

N-苯基咪唑取代的蓝光聚(2,7-咪唑)的合成与表征*

黄红亮^{1,2} 陈 博^{1,2} 马志华^{1,2} 丁军桥¹ 王利祥^{1**}

(¹高分子物理与化学国家重点实验室 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

(²中国科学院大学 北京 100049)

摘 要 采用 Suzuki 聚合方法并通过改变催化剂的投料量,合成了一系列具有不同分子量的 *N*-苯基咪唑取代的蓝光聚(2,7-咪唑),并详细研究了分子量对聚合物的光物理、电化学和电致发光器件性质的影响.结果表明,刚性 *N*-苯基咪唑侧链的引入,能够有效地调控主链之间的相互作用,提高蓝光的色纯度,并使得该系列聚合物的固态荧光量子效率高达 0.40.同时,在热退火及器件工作过程中,没有观察到类似聚芴中绿光峰的出现,表明具有良好的光谱稳定性.单层聚合物电致发光器件的最大发光效率为 0.33 cd/A,色坐标为(0.18, 0.12).

关键词 聚合物发光二极管,聚(2,7-咪唑),*N*-苯基咪唑,蓝光聚合物,光谱稳定性

聚合物电致发光材料具有良好的加工性能和成膜性,能够利用低成本的旋涂或喷墨打印等湿法加工工艺来制备聚合物发光二极管(polymer light-emitting diodes, PLEDs),尤其是可折叠卷曲的大面积柔性器件,具有潜在的应用前景^[1,2].其中,具有良好光谱稳定性的高效纯蓝光聚合物材料的开发,对于实现 PLEDs 的全色显示起着至关重要的作用.目前,聚芴是一类常用的蓝光材料,但是它们在加热或器件制备/工作过程中会因“芴酮缺陷”或激基缔合物的产生而出现额外的绿光发射,严重影响了器件的色纯度及稳定性^[3,4].如果将芴看作是由亚甲基桥连的联苯结构,那么咪唑则是由亚胺基桥连的联苯结构单元.基于这种结构的类似性,聚(2,7-咪唑)和聚芴一样具有宽的带隙,能够作为蓝光聚合物材料设计的平台.同时,聚(2,7-咪唑)具有一些自身独特的优点,例如咪唑单元是全芳香结构,具有良好的化学稳定性,避免了类似“芴酮缺陷”的产生;N 原子易于被各种功能基团修饰,能够为调节所得聚合物的溶解性、光物理及电化学性质提供足够的空间;作为富电子单元,咪唑是空穴传输材料的常见组成部分,因此聚(2,7-咪唑)具有比聚芴更高的 HOMO 能级,有利于器件的空穴注入^[5,6].

近年来,聚(2,7-咪唑)及其衍生物的研究逐

渐引起了人们的关注.一方面,从聚合方法来看,不同研究组相继应用 Yamamoto^[7-10],Stille^[11]和 Suzuki^[12-16]聚合方法制备了聚(2,7-咪唑).对比可以发现,Yamamoto 方法所得聚合物的分子量普遍较低,且该方法用于不同单体的共聚时,仅能得到无规共聚物^[17];Stille 聚合由于相应锡盐单体的制备和纯化相对比较困难,使得其应用范围受到极大的限制^[18];Suzuki 聚合原则上没有上述两种方法的局限性^[19],可以很好地用于聚(2,7-咪唑)的合成.但是,至今仍未有文献系统研究 Suzuki 聚合中催化剂的投料量对聚(2,7-咪唑)分子量的调控以及分子量对材料光物理及电化学性质的影响.另一方面,从 N 原子上的取代基来看,聚(2,7-咪唑)经历了从最开始的烷基^[7,12]到苯基^[8-10]和三苯胺^[15]的发展历程.这些材料虽然在溶液中的荧光量子效率高达 0.90 以上,但是固态下的效率却急剧降低(< 0.10).此外,由于聚合物主链之间存在着强的相互作用,导致光致发光(PL)和电致发光(EL)光谱变宽,蓝光的色纯度较差.

针对这些问题,本文将刚性结构的 *N*-苯基咪唑引入到聚合物的侧链,设计合成了具有不同分子量的聚(2,7-咪唑)蓝光材料 BCzPCz01, BCzPCz02, BCzPCz05 和 BCzPCz10.通过催化剂投

* 庆祝王佛松院士 80 华诞专稿;2012-12-19 收稿,2013-01-01 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2009CB623601, 2009CB930603)、国家自然科学基金(基金号 21174144,21074130)和创新研究群体科学基金(基金号 20921061)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:lixiang@ciac.jl.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12409

料量的改变,该系列聚合物的分子量可以从 2.7×10^4 增加到 6.9×10^4 . 研究表明,随着分子量的增加,相应的溶液中的最大吸收峰和发射峰红移了大约 4 ~ 5 nm 左右. 同时,所有聚合物 BCzPCz01 ~ BCzPCz10 在固态下的荧光量子效率都达到了 0.40 左右,并且刚性 *N*-苯基咪唑单元的引入,可以有效地调控聚合物主链之间的相互作用,从而避免了烷基取代的模型化合物 DC8PCz 中出现的激基缔合物发射,提高了蓝光的色纯度. 基于聚合物 BCzPCz01 制备了具有良好光谱稳定性的蓝光单层器件,其最大电流效率为 0.33 cd/A,色坐标为(0.18,0.12).

1 实验部分

1.1 试剂与药品

所用试剂均购自 Acros 或 Aldrich,全部未经纯化,直接使用. 所用溶剂均按文献标准程序纯化. 模型聚合物 DC8PCz 的合成参照文献[12]方法.

