

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C09K 11/06
H05B 33/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410066239.5

[43] 公开日 2005 年 3 月 2 日

[11] 公开号 CN 1587346A

[22] 申请日 2004.9.9

[21] 申请号 200410066239.5

[71] 申请人 徐良衡

地址 200437 上海市邯郸路 98 号无锡大厦 15 楼

[72] 发明人 徐良衡 李 想 高 芸

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 陆 飞 沈 云

权利要求书 6 页 说明书 17 页 附图 1 页

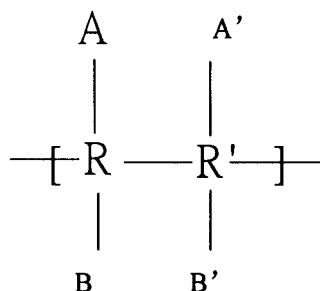
[54] 发明名称 一种非共轭高分子电致发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明为一种非共轭高分子电致发光材料及其制备方法，该材料采用在有机溶剂中聚合的方法制备获得，具体分为单体合成和目标聚合物合成二个步骤。材料的主链上仍与塑料或者弹性体性质相似的结构。本发明既具有有机小分子发光亮度高、选色灵活、聚合工艺简单等特性，又避免了有机小分子易结晶和共轭聚合物难提纯等缺陷。本发明提供的材料可以作为电子传输材料、发光材料或掺杂材料等在电场发光材料中使用，使用方法与共轭聚合物使用方法相同。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种非共轭高分子电致发光材料，其特征在于重复单元结构如下：



其中，

A 为下述基团或元素之一种：甲基、乙基、苯基、烃基，甲氧基、乙氧基，烃氧基、甲硅基，乙硅基，烃硅基，氢、氟、氯、溴，碘等元素或基团；

A' 为下述基团或元素之一种：甲基、乙基、苯基、烃基，甲氧基、乙氧基，烃氧基、甲硅基，乙硅基，烃硅基，氢、氟、氯、溴，碘等；

B 为下述小分子发光基团之一种：

(1) 普通有机小分子荧光材料：恶二唑衍生物、二苯乙烯衍生物、吡啶噻唑、连五苯、5, 6, 11, 12-四苯基并四苯、六苯并苯、有机荧光颜；

(2) 金属配合物发光材料：8-羟基喹啉配合物，2-甲基-8-羟基喹啉配合物，4-羟基丫啶配合物，10-羟基苯并喹啉配合物，Schiff 碱类配合物、羟基苯并噻唑配合物、羟基黄酮类配合物；

(3) 稀土配合物；

(4) 磷光材料；

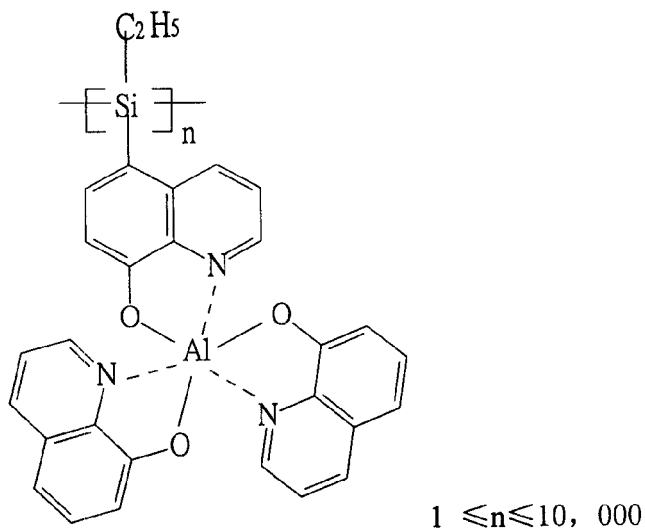
B' 为下述基团或元素之一种：甲基、乙基、苯基、烃基，甲氧基、乙氧基，烃氧基、甲硅基，乙硅基，烃硅基，氢、氟、氯、溴，碘；

R 为下述基团或元素之一种：碳、硅、氧、硫、磷、苄氧基，乙氧基，叔丁氧基；

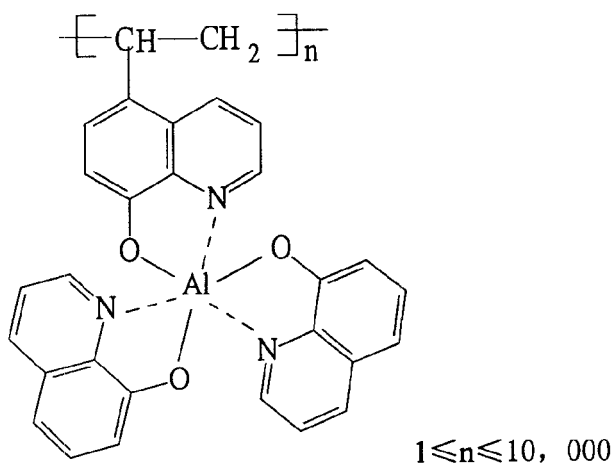
R' 为下述基团或元素之一种：碳、硅、氧、硫、磷、苄氧基，乙氧基，叔丁氧基。

2、根据权利要求 1 所述的材料，其特征在于所述结构式中，A、A'、B、B'、R、R' 取下述元素或基团组合之一种：

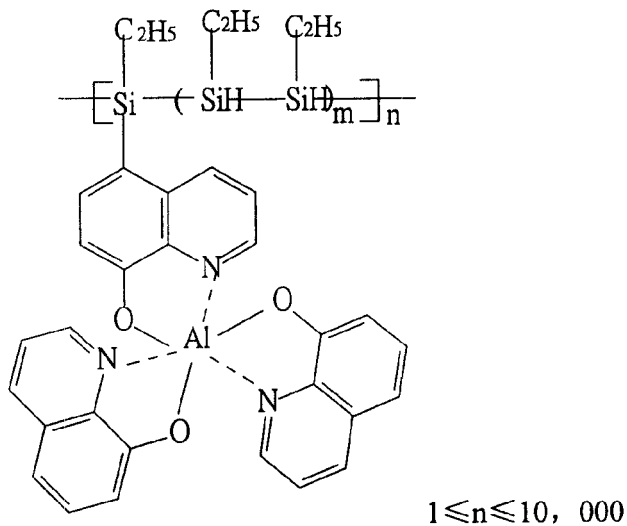
(1) 取 R 和 R' 为硅，A 和 A' 为乙基，B 和 B' 为 8-羟基喹啉铝，得聚合物 1，该材料具有如下结构：



(2)取 R 和 R'为碳, A、B'和 A'为氢, B 为 8-羟基喹啉铝 (Alq), 得聚合物 2, 该材料具有如下结构:

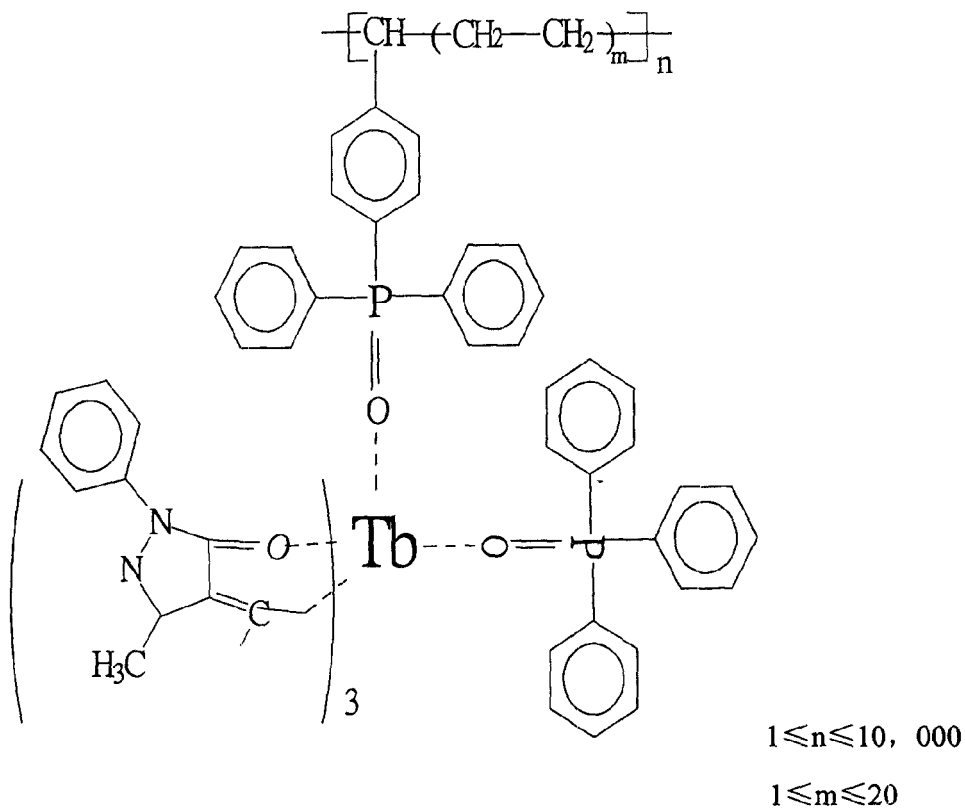


(3)取 R'为硅, 和 R'为硅烷基, A、B'和 A'为乙基, B 为 8-羟基喹啉铝 (Alq), 得聚合物 3, 该材料具有如下结构:

