

· 研究论文 ·

## 具有鲁棒性机械性能和高弹性的超长室温磷光 共价有机框架弹性体

徐静<sup>1,3</sup> 陈天泽<sup>1,3</sup> 邵明超<sup>1,2\*</sup> 郭云龙<sup>2\*</sup> 张新瑞<sup>1</sup> 王廷梅<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>先进润滑与防护材料研究发展中心 中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

(<sup>2</sup>北京分子科学国家研究中心 中国科学院化学研究所 中国科学院有机固体重点实验室 北京 100190)

(<sup>3</sup>中国科学院大学 北京 100049)

**摘要** 开发具有持久稳定室温磷光的弹性体材料是柔性电子学和光子学领域的一大挑战. 本文报到了一种高度可拉伸、高机械强度且可持续发光的室温磷光共价有机框架弹性体(SPU-D230-UPy COF)材料. 该材料由烷基链软段与含多重氢键硬段限域共价有机框架而组成, 展现出高的机械性能和高弹性. 在除去 365 nm 的激发后, 具有明亮且持续的室温磷光发射特性(发光时间持续 3.0 s). 力学研究表明, 其具备约 33.5 MPa 的强度、约 188.26 MJ/m<sup>3</sup> 的优异韧性以及约 76.6 MPa 的杨氏模量. 同时该弹性体即使经历反复的机械变形也能保持优异的光学性能. 本研究为发光弹性体在可穿戴设备、柔性显示器和防伪设备等方面的应用奠定了基础.

**关键词** 弹性体, 共价有机框架, 超长室温磷光, 多重氢键

**引用:** 徐静, 陈天泽, 邵明超, 郭云龙, 张新瑞, 王廷梅. 具有鲁棒性机械性能和高弹性的超长室温磷光共价有机框架弹性体. 高分子学报, 2024, 55(6), 709–717

**Citation:** Xu, J.; Chen, T. Z.; Shao, M. C.; Guo, Y. L.; Zhang, X. R.; Wang, T. M. Ultralong room temperature phosphorescent covalent organic framework elastomers with robust mechanical properties and high elasticity. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(6), 709–717

有机室温磷光(RTP)是一种独特的光学现象, 其特性由发色团分子的结构设计以及其空间排列所决定. 磷光材料具有较长的三线态寿命, 允许较长的激子迁移<sup>[1]</sup>. 这一特性使其在生物成像等领域展现出巨大的应用潜力<sup>[2]</sup>, 从而在显示技术<sup>[3]</sup>、传感器<sup>[4]</sup>、高级防伪<sup>[5,6]</sup>等领域中引起广泛关注. 目前, 磷光材料的主流形式主要包括单组分小分子晶体与主客体非晶形磷光材料. 在这些材料中, 通过将小分子掺入聚合物基质, 已成功开发出具备良好柔韧性、大面积加工性以及可生产性的有机持久性室温磷光聚合物, 进一步拓宽

了其在各领域的应用范围<sup>[7-9]</sup>. 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚乙烯醇(PVA)是最常用的聚合物基质, 然而, 它们的拉伸性能不佳, 这在很大程度上限制了其适用范围<sup>[10,11]</sup>.

聚合物基质提供的刚性环境以及发色团分子与聚合物基质之间的相互作用对于有机室温磷光材料的构建十分重要. 超分子弹性体聚合物基质由于其柔软可拉伸特性, 在电子皮肤器件、可穿戴光电器件、柔性显示器和防伪等领域具有广阔的应用前景<sup>[12-14]</sup>. 然而, 其结构柔性不能为磷光发射提供一个足够的刚性环境. 同时, 在施加拉

柔性/可拉伸电子: 聚合物材料及器件专辑; 2024-01-20收稿, 2024-03-26录用, 网络出版; 中国科学院先导专项(项目号 XDB0520101)、国家自然科学基金(基金号 U22A6002, 61890940)、中国科学院青年团队项目(项目号 YSBR-053)和北京市科技新星项目(项目号 20220484173)资助.

\* 通信联系人, E-mail: shaomingchao@licp.cas.cn; guoyunlong@iccas.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.24024

力时,它们在变形区域的发光强度和发射寿命显著降低甚至淬灭.在实际应用中,不断的机械变形使这些材料无法满足实际使用的要求.这主要是因为在大面积变形下,发色团与聚合物基体之间的相互作用以及发色团本身之间的相互作用会被破坏<sup>[15]</sup>.因此,构建在外力作用下能够可逆弯曲和拉伸且具有优异光学/力学特性的有机室温磷光弹性体,仍然是该领域亟待解决的难题.

本工作采用多重氢键聚氨酯体系进行含发色团二维共价有机框架(2D-COF)的插层限域,成功制备了可持续发光超长室温磷光共价有机框架弹性体(SPU-D230-UPy COF) (图1).在2D-COF中,层间共轭是三线态能量耗散的主要途径.因

此,通过有效降低层与层之间的共轭程度,可以有效地减少三线态能量的耗散<sup>[16,17]</sup>.通过溶剂辅助聚合物插层2D-COF,实现了含有多重氢键硬段的聚氨酯对单层COF的限域效应,从而减少非辐射跃迁的能量损失.软硬段交替存在的聚氨酯体系不仅提供了高弹性,还为磷光发射提供了刚性的外部环境,从而赋予所制备的SPU-D230-UPy COF材料较强的力学性能和强烈的RTP性能.重要的是,它们的RTP性能可以很好地保留在大面积变形区域以及多轮拉伸后.据我们所知,这是具有高弹、高韧且具有长寿命RTP特性的超长室温磷光共价有机框架弹性体的第一个例子.

