[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
C08F 138/02 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610022410.1

[43] 公开日 2007 年 5 月 30 日

[11] 公开号 CN 1970682A

[22] 申请日 2006.12.5

[21] 申请号 200610022410.1

[71] 申请人 电子科技大学

地址 610054 四川省成都市建设北路二段四号

[72] 发明人 张岱南 张怀武 李元勋

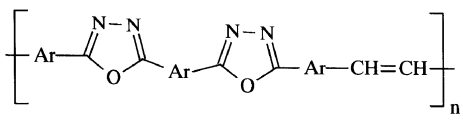
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称

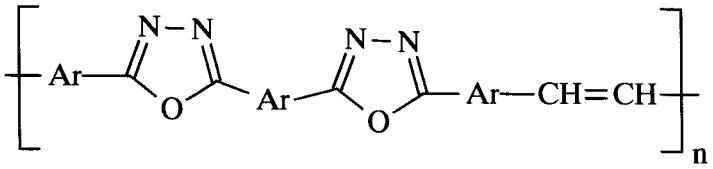
一种新型聚对苯乙炔电致发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种新型聚对苯乙炔电致发光材料，它是一种主体材料由 PPV 构成的有机粉末状材料，其结构特征是在 PPV 的链上引入了噁二唑基团，因其主链含电子传输功能基团，不易氧化，实现了载流子注入速率的匹配，抗老化性能好，不易失效，使用寿命长；而且材料的制备方法极其简单，反应二步完成，反应条件温和容易控制，操作简便，所以成本低廉，适合工业化进程。

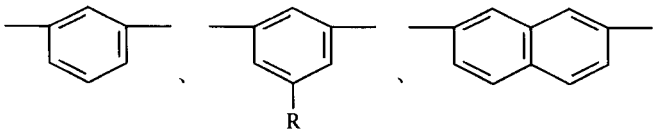


1、一种新型聚对苯乙炔电致发光材料，其特征在于，聚对苯乙炔的结构式为：



其中聚合度n=200－1000；

Ar可为：



中的一种，R为烷基，所述烷基可为甲基或乙基或异丙基等。

2、一种新型聚对苯乙炔电致发光材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤1：以芳香族酰肼为原料，使其与芳香族二酰氯发生缩合反应，加热至回流温度并在该温度下搅拌8～16小时后，得到中间体，然后，用五氧化二磷或三氯氧磷作脱水剂在90～120℃下，回流搅拌4～10小时使中间体脱水成环，经洗涤重结晶，用柱层析法分离得到噁二唑衍生物；

步骤2：将步骤1所得的噁二唑衍生物溶于有机溶剂中，加入甲醛、多聚甲醛及适量的浓盐酸，回流搅拌，反应3～10小时，反应结束后，减压蒸馏，除去溶剂，经过滤、洗涤、重结晶后得到卤甲基化的噁二唑衍生物；

步骤3： 将步骤2得到的卤甲基化的噁二唑衍生物溶于有机溶剂中，搅拌下滴加叔丁醇钾的有机溶剂溶液中，搅拌4～8小时后，加入甲醇、水的混合液，析出红色的目标产物：主链上含电子传输基团的PPV，然后过滤，洗涤，在70℃下真空干燥；

3、根据权利要求2所述的新型聚对苯乙炔电致发光材料的制备方法，其特征在于，所述步骤1中柱层析所用的洗脱剂为乙酸乙酯与石油醚的混合液，其体积比1～3：1。

4、根据权利要求 2 所述新型聚对苯乙炔电致发光材料的制备方法，其特征在于，所述步骤 2 中使用的有机溶剂可以是四氢呋喃、二氧六环、乙醇、丙醇、乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚等有机溶剂中的一种。

一种新型聚对苯乙炔电致发光材料及其制备方法

技术领域

本发明属于精细化工领域，涉及一类主链上含电子传输功能基团的聚合物电致发光材料，具体涉及一种含噁二唑功能团的聚对苯乙炔（PPV）电致发光材料及其制备方法。

背景技术

新型有机电致发光材料及器件的研究，是继无机EL发展之后国际上新兴发展起来的交叉性前沿研究领域。这种新型的有机显示材料及器件，与无机发光器件相比，它具有许多优点：高效率、高亮度、宽视角、低功耗、驱动电压低、响应速度快、全色、易制成超薄大面积，能满足当今信息时代对显示设备提出的更高性能和更大信息容量的要求，具有广阔的市场前景和经济社会效益。