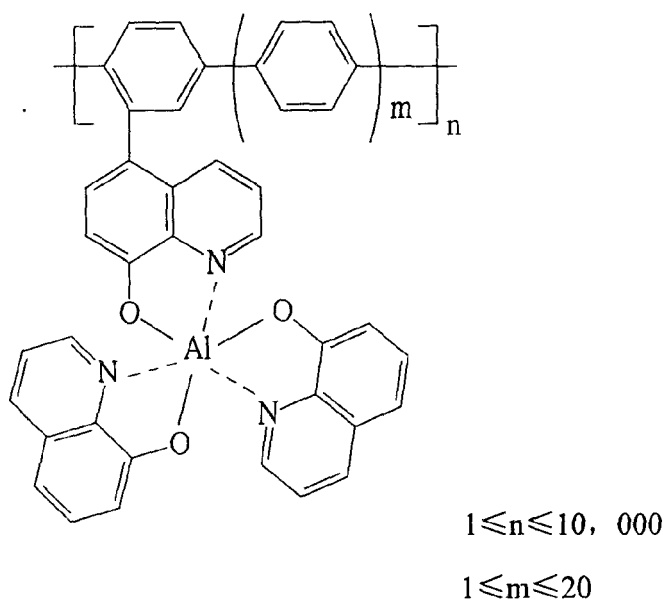


$$1 \leq m \leq 20$$

(4)取 R 为碳, R' 为烷基, A、B' 和 A' 为氢, B 为稀土铽配合物 (以 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{TPPO})_2$ 为例), 得聚合物 4, 该材料具有如下结构:

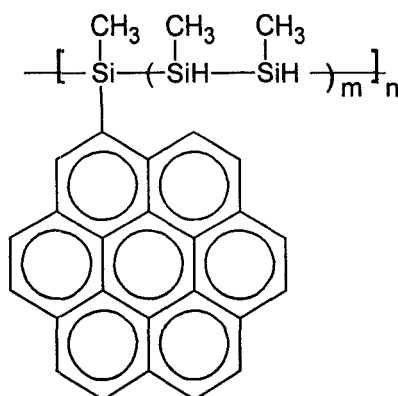


(5)取 R 和 R' 为苯基, A、B' 和 A' 为氢, B 为 8-羟基喹啉铝 (Alq), 得聚合物 5, 该材料具有如下结构:



(6)取 R 和 R' 为硅烷基, A、B' 和 A' 为甲基, B 为六苯并苯(coronene)时, 得聚合物 6。

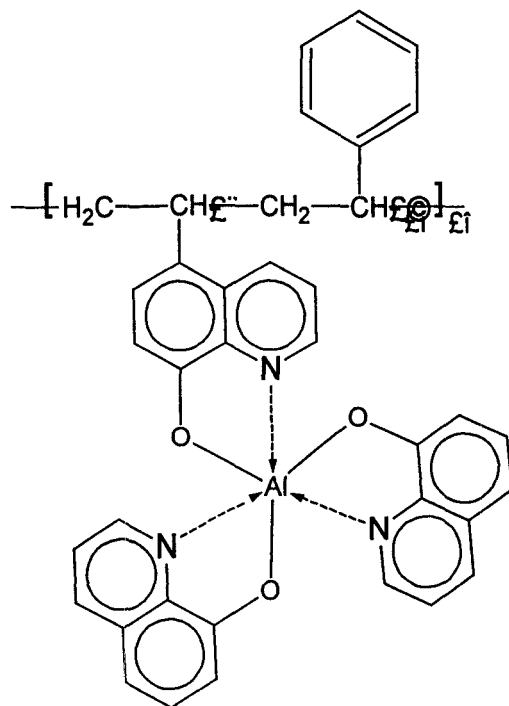
该材料具有如下结构:



$$1 \leq n \leq 10,000$$

$$1 \leq m \leq 20$$

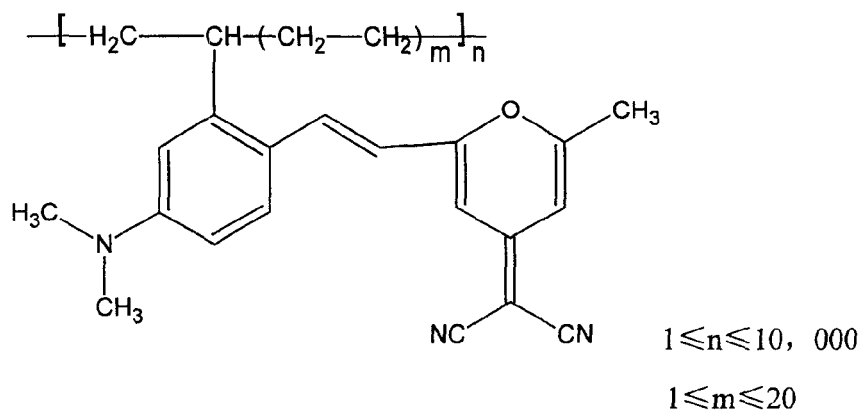
(7)取 R 和 R' 为烷基, A 和 A' 为氢, B' 为苯环, B 为 8-羟基喹啉铝(Alq), 得聚合物 7, 该材料具有如下结构:



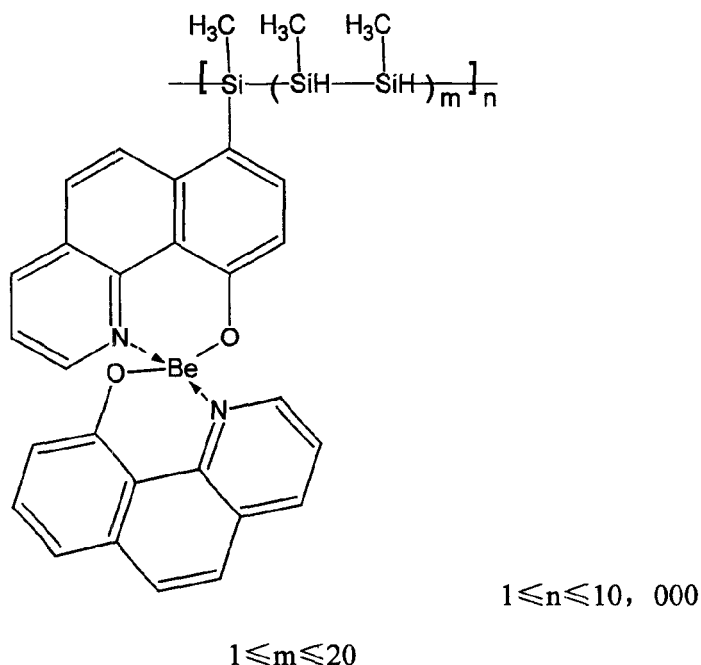
$$1 \leq n \leq 10,000$$

$$1 \leq m \leq 20$$

(8)取 R 为碳, R' 为烷基, A、B' 和 A' 为氢, B 为红光荧光激光染料 DCM 时, 得聚合物 8, 该材料具有如下结构:



(9)取 R 和 R' 为硅烷基, A、B' 和 A' 为甲基, B 为 10-羟基苯并喹啉铍 (BeBq₂), 得聚合物 9, 该材料具有如下结构:



3、一种如权利要求 1 所述的非共轭高分子材料的制备方法, 其特征在于分为单体合成和目标聚合物合成 2 个步骤:

对于主链含硅的聚合物合成:

(1)单体的合成: 将小分子发光材料(I)溶于四氢呋喃中, 以三氯化铁为催化剂, 在 0—5℃条件下, 滴加卤素 (X₂) 反应后, 经分离精制得卤代小分子发光材料(II), (II)溶于甲苯中, 冷却到 -20℃ 以下, 与正丁基锂反应, 生成产物(III), 产物不分离, 直接与三氯硅烷反应, 经分离纯化得产物合成单体(IV);

(2)目标聚合物合成: 按摩尔配比, 将二氯硅烷(I)与含发光基团的二氯硅烷(II)溶于甲苯中, 以金属钠为催化剂, 于 110-130℃ 反应 3-6 小时, 经分离纯化得聚合物(III);

对于主链含碳的聚合物的合成:

(1)单体的合成: 将小分子发光材料(I)溶于四氢呋喃中, 以三氯化铁为催化剂, 在 0—5℃条件下, 滴加卤素 (X_2) 反应后, 经分离精制得卤代小分子发光材料(II), (II)溶于甲苯中, 冷却到-20℃以下, 与正丁基锂反应, 生成产物(III), 产物不分离, 直接与卤代乙烯化合物反应, 经分离纯化得产物合成单体(IV);

(2)目标聚合物的合成: 按摩尔配比, 将乙烯取代物(I)与含发光基团的乙烯取代物(II)溶于甲苯中, 以金属钠为催化剂, 于 110-130℃反应 3-6 小时, 经分离纯化得聚合物(III)。

上述步骤中, r_y 为连接苯环的基团; X 为卤素, 如氟、氯、溴、碘等; R 和 R' 为氢、卤素、烃基、苄氧基, 乙氧基, 叔丁氧基、炔氧基等元素或基团之一种。

4、一种如权利要求 1 所述非共轭高分子电致发光材料作为电子传输材料、发光材料或掺杂染料在制作场致发光器件中的应用。

5、根据权利要求 4 所述的材料的应用, 其特征在于所述场致发光器件为下述之一种: 场致发光元件、发光器件、二极管、光电池、光敏元件、电气开关元件、电极/聚合物/电极结构的元件。

6、一种如权利要求 1 所述非共轭高分子电致发光材料的使用方法, 其特征在于将所述高分子聚合物材料溶于有机溶剂中, 然后通过旋转流延、浸涂流延、下滴流延或喷墨打印的成膜方式在基体上形成光学可用的无针孔薄膜。

