

# PPV 类电致发光材料的合成及发光性能研究进展

张小舟<sup>1</sup>, 蹇锡高<sup>2</sup>, 朱清梅<sup>1</sup>

(1 齐齐哈尔大学化学与化工学院高分子材料系, 齐齐哈尔 161006;

2 大连理工大学化工学院高分子材料系, 大连 116012)

**摘要** 综述了 PPV 类电致发光聚合物的主要合成方法, 分析讨论了其化学结构与发光性能之间的内在关系。对新型 PPV 类电致发光材料的设计合成具有重要的参考价值。

**关键词** PPV 电致发光 合成 发光性能

## Progress in Synthesis and Luminescence Properties of Electroluminescent Poly(1,4-phenylenevinylene) (PPV)

ZHANG Xiaozhou<sup>1</sup>, JIAN Xigao<sup>2</sup>, ZHU Qingmei<sup>1</sup>

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006; 2 The School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

**Abstract** This paper introduces the synthesis methods of PPV derivatives. The relationship between the chemical structure and the luminescence properties are also discussed, and a right way of the future development of synthesis ways are pointed out.

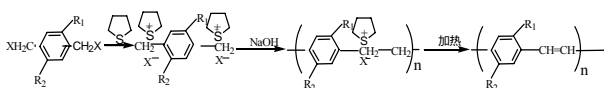
**Key words** PPV, electroluminescence, synthesis, luminescence properties

聚对苯乙炔撑[PPV, poly(para-phenylene vinylene)] 是苯与乙炔的交替共聚物。1990 年英国剑桥大学 J.H.Burroughes 等<sup>[1]</sup>首次报道了用 PPV 薄膜制备的黄绿色的发光器件, 从此揭开了聚合物电致发光材料研究和器件制备的新篇章。近十几年来, 人们对 PPV 类聚合物进行了广泛而深入的研究, 这主要是因为它可以利用前聚物法合成, 灵活性很高, 通过合成设计可以得到各种结构的聚合物, 通过结构改性得到的可溶 PPV 衍生物可以实现蓝光到红光的发射, 这对实现全彩色的聚合物电致发光器件(PLED)有重要的意义, 因此 PPV 类的聚合物被认为是光电性-溶解加工性-应用性兼备的高分子品种。目前对于 PPV 类聚合物的合成研究主要集中于以下两方面: 利用各种取代基对 PPV 的侧链进行修饰; 通过共聚的方法改变主链的结构。其目的在于: 提高聚合物的稳定性和成膜性; 提高可见光区域内的荧光量子效率; 提高电子和空穴的自传输能力。本文在总结不同 PPV 类聚合物的合成方法的基础上, 对 PPV 类衍生物的性能与结构的关系进行了讨论。

## 1 PPV 类聚合物的主要合成方法

### 1.1 Wessling 前聚物法

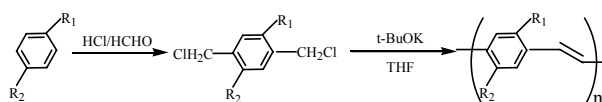
Wessling<sup>[2]</sup>通过芳香铯盐在碱作用下进行聚合反应。利用这一方法可以获得高分子量的聚合物, 但是聚合物溶解性是一个突出问题。在设计了不同的  $R_1$ 、 $R_2$  为目标产物后, 可以将前驱体利用旋涂和喷涂技术涂敷于基体材料上, 不同膜厚的材料在进行热处理后就可以得到预期的共轭聚合物的发光层。



### 1.2 Gilch 去卤缩合法

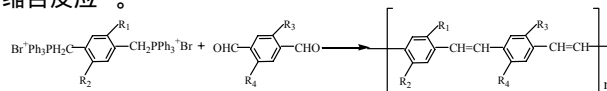
利用双卤甲基芳香化合物在强碱诱导下缩合聚合<sup>[3]</sup>。同样设计不同目标基团  $R_1$ 、 $R_2$ , 就可以获得各种 PPV 衍生物。

