化钾研成粉末, 快速加入到 200 mL 已除水干燥并用氮气保护的二甲亚砜中, 激烈搅拌 15 min. 再加入 0.1 mol (11.02 g) 对苯二酚, 搅拌 30 min. 0.29 mol (55.9 g) 1-溴辛烷在 45 min 内分批加入. 反应在室温进行. 当加入 1-溴辛烷时, 反应溶液立刻变成黄色并伴有轻微放热现象. 搅拌反应 6 h 后, 溶液变成墨绿色. 停止搅拌, 把反应溶液倾入 1.2 L 蒸馏水中, 产生大量灰色絮状沉淀, 过滤并用水洗三遍. 真空干燥. 将所得产物用 225 mL 丙酮/甲醇混合液二者体积比为 1:1 在 60℃ 进行重结晶, 干燥得白色絮状固体. 产率为 90%.

2,5-二辛烷氧基-1,4-二碘苯(M_1)的合成是将 77.2 mmol (25.8 g) 1,4-二辛烷氧基 30.8 mmol (6.6 g) 碘酸钾和 85.2 mmol (21.6 g) 碘(研成粉末) 加入到 1000 mL 三颈瓶中, 再加入 800 mL 乙酸和 80 mL 硫酸水溶液(10%). 加热回流 6 h, 溶液由紫色变成红棕色. 停止反应并冷却至室温. 往溶液中加入 11 g 硫代硫酸钠以除去过量的单质碘. 把反应液倾入 2000 mL 水中, 可观察到大量白色沉淀产生. 真空干燥 16 h, 得白色固体粉末. 用 250 mL 乙醇在回流温度重结晶. 过滤, 干燥得白色絮状固体. 产率为 85%.

1,4-二-(3-甲基-3-羟基-1-丁炔)-2,5-二辛烷氧基苯(M_2)的合成是将 25 mmol (14.65 g) 2,5-二辛烷氧基-1,4-二碘苯和 5.4 mL (4.63 g, 55 mmol) 2-甲基-2-羟基-3-丁炔溶解在 150 mL 干燥的三乙胺和 100 mL 甲苯中, 通氮气 1 h. 加入 0.7 mmol (0.49 g) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 0.25 mmol (0.24 g) CuI . 溶液立刻变黑. 60℃ 反应 5 h, 可观察到有白色沉淀. 过滤

并用 90 mL 甲苯稀释, 旋转蒸发除去溶剂, 得到黄色固体, 真空干燥 24 h. 用 100 mL 甲苯再溶解, 过滤, 除去溶剂, 得淡黄色固体粉末, 产率为 84%.

3 聚合物的合成

在 50 mL 三颈瓶中加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 0.046 mmol (32 mg), CuI 0.175 mmol (33 mg), PPh_3 0.252 mmol (67 mg), 苄氯 0.033 mmol (7.5 mg), 甲苯 3 mL, 5.5 mol/L NaOH 1.5 mL, 鼓氮气 30 min, 按一定比例将 1,4-二-(3-甲基-3-羟基-1-丁炔)-2,5-二辛烷氧基苯, 2,5-二碘噻吩, 2,5-二辛烷氧基-1,4-二碘苯分别加入到反应瓶中, 90℃ 反应 48 h. 将反应物过滤, 用甲醇 (10% HCl) 溶液沉淀, 过滤. 分别用蒸馏水, 甲醇洗涤沉淀物三遍, 再用甲苯溶解, 过滤, 旋转蒸发除去溶剂, 室温真空干燥 24 h.

4 聚合物的表征

红外光谱: Bruker FT-IR spectrophotometer, 聚合物溶液在盐片上涂膜制样. 紫外吸收光谱: UV-240 recording spectrophotometer, 聚合物溶液 (5×10^{-3} mg/mL THF). 荧光光谱: HITACHI 850 fluorescence spectrophotometer, 聚合物溶液 (5×10^{-3} mg/mL THF).