1.2 分析和测试所用仪器

$^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 测试在德国 Bruker Avance 300 NMR 型核磁共振仪上完成,测量温度为室温,内标为 TMS,溶剂采用 CDCl_3 . 单体的 C, H, N 元素含量应用 Bio-Rad Co's 元素分析系统进行测定. 聚合物的数均 (M_n) 和重均 (M_w) 分子量由美国 Waters 410 型凝胶渗透色谱仪测定,四氢呋喃为淋洗液,并以窄分布聚苯乙烯样品校准工作曲线. 热分解温度 (T_d) 和玻璃化转变温度 (T_g) 均是用 Perkin Elmer 7 系列热分析系统进行测定. 热失重分析 (TGA) 的测量条件为: N_2 气氛,升温速率为 10 K/min; 示差扫描量热分析 (DSC) 测量条件为: N_2 气氛,二次升温,升温速率为 10 K/min. 紫外/可见吸收光谱的测量使用 Perkin-Elmer Lambda 35 型紫外/可见分光光度计; 荧光光谱测定使用美国 Perkin-Elmer LS 50B 型荧光光谱仪. 溶液态的吸收和发射光谱采用 10^{-6} mol/L 的甲苯溶液; 薄膜态的吸收和发射光谱是将聚合物旋涂在石英片上测量. 溶液态的光致发光荧光量子效率的测量是以硫酸奎宁的稀溶液作为标准物质 ($\Phi_{\text{pl}} = 0.55$); 薄膜态的光致发光荧光量子效率由积分球测量,激发波长为 325 nm. 电化学性质用循环伏安法 (CV) 测定,使用美国 EG&G 283 (Princeton Applied Research) 电化学仪器,以 0.1 mol/L 的四丁基高氯酸铵作为支持电解质,二茂

铁作为内标,扫描速度为 100 mV/s.

1.3 聚合物电致发光器件的制备与测试

将 ITO 导电玻璃先用专用的洗液进行擦洗,然后用清水冲洗,重复 3 次,再用去离子水冲洗,随后在烘箱中 120 °C 烘干. 冷却后,UVI 处理 25 min. 然后,在 ITO 表面以 2500 r/min 的速度旋涂 PEDOT:PSS 水溶液,时间为 60 s,得到约 40 nm 厚的膜,120 °C 烘 1 h. 接着,在 PEDOT:PSS 的表面以 1500 r/min 的速度旋涂聚合物的氯苯溶液 (10 mg/mL),所形成的发光层在真空下 80 °C 热退火 0.5 h. 最后,将旋涂好发光层的器件放入真空镀膜机腔内,相继在 10^{-3} Pa 的真空度下蒸镀 10 nm 厚的 Ca 和在 10^{-4} Pa 条件下蒸镀 100 nm 厚的 Al 构成 Ca/Al 阴极. 聚合物电致发光器件的电流-电压-亮度曲线以及电致发光光谱的测量均由计算机控制的美国 Keithley2400 Sourcemeter 和 PR650 SpectraScan Photometer 来完成.

1.4 单体及聚合物的合成

1.4.1 2-硝基-4,4'-二溴联苯(1)的合成

取 4,4'-二溴联苯 (40.0 g, 130.0 mmol) 置于三口瓶中,加入 500 mL 冰醋酸. 磁力搅拌,油浴加热到 100 °C. 185 mL 发烟硝酸倒入 15 mL 水中,混合均匀,然后用滴液漏斗滴入到上述反应液中,在大约 20 min 内滴加完毕,继续搅拌反应 30 min 后,撤去油浴,置于空气中冷却. 反应液倒入大量水中,产物以黄色絮状固体析出,过滤,以大量水冲洗滤饼,抽干得 44 g 亮黄色絮状固体,产率 96%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.16 (q, 2H), 7.28 (d, 1H), 7.56 (q, 2H), 7.75 (dd, 1H), 8.02 (d, 1H).

1.4.2 2,7-二溴咪唑(2)的合成

2-硝基-4,4'-二溴联苯 (1) (42.6 g, 120.0 mmol) 和三苯基膦 (78.7 g, 300.0 mmol) 溶于 250 mL 邻二氯苯中,抽换气 3 次,160 °C 微沸反应 10 h. 冷却到室温后,减压蒸馏除去邻二氯苯溶剂. 粗产物以石油醚和二氯甲烷的混合溶剂 (V:V = 10:1) 作为淋洗剂进行硅胶柱分离,得淡黄色粉末状固体 28.1 g,产率 72%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.36 (dd, 2H), 7.58 (d, 2H), 7.88 (d, 2H), 8.05 (s, 1H).

1.4.3 *N*-(4-碘苯基)-2,7-二溴咪唑(3)的合成

在反应混合物 2,7-二溴咪唑 (2) (24.6 g, 75.0 mmol), 对二碘苯 (49.5 g, 75.0 mmol), 碘化亚铜 (0.7 g, 3.9 mmol), 1,10-邻菲罗啉 (1.5 g,

7.5 mmol) 和氢氧化钾(8.3 g, 150.0 mmol) 中加入 200 mL 二甲苯, 氩气保护, 135 °C 反应 24 h. 反应冷却至室温后, 先以稀氨水洗涤 3 次, 再分别用稀盐酸和水洗涤 3 次, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 除去溶剂后以石油醚为淋洗剂进行硅胶柱分离, 得 15.9 g 白色固体, 产率 40%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 7.97 (d, 2H), 7.93 (d, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.41 (dd, 2H), 7.27 (d, 2H).