利用这一方法可以获得高分子量可溶解的聚合物, 将聚合物溶于溶剂中可以用简单的旋涂工艺获得聚合物的发光层。



### 1.3 Witting 反应

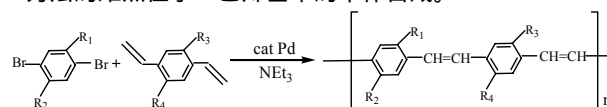
另一个典型的合成方法就是利用醛基—CHO 与甲基的缩合反应形成亚乙烯基 (—CH=CH—), 最常采用季磷盐的缩合反应<sup>[2]</sup>。



通过改变  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  获得不同侧链的聚合物, 也可以将反应式中的苯环换成联苯、萘、吡咯、噻吩、噁二唑、芴以及咔唑等, 则生成相应的交替结构聚合物。这个反应在新型发光聚合物的设计与合成中具有重要的作用, 但是应用这个反应很难获得高分子量的产物。

### 1.4 Heck's 偶联聚合

通过双卤代的芳香类单体和二乙烯基苯的单体进行偶联反应获得聚合物<sup>[2]</sup>。这种方法对于那些难以得到二醛基、芳香铯盐、季磷盐前聚单体的合成反应非常有用。但是, 这一方法的难点在于二乙烯基苯的单体合成。



## 2 不同侧链结构的 PPV 类聚合物合成及发光性能

表 1 和表 2 中列举了几种典型的侧链取代 PPV 类聚合物的前聚单体、PPV 衍生物的结构、名称以及它们的紫外可见吸收光谱, 荧光最大发射峰、电致发光最大发射峰、荧光量子效率 ( $PL_{eff}$ )、外量子效率 (QE)。

表 1 不同侧链结构的 PPV 类聚合物的结构及名称

Table 1 Structure and name of PPV derivatives attachment of variety of substituents

| 序号  | 前聚单体  | PPV 结构 | 名称   |
|-----|-------|--------|--|
| P1  | ----- |        | PPV <sup>[4]</sup>                           |
| P2  |       |        | MEH-PPV <sup>[4]-[6]</sup>                   |
| P3  |       |        | PMCYH-PV <sup>[7]</sup>                      |
| P4  |       |        | 4N-PPV <sup>[8]</sup>                        |
| P5  |       |        | ODS-PPV <sup>[9]</sup>                       |
| P6  |       |        | o,m,p-R <sub>3</sub> SiPhPPV <sup>[10]</sup> |
| P7  |       |        | PMEHT-PV <sup>[11]</sup>                     |
| P8  |       |        | PPFPV <sup>[12]</sup>                        |
| P9  |       |        | Oxa-PPV <sup>[13]</sup>                      |
| P10 |       |        | CzEH-PPV <sup>[14]</sup>                     |

从表 1 中的前聚单体的结构可以看出，除了 P7、P8 采用 Wessling 前聚物法，其它聚合物的合成均采用 Gilch 去卤缩合法获得目的产物，因此前聚单体的双卤甲基芳香化合物的设计合成就是关键步骤。

紫外可见吸收光谱的最大吸收峰的位置主要是由聚合

物共轭链的长度以及苯环上侧链取代基的电子效应所决定的。取代基的改变使得聚合物的能隙、电子亲和势、电离势等性质发生了改变。一般来说，在 PPV 的苯环上连有烷基、烷氧基以及其它给电子的基团会减小能隙，使得波峰发生红移。例如上表中的 P2~P7 的聚合物的波峰与 P1 相比都发生

了红移。但红移范围的大小还取决于链长以及取代基的不同。对于烷氧基取代的 P2、P3，其波峰大致相同，说明同样是烷氧基取代，其链长和取代基的空间位阻等对吸收波峰的影响较小，但是会对发光器件的量子效率影响较大<sup>[2]</sup>。而对于萘取代 P4、硅烷基取代 P5、烷基硅苯基取代 P6，这些基团给电子能力较弱，因此红移较小。但是它们的吸收波峰相差不大，同样也说明电子效应相似的取代基对于聚合物能隙影响也基本相同。另外从表中量子效率的数值可以看出，探索合成不同的 PPV 取代基还有助于提高器件的量子效率，从而提高发光效率。对于 P8，取代基上连有吸电子的 F 原子，使共轭聚合物的电子云密度降低，从而增加了 HOMO-LUMO 能带，导致了吸收波峰的蓝移<sup>[12]</sup>。