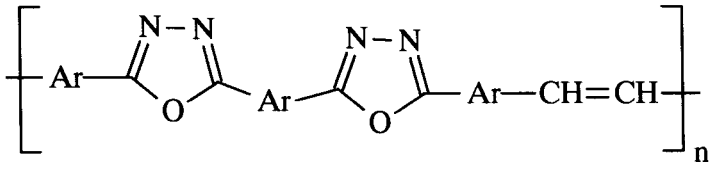
由于有机电致发光器件属于载流子注入式复合发光机理，故有效提高有机电致发光器件的效率一个最为重要的因素就是平衡载流子（电子、空穴）的注入平衡。目前，有机电致发光器件大多采用三层结构，即电子传输层、发光层、空穴传输层。这种结构的使用非常有效的提高了有机电致发光的效率，但依然存在着一下的问题：器件层数的增加将导致产生明显的界面、微腔等复杂效应。为避免这些缺点，谭海曙等报道掺杂的单层电致发光器件，最大外量子效率可达1%。但这种掺杂会因相的分离、低稳定性等缺点导致器件的寿命偏低[谭海曙，邹开顺，姚建铨等，光电子·激光，2002，13（6），567~570]。中国专利，申请号00116212.8公开了一类含载流子传输功能团的分子扭曲型电致发光材料，在实际应用中取得了较好的效果，但尚有进一步提高的余地。

PPV 类有机电致发光材料，由于具备较好的发光性能，受到了广泛的研究。但是 PPV 的空穴传输能力远远大于电子传输能力，由于载流子注入速率的不匹配，大大的影响了发光器件的效率。为此，杨晓晖等人报道了一种主链含电子传输型团的可溶性 PPV 聚合物，将发光效率提高了 8 倍，但该聚合物的分子量太低，导致成膜性较差，不易用于器件的制作，所制的器件易老化失效；同时其合成步骤较为繁杂，不利于产业化[杨晓晖，印寿根，王振家等，高等学校化学学报，2001，22（5），847~850]。因此，研究与开发制备工艺简单、价格低廉、不易老化的新型高分子电致发光材料具有非常重要的意义。

发明内容

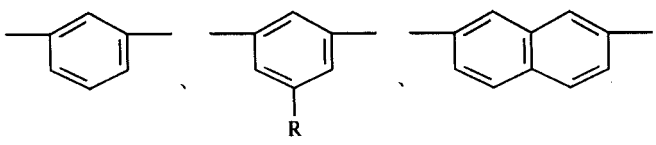
本发明所要解决的技术问题是如何提供一种新型聚对苯乙炔电致发光材料及其制备方法，该有机电致发光材料能克服上述缺点，而且抗氧化能力强、性能稳定；该制备工艺简单、反应步骤少、操作容易、价格低廉；所得的材料聚合物较高，易于成膜。

本发明所提出的第一个技术问题是这样解决的：提供一种新型聚对苯乙炔电致发光材料，它是一种主体材料由PPV构成的有机粉末状材料，所述PPV的结构式为：



其中聚合度n=200－1000；

Ar可为：



中的一种，R为烷基，如：甲基或乙基或异丙基等。

本发明所提出的第二个技术问题是这样解决的：提供一种新型聚对苯乙炔电致发光材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤1：以芳香族酰肼为原料，使其与芳香族二酰氯发生缩合反应，加热至回流温度并在该温度下搅拌8～16小时后，得到中间体，然后，用五氧化二磷或三氯氧磷作脱水剂在90～120℃下，回流搅拌4～10小时使中间体脱水成环，经洗涤重结晶，用柱层析法分离得到噁二唑衍生物；

步骤2：将步骤1所得的噁二唑衍生物溶于有机溶剂中，加入甲醛、多聚甲醛及适量的浓盐酸，回流搅拌，反应3～10小时。反应结束后，减压蒸馏，除去溶剂，经过滤、洗涤、重结晶后得到卤甲基化的噁二唑衍生物；

步骤3： 将步骤2得到的卤甲基化的噁二唑衍生物溶于有机溶剂中，搅拌下滴加叔丁醇钾的有机溶剂溶液中，搅拌4～8小时后，加入甲醇、水的混合液，析出红色的目标产物：主链上含电子传输基团的PPV，然后过滤，洗涤，在70℃下真空干燥；