7、根据权利要求 6 所述的使用方法, 其特征在于所用有机溶剂为四氢呋喃或甲苯, 聚合物溶液浓度为 0.1-20mg/ml, 溶解时间为 1-20 小时; 然后, 采用微米过滤器除去不必要的物质; 在室温下流延该溶液, 得到均匀薄膜, 膜厚为 30-500 微米。

一种非共轭高分子电致发光材料及其制备方法

发明领域

本发明属电致发光材料技术领域，具体涉及一种非共轭高分子电致发光材料及其制备方法。

发明背景

电致发光是一种自发光行为，是某些物质受电场激发而发光的现象。从发光材料角度可将电致发光分为无机电致发光和有机电致发光。有机电致发光又分为有机小分子电致发光和聚合物电致发光。这里的聚合物都是共轭聚合物，以及由这类聚合物和小分子的掺杂共混组成的材料。早在上个世纪三十年代就开始了研究，六十年代初期，美国通用电气公司就将无机半导体材料 GaAsP 引入到商业化的发光器件中。但由于驱动电压高，响应速度慢等缺陷，大大阻碍了无机电致发光器件的发展和应用。有机电致发光的研究晚 20 年左右。开始的半个多世纪里，该领域一直徘徊在高电压、低亮度、低效率的水平上。1987 年，美国柯达公司的邓青云对有机电致发光做了开创性的工作，引起了世界工业界和科技界的广泛重视。邓博士率先使用了双层有机膜夹在两个电极之间的结构制成了发光器件，所有的有机分子都采用真空蒸镀的方式完成，并且就小分子的有机材料制作器件申请了专利。1990 年，英国剑桥大学的 Burroughs 等人用简单的旋涂方式将共轭高分子聚合物的预聚体制成薄膜，在真空干燥下制成高分子薄膜，成功地制成了单层结构的聚合物电致发光器件。他们申请了共轭聚合物可以制作发光器件的专利。

近来，有机电致发光技术的研究得到了工业界和学术界的大量投入，并取得了令人瞩目的发展，产品化的显示器不断出现，日本、德国、美国等国家先后制作出高效率、高亮度、长寿命的有机电致发光显示器。国内，以清华大学为首的一些高校、研究部门和公司也加大了在有机电致发光领域的投入。有些公司已将一部分产品投入了市场。

但是，有机电致发光，无论小分子还是共轭聚合物材料都有着自身的局限性。小分子虽然提纯等工艺上比较简单，但投资较大，尤其是蒸镀设备的限制，甚至在大尺寸显示器件的制备方面很难预液晶显示器、背投等相比较和竞争。其次，小分子材料容易结晶破坏其成膜性，而影响器件的寿命、发光亮度和发光效率等方面。高分子共轭聚合物的纯度不易提高，在耐久性、亮度和颜色方面无法与小分子相比拟，尽管其制备工艺简单，成本低廉，能够弯曲等优点，但目前的器件上还是以小分子的为主。而且，高分子材料由于要求其主链的共轭性，大大限制了高分子材料的选择范围。只能在高分子材料的侧链上进行修

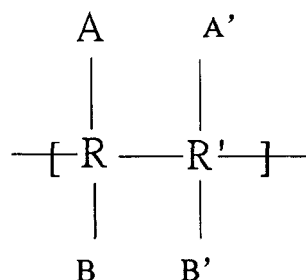
饰和改进，而无法象小分子材料那样达到化学修饰性强，选择范围广，易于提纯，有机染料荧光量子效率高，可以产生红、绿、蓝等各种颜色的发射峰。

总的说来，聚合物材料的优点集中于器件制作简单，小分子材料的优点集中在材料自身的优势。目前，人们在共轭聚合物与小分子掺杂等方面进行了许多研究，也取得了很大的进展。但是，由于小分子与聚合物的相容性无法保证，即便保证了相容性，由于小分子和大分子的无规则运动，小分子容易从大分子中游离出来，渗析出来，而破坏了器件的性能。

发明内容

本发明的目的在于针对现有技术的缺点，提供一种成膜性能、热稳定性能、溶解性能良好的电致发光材料及其制备方法。

本发明提出的电致发光材料，是一种非共轭高分子电致发光材料，其主链具有与塑料或者弹性体性质相似的结构。该材料的重复单元结构如下：



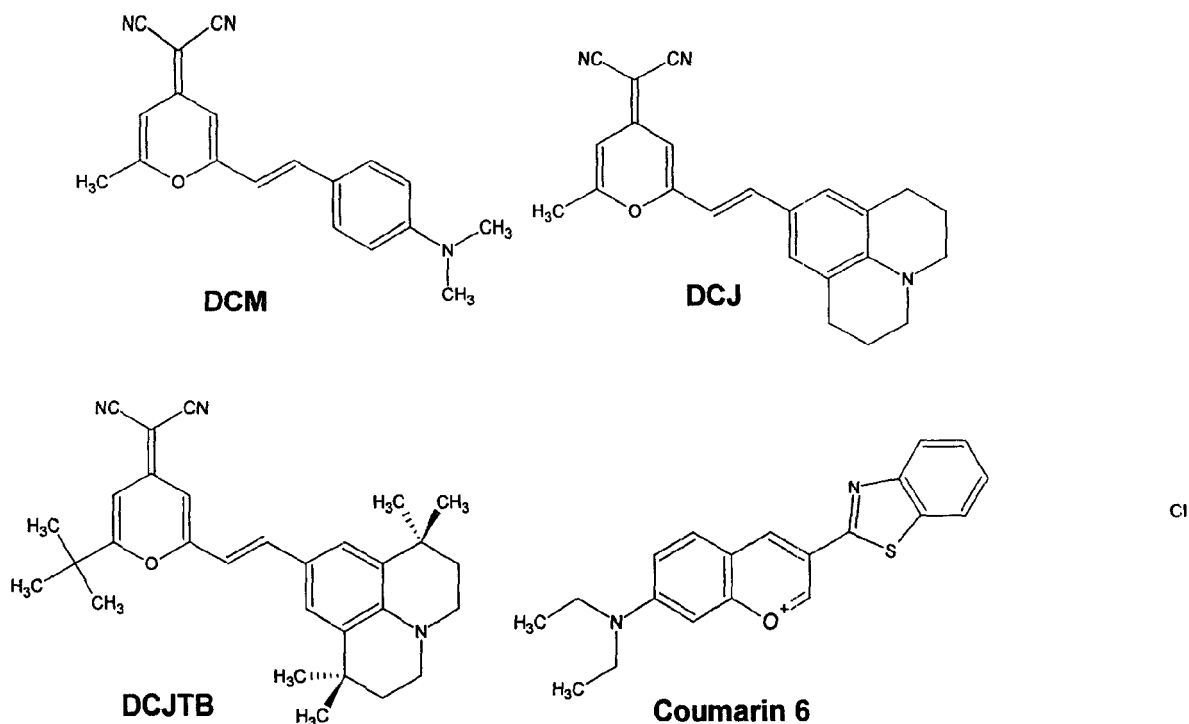
其中，

A 为下述基团或元素之一种：甲基、乙基、苯基、烃基（3~20 个碳），甲氧基、乙氧基，炔氧基（3~20 个碳）、甲硅基，乙硅基，炔硅基（3~20 个碳），氢、氟、氯、溴，碘等元素或基团；

A' 为下述基团或元素之一种：甲基、乙基、苯基、烃基（3~20 个碳），甲氧基、乙氧基，炔氧基（3~20 个碳）、甲硅基，乙硅基，炔硅基（3~20 个碳），氢、氟、氯、溴，碘等；

B 为下述小分子发光基团之一种：

(1) 普通有机小分子荧光材料，包括恶二唑衍生物、二苯乙烯衍生物、吡啶噻唑、连五苯、5, 6, 11, 12-四苯基并四苯、六苯并苯、有机荧光颜，例如：DCM、DCJ、DCJTB、Coumarin6，以及奎丫啉酮、蔡胺类、茈等。其中，DCM、DCJ、DCJTB、Coumarin6 的结构式如下：



(2) 金属配合物发光材料，即金属与羟基喹啉系列配合物，例如：8-羟基喹啉配合物，2-甲基-8-羟基喹啉配合物，4-羟基吡啶配合物，10-羟基苯并喹啉配合物，Schiff 碱类配合物、羟基苯并噻唑配合物、羟基黄酮类配合物等。

(3) 稀土配合物，如，铽配合物、铕配合物、钐配合物等。

(4) 磷光材料，如，三(2-苯基吡啶)铱等。

B' 为下述基团或元素之一种：甲基、乙基、苯基、烃基(3~20 个碳)，甲氧基、乙氧基，炔氧基(3~20 个碳)、甲硅基，乙硅基，炔硅基((3~20 个碳)，氢、氟、氯、溴、碘等。也可以是发光基团。