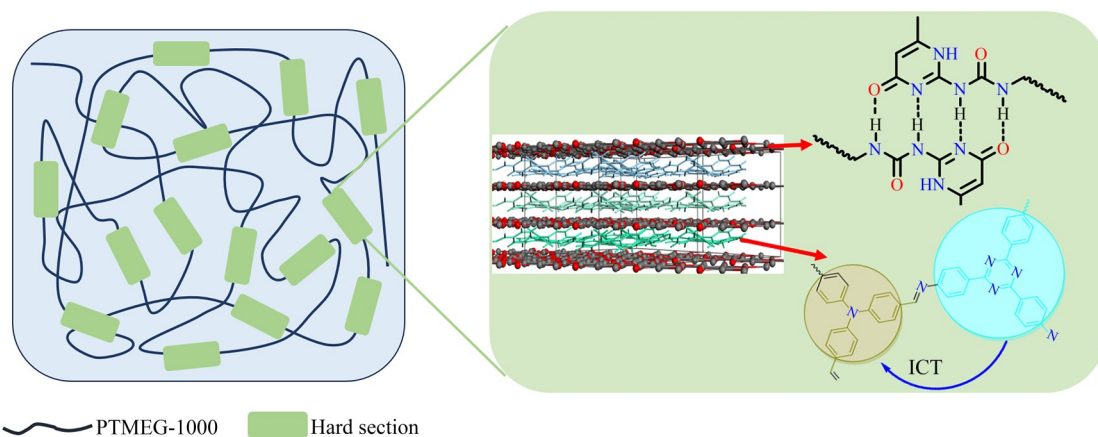


Fig. 1 Structural and molecular schematic diagram of the alternating soft and hard segment structure imparting high elasticity and phosphorescence emission.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

1,3,5-三-(4-氨基苯基)三嗪(TAPT)、三-(4-甲酰基苯基)胺(TFPA)、聚四氢呋喃(PTMEG)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、聚醚胺(D230)、1,4-二氧六环、均三甲苯、*N,N*-二甲基乙酰胺、甲醇、四氢呋喃均购于安徽泽升科技股份有限公司,无需进一步纯化即可使用.脲基嘧啶酮-氨基甲基丙二醇(UPy-AMPD)依据已经报道的文献合成<sup>[18]</sup>.

### 1.2 TAPT-TFPA 共价有机框架(COF)的合成

TAPT-TFPA COF采用经典的溶剂热方法进行合成(图2).称取1,3,5-三-(4-氨基苯基)三嗪(TAPT) (40.00 mg, 0.112 mmol)和三-(4-甲酰基苯基)胺(TFPA) (37.18 mg, 0.112 mmol)放入10.0 mL玻璃封管中.然后加入2.0 mL 1,4-二氧六环:均三

甲苯混合物(*V:V* = 1:1),并超声处理5 min.添加0.2 mL AcOH (6 mol/L, 醋酸水溶液)后,通过3个冷冻—泵—解冻循环后用火焰密封.升温至室温后,将密封管在120 °C下加热72 h(图2).通过过滤收集形成的沉淀物,用甲醇和四氢呋喃(THF)洗涤,并通过使用甲醇和THF的索氏提取72 h进一步活化.最后,收集固体并在120 °C真空下干燥12 h,得到呈亮黄色粉末状的TAPT-TFPA COF (60.46 mg, 产率85%).

AA堆叠TAPT-TFPA COF (TAPT-TFPA AA):索氏提取活化的黄色粉末,用水充分润湿,缓慢自然蒸发干燥.最后,收集固体并在120 °C下真空干燥12 h,得到AA堆叠方式的TAPT-TFPA COF.

AA堆叠TAPT-TFPA COF (TAPT-TFPA Inclined):通过索氏提取活化的黄色粉末被THF充分润湿并通过缓慢自然蒸发干燥.最后,收集

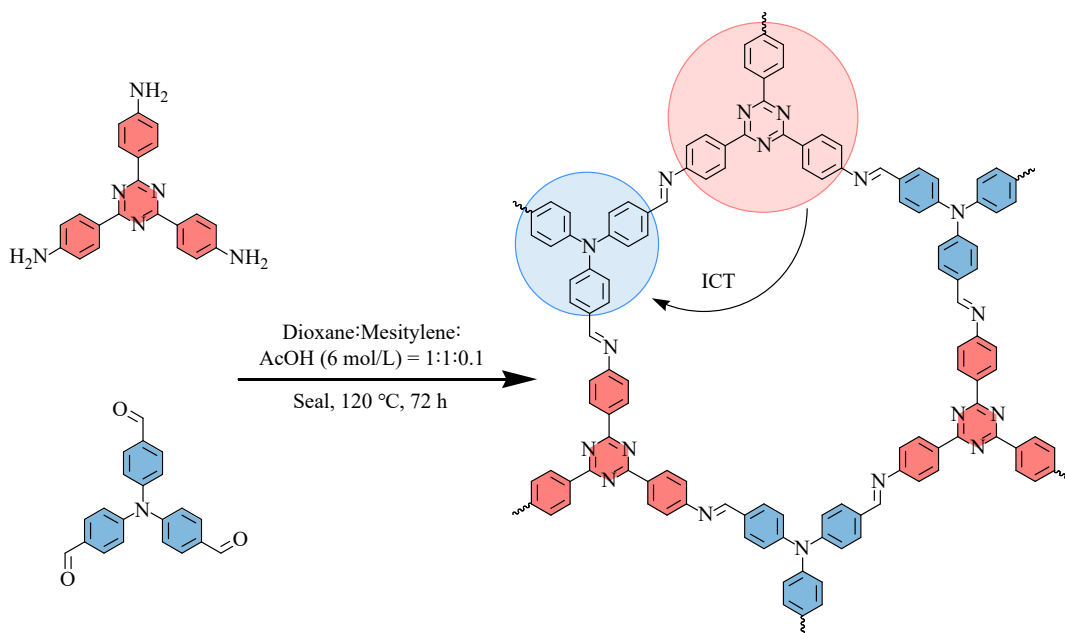


Fig. 2 Synthetic route and chemical structural formula of TAPT-TFPA COF.