P9 是侧链上具有电子传输特性的噁二唑基团的聚合物，

P10 是侧链含有空穴传输特性的咪唑基团的聚合物，这一类聚合物的合成还是采用 Gilch 去卤缩合法，只是预先要将噁二唑基团和咪唑基团连接到苯环上，再进行双卤甲基化。这两个聚合物都连接有烷氧基基团，因此吸收波峰发生了红移。对于 PL 与 EL 的发射峰，P9 和 P2、P10 与 P1 基本相同，这一共同特点说明了发光性质取决于主链的结构，而侧链上带有基团的特性对其的影响可以忽略。这一结果还说明侧链与主链上的能量传递比较细微，因此在发射峰上没有显示出来。

还有些研究表明带有咪唑基团的 PPV 聚合物所制备的器件量子效率比 PPV 低，这主要是由于咪唑基团是空穴传输特性的基团，而 PPV 同样也具有空穴传输特性，因此电子的不平衡注入和传输限制了 PPV 器件的发光效率<sup>[14]</sup>。

表 2 不同侧链聚合物的发光性能

Table 2 Luminescence of PPV derivatives attachment of variety of substituents

| 序号  | UV-Absorption<br>$\lambda_{\max}/\text{nm}$ | PL ( Film )<br>$\lambda_{\max}/\text{nm}$ | EL ( Film )<br>$\lambda_{\max}/\text{nm}$ | PL <sub>eff</sub> /% | QE/%            |
|-----|---|---|---|----------------------|-----------------|
| P1  | 420   | 540                                       | 540                                       | -----                | 0.05            |
| P2  | 500   | 590                                       | 590                                       | 15~20                | 1               |
| P3  | 496   | 590                                       | 591                                       | -----                | 大于 MEH-PPV 6 倍  |
| P4  | 441   | 496                                       | 545                                       | 60                   | 54              |
| P5  | 436   | 527                                       | ---                                       | ---                  | ---             |
| P6  | 435~420                                     | 500~530                                   | 500~530                                   | ---                  | ---             |
| P7  | 430   | 540                                       | 540                                       | ---                  | 大于 MEH-PPV 20 倍 |
| P8  | 400   | 520                                       | 520                                       | ---                  | 64              |
| P9  | 441   | 573                                       | 591                                       | ---                  | ---             |
| P10 | 460   | 540                                       | 540                                       | ---                  | ---             |

总之，对于带有不同侧链的 PPV 类聚合物，可以采用在强碱叔丁醇钾的作用下，室温进行卤化氢的脱除缩聚反应合成，这为我们提供了一个便利的合成方法。但是也有研究表明，这种方法合成的聚合物在真空加热时，其吸收波峰以及 PL 发射峰都会随着时间延长而发生红移，这就给器件制作后的稳定性带来问题<sup>[2]</sup>。

另外，研究 PPV 侧链结构的变化，主要还是在提高 PPV 的溶解性、可加工性和控制不同颜色发光，以及改善器件的发光效率。但对于空穴传输能力强于电子传输能力的 PPV，要想增加载流子的注入以及尽可能使电子和空穴的注

入和迁移达到平衡，从根本上提高器件发光效率，就要增强聚合物的电子亲和势，提高载流子在发光层复合的效率，因此很多研究专注于此。一方面是引入电子亲和势强的侧基例如噁二唑基团，另一方面就是改变主链结构，从而克服 PPV 类聚合物这方面的缺点。