1.4.4 3,6-二辛基咪唑的合成(5)

咪唑(12.0 g, 72.0 mmol) 和二氯化锌(29.2 g, 216.0 mmol) 溶于 100 mL 硝基甲烷, 将辛酰氯(35.2 g, 216.0 mmol) 缓慢滴加到反应体系中. 滴毕, 室温继续反应 24 h. 加入 100 mL 的 1 mol/L 盐酸终止反应, 反应体系用二氯甲烷萃取后有机相用水洗 3 次, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 除去溶剂后粗产物用乙醇重结晶, 得 3,6-二辛酰基咪唑(4) 21.6 g, 产率 72%. 将 4 (18.3 g, 43.8 mmol), 氢氧化钠(17.7 g, 439.2 mmol) 加入到 500 mL 乙二醇中, 在氩气保护下加入 34.8 mL 64% 的水合肼(34.8 g, 695.4 mmol), 先在 120 °C 反应 6 h, 再升温至 180 °C 反应 12 h. 冷却后, 将反应液倒入水中, 二氯甲烷萃取, 有机相水洗至中性, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 除去溶剂后以石油醚和乙酸乙酯的混合溶剂(V:V=100:1) 为淋洗剂硅胶柱分离, 得产物 13.5 g, 产率 79%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 0.86 ~ 0.90 (t, 6H), 1.27 ~ 1.34 (m, 20H), 1.67 ~ 1.72 (m, 4H), 2.73 ~ 2.78 (t, 4H), 7.19 ~ 7.22 (dd, 2H), 7.28 ~ 7.31 (d, 2H), 7.84 (br, 2H).

1.4.5 聚合单体 M1 的合成

N-(4-碘苯基)-2,7-二溴咪唑(3) (15.8 g, 30.0 mmol), 3,6-二辛基咪唑(5) (11.7 g, 30.0 mmol), 碘化亚铜(2.9 g, 1.5 mmol), 1,10-邻菲啉(0.6 g, 3.0 mmol) 和氢氧化钾(3.3 g, 60.0 mmol) 溶于 120 mL 二甲苯中, 氩气保护下 135 °C 反应 24 h. 冷却后, 分别以稀氨水, 稀盐酸, 水各洗涤 3 次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤, 除去溶剂后以石油醚为淋洗剂进行硅胶柱分离, 得白色固体 12.9 g, 产率 60%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.03 ~ 7.92 (m, 4H), 7.89 ~ 7.81 (m, 2H), 7.76 ~ 7.69 (m, 2H), 7.65 ~ 7.61 (m, 2H), 7.54 ~ 7.42 (m, 4H), 7.33 ~ 7.27 (m, 2H), 2.82 (t, 4H), 1.74 (tt, 4H), 1.46 ~ 1.21 (m, 20H), 0.89 (t, 6H); ¹³C-NMR (100

MHz, CDCl₃, δ): 141.87, 139.23, 138.29, 135.05, 134.68, 128.38, 128.28, 126.78, 123.94, 123.80, 121.87, 121.60, 120.19, 119.74, 113.07, 109.41, 36.06, 32.36, 31.96, 29.62, 29.43, 29.36, 22.73, 14.16; 元素分析值/(计算值, %): C 69.84 (69.87), H 6.40 (6.37), N 3.33 (3.54).

1.4.6 聚合单体 M2 的合成

M1 (7.9 g, 10.0 mmol), 联硼酸频那醇酯(10.1 g, 40.0 mmol), 1,1'-双二苯基膦二茂铁二氯化钨(0.5 g, 0.6 mmol), 醋酸钾(5.8 g, 60.0 mmol) 加入到 100 mL DMF 溶剂中, 在氩气保护下 100 °C 反应 20 h. 冷却后将反应液倒入水中, 过滤, 将滤出物以乙醚溶解, 水洗 3 次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤, 旋蒸除去溶剂, 粗产物以石油醚和二氯甲烷的混合溶剂(V:V=4:1) 为淋洗剂硅胶柱分离, 得白色泡沫状固体 7.6 g, 产率 85%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.20 (d, 2H), 7.95 (d, 4H), 7.81 (dd, 6H), 7.56 (d, 2H), 7.30 (d, 2H), 2.83 (t, 4H), 1.81 ~ 1.70 (m, 4H), 1.47 ~ 1.23 (m, 44H), 0.89 (t, 6H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ): 140.98, 139.39, 137.43, 136.09, 134.78, 128.78, 128.05, 126.66, 126.37, 125.76, 123.71, 120.06, 119.65, 116.13, 109.62, 83.89, 36.06, 32.36, 31.94, 29.60, 29.41, 29.34, 24.89, 22.70, 14.13; 元素分析值/(计算值, %): C 78.37 (78.73), H 8.39 (8.43), N 2.94 (3.17).

1.4.7 聚合物的合成

BCzPCzO1 的合成是在聚合瓶中精确称取聚合单体 M1 (0.7907 g, 1.00 mmol), M2 (0.8848 g, 1.00 mmol), aliquat336 (20 mg) 和四(三苯基膦)钨(2.3 mg, 0.002 mmol) 后, 充分置换气, 氩气保护下加入 2 mL 碳酸钾水溶液(2 mol/L) 和 8 mL 甲苯溶剂. 反应体系在 95 °C 避光反应 24 h 后, 氩气保护下先后加入苯硼酸(100 mg) 及溴苯(1 mL) 进行封端, 各反应 12 h. 反应结束后, 用二氯甲烷萃取, 水洗, 浓缩后在甲醇中沉降. 所得聚合物包在滤纸中, 置于索氏提取器中, 用丙酮抽提 48 h. 最后将抽提后的聚合物重新溶于二氯甲烷, 并用甲醇沉降, 得到最终纤维状的聚合物, 产率 60%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.33 ~ 8.19 (m, 2H), 7.84 (m, 10H), 7.67 (d, 2H),

7.44 (t, 2H), 7.14 (d, 2H), 2.74 (s, 4H), 1.67 (d, 4H), 1.30 (br, 20H), 0.87 (dd, 6H).

BCzPCz02 的合成是除了催化剂四(三苯基膦)钯的投料量为 4.6 mg (0.004 mmol) 外,其他均与 BCzPCz01 的合成相同,产率 57%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.32 ~ 8.19 (m, 2H), 7.85 (m, 10H), 7.67 (d, 2H), 7.44 (t, 2H), 7.13 (d, 2H), 2.74 (s, 4H), 1.67 (d, 4H), 1.30 (br, 20H), 0.87 (dd, 6H).