固体并在 120 °C 下真空干燥 12 h, 得到 Inclined 堆叠的 TAPT-TFPA COF.

### 1.3 SPU-D230-UPy 聚氨酯弹性体的合成

SPU-D230-UPy 聚氨酯弹性体的合成采取分段式反应进行(图 3). 将聚四氢呋喃(PTMEG, 10.00 g, 10.00 mmol)溶解在 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc, 15.0 mL)中, 并在  $N_2$  气氛中于 110 °C 搅拌 2 h 以除去水残留物, 以避免过量的水对实验的干扰. 然后, 当混合物冷却至 80 °C 时, 向溶液中加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, 4.45 g, 20.00 mmol)和二月桂酸二丁基锡(DBTDL, 0.10 g, 0.16 mmol)催化剂, 连续搅拌 8 h 后得到预聚物.

为了合成 SPU-D230-UPy, 逐渐滴加溶于 DMAc (20.0 mL) 的 UPy-AMPD (1.99 g, 5.00 mmol), 并在 80 °C 下连续搅拌 2 h 直至扩链反应完成. 接下来, 将混合溶液冷却至室温后, 也缓慢滴加 D230 (1.15 g, 5.00 mmol), 并在 40 °C 下继续搅拌 3 h, 得到最终的 SPU-D230-UPy 聚氨酯弹性体溶液.

### 1.4 持久性 RTP 弹性体的制备

本研究选取含有多重氢键的硬段和长烷基链软段相结合的聚氨酯作为基体, 其不仅具有高柔韧性、光学透明度和化学稳定性, 其多重氢键体系还能提供刚性的外部环境. 二维共

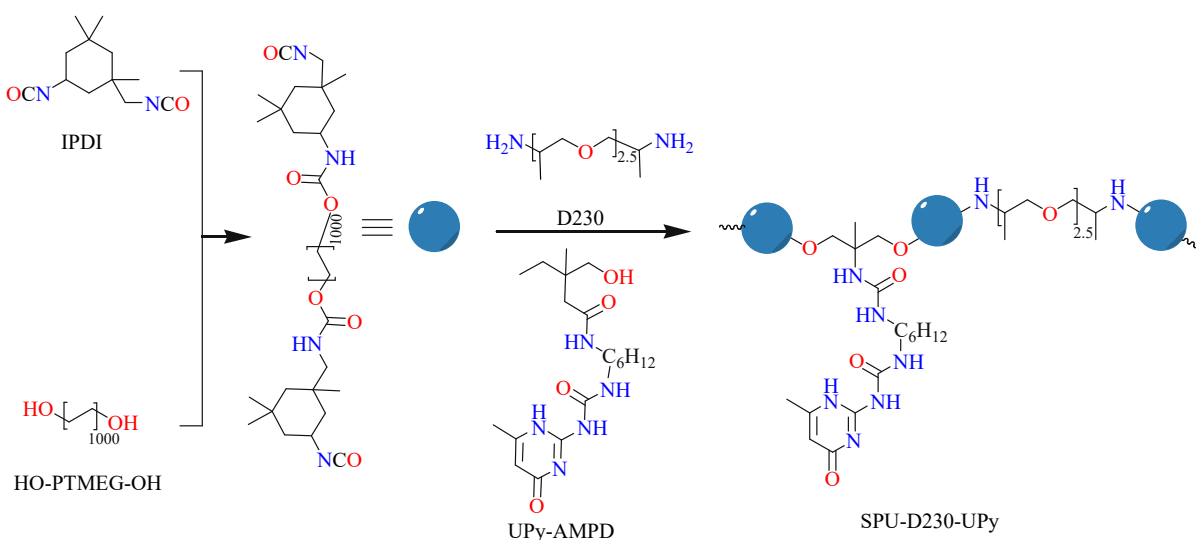


Fig. 3 Synthetic route and chemical structural formula of SPU-D230-UPy elastomer.

价有机框架(2D-COF)被选为磷光材料, 含有发色团的2D-COF在聚合物的限域作用下, 能够展现出长寿命且明亮的磷光发射. 因此, 根据上述方法, 我们设计合成了一种可持续发光室温磷光弹性体材料(SPU-D230-UPy COF): 取出 1.0 mL 超声分散好的 TAPT-TFPA COF 的 DMAc 溶液 (0.1 mg/mL) 加入 20.0 mL SPU-D230-UPy 聚氨酯弹性体溶液中, 充分搅拌. 趁热倒在模具内进行烘干成膜 (80 °C, 12 h).

### 1.5 测试与表征

使用示差扫描量热法(DSC, STA449F3, 德国 NETZSCH-Gerätebau GmbH)在恒定氮气流下测量玻璃化转变温度. 所有样品均在加热-冷却循环中进行: 加热至 150 °C, 然后冷却至 -80 °C, 最终以 10 °C/min 的加热速率重新加热至 150 °C.