按照本发明所提供的一种新型聚对苯乙炔电致发光材料的制备方法，其特征在于，上述步骤1中柱层析所用的洗脱剂为乙酸乙酯与石油醚的混合液，其体积比1～3：1。

按照本发明所提供的一种新型聚对苯乙炔电致发光材料的制备方法，其特征在于，上述步骤 2 中使用的有机溶剂可以是四氢呋喃、二氧六环、乙醇、丙醇、乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚等有机溶剂中的一种。

本发明的有益效果如下：主链含电子传输功能基团的 PPV 不易氧化，实现了载流子注入速率的匹配，因此本发明提供的高聚合度 PPV 有机电致发光材料抗老化性能好，不易失效，使用寿命长；本发明提供的该材料的制备方法极其简单，反应二步完成，反应条件温和容易控制，操作简便，所以成本低廉，适合工业化进程。所以它将会在有机电致发光领域中有着广泛的应用前景。

附图说明

图1是本发明所提供的新型聚对苯乙炔电致发光材料的结构示意图；

图2是本发明所提供的新型聚对苯乙炔电致发光材料的制备流程示意图；

图3为用旋转涂膜法和真空蒸镀法制成的新型聚对苯乙炔电致发光材料的器件结构示意图；

图4为图3所示器件的电致发光光谱图；

图5为图3所示器件的I－V特性曲线图；

图6为图3所示器件的亮度－电压曲线图。

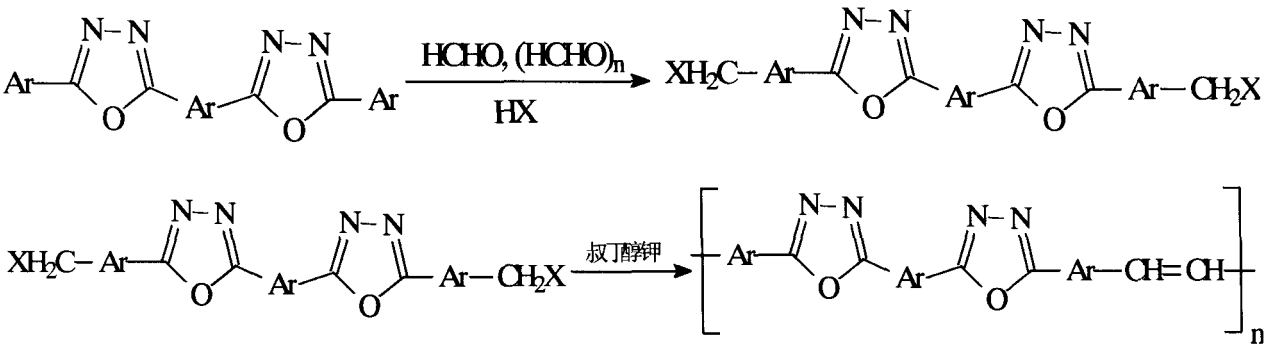
其中，1是上电极，2是聚对苯乙炔电致发光材料层，3是透明下电极。

具体实施方式

下面结合附图以及实施例对本发明作进一步的说明。

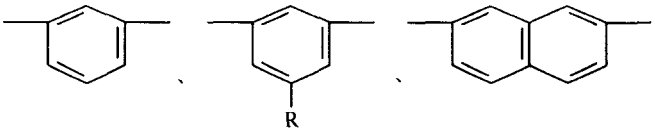
如图2所示，本发明主链含电子传输功能团的高聚合度PPV的制备工艺路线如下：首先合成出含芳基的噁二唑衍生物，继而使之经卤甲基化，脱卤化氢后得到具有良好溶解性能的高聚合度PPV，如图1所示。

本发明制备主链含电子传输功能基团的PPV电致发光材料的原理可表示为：



其中，聚合度n=200－1000；

Ar为：



中的一种，R为烷基如：甲基，乙基，异丙基等；X为氯、溴等。

由于PPV的光致发光的波长大都在可见光范围之内，理论估计噁二唑取代PPV可能具有电致发光的特性，本发明正是基于这种理论认识，并经实践证明PPV具有有机电致发光特性，用旋转涂膜法和真空蒸镀法制成如图3所示结构的测试样，其中，1是上电极，2是聚对苯乙炔电致发光材料层，3是透明下电极，其电致发光光谱如图4所示， I－V特性如图5所示，亮度－电压特性如图6所示。