BCzPCz05 的合成是除了催化剂四(三苯基膦)钯的投料量为 11 mg (0.010 mmol) 外,其他均与 BCzPCz01 的合成相同,产率 62%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.33 ~ 8.19 (m, 2H), 7.85 (m, 10H), 7.67 (d, 2H), 7.45 (t, 2H), 7.14 (d, 2H), 2.74 (s, 4H), 1.68 (d, 4H), 1.30 (br, 20H), 0.87 (dd, 6H).

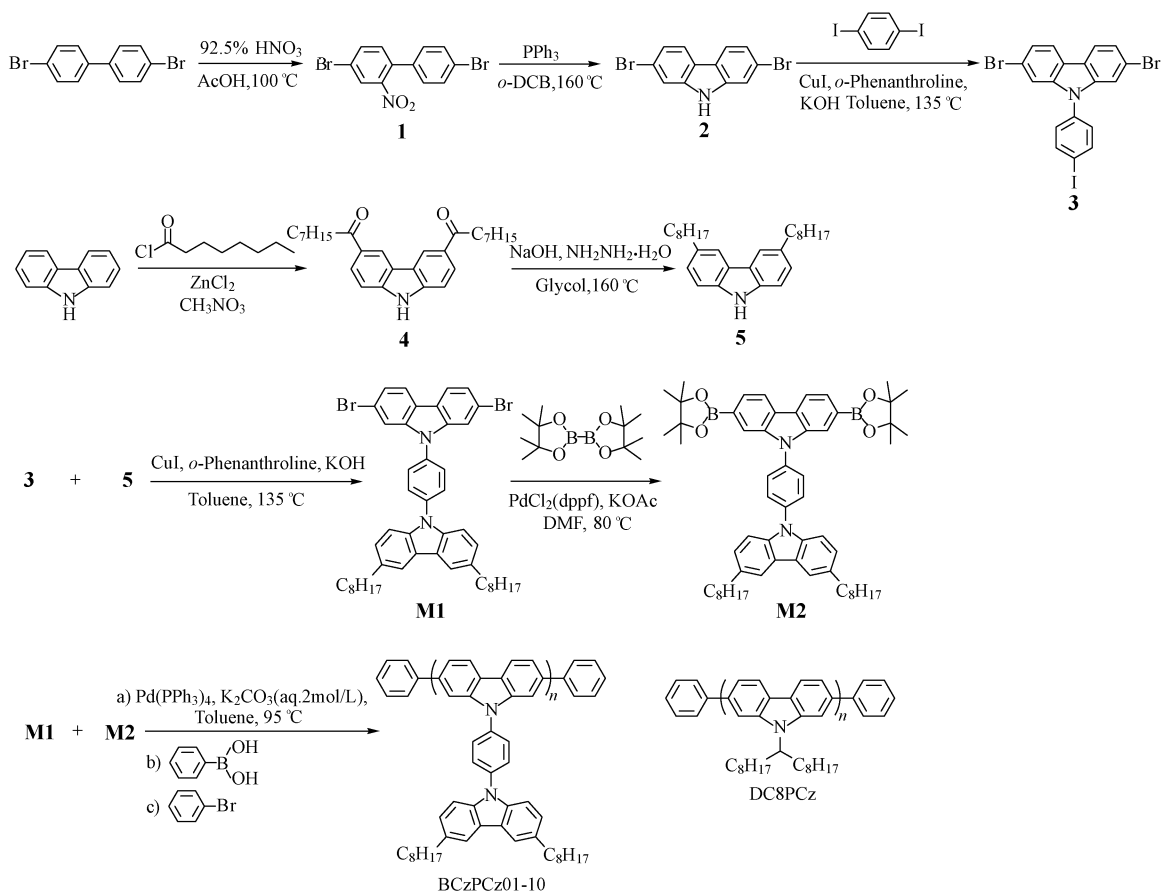
BCzPCz10 的合成是除了催化剂四(三苯基膦)钯的投料量为 23 mg (0.020 mmol) 外,其他均与 BCzPCz01 的合成相同,产率 65%. $^1\text{H-NMR}$

(300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.33 ~ 8.19 (m, 2H), 7.84 (m, 10H), 7.67 (d, 2H), 7.44 (t, 2H), 7.14 (d, 2H), 2.74 (s, 4H), 1.67 (d, 4H), 1.30 (br, 20H), 0.87 (dd, 6H).

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成

本文首先由原料 4,4'-二溴联苯出发,通过 Cadogan 方法^[20,21]制得 2,7-二溴咪唑,然后与对二碘苯反应得到中间体 **3** (如示意图 1). 另一方面,咪唑依次经过 3,6-酰基化和黄鸣龙还原反应,得到 3,6-二辛基咪唑 **5**. 随后,中间体 **3** 和 **5** 通过选择性的 Ullmann 偶联反应^[22]得到双溴取代的聚合单体 **M1**. 该单体进一步与联硼酸频那醇酯在钯催化作用下反应,生成双硼酸酯取代的聚合单体 **M2**. 聚合物由经典的 Suzuki 聚合反应得到,并且我们通过调节催化剂的投料量(1 ~ 10‰, 相对于一个反应位点)得到了具有不同分子量的聚合物(见表 1). 根据催化剂投料量的不同,我们将这些聚合物分别命名为 BCzPCz01,



Scheme 1 The synthetic routes of the monomers and polymers, as well as the molecular structure of the model polymer DC8PCz for comparison

BCzPCz02, BCzPCz05 和 BCzPCz10. 同时, 为了说明 *N*-苯基咪唑取代基的优势, 我们根据文献合成了模型化合物^[12], 即烷基取代的聚(2,7-咪唑) DC8PCz.