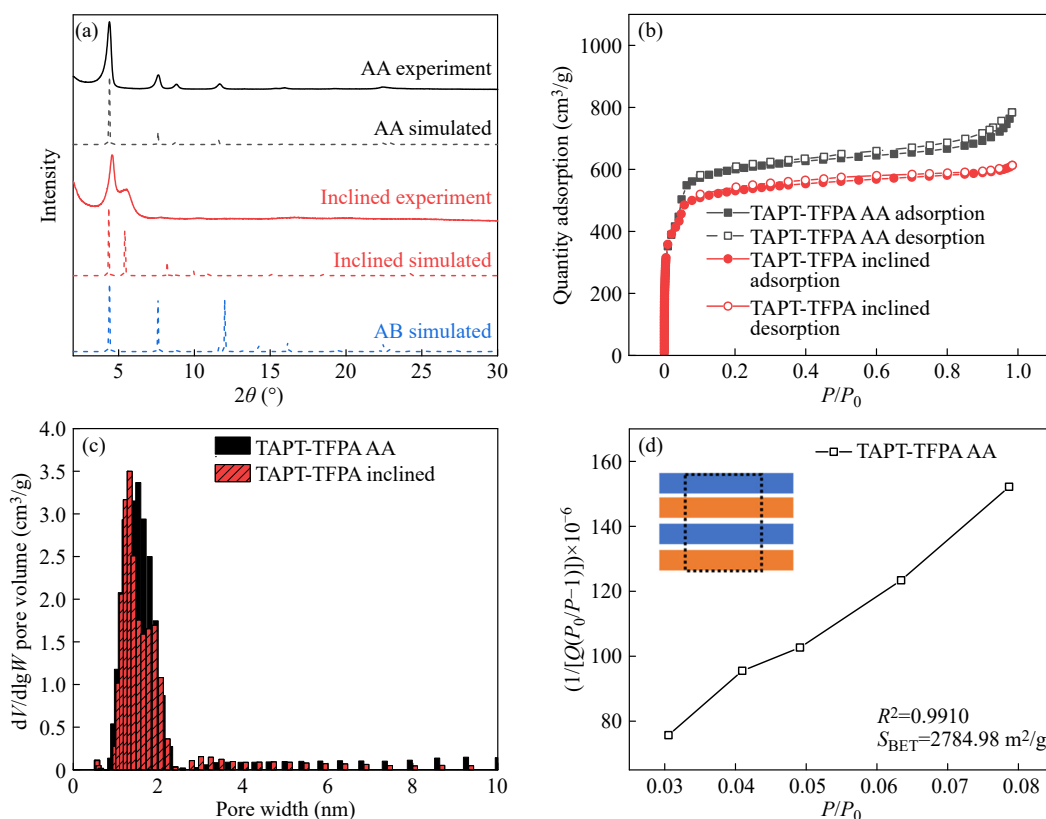
使用 UV-1800 紫外分光光度计(Shimadzu, 日本)在乙醇溶剂中记录样品的紫外可见光谱. 使用 AG-X 万能电子拉伸试验机(Shimadzu, 日本)在室温下记录应力-应变曲线, 拉伸速度为 10 mm/min. 所有样品按照 ISO 527-2/1BB 标准, 每个样品均经过 5 次测试以得出可靠的平均值. 所有样品的韧性通过积分应力-应变曲线下的面积来定义, 并且每个样品的杨氏模量根据应力-

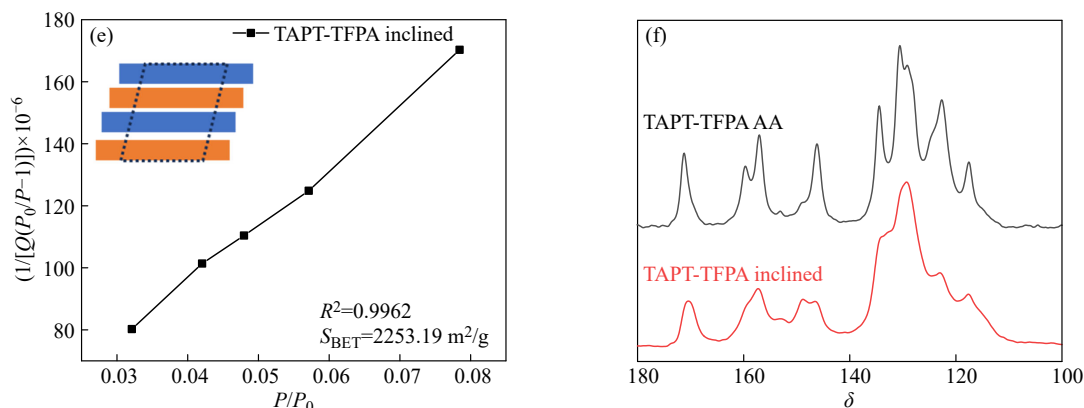
应变曲线的相应初始斜率计算.

## 2 结果讨论

### 2.1 COF 晶体结构

通过溶剂热的方法所获得的 TAPT-TFPA COF 展现出较高的结晶性. 此外, 通过不同的溶剂处理下, TAPT-TFPA COF 展现出不同的堆叠方式. 经过水的润湿干燥后, TAPT-TFPA COF 展现出 AA 堆叠模式. 经过四氢呋喃溶剂的润湿与干燥后, TAPT-TFPA COF 展现出 Inclined 堆叠方式. 如图 4(a)所示, 其实验 PXRD 谱与不同堆叠模拟的结果保持一致, 这进一步证明了其 2 种堆叠方式的形成. 氮气吸附曲线以及孔径分布的差异也提供了额外的证据(图 4(b)和 4(c)). 具有 AA 堆叠结构的 TAPT-TFPA COF 具有更大的吸附容量、孔径和比表面积(图 4(d)和 4(e)). 由于 Inclined 堆叠导致垂直孔转变为倾斜孔, 其吸附容量变小, 孔径和比表面积也相应减小<sup>[19]</sup>. 相同的化学结构, 由于其堆叠方式的改变, 原子周围的化学环境会存在微小的改变. 固体核磁的结果表明, 具有 AA 堆叠的 TAPT-TFPA COF 其上下层原子不存在错位, 在有限空间中相邻层之间的密切相互作用, 导致其化学位移向高场移动





**Fig. 4** (a) Comparison of experimental and simulation PXRD patterns of TAPT-TFPA COF treated with different solvents; (b)  $N_2$  adsorption-desorption curves, (c) pore size distribution and (d, e) BET plot of TAPT-TFPA COF; (f) Solid  $^{13}C$ -NMR spectra of TAPT-TFPA COF with different stacking methods obtained after different solvent treatments.