以下是一些具体实施例：

实施例1：噁二唑衍生物的制备

在装有搅拌器、回流冷凝器和干燥管的250mL三口烧瓶中，依次加入28.0g苯甲酰肼、20.3g间苯二甲酰氯、100mL四氢呋喃和18mL无水吡啶，加热至65℃，回流搅拌8小时，冷却至室温，将反应液倒入1000mL冰水混合物中，充分搅拌，静置过滤，反复用冰水和冷乙醇洗涤，真空干燥得白色粉末二苯甲酰基间苯二甲酰肼25.3 g。

在装有搅拌器、回流冷凝器和干燥管的250mL三口烧瓶中加入20.1g二苯甲酰基间苯二甲酰肼和50mL三氯氧磷，加热至105℃，回流搅拌5小时，冷至室温，将反应液倒入1000mL冰水混合物中，充分搅拌，静置过滤，依次用蒸馏去离子水和乙醇洗涤后重结晶。用柱层析法（硅胶H，洗脱剂乙酸乙酯/石油醚=1：1）分离得到了白色片状晶体的纯品，真空干燥得白色粉末1,3-双(5-苯基)-1,3,4-噁二唑苯16.2g。

实施例2：PPV的制备

将0.02mol的1,3-双(5-苯基)-1,3,4-噁二唑苯溶解于二氧六环中，常温下依次加入0.025mol甲醛，0.025mol多聚甲醛和100mL的浓盐酸，搅拌回流6h，

减压蒸馏除去溶剂，冷却过滤并用乙醇洗涤，重结晶后得到氯甲基化的噁二唑衍生物。

将0.02mol的氯甲基化的噁二唑衍生物溶解于180mL无水四氢呋喃中，搅拌下滴加适量叔丁醇钾的无水四氢呋喃溶液，直至达到单体摩尔量的2.5倍，室温下搅拌6小时后，加入100mL体积比为1：1的甲醇、水的混合液，过滤，分离出红色沉淀物。经乙醇洗涤3次后，真空干燥得到PPV，数均聚合度为842。