### 3 不同主链结构的 PPV 类聚合物合成及发光性能

下述 P11~P16 是几种典型不同主链结构的 PPV 类聚合物，其合成方法及器件性能列于表 3。

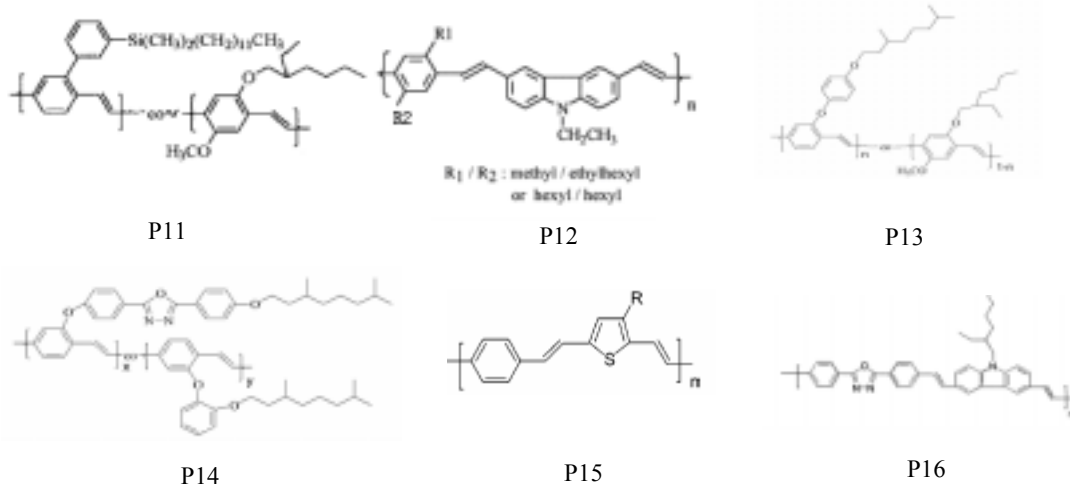


表3 不同主链 PPV 类聚合物的合成方法及其器件性能

Table 3 Synthetic pathways for PPV derivatives with different main chain structures and LED device characteristics

| 序号  | 合成方法        | LED 器件               | 启动电压/V  | 亮度<br>( $\text{cd/m}^2$ ) | 效率        |
|-----|-------------|----------------------|---------|---------------------------|-----------|
| P11 | Gilch 去卤缩合法 | ITO/PEDOT/P11/Al:Li  | 2.3     | 19180                     | 2.9 lm/W  |
| P12 | Witting 反应  | ITO/P12/Al           | 5~10    | ----                      | ----      |
| P13 | Gilch 去卤缩合法 | ITO/PEDOT:PSS/P13/Al | 1.8~4.5 | 7000                      | 1.0 cd/A  |
| P14 | Gilch 去卤缩合法 | ITO/PEDOT/P14/Al     | 2.5~7   | 19395                     | 21.1 cd/A |
| P15 | Heck's 偶联聚合 | ITO/PEDOT/P15/Al     | 4~16    | 2900                      | ----      |
| P16 | Witting 反应  | ITO/P16/Al           | 7.5     | 500                       | ----      |

研究者主要通过交替共聚连接含有不同侧链的 PPV 类聚合物以及直接将重复单元设计成含有苯环、双键、咪唑、噻吩、噁二唑等结构单元,进行聚合。对于将不同侧链的 PPV 共聚采用 Gilch 去卤缩合法比较容易,而对于具有不同结构单元的基团共聚,Witting 反应是最常采用的合成方法。而对于主链结构的改性也是围绕着如何提高 PPV 类发光聚合物的溶解性能、成膜性能、热稳定性,如何控制发光颜色、提高发光效率等方面进行探索的。