从表 1 中可以观察到, 当催化剂的投料量从 10% 逐步调整到 1%, 所得聚合物的数均分子量从 2.7×10^4 增加至 6.9×10^4 万, 且分散度保持在 2.5 至 3.2 之间. 这可能是因为随着催化剂投料量的减少, 由芳基交换^[23]所导致的链转移或链

终止反应的发生几率降低, 从而使得聚合物的分子量增加. 所有聚合物 BCzPCz01 ~ BCzPCz10 的分子量要明显高于早期通过 Yamamoto 聚合方法得到的聚(2,7-咪唑)^[7,8,10], 并且它们在常用的有机溶剂如氯仿、四氢呋喃、甲苯、氯苯中都具有良好的溶解性, 进而可以在室温条件下旋涂得到高质量的薄膜. 热力学分析表明, 所有聚合物均表现出良好的热稳定性, 其玻璃化转变温度在 80 °C 左右, 热分解温度在 380 °C 以上.

Table 1 Molecular weights and thermal properties of the polymers

Polymer	Catalyst amount (%)	$M_n^a \times 10^{-4}$	$M_w^a \times 10^{-4}$	PDI ^a	T_g^b (°C)	T_d^c (°C)
BCzPCz01	1	6.9	17.2	2.5	82	392
BCzPCz02	2	5.3	15.9	3.0	79	388
BCzPCz05	5	4.2	12.2	2.9	80	388
BCzPCz10	10	2.7	7.0	2.6	78	387
DC8PCz	1	5.5	17.6	3.2	78	391

^aDetermined by GPC using THF as eluent with polystyrene as the standard; ^bTemperature at which 5% weight loss occurred as measured by TGA in N₂; ^cObtained by DSC under N₂

2.2 光物理性质

首先, 我们研究了分子量对聚合物光物理性质的影响, 相关结果总结在表 2 中. 图 1 给出了具有不同分子量的 BCzPCz 系列聚合物在甲苯溶液中和膜态下的紫外-可见吸收光谱与 PL 光谱. 在溶液中, 从 BCzPCz10 到 BCzPCz01, 随着分子量的增加, 聚合物主链的共轭程度增加, 最大吸收峰由

386 nm 红移到 390 nm, 发射峰也由 413 nm 红移到 418 nm. 与之对应的是, 膜态下的 PL 光谱也表现出 2 nm 的红移, 由 431 nm 红移到 433 nm. 此外, 从溶液到膜态, 所有聚合物 BCzPCz01-BCzPCz10 均发生了 15 ~ 18 nm 左右的红移, 表明固态下存在着一定程度的聚集.

Table 2 Photophysical and electrochemical properties of the polymers

Polymer	Solution			Film			E_g^e (eV)	HOMO ^f (eV)	LUMO ^g (eV)
	λ_{abs}^a (nm)	λ_{pl}^a (nm)	Φ_{pl}^b	λ_{abs}^c (nm)	λ_{pl}^c (nm)	Φ_{pl}^d			
BCzPCz01	390	418	0.80	390	433	0.44	2.95	-5.68	-2.73
BCzPCz02	389	416	0.80	390	432	0.43	2.93	-5.66	-2.73
BCzPCz05	387	414	0.83	390	431	0.41	2.93	-5.65	-2.73
BCzPCz10	386	413	0.84	390	431	0.46	2.92	-5.67	-2.72
DC8PCz	386	414	0.79	390	431	0.39	2.95	-5.68	-2.73

^aMeasured in toluene at the concentration of 10^{-6} mol/L at 298 K and the excitation wavelength is 380 nm; ^bMeasured using quinine sulfate in 0.5 mol/L H₂SO₄ ($\Phi_{pl} = 0.55$) as the standard; ^cMeasured in film state at 298 K and the excitation wavelength is 380 nm; ^dDetermined by integrating sphere using 325 nm excitation of a He-Cd laser; ^eEstimated from the onset of the absorption spectra; ^fHOMO = $-e(4.8 \text{ V} + E_{ox})$, where E_{ox} was taken from the onset of the oxidation potential; ^gLUMO = $E_g + \text{HOMO}$

接下来, 我们选择 BCzPCz01 与模型聚合物 DC8PCz (见示意图 1) 进行对比研究, 考察当聚合物的侧链由烷基转变为 *N*-苯基咪唑后光物理性质的变化趋势. 如图 2(a) 所示, 由于 *N*-苯基咪唑取代基在纵向上对聚合物的共轭程度有着一定的

贡献, BCzPCz01 在甲苯溶液中的吸收和发射相对于 DC8PCz 均表现出了 4 nm 的红移. 而在膜态下, 这种红移程度缩小到 2 nm 左右 (见图 2(b) 和表 2). 更为显著的差异则表现在, DC8PCz 薄膜态的 PL 光谱在 500 ~ 700 nm 之间出现了明显的长

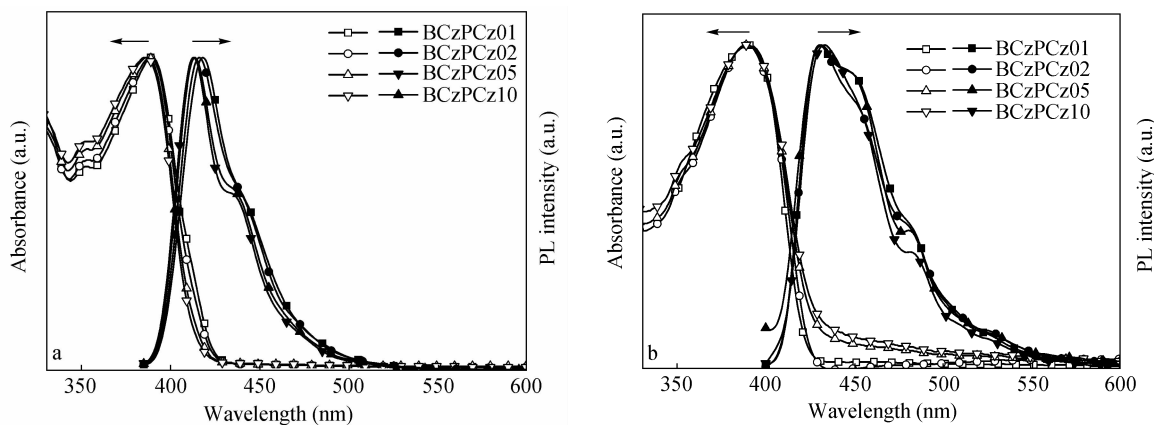


Fig. 1 Normalized UV-Vis absorption and PL spectra of the polymers in toluene (10^{-6} mol/L) (a) and in film (b)