(图4(f))<sup>[20]</sup>. 聚合物分子的有效插层COF赋予的限域效应是实现长寿命室温磷光的关键, 这种可调的层间堆叠为聚合物的插层提供了一定的结构基础.

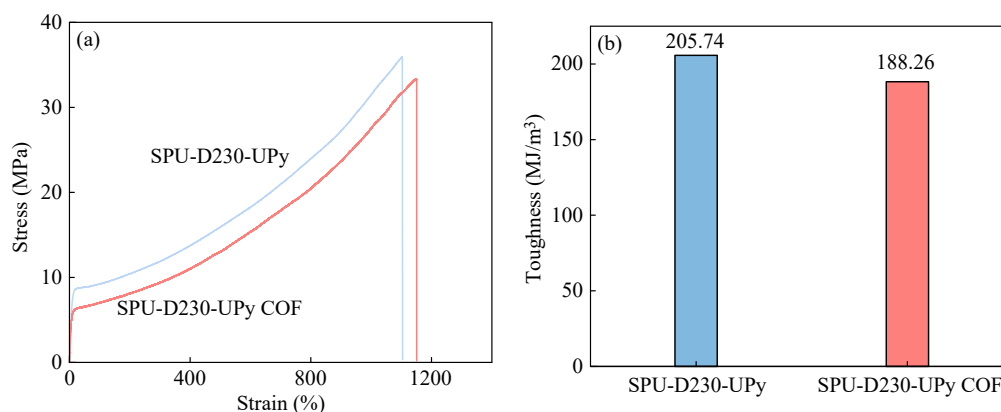
## 2.2 机械性能

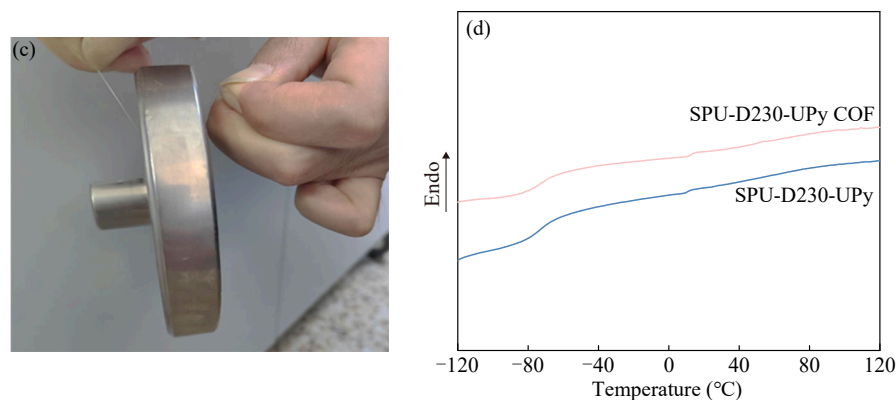
为了评估室温磷光共价有机框架弹性体的机械性能. 因此, 我们进行了一系列拉伸实验来测试SPU-D230-UPy和SPU-D230-UPy COF弹性体的机械性能. SPU-D230-UPy弹性体由于含有大量的动态氢键, 表现出上升的初始硬化区, 随后是屈服区. 表1总结了每个测试样品的详细机械参数. 为了更直观地反映力学性能的变化, 强度、韧性、伸长率和杨氏模量等参数的直方图如图5所示. 图5(a)为应力应变曲线, 采取断裂点

的最大应力为拉伸强度. 采取应力应变的曲线的积分面积为韧性, 为了更好地对比韧性的差异, 将2个结果进行了柱状图的对比(图5(b)). SPU-D230-UPy的拉伸强度、断裂伸长率、杨氏模量以及韧性分别为36.0 MPa、1108%、87.6 MPa和205.74 MJ/m<sup>3</sup>. SPU-D230-UPy COF的拉伸强度、断裂伸长率、杨氏模量及韧性分别为33.5 MPa、1153%、76.6 MPa和188.26 MJ/m<sup>3</sup>. COF的引入导致了拉伸强度、杨氏模量以及韧性的轻微下降, 断裂伸长率轻微升高, 但依然能够保持优异机械性能. 能够轻松的提起重物(图5(c)). 另外, SPU-D230-UPy弹性体的耐温性好, 又具有较低的玻璃化转变温度, 这为其在室温下保持优异的弹性提供了直接证据(图5(d)).

**Table 1** Comparison of ultimate tensile strength, elongation at break, Young's modulus, and toughness of SPU-D230-UPy and SPU-D230-UPy COF.

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (MPa)	Toughness (MJ/m <sup>3</sup> )
SPU-D230-UPy	36.0	1108	87.6	205.74
SPU-D230-UP COF	33.5	1153	76.6	188.26