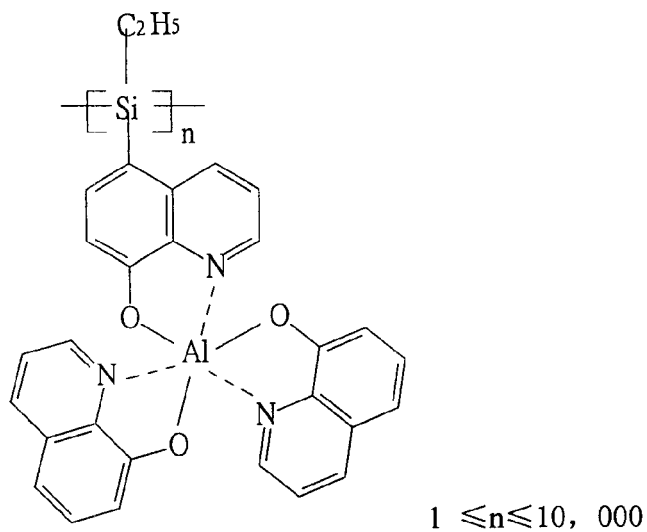
另外，A 或者 B' 和 A' 之间可以形成一个价键。

R 为下述基团或元素之一种：碳、硅、氧、硫、磷、苄氧基，乙氧基，叔丁氧基等。

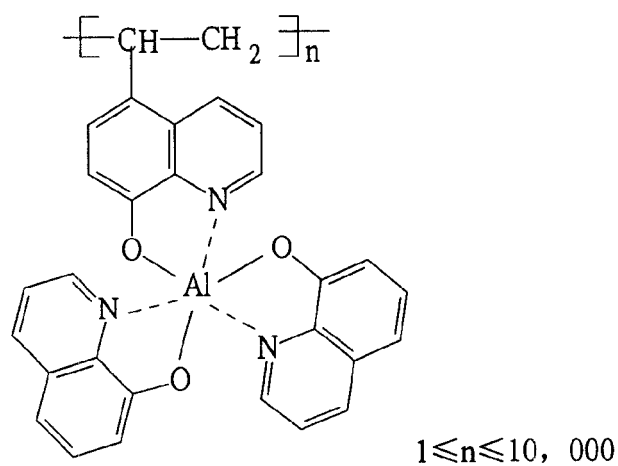
R' 为下述基团或元素之一种：碳、硅、氧、硫、磷、苄氧基，乙氧基，叔丁氧基等。

本发明提出的发光材料中，下述聚合物具有代表性：

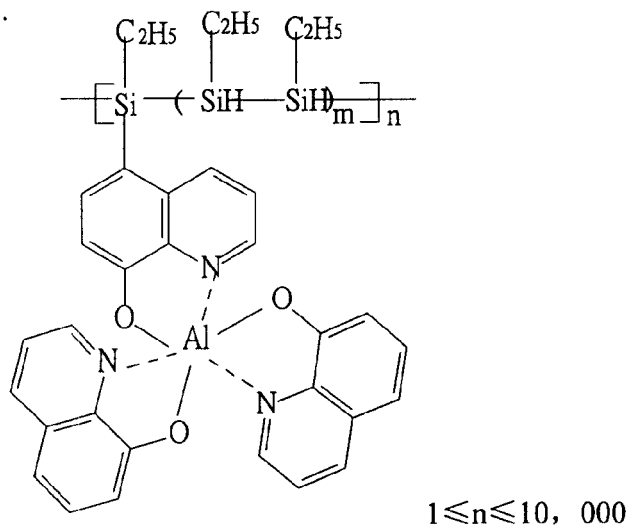
(1) 取 R 和 R' 为硅，A 和 A' 为乙基，B 和 B' 为 8-羟基喹啉铝，得聚合物 1，该材料具有如下结构：



(2)取 R 和 R'为碳, A、B'和 A'为氢, B 为 8-羟基喹啉铝 (Alq), 得聚合物 2, 该材料具有如下结构:

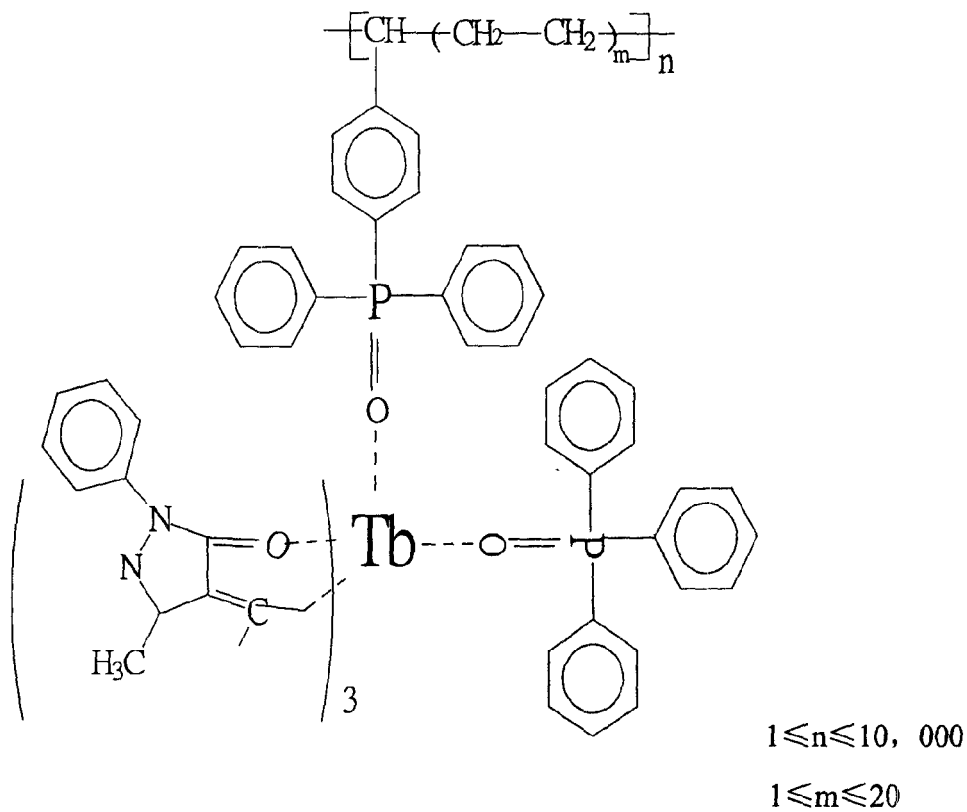


(3)取 R'为硅, 和 R'为硅烷基, A、B'和 A'为乙基, B 为 8-羟基喹啉铝 (Alq), 得聚合物 3, 该材料具有如下结构:

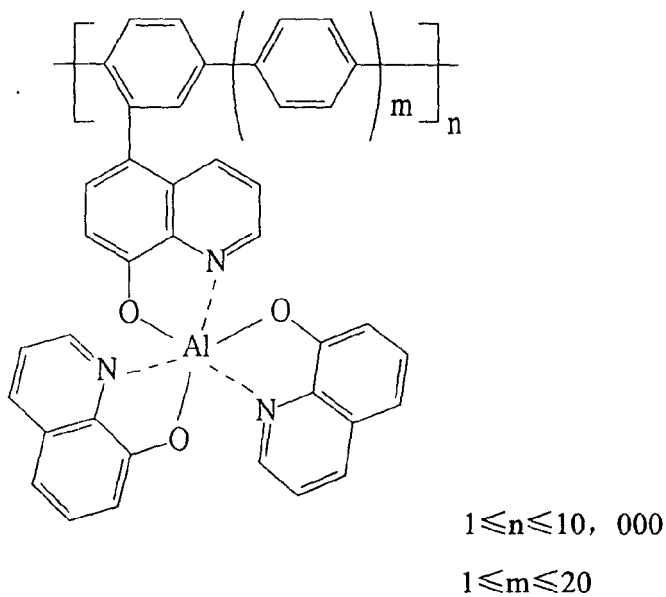


$$1 \leq m \leq 20$$

(4)取 R 为碳, R' 为烷基, A、B' 和 A' 为氢, B 为稀土铽配合物 (以 $\text{Tb}(\text{PMIP})_3(\text{TPPO})_2$ 为例), 得聚合物 4。该材料具有如下结构:

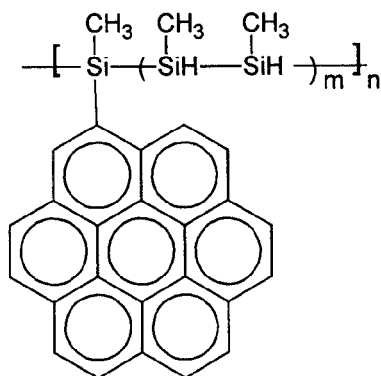


(5)取 R 和 R' 为苯基, A、B' 和 A' 为氢, B 为 8-羟基喹啉铝 (Alq), 得聚合物 5, 该材料具有如下结构:



(6)取 R 和 R'为硅烷基, A、B'和 A'为甲基, B 为六苯并苯(coronene)时, 得聚合物 6。

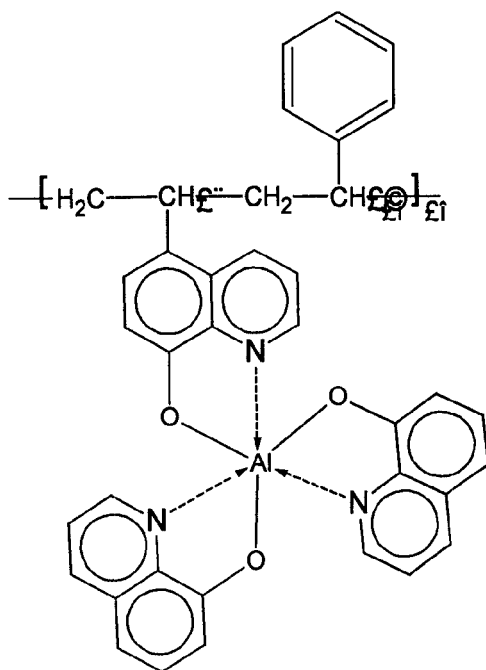
该材料具有如下结构:



$$1 \leq n \leq 10,000$$

$$1 \leq m \leq 20$$

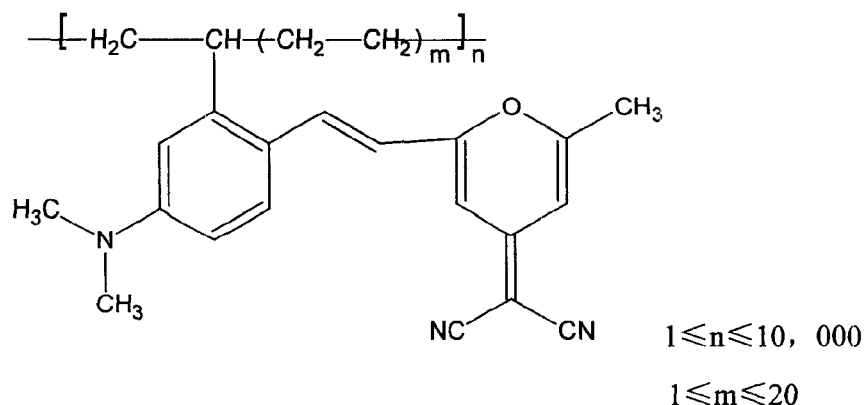
(7)取 R 和 R'为烃基, A 和 A'为氢, B' 为苯环, B 为 8-羟基喹啉铝(Alq), 得聚合物 7。该材料具有如下结构:



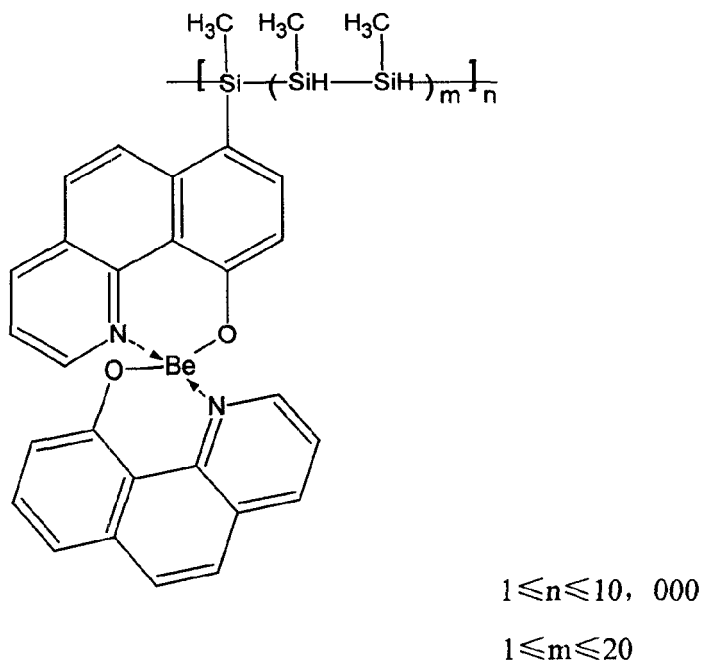
$$1 \leq n \leq 10,000$$

$$1 \leq m \leq 20$$

(8)取 R 为碳, R'为烷基, A、B'和 A'为氢, B 为红光荧光激光染料 DCM 时, 得聚合物 8。该材料具有如下结构:



(9)取 R 和 R' 为硅烷基, A、B' 和 A' 为甲基, B 为 10-羟基苯并喹啉铍 (BeBq₂), 得聚合物 9。该材料具有如下结构:



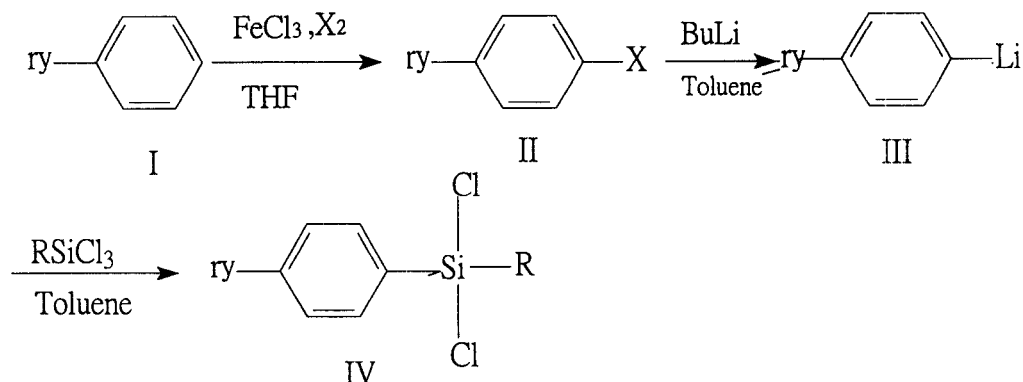
本发明提出的聚合物可采用在有机溶剂中聚合的方法制备, 具体包括两个部分: 单体的合成和目标聚合物的合成。

单体的合成分为三个步骤,

1、主链含硅的单体:

将小分子发光材料(I)溶于四氢呋喃 (THF) 中, 以三氯化铁 (FeCl₃) 为催化剂, 在 0—5℃ 条件下, 滴加卤素 (X₂) 反应后, 经分离精制得卤代小分子发光材料(II), (II) 溶于甲苯 (Toluene) 中, 冷却到 -20℃ 以下, 与正丁基锂 (BuLi) 反应, 生成产物(III), 产物不分离, 直接与三氯硅烷(RSiCl₃)反应, 经分离纯化得产物合成单体(IV)。

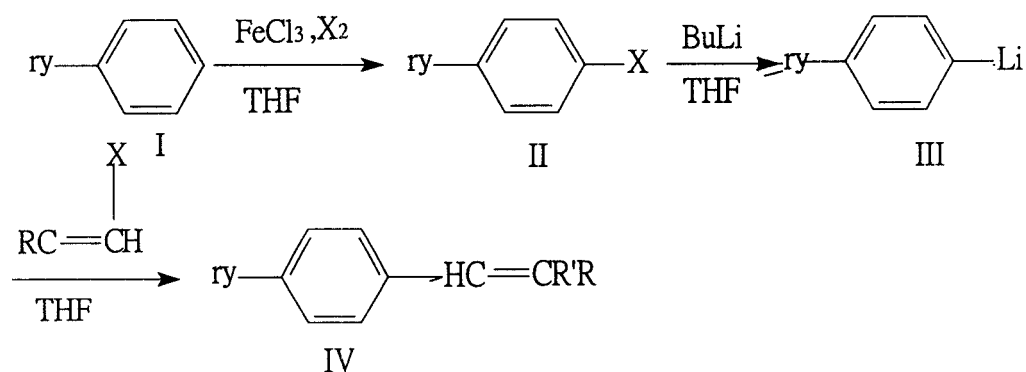
其合成路线如下:



2、主链含碳的单体:

将小分子发光材料(I)溶于四氢呋喃 (THF) 中, 以三氯化铁 (FeCl_3) 为催化剂, 在 $0-5^\circ\text{C}$ 条件下, 滴加卤素 (X_2) 反应后, 经分离精制得卤代小分子发光材料(II), (II)溶于甲苯 (Toluene) 中, 冷却到 -20°C 以下, 与正丁基锂 (BuLi) 反应, 生成产物(III), 产物不分离, 直接与卤代乙烯化合物反应, 经分离纯化得产物合成单体(IV)。

其合成路线如下:



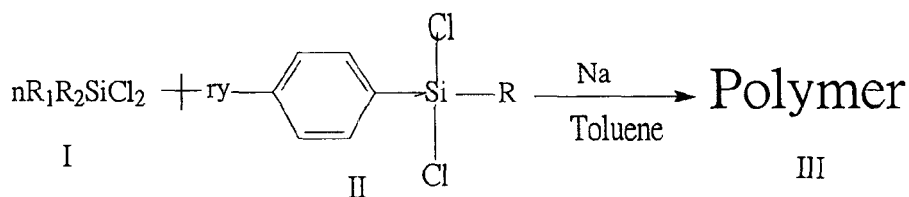
上述这些步骤中, ry 为连接苯环的基团; X 为卤素, 如氟、氯、溴、碘等; R 和 R' 为氢、卤素、烃基、苄氧基, 乙氧基, 叔丁氧基、羟氧基等元素或基团之一。这些单体经过重结晶、精馏或层析等方法提纯。

目标聚合物的合成:

(1)含硅主链单体聚合

按摩尔配比, 将二氯硅烷(I)与含发光基团的二氯硅烷(II)溶于甲苯中, 以金属钠为催化剂, 于 $110-130^\circ\text{C}$ 反应 3-6 小时, 经分离纯化得聚合物(III)。

其合成路线如下:

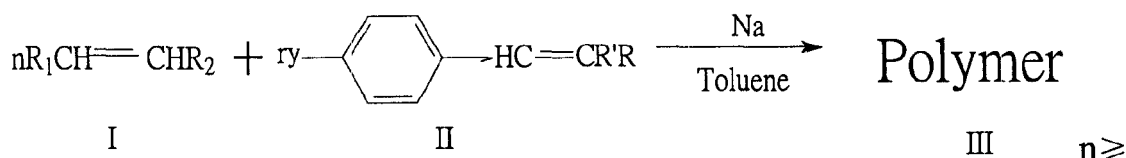


$n \geq 0, R_1, R_2$ 为侧链基团。

(2)含碳主链单体聚合

按摩尔配比,将乙烯取代物(I)与含发光基团的乙烯取代物(II)溶于甲苯中,以金属钠为催化剂,于110-130℃反应3-6小时,经分离纯化得聚合物(III)。

其合成路线如下:



$0, R, R', R_1, R_2$ 为侧链基团,可相同也可不同。

本发明制备的材料可以作为电子传输材料、发光材料或掺杂染料等在电场发光器件中使用,该类聚合物的使用方法与共轭聚合物使用方法相同。

按上述方法合成的材料可用于光学、电子和光电元件或器件,包括但不限于场致发光元件、发光器件、二极管、光电池、光敏元件、电气开关元件、各种电极/聚合物/电极结构的元件等。

由于这些聚合物可溶于在普通的有机溶剂(例如四氢呋喃(THF)、甲苯、二甲苯、氯仿或四氯乙烷)中,因此通过旋转流延、浸涂流延、下滴流延、喷墨打印或者其它以溶液为主体的成膜的方式在基体(如玻璃、塑料、其它透明或者半透明材料)上形成光学可用无针孔薄膜。

在一个较好的例子里,将聚合物溶解在四氢呋喃或者甲苯中,最好在四氢呋喃中(玻璃基体,如果是塑料基体,如聚酯,则甲苯比较优秀)。配置成浓度约0.1-20mg/ml,最好在0.5-15 mg/ml。在室温下可以很好的溶解,也可以采取加热的方式制备溶液,以提高效率。

一般在1-20小时内,最好在2-10小时溶解好聚合物。在得到透明溶液后,通过微米过滤器(1微米-0.5微米),除去可能含有的不必要的物质。在室温下通过旋转流延等上述方法流延该溶液,得到均匀薄膜,一般厚度在30-500微米的范围内。

本器件选用已经光刻好的ITO(玻璃)为阳极,将上述要求的材料旋涂到洁净的ITO

玻璃表面,然后真空蒸镀铝作为阴极,之所以选用铝仅仅是为了对比按本发明制备的发光材料和普通方法制备的材料的区别。如果制备成可应用的器件,则可以选择用如 PEDOT(聚(亚乙二氧基噻吩))和 PANI(聚苯胺)等导电聚合物作为电极修饰,这类材料可以显著提高器件的发光亮度和寿命。

本发明的特点是,具有有机小分子发光亮度高、易提纯、选色灵活和共轭聚合物的操作工艺简单等特性,避免了有机小分子易结晶和共轭聚合物的难提纯等缺陷。

附图说明

图1是本发明的方法制备的聚合物1的GPC检测图。

图2是本发明的方法制备的聚合物1的DSC曲线

具体实施方式

实施例1

1、聚合物1的制备

反应器在200℃下干燥,真空冷却,充入干燥的氮气或惰性气体,置入超声波搅拌器内,加入0.2mmol的溴化Alq。加入35mL无水二甲苯,使反应物完全溶解(如有部分不溶解,可以滴加几滴无水四氢呋喃)。在-20℃下加入15.0mL浓度为1.3mol/L的丁基锂的甲苯溶液,反应1.3小时,得Alq化锂。

在干燥的反应器中,置入超声波搅拌器内,加入2.6gNaH干燥蒸馏后的乙基三氯硅烷,再加入5mL的无水甲苯,冷却至-78℃,加入上面制备的Alq化锂。保持-78℃1小时,逐渐升温,至室温5小时,然后室温反应7小时。除去过量的反应物和溶剂,减压蒸馏,得到5.0克单体。

在干燥过的烧瓶中,置入超声波搅拌器内,加入10克单体和20mL无水甲苯,加热至80℃,15分钟后,将预制好的金属钠的甲苯悬浮液(钠的颗粒在50微米左右)滴加到反应液中。温度逐渐升至120℃,继续反应5小时。反应结束。充入氮气或者惰性气体,加入50mL甲苯和几滴异丙醇,中和调过量的钠。然后加入蒸馏水20mL,离心分离。沉淀用甲苯洗涤两次,得到溶于甲苯的聚合物。用水洗涤甲苯溶液,干燥。蒸除溶剂中的胶体物质,将聚合物溶于四氢呋喃,用甲醇沉降,得纯聚合物1.78克。

用GPC检测聚合物分子量,重均分子量为12000,分散度为3.5。元素分析结果如下:
理论值% C: 67.57 H: 4.27 O: 9.32

分析值 C: 67.12 H: 4.42 O: 9.13

2、用合成的聚合物1制备电致发光器件

使用聚合物1制作器件的结构为玻璃/氧化铟锡/聚(亚乙基二氧噻吩)/聚合物1/氟化

锂/铝。聚合物 1 的厚度是 500~1000Å。氧化铟锡(ITO)被用作阳极的第一层。在 ITO 上从水中的 0.5% 溶液旋转涂覆聚(亚乙基二氧噻吩)(PEDOT-PSS), 厚度范围为 100~1000Å, 其后在 50~95℃ 在真空烘箱内烘烤 0.6-1 小时。然后再旋涂聚合物 1, 最后蒸镀氟化锂和金属铝。氟化锂的厚度在 60~600Å, 金属铝的厚度在 100~1500Å。器件的性能如表一所示。

实施例 2

1、聚合物 2 的制备

反应器在 200℃ 下干燥, 真空冷却, 充入干燥的氮气或惰性气体, 置入超声波搅拌器内, 加入 0.2mmol 的溴化 Alq。加入 35mL 无水二甲苯, 使反应物完全溶解(如有部分不溶解, 可以滴加几滴无水四氢呋喃)。在 -20℃ 下加入 15.0mL 浓度为 1.3mol/L 的丁基锂的甲苯溶液, 反应 1.3 小时, 得 Alq 化锂。

在干燥的反应器中, 置入超声波搅拌器内, 加入 1.8g 干燥蒸馏后的单溴乙烯, 再加入 5mL 的无水甲苯, 冷却至 -78℃, 加入上面制备的 Alq 化锂。保持 -78℃ 2 小时, 逐渐升温, 然后 -20℃ 反应 7 小时。除去过量的反应物和溶剂, 减压蒸馏, 得到 2.2 克单体。

在干燥过的烧瓶中, 置入超声波搅拌器内, 加入 10 克单体和 200mL 无水甲苯, 加热至 80℃, 15 分钟后, 将预制好的金属钠的甲苯悬浮液(钠的颗粒在 50 微米左右)滴加到反应液中。温度逐渐升至 120℃, 继续反应 5 小时。反应结束。充入氮气或者惰性气体, 加入 50mL 甲苯和几滴异丙醇, 中和调过量的钠。然后加入蒸馏水 20mL, 离心分离。沉淀用甲苯洗涤两次, 得到溶于甲苯的聚合物。用水洗涤甲苯溶液, 干燥。蒸除溶剂中的胶体物质, 将聚合物溶于四氢呋喃, 用甲醇沉降, 得纯聚合物 2.78 克。

用 GPC 检测聚合物分子量, 重均分子量为 12000, 分散度为 3.5。元素分析结果如下:
理论值% C: 71.75 H: 4.32 O: 9.90

分析值 C: 71.42 H: 4.72 O: 9.68

2、用合成的聚合物 2 制备电致发光器件

使用聚合物 2 制作器件的方法与实施例 1 中聚合物 1 制备电致发光器件的方法相同。器件的性能如表一所示。

实施例 3

1、聚合物 3 的制备

反应器在 200℃ 下干燥, 真空冷却, 充入干燥的氮气或惰性气体, 置入超声波搅拌器内, 加入 0.2mmol 的溴化 Alq。加入 35mL 无水二甲苯, 使反应物完全溶解(如有部分不溶解, 可以滴加几滴无水四氢呋喃)。在 -20℃ 下加入 15.0mL 浓度为 1.3mol/L 的丁基锂的

甲苯溶液，反应 1.3 小时，得 Alq 化锂。

在干燥的反应器中，置入超声波搅拌器内，加入 2.6gNaH 干燥蒸馏后的乙基三氯硅烷，再加入 5mL 的无水甲苯，冷却至-78℃，加入上面制备的 Alq 化锂。保持-78℃1 小时，逐渐升温，至室温 5 小时，然后室温反应 7 小时。除去过量的反应物和溶剂，减压蒸馏，得到 3.0 克单体。

在干燥过的烧瓶中，置入超声波搅拌器内，加入 5 克单体及 5gNaH 干燥蒸馏后的乙基二氯硅烷，再加入 200mL 无水甲苯，加热至 80℃，15 分钟后，将预制好的金属钠的甲苯悬浮液（钠的颗粒在 50 微米左右）滴加到反应液中。温度逐渐升至 120℃，继续反应 5 小时。反应结束。充入氮气或者惰性气体，加入 50mL 甲苯和几滴异丙醇，中和调过量的钠。然后加入蒸馏水 20mL，离心分离。沉淀用甲苯洗涤两次，得到溶于甲苯的聚合物。用水洗涤甲苯溶液，干燥。蒸除溶剂中的胶体物质，将聚合物溶于四氢呋喃，用甲醇沉降，得纯聚合物 1.69 克。

用 GPC 检测聚合物分子量，重均分子量为 250000，分散度为 6.8。元素分析结果如下：
理论值% C: 59.05 H: 5.78 O: 6.20

分析值 C: 59.42 H: 5.89 O: 5.94

2、用合成的聚合物 3 制备电致发光器件

使用聚合物 3 制作器件的方法与实施例 1 中聚合物 1 制备电致发光器件的方法相同。器件的性能如表一所示。

实施例 4

1、聚合物 4 的制备

反应器在 200℃下干燥，真空冷却，充入干燥的氮气或惰性气体，置入超声波搅拌器内，加入 0.2mmol 的溴化 Tb(PMIP)₃(TPPO)₂。加入 35mL 无水二甲苯，使反应物完全溶解（如有部分不溶解，可以滴加几滴无水四氢呋喃）。在-20℃下加入 15.0mL 浓度为 1.3mol/L 的丁基锂的甲苯溶液，反应 1.3 小时，得 Tb(PMIP)₃(TPPO)₂ 化锂。