5 电致发光器件的制备及测量

聚合物溶液 (5 mg/mL) 旋涂在 ITO 导电薄膜上, 聚合物膜厚 70 nm, 在聚合物表面真空蒸镀一层铝 (100 nm), 器件结构为: ITO/Polymer/Al. 真空镀膜机: DMDE-450 光学多层镀膜机, (真空度 $> 1.33 \times 10^{-4}$ Pa). 电致发光亮度值是用 SG-701-S 型光电流计测量, 测量值为相对值.

6 聚合物的物理性质

表 1 给出了聚对苯乙炔-噻吩共聚物的基本

物理性质.由于苯环侧链有辛烷氧基,大大提高了聚合物在溶剂中的溶解性,使旋涂成膜成为可能.噻吩基团引入聚对苯乙炔主链,不但能改变其有效共轭链长度,而且可提高分子量并获得很好的溶解性(见表1).随着噻吩摩尔含量的增大,聚合物的分子量也逐渐增大.线性主链刚性结构是影响本征聚对苯乙炔溶解性的主要原因,在苯环侧

链引入长链烷氧基可明显提高溶解性,但主链刚性结构仍然制约其溶解性,最终影响分子量的提高.噻吩基团的引入破坏了线性主链刚性状态,使聚合物结构单元之间有一定的夹角,增加了主链的柔顺性,这有利于提高聚合物的分子量和溶解性^[8].

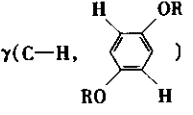
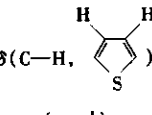
Table 1 Physical properties of the copolymers

Polymer	PDEB/Thioph (mol ratio)	Color	Yield (%)	Solubility in THF(%)	GPC		
					$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	MWD
P-I	∞	Yellow	56	100	12722	5197	2.44
P-II	9:1	Yellow	58	100	15806	7100	2.22
P-III	4:1	Brown	61	100	16537	7490	2.21
P-IV	1:1	Dark brown	67	100	16883	8210	2.05

噻吩是一个富电子基团,和对苯乙炔共聚后扩展了聚对苯乙炔的有效共轭链长度,同时降低了 $\pi-\pi^*$ 跃迁势垒.由聚合物的紫外吸收光谱可计算出带隙 E_g 和最大吸收波长时的 $\pi-\pi^*$ 跃迁值. E_g 是受激电子从基态到激发态所需跃迁的能量.随着噻吩在共聚物中摩尔含量的增加, E_g 值逐渐

变小,使受激电子更易从基态跃迁到激发态,低能态电子能量的回落使辐射的光波长红移.红外光谱分析表明,聚合物在 2200 cm^{-1} 均有 $\text{C}\equiv\text{C}$ 振动吸收,P-II、P-III、P-IV在 799 cm^{-1} 均有噻吩环的C—H特征振动吸收(表2).

Table 2 Spectrum analysis of polymers

Polymers	$\gamma(\text{C}-\text{H},$  (cm^{-1})	$\delta(\text{Ar C}\equiv\text{CAr})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{C}-\text{H},$  (cm^{-1})	$E(\pi-\pi^*)^a$ (eV)	E_g^b (eV)
P-I	855	2196	—	3.12	2.68
P-II	855	2197	799	2.94	2.58
P-III	855	2197	799	2.92	2.54
P-IV	855	2197	799	2.89	2.51

^a $\pi-\pi^*$ transition estimated from λ_{max} in the absorption spectrum; ^b Band gap estimated from the absorption edge