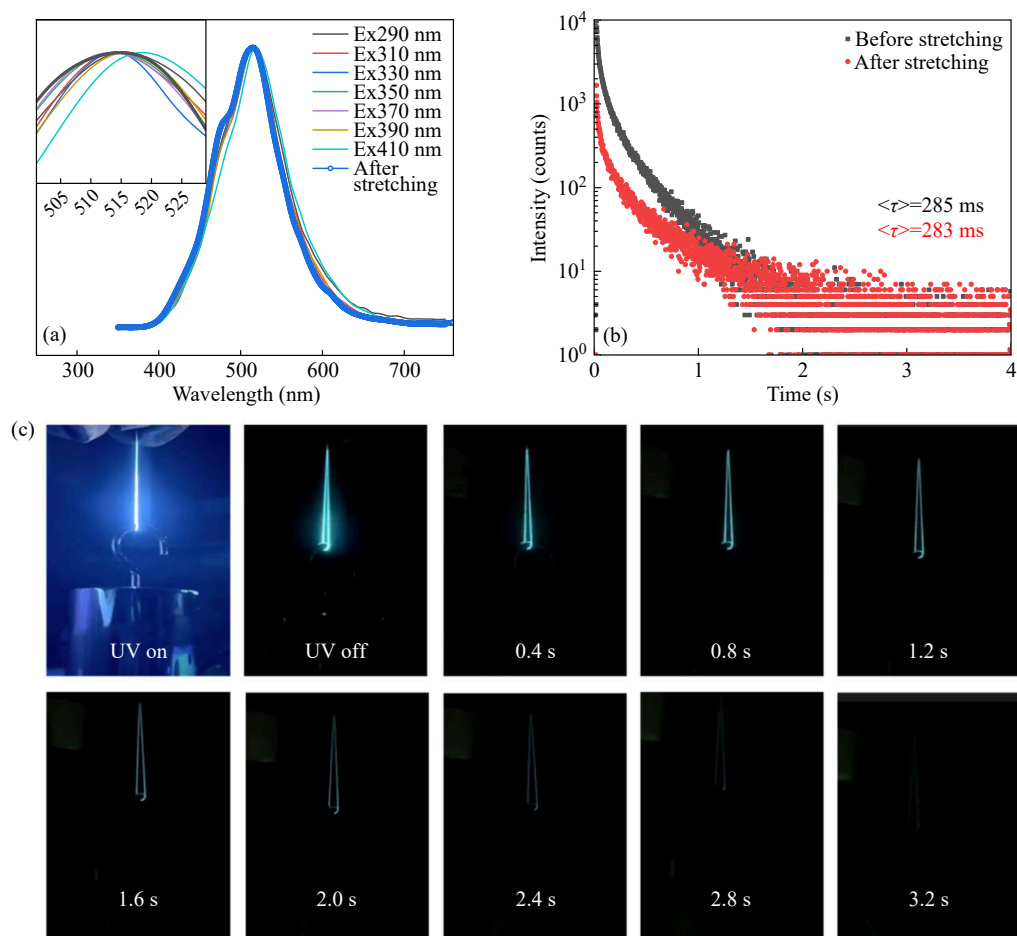


**Fig. 5** (a) Tensile stress strain curves and (b) toughness histogram of SPU-D230-UPy and SPU-D230-UPy COF; (c) Digital photo of SPU-D230-UPy COF lifting a heavy object; (d) DSC curves of SPU-D230-UPy and SPU-D230-UPy COF.

### 2.3 室温磷光

为了验证 SPU-D230-UPy COF 弹性体的磷光性质, 进行了磷光光谱的测试. 结果表明, 多重氢键提供的刚性环境以及长烷基链的柔性环境组成的软硬相间的结构, 不仅赋予了材料优异的机

械性能和高弹性, 同时还实现了 SPU-D230-UPy COF 弹性体的超长室温磷光发射. 如图 6(a)所示, 在延迟了 2.0 ms 状态下收集磷光光谱, SPU-D230-UPy COF 弹性体展现出 515 nm 的磷光发射, 且不随着激发波长改变而改变. 这说明磷光发色团



**Fig. 6** (a) Phosphorescence emission spectra of SPU-D230-UPy COF elastomer at different excitation wavelengths (delay 2.0 ms) and phosphorescence spectra after repeated deformation (dotted line plot); (b) Transient spectrum of SPU-D230-UPy COF elastomer at 515 nm and the transient spectrum after repeated deformation; (c) Phosphorescence photographs of SPU-D230-UPy COF elastomer in the tensile state after repeated deformation. (The online version is colorful.)

分子的构象固定, 多重氢键体系的硬段聚氨酯材料对 COF 限域的效果显著<sup>[21]</sup>. 此外, 其瞬态光谱的结果表明, 其磷光寿命达到 285 ms(图 6(b)), 已经超过了超长室温磷光 100 ms 的门槛<sup>[6]</sup>. 在实际应用中, 机械变形会导致荧光-磷光的寿命骤降. 这是因为在大面积变形下, 发色团与聚合物基体之间的相互作用以及发色团本身之间的相互作用会被破坏. 令人惊叹的是, SPU-D230-UPy COF 弹性体在机械拉伸条件下, 仍然能够保持较高的磷光发射, 且发光时间能够达到接近 3.0 s(图 6). 这源于聚氨酯软硬段的分离结构设计, 烷基链软段提供高弹性, 硬段提供一定的机械强度的同时实现最大化的 COF 限域实现磷光发射.

### 3 结论

开发了一种高度可拉伸和高强度的可持续发

光的超长室温共价有机框架磷光弹性体(SPU-D230-UPy COF), 该材料由软硬分离结构的聚氨酯弹性体限域共价有机框架组成. 聚氨酯的软段为弹性体提供高弹性, 含多重氢键的硬段提供高强度的同时还对 COF 形成了空间限域效应. 这些制备的 SPU-D230-UPy COF 展现出高的机械强度和高弹性, 并在除去 365 nm 的激发后展现出明亮且持续的发光. 力学研究表明, 所获的材料表现出~33.5 MPa 的强度和~188.26 MJ/m<sup>3</sup> 的优异韧性, 杨氏模量~76.6 MPa. 令人印象深刻的是, SPU-D230-UPy COF 即使在反复的机械变形也能保持强大的光学性能. 鉴于其优异的特性, 超长室温磷光共价有机框架弹性体有望成为可穿戴设备、柔性显示器和防伪设备应用的理想选择.