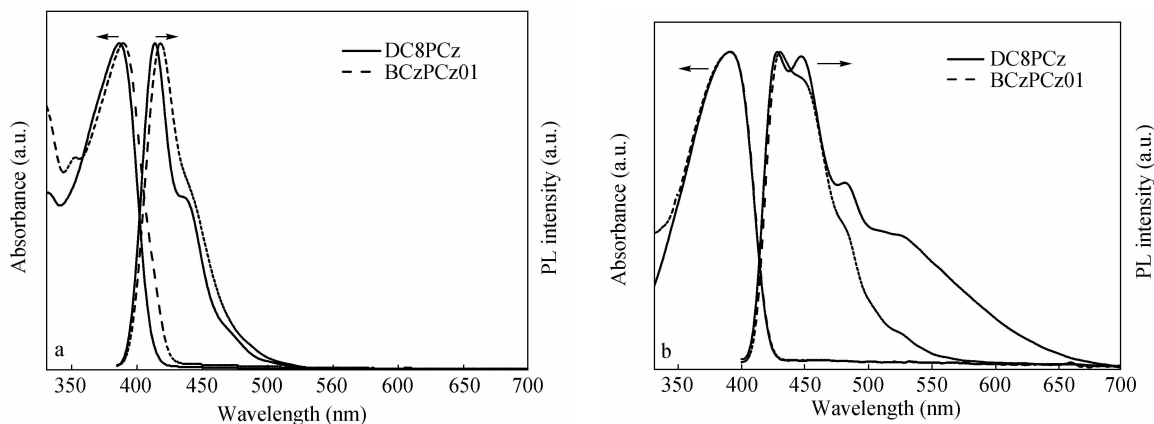


Fig. 2 UV-Vis absorption and PL spectra of BCzPCz01 in comparison with DC8PCz in toluene (10^{-6} mol/L) (a) and in film (b)

波长发射. 这可能是由于在 DC8PCz 中, 烷基取代基不足以抑制聚合物主链之间的相互作用, 从而导致了激基缔合物的产生^[7, 12]; 而在 BCzPCz01 中, 我们并没有观察到激基缔合物的发射. 这说明, 刚性大位阻基团 *N*-苯基咔唑的引入, 能够有效地调控聚合物主链之间的相互作用.

值得一提的是, BCzPCz01 在固态下的光致发光荧光量子效率高达 0.44, 相较于文献报道的三苯胺取代的聚(2,7-咔唑) (0.08) 有了大幅度的提高^[15]. 我们推测主要原因是和三苯胺相比, *N*-苯基咔唑表现得更为刚性, 因此对聚合物主链之间相互作用的调节更为有效. 除了量子效率外, 考虑到蓝光的光谱稳定性是衡量蓝光聚合物材料的另一个重要指标, 我们对 BCzPCz01 的旋涂膜进行了不同条件下的热退火实验. 图 3 比较了原始薄膜以及薄膜在空气和真空中分别 150 °C 退火 2 h 后的 PL 光谱. 如图 3 所示, 即使是在有氧气参与的退火条件下, 在 500 ~ 600 nm 处仍然没有观察到明显的类似于聚芴中因芴酮缺陷所导致的绿

光发射峰. 这进一步证明了与聚芴不同, BCzPCz01 由于聚(2,7-咔唑)特有的全芳香结构避免了芴酮缺陷的生成, 同时也说明 BCzPCz01 的 PL 光谱对热处理表现出良好的稳定性, 是一类很有潜力的聚合物蓝光材料.

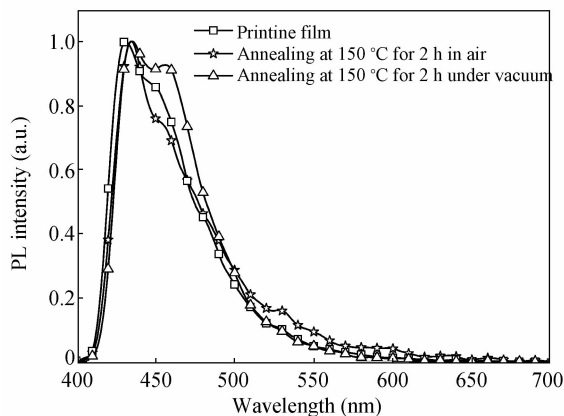


Fig. 3 Comparison of the film state PL spectra of BCzPCz01 at different annealing conditions

2.3 电化学性质

我们使用经典的三电极电化学反应池,以金属铂为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,玻碳电极为工作电极,并以四丁基高氯酸铵为电解质,乙腈为溶剂,表征了聚合物的电化学性质.通过正向的循环伏安曲线可以得到它们的氧化起始电位(E_{ox}),并由半经验公式 [$HOMO = -e(4.8 V + E_{ox})$] 计算出它们的最高占据分子轨道(HOMO)能级.然后,根据 HOMO 能级和光学带隙(E_g 由吸收光谱的起始峰位估算得到)由公式 [$LUMO = E_g + HOMO$] 计算最低未占据分子轨道(LUMO)能级,结果列在表 2 中.所有聚合物 BCzPCz01 ~ BCzPCz10 的 HOMO 能级均在 $-5.65 \sim -5.68$ eV 左右,LUMO 能级均在 $-2.72 \sim -2.73$ eV 左右,不受聚合物分子量的影响.但是和聚芴相比(-5.78 eV),它们的 HOMO 能级增加了大约 0.1 eV,这主要是由于咪唑单元比芴更具有富电子性,因此更易于被氧化(见图 4).