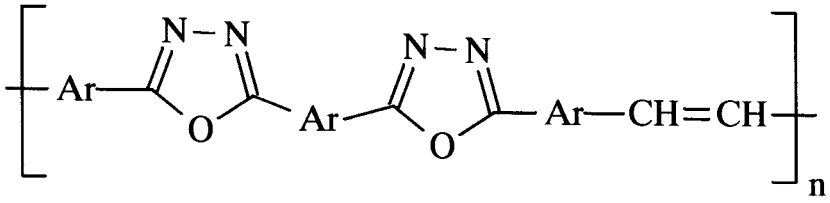

N—N
Ar
O
Ar
N—N
O
Ar—CH=CH
n

图 1

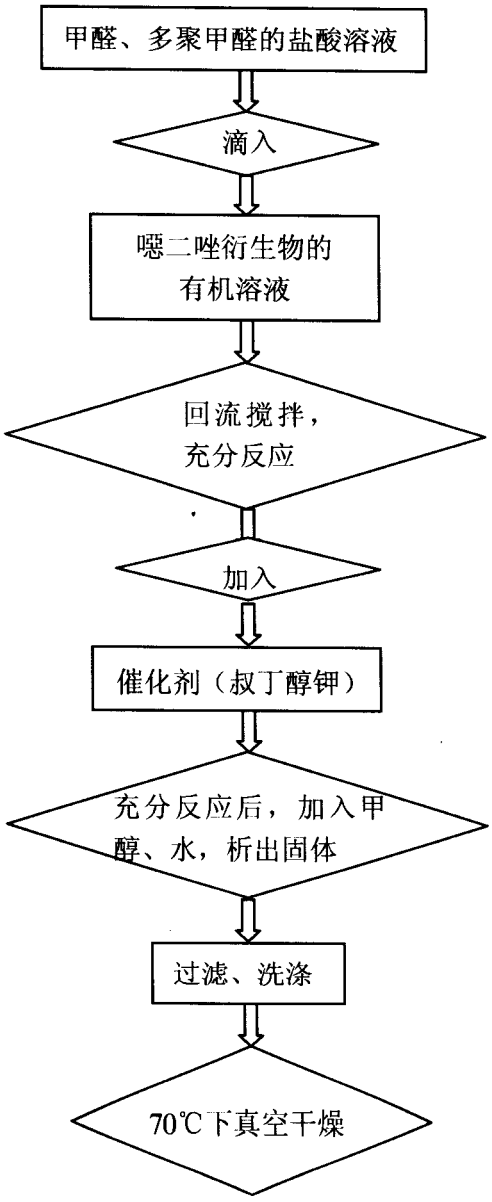

甲醛、多聚甲醛的盐酸溶液
滴入
噁二唑衍生物的
有机溶液
回流搅拌，
充分反应
加入
催化剂（叔丁醇钾）
充分反应后，加入甲
醇、水，析出固体
过滤、洗涤
70℃下真空干燥

图 2

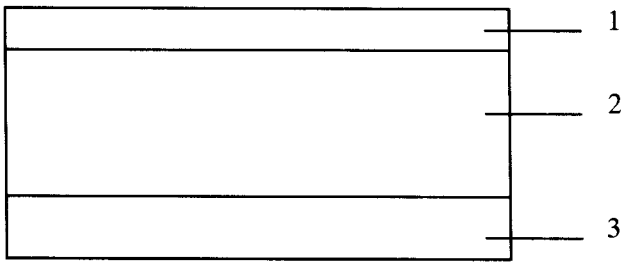


图 3

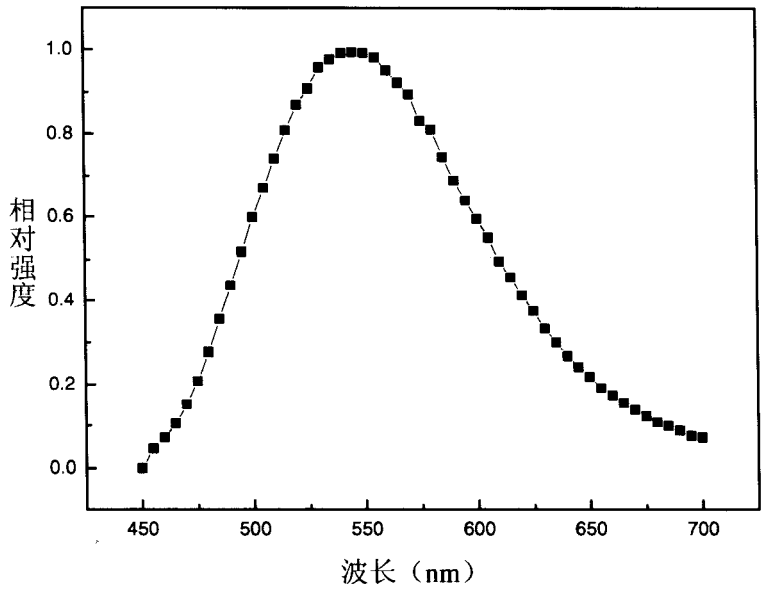


图 4

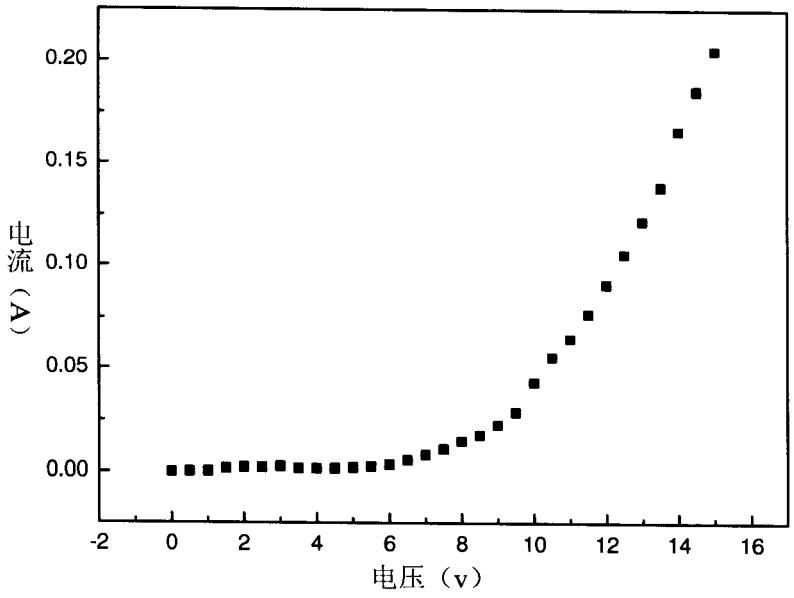

0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
电流（A）
-2
0
2
4
6
8
10
12
14
16
电压（v）