对于 P11,由于硅烷基的作用,可以明显改善聚合物的溶解性和热稳定性,而且发光颜色可以在绿色至橙红色间调控。其 LED 器件的亮度和效率都是很高的,并且器件的使用寿命也得到改善,在  $1000 \text{ cd/m}^2$  条件下达到  $120\text{h}^{[15]}$ 。对于 P13 通过控制侧基的位置可以从绿色至红色间调节发光颜色,获得不同颜色的发光器件,同样由于烷氧基的作用可以改善聚合物的溶解性能,聚合物可以通过旋转涂膜工艺获得没有针眼的发光层<sup>[17]</sup>。而 P14<sup>[13]</sup>由于噁二唑基团的作用,增加了电子传输能力,提高了 LUMO 能级,使得发光器件的效率和亮度达到目前较高的水平。这说明了电子传输特性基团的加入可以平衡电子和空穴的注入和复合,是提高器件的效率的有效手段<sup>[18]</sup>。P15 通过与噻吩基团共聚,调节噻吩上的侧链就可以改变聚合物的光电性能<sup>[19]</sup>。P16 是在重复单元中同时含有空穴传输的咪唑和电子传输的噁二唑,通过这一手段可以使电子云流动性增大,避免与苯环相连的双键氧化,这样就增加了器件的稳定性<sup>[20]</sup>。

通过主链基团的改变调整和改善电子传输性能以及引入功能基团至 PPV 的侧链都是目前研究 PPV 类聚合物的主要方向,但是往往合成的聚合物结构复杂,合成步骤多,纯度低,因此,一些研究者探索通过引入不同的端基来调节聚合物的性能,这样就可以将一些小分子的发光材料引入到聚合物的端基结构中,避免直接掺杂导致的聚集态结晶,例如 YAN HUANG 等将发光染料香豆素作为 MEH-PPV 的端基,获得了良好溶解性的聚合物以及发光器件<sup>[21]</sup>。这为 PPV 类聚合物的设计和研究提供了一个新的方向。

#### 4 结语

有机电致发光现象及相应的研究早在 20 世纪 60 年代就开始了,发展至今有机高分子平板显示技术的实用化进程已经取得了突破性的进展。尽管世界上众多国家的研究机构和公司投巨资致力于有机平板显示器件的研究开发,但其产业化进程远远低于人们的预料,其中一个关键问题就是高效稳

定的高分子电致发光材料和载流子传输材料的合成研究。而 PPV 类聚合物作为其中最具有前景的材料,也受到研究者的极大关注。目前对于 PPV 类聚合物的设计合成的关键问题是如何获得电子和空穴传输性能平衡且均有较高效率的光电功能材料,主要是研究其结构与载流子传输性能的平衡及效率之间的关系<sup>[22]</sup>。另外材料的合成也从单一体系向复合体系的合成发展。

对于高分子电致发光器件的应用除了与发光材料的研究密切相关外,还依赖于发光材料的能级与电子过程的理论研究、发光器件的设计和结构研究以及薄膜化技术、复合与杂化技术、自组装技术研究等<sup>[22]</sup>。这些方面的研究互相促进互相匹配,期待这些理论和应用的研究为新材料的合成设计提供新的方向。

#### 参考文献

- Burroughes J H ,Bradley D D C ,Brwn A R. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* ,1990 ,346 : 539
- Shim H K , Jin J I. Light-emitting characteristics of conjugated polymers. *Adv Polym Sci*,2002 ,158 : 193
- Leni Akcelrud. Electroluminescent polymers. *Prog Polym Sci* ,2003 ,28 : 875
- Braun D ,Heeger A J. Electroluminescence from light-emitting diodes fabricated from conducting polymers. *Thin Solid Films* ,1992 ,216 : 66
- Nguyen T Q ,Martini I B ,Liu J , et al. Controlling interchain interactions in conjugated polymers: the effects of chain morphology on exciton-exciton annihilation and aggregation in MEH-PPV films. *J Phys Chem B*,2000,104(2) : 237
- Jakubiak R ,Rothberg L J ,Wan W , et al. Reduction of photoluminescence quantum yield by interchain interactions in conjugated polymer films. *Synth Met* ,1999 ,101(1) : 230
- Min Sik Jang ,Seung Yong Song ,Jeong-Ik Lee ,et al. New orange-red light emitting diode from poly [2-(5-cyclohexylmethoxypentyl)-5-methoxy-1,4-phenylene vinylene]. *Macromol Chem Phys* ,1999 ,200 :1101
- Nancy H S ,Zhi-Kuan Chen ,Wei Huang , et al. Synthesis and characterization of naphthyl-substituted poly(p-phenylenevinylene)s with few structural defects for