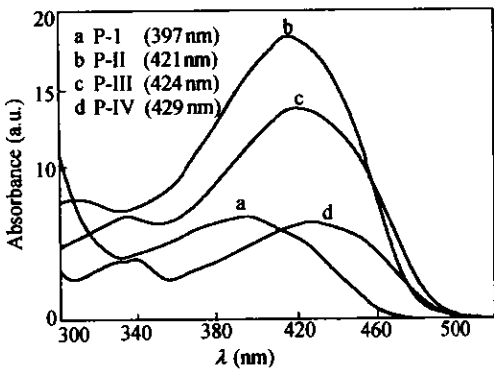


Fig. 1 UV-vis spectra of polymers (in THF)

7 聚合物荧光性能

UV 光谱(图1)显示聚合物有宽的特征吸收峰:P-I (275 ~ 460 nm), P-II (315 ~ 480 nm), P-III (315 ~ 482 nm), P-IV (315 ~ 480 nm), 表明聚合物是 $\pi-\pi$ 共轭结构,最大吸收波长分别在397、421、424和429 nm.噻吩是一个富电子基团,引入主链增加了电子离域范围,同时降低了 $\pi-\pi^*$ 跃迁的禁带宽度,使聚合物的 $\pi-\pi^*$ 吸收向长波方向移动^[8].

聚合物溶液荧光光谱也有相似规律(见图2),聚合物均有较宽的发射峰,最大发射波长分别

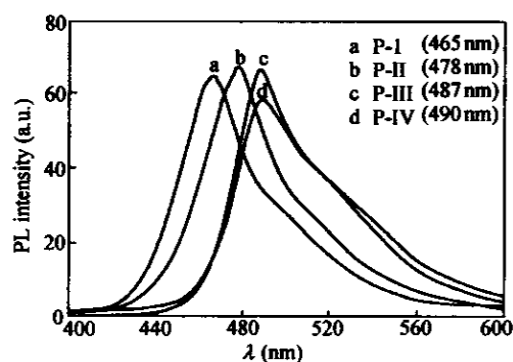


Fig. 2 Solution photoluminescence spectra of polymers (in THF)

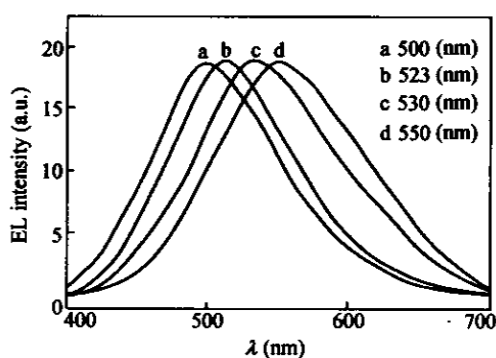


Fig. 4 EL spectra of polymers with ITO/polymer/Al structure

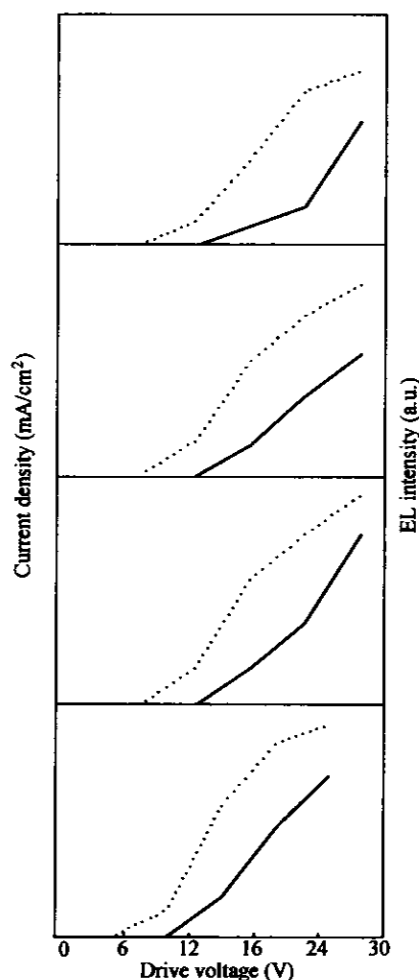


Fig. 3 The I-V (dot) and EL-V (solid) characteristics of an ITO/polymer/Al device