### REFERENCES

- 1 Zhao, W. J.; He, Z. K.; Tang, B. Z. Room-temperature phosphorescence from organic aggregates. *Nat. Rev. Mater.*, **2020**, 5, 869–885.
- 2 Zhang, K. Y.; Yu, Q.; Wei, H. J.; Liu, S. J.; Zhao, Q.; Huang, W. Long-lived emissive probes for time-resolved photoluminescence bioimaging and biosensing. *Chem. Rev.*, **2018**, 118(4), 1770–1839.
- 3 Zhou, B.; Xiao, G. W.; Yan, D. P. Boosting wide-range tunable long-afterglow in 1D metal-organic halide micro/nanocrystals for space/time-resolved information photonics. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(16), 2007571.
- 4 Li, F. Y.; Wang, M. Z.; Liu, S. J.; Zhao, Q. Halide-containing organic persistent luminescent materials for environmental sensing applications. *Chem. Sci.*, **2022**, 13(8), 2184–2201.
- 5 Li, D.; Yang, Y. J.; Yang, J.; Fang, M. M.; Tang, B. Z.; Li, Z. Completely aqueous processable stimulus responsive organic room temperature phosphorescence materials with tunable afterglow color. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 347.
- 6 Peng, H.; Xie, G. Z.; Cao, Y.; Zhang, L. Y.; Yan, X.; Zhang, X.; Miao, S. H.; Tao, Y.; Li, H. H.; Zheng, C.; Huang, W.; Chen, R. F. On-demand modulating afterglow color of water-soluble polymers through phosphorescence FRET for multicolor security printing. *Sci. Adv.*, **2022**, 8(15), eabk2925.
- 7 Li, T. T.; Zheng, Y.; Wu, C. Q.; Yan, C. Y.; Zhang, C.; Gao, H.; Chen, Q.; Zhang, K. Crosslink-enhanced strategy to achieve multicolor long-lived room temperature phosphorescent films with excellent photostability. *Chin. Chem. Lett.*, **2022**, 33(9), 4238–4242.
- 8 Wang, Z. H.; Qu, L. J.; Gao, L.; Zheng, X.; Zheng, Y.; Zhu, Y. Y.; Xia, J.; Zhang, Y. F.; Wang, C.; Li, Y. B.; Yang, C. L. Regulation of irradiation-dependent long-lived room temperature phosphorescence by controlling molecular structures of chromophores and matrix. *Adv. Opt. Mater.*, **2022**, 10(12), 2200481.
- 9 Wu, H. Z.; Wang, D. L.; Zhao, Z.; Wang, D.; Xiong, Y.; Tang, B. Z. Tailoring noncovalent interactions to activate persistent room-temperature phosphorescence from doped polyacrylonitrile films. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(32), 2101656.
- 10 Wang, C.; Zhang, Y. F.; Wang, Z. H.; Zheng, Y.; Zheng, X.; Gao, L.; Zhou, Q.; Hao, J. Q.; Pi, B. X.; Li, Q. K.; Yang, C. L.; Li, Y. B.; Wang, K. T.; Zhao, Y. L. Photo-induced dynamic room temperature phosphorescence based on triphenyl phosphonium containing polymers. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(18), 2111941.
- 11 Yang, Y. J.; Wang, J. Q.; Li, D.; Yang, J.; Fang, M. M.; Li, Z. Tunable photoresponsive behaviors based on triphenylamine derivatives: the pivotal role of  $\pi$ -conjugated structure and corresponding application. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(43), 2104002.

- 12 Matsuhisa, N.; Niu, S. M.; O'Neill, S. J. K.; Kang, J.; Ochiai, Y.; Katsumata, T.; Wu, H. C.; Ashizawa, M.; Wang, G. J. N.; Zhong, D. L.; Wang, X. L.; Gong, X. W.; Ning, R.; Gong, H. X.; You, I.; Zheng, Y.; Zhang, Z. T.; Tok, J. B. H.; Chen, X. D.; Bao, Z. N. High-frequency and intrinsically stretchable polymer diodes. *Nature*, **2021**, 600(7888), 246–252.
- 13 Zhang, Z. T.; Wang, W. C.; Jiang, Y. W.; Wang, Y. X.; Wu, Y. L.; Lai, J. C.; Niu, S. M.; Xu, C. Y.; Shih, C. C.; Wang, C.; Yan, H. P.; Galuska, L.; Prine, N.; Wu, H. C.; Zhong, D. L.; Chen, G.; Matsuhisa, N.; Zheng, Y.; Yu, Z. A.; Wang, Y.; Dauskardt, R.; Gu, X. D.; Tok, J. B. H.; Bao, Z. N. High-brightness all-polymer stretchable LED with charge-trapping dilution. *Nature*, **2022**, 603(7902), 624–630.
- 14 Zheng, Y. Q.; Liu, Y. X.; Zhong, D. L.; Nikzad, S.; Liu, S. H.; Yu, Z. A.; Liu, D. Y.; Wu, H. C.; Zhu, C. X.; Li, J. X.; Tran, H.; Tok, J. B. H.; Bao, Z. N. Monolithic optical microlithography of high-density elastic circuits. *Science*, **2021**, 373(6550), 88–94.
- 15 Wei, J.; Zhu, M. Y.; Du, T. C.; Li, J.; Dai, P. L.; Liu, C. Y.; Duan, J. Y.; Liu, S. J.; Zhou, X. C.; Zhang, S. D.; Guo, L.; Wang, H.; Ma, Y.; Huang, W.; Zhao, Q. Full-color persistent room temperature phosphorescent elastomers with robust optical properties. *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 4839.
- 16 Wang, S.; Ma, L.; Wang, Q. Y.; Shao, P. P.; Ma, D.; Yuan, S.; Lei, P.; Li, P. F.; Feng, X.; Wang, B. Covalent organic frameworks: a platform for the experimental establishment of the influence of intermolecular distance on phosphorescence. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(20), 5369–5374.
- 17 Shao, M. C.; Zhang, Q. S.; Wei, X. F.; Chen, J. Y.; Gao, W. Q.; Liu, G. C.; Kuang, J. H.; Bian, Y. S.; Wang, C. Y.; Liu, Y. W.; Qin, M. C.; Yue, J. L.; Wang, D.; Liu, Y. Q.; Guo, Y. L. Twisted node modulation of 2D-COFs for programmable long-afterglow luminescence. *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2023**, 4(2), 101273.
- 18 Xu, J.; Wang, X. Y.; Zhang, X. R.; Zhang, Y. M.; Yang, Z. H.; Li, S.; Tao, L. M.; Wang, Q. H.; Wang, T. M. Room-temperature self-healing supramolecular polyurethanes based on the synergistic strengthening of biomimetic hierarchical hydrogen-bonding interactions and coordination bonds. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 451, 138673.
- 19 Emmerling, S. T.; Schuldt, R.; Bette, S.; Yao, L.; Dinnebier, R. E.; Kästner, J.; Lotsch, B. V. Interlayer interactions as design tool for large-pore COFs. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(38), 15711–15722.
- 20 Kang, C. J.; Zhang, Z. Q.; Usadi, A. K.; Calabro, D. C.; Baugh, L. S.; Yu, K. X.; Wang, Y. X.; Zhao, D. Aggregated structures of two-dimensional covalent organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(7), 3192–3199.
- 21 Wei, J.; Liu, C. Y.; Duan, J. Y.; Shao, A. W.; Li, J. L.; Li, J. G.; Gu, W. J.; Li, Z. X.; Liu, S. J.; Ma, Y.; Huang, W.; Zhao, Q. Conformation-dependent dynamic organic phosphorescence through thermal energy driven molecular rotations. *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 627.