图 5

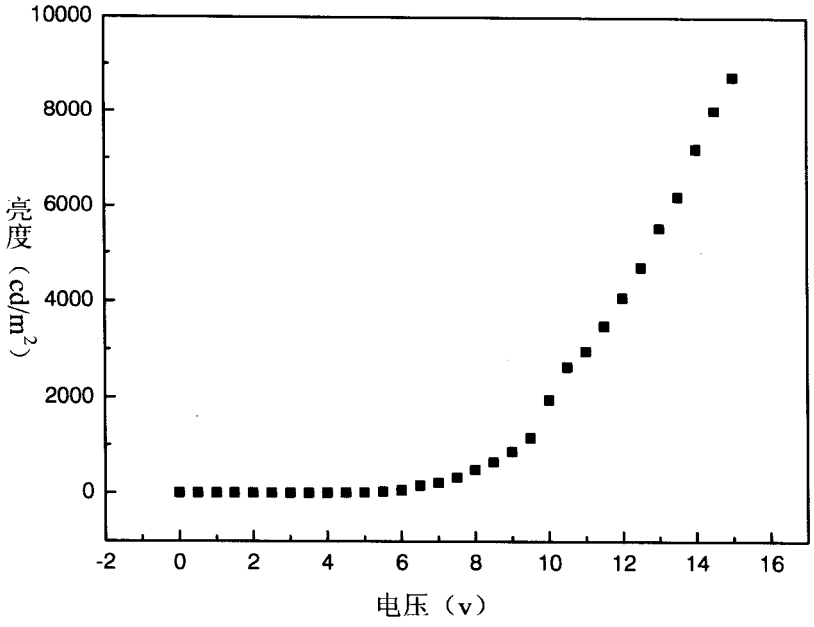
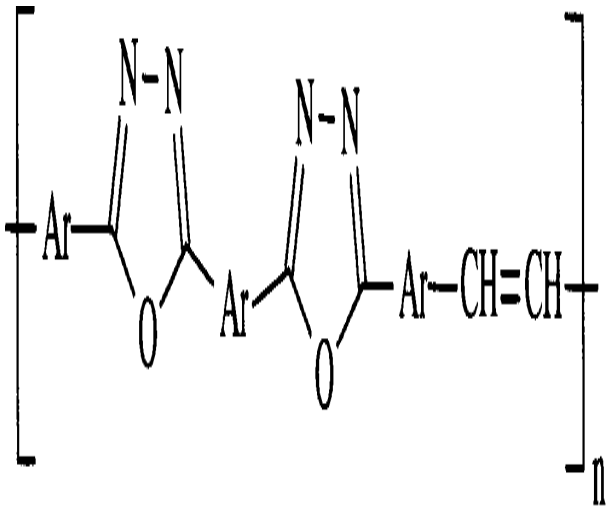

10000
8000
6000
4000
2000
0
亮度（cd/m²）
-2
0
2
4
6
8
10
12
14
16
电压（v）

图 6

专利名称(译)	一种新型聚对苯乙炔电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1970682A	公开(公告)日	2007-05-30
申请号	CN200610022410.1	申请日	2006-12-05
[标]申请(专利权)人(译)	电子科技大学		
申请(专利权)人(译)	电子科技大学		
当前申请(专利权)人(译)	电子科技大学		
[标]发明人	张岱南 张怀武 李元勋		
发明人	张岱南 张怀武 李元勋		
IPC分类号	C09K11/06 C08F138/02		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种新型聚对苯乙炔电致发光材料，它是一种主体材料由PPV构成的有机粉末状材料，其结构特征是在PPV的链上引入了噁二唑基团，因其主链含电子传输功能基团，不易氧化，实现了载流子注入速率的匹配，抗老化性能好，不易失效，使用寿命长；而且材料的制备方法极其简单，反应二步完成，反应条件温和容易控制，操作简便，所以成本低廉，适合工业化进程。