在干燥的反应器中，置入超声波搅拌器内，加入 1.8g 干燥蒸馏后的单溴乙烯，再加入 5mL 的无水甲苯，冷却至-78℃，加入上面制备的 Tb(PMIP)₃(TPPO)₂ 化锂。保持-78℃2 小时，逐渐升温，然后-20℃反应 7 小时。除去过量的反应物和溶剂，减压蒸馏，得到 2.5 克单体。

在干燥过的烧瓶中，置入超声波搅拌器内，加入 5 克单体和 200mL 无水甲苯，加热至 80℃，15 分钟后，将预制好的金属钠的甲苯悬浮液（钠的颗粒在 50 微米左右）滴加到反应液中，同时慢慢通入 5g 乙烯。温度逐渐升至 120℃，继续反应 5 小时。反应结束。充入

氮气或者惰性气体，加入 50mL 甲苯和几滴异丙醇，中和调过量的钠。然后加入蒸馏水 20mL，离心分离。沉淀用甲苯洗涤两次，得到溶于甲苯的聚合物。用水洗涤甲苯溶液，干燥。蒸除溶剂中的胶体物质，将聚合物溶于四氢呋喃，用甲醇沉降，得纯聚合物 2.83 克。

用 GPC 检测聚合物分子量，重均分子量为 100000，分散度为 4.5。元素分析结果如下：
理论值% C: 76.40 H: 9.93 O: 4.47

分析值 C: 76.35 H: 9.65 O: 4.61

2、用合成的聚合物 4 制备电致发光器件

使用聚合物 4 制作器件的方法与实施例 1 中聚合物 1 制备电致发光器件的方法相同。器件的性能如表一所示。

实施例 5

1、聚合物 5 的制备

反应器在 200℃下干燥，真空冷却，充入干燥的氮气或惰性气体，置入超声波搅拌器内，加入 0.2mmol 的溴化 Alq。加入 35mL 无水二甲苯，使反应物完全溶解（如有部分不溶解，可以滴加几滴无水四氢呋喃）。在 -20℃下加入 15.0mL 浓度为 1.3mol/L 的丁基锂的甲苯溶液，反应 1.3 小时，得 Alq 化锂。

在干燥的反应器中，置入超声波搅拌器内，加入 4.2g 干燥后的 1, 2,4-三溴苯，再加入 5mL 的无水甲苯，冷却至 -78℃，加入上面制备的 Alq 化锂。保持 -78℃ 2 小时，逐渐升温，然后 -20℃ 反应 7 小时。除去过量的反应物和溶剂，减压蒸馏，得到 3.0 克单体。

在干燥过的烧瓶中，置入超声波搅拌器内，加入 5 克单体和 5g 干燥后的对二溴苯和 200mL 无水甲苯，加热至 80℃，15 分钟后，将预制好的金属钠的甲苯悬浮液（钠的颗粒在 50 微米左右）滴加到反应液中。温度逐渐升至 120℃，继续反应 5 小时。反应结束。充入氮气或者惰性气体，加入 50mL 甲苯和几滴异丙醇，中和调过量的钠。然后加入蒸馏水 20mL，离心分离。沉淀用甲苯洗涤两次，得到溶于甲苯的聚合物。用水洗涤甲苯溶液，干燥。蒸除溶剂中的胶体物质，将聚合物溶于四氢呋喃，用甲醇沉降，得纯聚合物 1.62 克。

用 GPC 检测聚合物分子量，重均分子量为 14000，分散度为 4.5。元素分析结果如下：
理论值% C: 79.03 H: 4.13 O: 6.24

分析值 C: 78.25 H: 4.32 O: 6.17

2、用合成的聚合物 5 制备电致发光器件

使用聚合物 5 制作器件的方法与实施例 1 中聚合物 1 制备电致发光器件的方法相同。器件的性能如表一所示。

实施例 6

1、聚合物 6 的制备

反应器在 200℃下干燥，真空冷却，充入干燥的氮气或惰性气体，置入超声波搅拌器内，加入 0.2mmol 的溴化六苯并苯。加入 35mL 无水二甲苯，使反应物完全溶解（如有部分不溶解，可以滴加几滴无水四氢呋喃）。在 -20℃下加入 15.0mL 浓度为 1.3mol/L 的丁基锂的甲苯溶液，反应 1.3 小时，得六苯并苯化锂。

在干燥的反应器中，置入超声波搅拌器内，加入 2.6gNaH 干燥蒸馏后的甲基三氯硅烷，再加入 5mL 的无水甲苯，冷却至 -78℃，加入上面制备的六苯并苯化锂。保持 -78℃1 小时，逐渐升温，至室温 5 小时，然后室温反应 7 小时。除去过量的反应物和溶剂，减压蒸馏，得到 3.0 克单体。

在干燥过的烧瓶中，置入超声波搅拌器内，加入 5 克单体及 5gNaH 干燥蒸馏后的甲基二氯硅烷，再加入 200mL 无水甲苯，加热至 80℃，15 分钟后，将预制好的金属钠的甲苯悬浮液（钠的颗粒在 50 微米左右）滴加到反应液中。温度逐渐升至 120℃，继续反应 5 小时。反应结束。充入氮气或者惰性气体，加入 50mL 甲苯和几滴异丙醇，中和调过量的钠。然后加入蒸馏水 20mL，离心分离。沉淀用甲苯洗涤两次，得到溶于甲苯的聚合物。用水洗涤甲苯溶液，干燥。蒸除溶剂中的胶体物质，将聚合物溶于四氢呋喃，用甲醇沉降，得纯聚合物 1.69 克。

用 GPC 检测聚合物分子量，重均分子量为 350000，分散度为 5.4。元素分析结果如下：
理论值% C: 60.90 H: 6.31 Si: 32.79

分析值% C: 60.32 H: 6.15 Si: 33.21

2、用合成的聚合物 6 制备电致发光器件

使用聚合物 6 制作器件的方法与实施例 1 中聚合物 1 制备电致发光器件的方法相同。器件的性能如表一所示。

实施例 7

1、聚合物 7 的制备

反应器在 200℃下干燥，真空冷却，充入干燥的氮气或惰性气体，置入超声波搅拌器内，加入 0.2mmol 的溴化 Alq。加入 35mL 无水二甲苯，使反应物完全溶解（如有部分不溶解，可以滴加几滴无水四氢呋喃）。在 -20℃下加入 15.0mL 浓度为 1.3mol/L 的丁基锂的甲苯溶液，反应 1.3 小时，得 Alq 化锂。

在干燥的反应器中，置入超声波搅拌器内，加入 1.8g 干燥蒸馏后的单溴乙烯，再加入 5mL 的无水甲苯，冷却至 -78℃，加入上面制备的 Alq 化锂。保持 -78℃2 小时，逐渐升温，然后 -20℃反应 7 小时。除去过量的反应物和溶剂，减压蒸馏，得到 2.2 克单体。

在干燥过的烧瓶中，置入超声波搅拌器内，加入 5 克单体和 5g 干燥蒸馏后的苯乙烯和 200mL 无水甲苯，加热至 80℃，15 分钟后，将预制好的金属钠的甲苯悬浮液（钠的颗粒在 50 微米左右）滴加到反应液中。温度逐渐升至 120℃，继续反应 5 小时。反应结束。充入氮气或者惰性气体，加入 50mL 甲苯和几滴异丙醇，中和调过量的钠。然后加入蒸馏水 20mL，离心分离。沉淀用甲苯洗涤两次，得到溶于甲苯的聚合物。用水洗涤甲苯溶液，干燥。蒸除溶剂中的胶体物质，将聚合物溶于四氢呋喃，用甲醇沉降，得纯聚合物 2.35 克。

用 GPC 检测聚合物分子量，重均分子量为 90000，分散度为 5.9。元素分析结果如下：
理论值% C: 82.04 H: 5.90 O: 4.95

分析值% C: 81.56 H: 6.18 O: 4.63

2、用合成的聚合物 7 制备电致发光器件

使用聚合物 7 制作器件的方法与实施例 1 中聚合物 1 制备电致发光器件的方法相同。器件的性能如表一所示。

实施例 8

1、聚合物 8 的制备

反应器在 200℃下干燥，真空冷却，充入干燥的氮气或惰性气体，置入超声波搅拌器内，加入 0.2mmol 的溴化 DCM。加入 35mL 无水二甲苯，使反应物完全溶解（如有部分不溶解，可以滴加几滴无水四氢呋喃）。在 -20℃下加入 15.0mL 浓度为 1.3mol/L 的丁基锂的甲苯溶液，反应 1.3 小时，得 DCM 化锂。

在干燥的反应器中，置入超声波搅拌器内，加入 1.8g 干燥蒸馏后的单溴乙烯，再加入 5mL 的无水甲苯，冷却至 -78℃，加入上面制备的 DCM 化锂。保持 -78℃ 2 小时，逐渐升温，然后 -20℃ 反应 7 小时。除去过量的反应物和溶剂，减压蒸馏，得到 2.5 克单体。