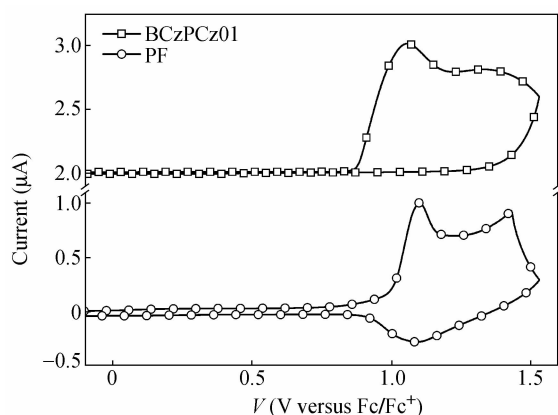


Fig. 4 Comparison of the CV curves between BCzPCz01 and polyfluorene (PF) films measured in acetonitrile solution using $(n-Bu)_4NClO_4$ (0.1 mol/L) as supporting electrolyte at a scan rate of 100 mV/s

2.4 电致发光性能

根据上述讨论,聚合物 BCzPCz01 不仅具有较高的荧光量子效率和良好的光谱热稳定性,而且在长波方向上没有激基缔合物的发射,蓝光色纯度好,因此这里我们以 BCzPCz01 作为发光层制备了单层聚合物电致发光器件.器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/BCzPCz01/Ca/Al,其中,ITO 代表铟锡氧化物,PEDOT:PSS 代表聚 3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸.如图 5 所示,器件的 EL 光谱和 BCzPCz01 膜态下的 PL 光谱相近,最大发光峰位于 431 nm,色坐标为 (0.18, 0.12),并且没

有发现新峰的出现,说明其 EL 发射来自于 BCzPCz01 本身.同时,当电流密度由 46 mA/cm^2 增大至 186 mA/cm^2 时,器件的 EL 光谱保持不变,表明在电场的作用下,BCzPCz01 具有很好的光谱稳定性.

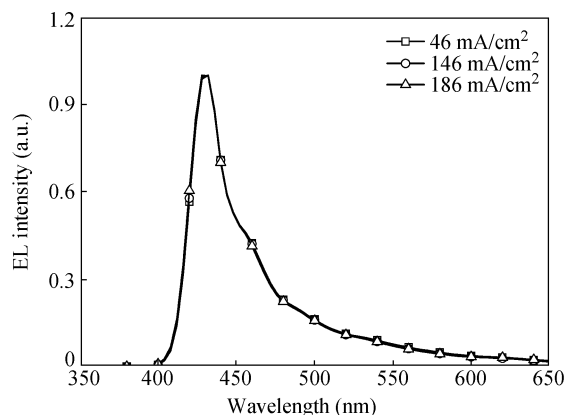


Fig. 5 EL spectra of BCzPCz01 at different current densities

图 6(a) 和 6(b) 分别给出了器件的电流密度-电压-亮度曲线和发光效率随电流密度的变化曲线.从图中可以看出,器件的启亮电压(亮度达到 1 cd/m^2 时的电压)为 4.5 V,最大发光效率为 0.33 cd/A ,最大亮度达到了 840 cd/m^2 .与三苯胺取代的聚(2,7-咪唑)相比(发光效率为 0.2 cd/A ,最大亮度为 250 cd/m^2)^[15],BCzPCz01 的器件性能提高了 65%.这主要是因为 BCzPCz01 的固态荧光量子效率(0.44)要高于三苯胺取代的聚(2,7-咪唑)(0.08).同时,为了考察分子量对器件性能的影响,我们在同等的条件下制备了具有较低分子量聚合物 BCzPCz10 的电致发光器件.如图 6(b) 所示,BCzPCz10 的最大发光效率为 0.30 cd/A ,十分接近 BCzPCz01 (0.33 cd/A),表明分子量的变化并未对其电致发光性能产生显著影响.这和分子量几乎不影响聚合物的荧光量子效率相吻合(表 2).考虑到 BCzPCz01 的主链和侧链由具有良好空穴传输性能的咪唑单元所构成,因此在单层器件中空穴电流会远大于电子电流.从载流子传输平衡的角度来讲,在发光层中掺入一定比例的电子传输材料如 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) 或者在发光层和阴极之间加入一层额外的电子传输层,都有可能改善器件的性能,相关工作正在进行之中.

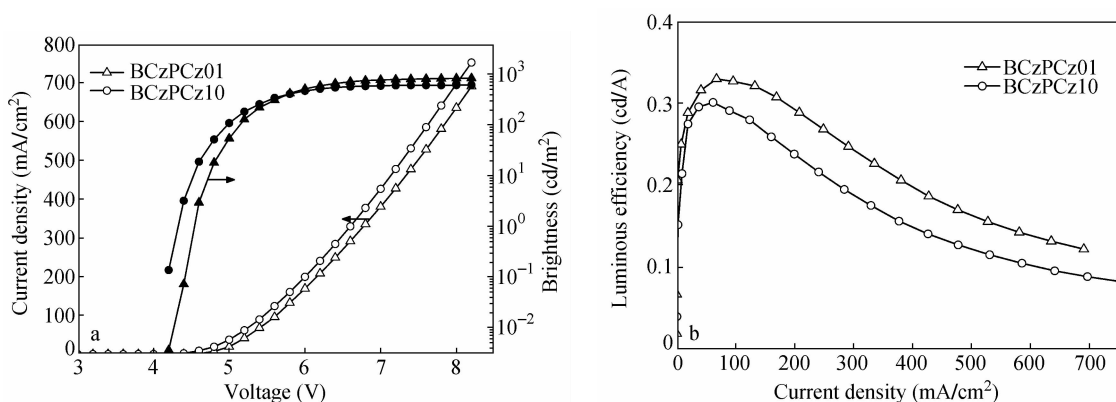


Fig. 6 Current density-voltage-brightness curves (a) and current density dependence of the luminous efficiency of BCzPCz01 and BCzPCz10