在465、478、487、490 nm, 噻吩的引入使最大发射波长红移. 同时聚合物 P-I 到 P-IV 分别在 500、510、520、523 nm 处有一肩峰, 这可能是有更长共

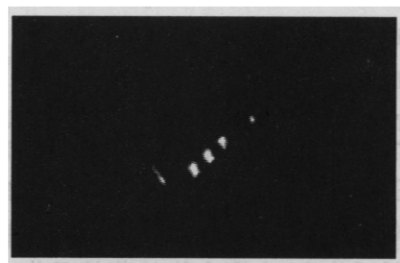


Fig. 5 ITO/P-III/Al in operation

The size of device was 9 mm^2 .

The picture was taken in daylight.

轭链聚合物产生的荧光. 通过引入噻吩基团, 可以改变聚合物的最大吸收和发射波长, 用于电致发光就可以裁剪光谱, 改变发光颜色.

8 聚合物的电致发光特性

将聚合物溶液 (5.0 mg/mL) 旋涂在 ITO 上, 真空 ($> 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) 蒸镀 Al, 器件结构是 ITO/Polymer/Al. 图 3 给出了聚合物 PLED 器件的 I-V, EL-V 特性曲线, I-V 曲线显示聚合物具有发光二极管特征, 器件加反向电压时没有发光现象, 也没有击穿现象. 在正向直流电压驱动下, 当电压大于 10 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.

当在 PLED 器件中两端加上正向偏压后, 从 ITO 注入的电子和从金属电极注入的空穴在聚合物内复合形成激子, 这些激子的能量传递给聚合物, 激发共轭聚合物发生 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[9]. 聚合物有较宽的荧光发射波长范围, 其电致发光波长分布也较宽, 图 4 给出了聚合物在不同发射波长的相对强度. 由图 4 可知, 聚合物电致发光波长的分布也较宽, P-I 到 P-IV 分别在 500、513、530、550 nm 有最大发射波长. 图 5 给出了器件结构为 ITO/P-III/Al 时的发光照片, 显示聚合物 P-III 发绿光.

REFERENCES

- 1 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B. *Nature*, 1990, 347: 539 ~ 541
- 2 Braun D, Heeger A J. *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 1982 ~ 1984
- 3 Germ G, Leditzky G. *Adv Mater*, 1992, 1: 36 ~ 39
- 4 Maulding D R, Roberts B G. *J Org Chem*, 1969, 34: 1734 ~ 1735
- 5 Christopfel W C, Miller L L. *J Org Chem*, 1986, 51: 4169 ~ 4175
- 6 Tayim H A, Bouldoikian A, Awad F. *J Inorg Nucl Chem*, 1970, 32: 3799 ~ 3803
- 7 Barker J M, Huddleston P R, Wood M L. *Synth Commun*, 1975, 5: 59 ~ 64
- 8 Pang Yi, Li Juan. *Macromolecules*, 1998, 31: 6730 ~ 6732
- 9 Friend R H, Gymer R W. *Nature*, 1999, 397: 121 ~ 128

ELECTROLUMINESCENCE STUDY OF CONJUGATED COPOLYMER CONTAINING *p*-PHENYLENEETHYNYLENE AND THIOPHENE

YANG Mujie, NIU Junfeng

(*Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

CHENG Jun, LIU Xu

(*Department of Optical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Electroluminescence (EL) in conjugated polymers based on phenyleneethynylene and thiophene (PPE) with C—C triple bonds in their main chains were studied. It was found that the emitting wavelength will red-shift by introduction of thiophene which is an electron-rich moiety, the results suggest that electron-rich moieties should increase effective conjugation length. Our results also show that the incorporation of thiophene units into PPE may significantly reduce the rigid-rod conformation and improve the processibility.

Key words Electroluminescence, *p*-Phenyleneethynylene, Thiophene, Conjugated polymer