在干燥过的烧瓶中，置入超声波搅拌器内，加入 5 克单体和 200mL 无水甲苯，加热至 80℃，15 分钟后，将预制好的金属钠的甲苯悬浮液（钠的颗粒在 50 微米左右）滴加到反应液中，同时慢慢通入 5g 乙烯。温度逐渐升至 120℃，继续反应 5 小时。反应结束。充入氮气或者惰性气体，加入 50mL 甲苯和几滴异丙醇，中和调过量的钠。然后加入蒸馏水 20mL，离心分离。沉淀用甲苯洗涤两次，得到溶于甲苯的聚合物。用水洗涤甲苯溶液，干燥。蒸除溶剂中的胶体物质，将聚合物溶于四氢呋喃，用甲醇沉降，得纯聚合物 1.83 克。

用 GPC 检测聚合物分子量，重均分子量为 20000，分散度为 5.5。元素分析结果如下：
理论值% C: 81.17 H: 10.03 O: 2.43

分析值 C: 82.35 H: 10.56 O: 2.03

2、用合成的聚合物 8 制备电致发光器件

使用聚合物 8 制作器件的方法与实施例 1 中聚合物 1 制备电致发光器件的方法相同。器件的性能如表一所示。

实施例 9

1、聚合物 9 的制备

反应器在 200℃下干燥，真空冷却，充入干燥的氮气或惰性气体，置入超声波搅拌器内，加入 0.2mmol 的溴化 10-羟基苯并噻啉铍。加入 35mL 无水二甲苯，使反应物完全溶解（如有部分不溶解，可以滴加几滴无水四氢呋喃）。在 -20℃下加入 15.0mL 浓度为 1.3mol/L 的丁基锂的甲苯溶液，反应 1.3 小时，得 10-羟基苯并噻啉铍化锂。

在干燥的反应器中，置入超声波搅拌器内，加入 2.6gNaH 干燥蒸馏后的甲基三氯硅烷，再加入 5mL 的无水甲苯，冷却至 -78℃，加入上面制备的 10-羟基苯并噻啉铍化锂。保持 -78℃1 小时，逐渐升温，至室温 5 小时，然后室温反应 7 小时。除去过量的反应物和溶剂，减压蒸馏，得到 2.8 克单体。

在干燥过的烧瓶中，置入超声波搅拌器内，加入 5 克单体及 5gNaH 干燥蒸馏后的甲基二氯硅烷，再加入 200mL 无水甲苯，加热至 80℃，15 分钟后，将预制好的金属钠的甲苯悬浮液（钠的颗粒在 50 微米左右）滴加到反应液中。温度逐渐升至 120℃，继续反应 5 小时。反应结束。充入氮气或者惰性气体，加入 50mL 甲苯和几滴异丙醇，中和调过量的钠。然后加入蒸馏水 20mL，离心分离。沉淀用甲苯洗涤两次，得到溶于甲苯的聚合物。用水洗涤甲苯溶液，干燥。蒸除溶剂中的胶体物质，将聚合物溶于四氢呋喃，用甲醇沉降，得纯聚合物 1.94 克。

用 GPC 检测聚合物分子量，重均分子量为 420000，分散度为 5.1。元素分析结果如下：
理论值% C: 59.48 H: 5.64 O: 5.05

分析值% C: 58.96 H: 5.31 O: 4.87

2、用合成的聚合物 9 制备电致发光器件

使用聚合物 9 制作器件的方法与实施例 1 中聚合物 1 制备电致发光器件的方法相同。器件的性能如表一所示。

表一 各聚合物器件与有机小分子器件性能对照

性能	Alq	聚合物 1	Alq	聚合物 2
发光亮度*/cd/m ²	800	860	800	880
发光波长/nm	522	526	522	524
性能	Alq	聚合物 3	Tb(PMIP) ₃ (TPPO) ₂	聚合物 4
发光亮度*/cd/m ²	800	880	120	119
发光波长/nm	522	522	556	558
性能	Alq	聚合物 5	coronene	聚合物 6
发光亮度*/cd/m ²	800	810	300	302
发光波长/nm	522	521	500	502
性能	Alq	聚合物 7	DCM	聚合物 8
发光亮度*/cd/m ²	800	900	595	596
发光波长/nm	522	522	1008	998
性能	BeBq ₂	聚合物 9		
发光亮度*/cd/m ²	2000	2600		
发光波长/nm	516	518		

注：在 12.5 伏特电压下的发光亮度。

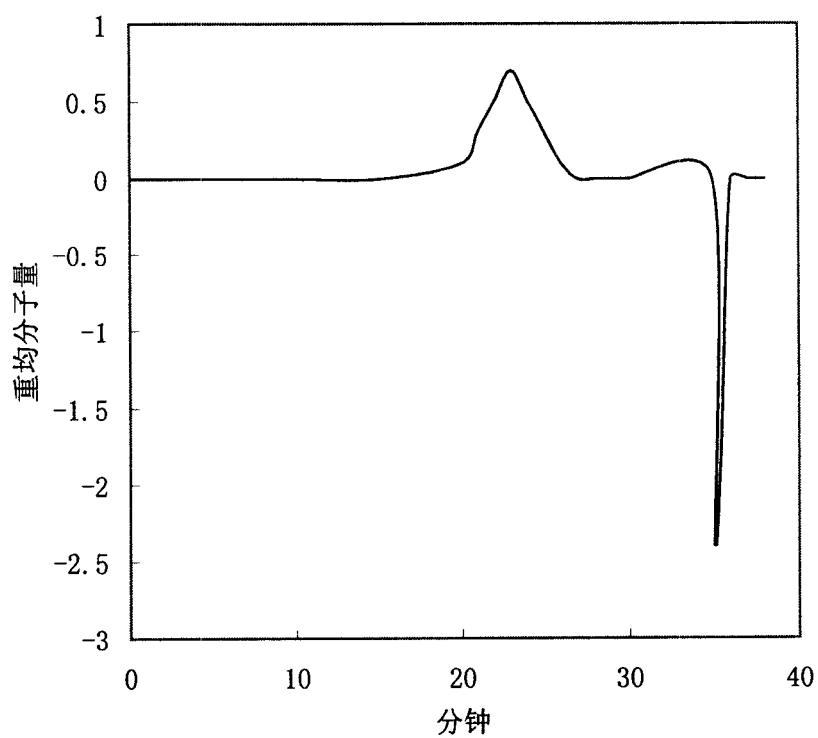


图 1

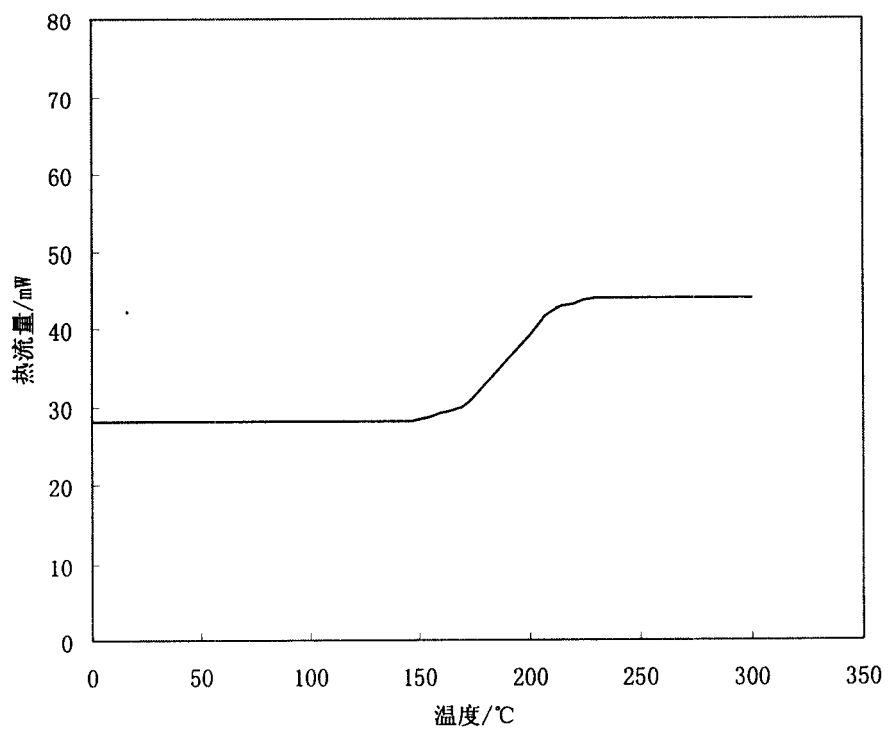


图 2

专利名称(译)	一种非共轭高分子电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1587346A	公开(公告)日	2005-03-02
申请号	CN200410066239.5	申请日	2004-09-09
[标]申请(专利权)人(译)	徐良衡		
申请(专利权)人(译)	徐良衡		
当前申请(专利权)人(译)	徐良衡		
[标]发明人	徐良衡 李想 高芸		
发明人	徐良衡 李想 高芸		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	陆飞 沉云		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明为一种非共轭高分子电致发光材料及其制备方法，该材料采用在有机溶剂中聚合的方法制备获得，具体分为单体合成和目标聚合物合成二个步骤。材料的主链上仍与塑料或者弹性体性质相似的结构。本发明既具有有机小分子发光亮度高、选色灵活、聚合工艺简单等特性，又避免了有机小分子易结晶和共轭聚合物难提纯等缺陷。本发明提供的材料可以作为电子传输材料、发光材料或掺杂材料等在电场发光材料中使用，使用方法与共轭聚合物使用方法相同。