3 结论

本文通过 Suzuki 聚合方法合成了一系列具有不同分子量的 *N*-苯基咪唑取代的聚(2,7-咪唑)蓝光材料 BCzPCz01 ~ BCzPCz10. 相对于烷基和三苯胺取代的类似物,该系列聚合物由于刚性大位阻基团 *N*-苯基咪唑的引入,有效地抑制了激基缔合物的产生,提高了蓝光的色纯度,同时膜态

下的荧光量子效率高达 0.40 以上. 在这些聚合物中,BCzPCz01 在热或电场的作用下,PL 或 EL 光谱基本保持不变,具有良好的光谱稳定性,相应的蓝光单层器件的色坐标为 (0.18, 0.12),最大发光效率达到了 0.33 cd/A. 该研究结果为设计合成高效稳定的纯蓝光聚合物材料提供了新的途径.

REFERENCES

- Kraft A, Grimsdale A C, Holmes A B. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 402 ~ 428
- Grimsdale A C, Chan K L, Martin R E, Jokisz P G, Holmes A B. *Chem Rev*, 2009, 109: 897 ~ 1091
- Romaner L, Pogantsch A, de Freitas P. S, Scherf U, Gaal M, Zojer E, List E J W. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 597 ~ 601
- Kuik M, Wetzelaer G J A H, Ladde J G, Nicolai H T, Wildeman J, Sweelssen J, Blom P W M. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 4502 ~ 4509
- Morin J. F, Leclerc M, Ades D, Siove A. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 761 ~ 778
- Blouin N, Leclerc M. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1110 ~ 1119
- Morin J. F, Leclerc M. *Macromolecules*, 2001, 34: 4680 ~ 4682
- Kijima M, Koguchi R, Abe S. *Chem Lett*, 2005, 34: 900 ~ 901
- Kobayashi N, Koguchi R, Kijima M. *Macromolecules*, 2006, 39: 9102 ~ 9111
- Koguchi R, Kobayashi N, Shinnai T, Oikawa K, Tsuchiya K, Kijima M. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 439 ~ 449
- Wakim S, Blouin N, Gingras E, Tao Y, Leclerc M. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 1798 ~ 1803
- Huang J, Niu Y H, Yang W, Mo Y Q, Yuan M, Cao Y. *Macromolecules*, 2002, 35: 6080 ~ 6082
- Zotti G, Schiavon G, Zecchin S, Morin J F, Leclerc M. *Macromolecules*, 2002, 35: 2122 ~ 2128
- Iraqi A, Simmance T G, Yi H, Stevenson M, Lidzey D G. *Chem Mater*, 2006, 18: 5789 ~ 5797
- Yi H, Iraqi A, Stevenson M, Elliott C. J, Lidzey D G. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 1155 ~ 1160
- Xu X, Cai W, Chen J, Cao Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, 49: 1263 ~ 1272
- Yamamoto T. *Bull Chem Soc Jpn*, 1999, 72: 621 ~ 638
- Bao Z. N, Chan W. K, Yu L P. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 12426 ~ 12435
- Schlüter A D. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 1533 ~ 1556
- Cadogan J I G, Cameron-Wood M, Mackie R K, Searle R J G. *J Chem Soc*, 1965, 4831 ~ 4837
- Cadogan J I G. *Synthesis*, 1969, 11 ~ 17
- Hassan J, Sevignon M, Gozzi C, Schulz E, Lemaire M. *Chem Rev*, 2002, 102: 1359 ~ 1469
- Kong K C, Cheng C H. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 6313 ~ 6315

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BLUE-EMITTING POLY(2,7-CARBAZOLE)S SUBSTITUTED WITH *N*-PHENYLCARBAZOLE

Hong-liang Huang^{1,2}, Bo Chen^{1,2}, Zhi-hua Ma^{1,2}, Jun-qiao Ding¹, Li-xiang Wang¹

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract A series of blue-emitting poly(2,7-carbazole)s substituted with *N*-phenylcarbazole (BCzPCz01-BCzPCz10) have been synthesized *via* Suzuki polymerization. By reducing the loading of Pd catalyst from 10% to 1%, their number-average molecular weights are correspondingly increased from 27000 to 69000 while their polydispersity indexes (PDI) remain in the range of 2.5 to 3.0. And the effect of the molecular weight on their photophysical, electrochemical and device properties is then thoroughly investigated for these obtained polymers. Most importantly, the introduction of rigid *N*-phenylcarbazole can effectively tune the interchain interactions, and improve the color purity of blue emission. As a result, all the polymers show film photoluminescent quantum yields as high as 0.40 and excellent spectral stability, for no green emission often appeared in polyfluorenes is observed here under annealing or electric field conditions. Single layer polymer light-emitting diodes are fabricated with a configuration of indium tin oxide (ITO)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonic acid) (PEDOT: PSS)/polymer/Ca/Al. Among these polymers, BCzPCz01 exhibits a peak luminous efficiency of 0.33 cd/A with Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) coordinates of (0.18, 0.12). The device performance is improved by about 65% in comparison to that of poly(2,7-carbazole)s substituted with triphenylamine. These interesting results will provide a novel platform for the design of highly efficient stable blue-emitting polymers in the future.

Keywords Polymer light-emitting diodes, Poly(2,7-carbazole), *N*-phenylcarbazole, Blue-emitting polymer, Spectral stability