- polymer light-emitting diodes. *J Polym Sci : Part A: Polym Chem* , 2004 , 42 : 1647
- 9 Wang Lianhui, Chen Zhikuan, Kang Entang, et al. Synthesis , spectroscopy and electrochemistry study on a novel di-silylsubstituted poly p-phenylenevinylene. *Synthetic Metals* , 1999 , 105 : 85
  - 10 Sung Ho Jin , Dae Sung Koo, et al. Homologous series of alkylsilylphenyl-substituted poly(p-phenylenevinylene)s for light-emitting diodes. *J Polym Sci : Part A : Polym Chem*, 2004 , 42 : 2347
  - 11 Chong-Bok Yoon , In-Nam Kang, Hong-Ku Shim , et al. Novel green light-emitting diode with high efficiency: Synthesis and electroluminescent property of poly(2-(2'-ethylhexylthio)-5-methoxy-1,4-phenylenevinylene)(PMEH TPV). *J Polym Sci A: Polym Chem* , 1997 , 35:2253
  - 12 Min-Sik Jang, Seung-Yong Song, Hong-Ku Shim .Efficient green light-emitting polymer by balanced injection of electron and hole: new electron accepting perfluorinated substituent. *Polymer* , 2000 , 41 : 5675
  - 13 Sung-Ho Jin , Mock-Yeon Kim , Jin Young Kim , et al.High-efficiency poly(p-phenylenevinylene) -based copolymers containing an oxadiazole pendant group for light-emitting diodes. *J Am Chem Soc*,2004, 126:2474
  - 14 Kyungkon Kim , Young-Rae Hong , Jung-II Jin. Highly efficient light-emitting diodes based in an organic-soluble poly(p-phenylenevinylene) derivative carrying both the hole-transporting carbazole moiety and the 2-ethyhexyloxy group . *Synthetic Metal* , 2001 , 121 : 1705
  - 15 Sung-Ho Jin, Mi-Sun Jang, Hong-Suk Suh. Synthesis and characterization of highly luminescent asymmetric poly(p-phenylenevinylene) derivatives for light-emitting diodes. *Chem Mater* , 2002 , 14 : 643
  - 16 Sung-Ho Jin , Yang-Kook Sun, Byung-Hee Sohn , et al.Synthesis and electro-optical properties of electroluminescent polymers containing carbazole unit. *European PolymJ* , 2000 , 36 : 957
  - 17 Sung-Ho Jin , Seung-Yun Kang ,In-Suk Yeom. Color-tunable electroluminescent polymers by substituents on the poly(p-phenylenevinylene) derivatives for light-emitting Diodes *Chem Mater* , 2002 , 14 : 5090
  - 18 Joo Hyun Kim ,Hoosung Lee.Improvement of efficiency of the single-layer polymer light-emitting diodes: the exciton confinement in the emitting layer by conjugated 1,3,4-oxadiazole. *Synthetic Metals* , 2004 , 144 : 169
  - 19 Sung-Ho Jin , et al. Synthesis and characterization of poly(1,4-phenylenevinylene-alt-2,5-thienylenevinylene) derivatives for organic light-emitting diodes. *European Polym J* , 2004 , 40 : 1975
  - 20 Hong-Ku Shim , Seung-Yong Song , Taek Ahn. Efficient and blue light-emitting polymers composed of conjugated main chain. *Synthetic Metals* , 2000 , 111-112 : 409
  - 21 Yan Huang, Zhi-Yunlu, Qiang Peng, et al.Synthesis of novel coumarin-terminated poly(p-phenylene vinylene)s for application in LEDs. *J Mater Sci* , 2005 , 40 : 601
  - 22 周孝信,等.有机高分子材料科学(学科发展战略研究报告 2006-2010年.北京:科学出版社,2006. 56