## Research Article

## Ultralong Room Temperature Phosphorescent Covalent Organic Framework Elastomers with Robust Mechanical Properties and High Elasticity

Jing Xu<sup>1,3</sup>, Tian-ze Chen<sup>1,3</sup>, Ming-chao Shao<sup>1,2\*</sup>, Yun-long Guo<sup>2\*</sup>, Xin-rui Zhang<sup>1</sup>, Ting-mei Wang<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Science and Technology on Wear and Protection of Materials,

Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(<sup>2</sup>Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Organic Solids,

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(<sup>3</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

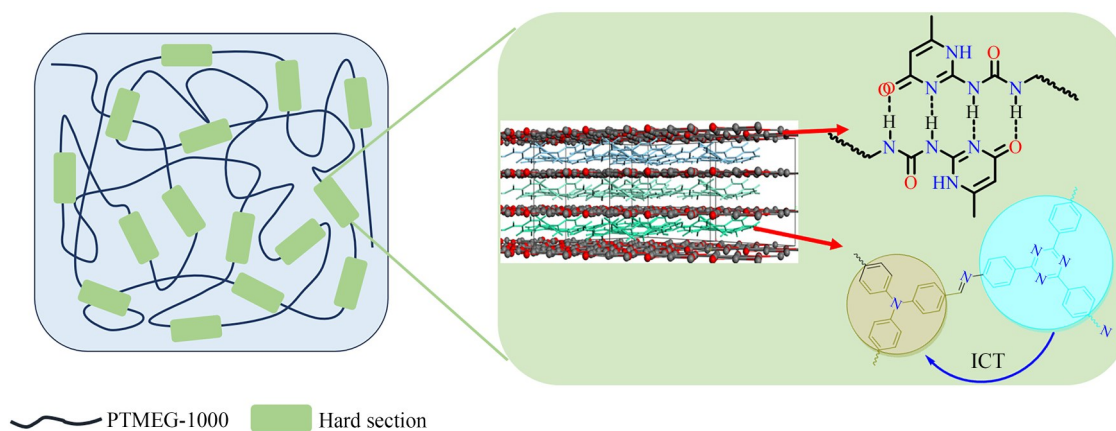
**Abstract** Elastomer materials with long-lasting and stable room-temperature phosphorescence have great potential in the fields of flexible electronics and photonics. However, developing such materials remains a daunting challenge. Systems of small molecule doped polymers are limited by the tensile properties of the

\* Corresponding authors: Ming-chao Shao, E-mail: shaomingchao@licp.cas.cn

Yun-long Guo, E-mail: guoyunlong@iccas.ac.cn



polymer matrix. Currently commonly used polymethylmethacrylate (PMMA) and poly(vinyl alcohol) (PVA) have poor tensile properties. However, the increased flexibility cannot provide rigid external conditions for phosphorescence emission. This trade-off parameter adjustment has always hindered its development. Here, we report a highly stretchable and mechanically strong sustainable luminescent room-temperature phosphorescent covalent organic framework elastomer (SPU-D230-UPy COF) material. The material is composed of an alkyl chain soft segment and a limited covalent organic framework containing multiple hydrogen bonding hard segments. This structural design of separated soft and hard segments provides the structural basis for high mechanical properties, high toughness, and phosphorescent emission. The soft segment structure can ensure its high stretchability, and the hard segment structure can provide high mechanical strength while also providing a rigid environment for phosphorescence emission. These prepared elastomers exhibit high mechanical properties and high elasticity, and exhibit bright and sustained luminescence after removal of 365 nm excitation (luminescence time lasts for 3.0 s). Mechanical studies show that the obtained material exhibits a strength of  $\sim 33.5$  MPa and excellent toughness of  $\sim 188.26$  MJ/m<sup>3</sup>, with a Young's modulus of  $\sim 76.6$  MPa. The material can easily lift heavy objects without breaking. Impressively, these elastomers maintain strong optical properties even under repeated mechanical deformation, an unprecedented property. These outstanding properties make these long-lasting luminescent elastomers ideal for potential applications in wearables, flexible displays, and anti-counterfeiting devices. This separate structural design of soft and hard segments effectively breaks the trade-off between structural flexibility and phosphorescence emission. It can not only improve the mechanical properties, flexibility and stretchability of the material, but also effectively maintain the phosphorescence emission, which will provide a new path for the development of stretchable elastomer phosphorescent emissive materials.



**Keywords** Elastomer, Covalent organic framework, Ultralong room temperature phosphorescence, Multiple hydrogen bonds