

基于聚芳醚的双色白光聚合物的合成与 光物理及电致发光性能*

卞春雷 江国新 程延祥 谢志元 王利祥**

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

摘 要 采用缩聚反应,通过将深蓝荧光团(五联芴)和橙光荧光团(4-芴基-7-(4-二苯胺基-苯基)-2,1,3-苯并噻二唑)分别链接在聚芳醚的侧链上,合成了一种双色白光电致发光聚芳醚 **P1**,接着将一种高效浅蓝光荧光团(2,7-二(9-乙基-咔唑乙烯基)芴)引入到了 **P1** 的侧链上,得到了聚芳醚 **P2** 和 **P3**. 系统研究了这些聚芳醚材料的溶解性、热稳定性、电化学性能、光物理性能和电致发光性能等. 结果表明,所有聚芳醚都具有良好的溶解性与热稳定性;薄膜态时存在明显的由深蓝荧光团到浅蓝光荧光团及橙光荧光团的能量转移;退火前后的薄膜光致发光光谱基本一致,表明具有优秀的光谱稳定性. 基于这些聚芳醚的单层电致发光器件(ITO/PEDOT:PSS/高分子/Ca/Al),利用部分能量转移和电荷俘获作用,可以实现近白光发射. 器件的最大电流效率可以达到 7.96 cd/A,最大亮度为 9950 cd/m²,色坐标为(0.33, 0.44).

关键词 高分子电致发光器件, 聚芳醚, 能量转移, 电致发光

近年来,白光高分子发光二极管(WPLED)由于其照明光源、背景光源和全色显示等方面的广阔应用前景,受到了人们的广泛关注^[1~12]. 文献已经报导了一些构建 WPLED 的方法,例如多层器件体系^[3,13,14]和高分子共混体系^[15~19]. 但是它们都存在着各自的局限性:多层器件不同发光层间会相互溶解,制备成本较高;而共混体系往往存在相分离问题,会影响电致发光器件的颜色稳定性与寿命. 另外一种策略则是合成单一白光高分子制备单层器件^[19~30]. 在前期的工作中,我们组通过利用从主体到掺杂剂的部分能量转移以及电荷俘获机理开发了一系列双色和三色单一白光高分子^[20~26]. 首先,我们将 1,8-萘酰亚胺衍生物作为掺杂剂以化学共聚的方式引入到聚芴的主链中,实现了白光发射^[20,21]. 在此基础上,我们将不同发光颜色的荧光团作为掺杂剂连接在聚芴的主链中或侧链上,合成了一系列双色或三色白光^[22~25]. 此外,本研究组利用一个橙光单元作为中心核,以聚芴作为外围臂,开发了具有类似星型结构的白光高分子^[26]. 近年来,其他研究组同样在单一白光高分子体系上做了很多工作. 例如, Cao 等^[27], Shim 等^[28,29], Chen 等^[30], Shu 等^[31] 基于部分能量转移和电荷俘获机理,也发展了一系

列白光高分子.

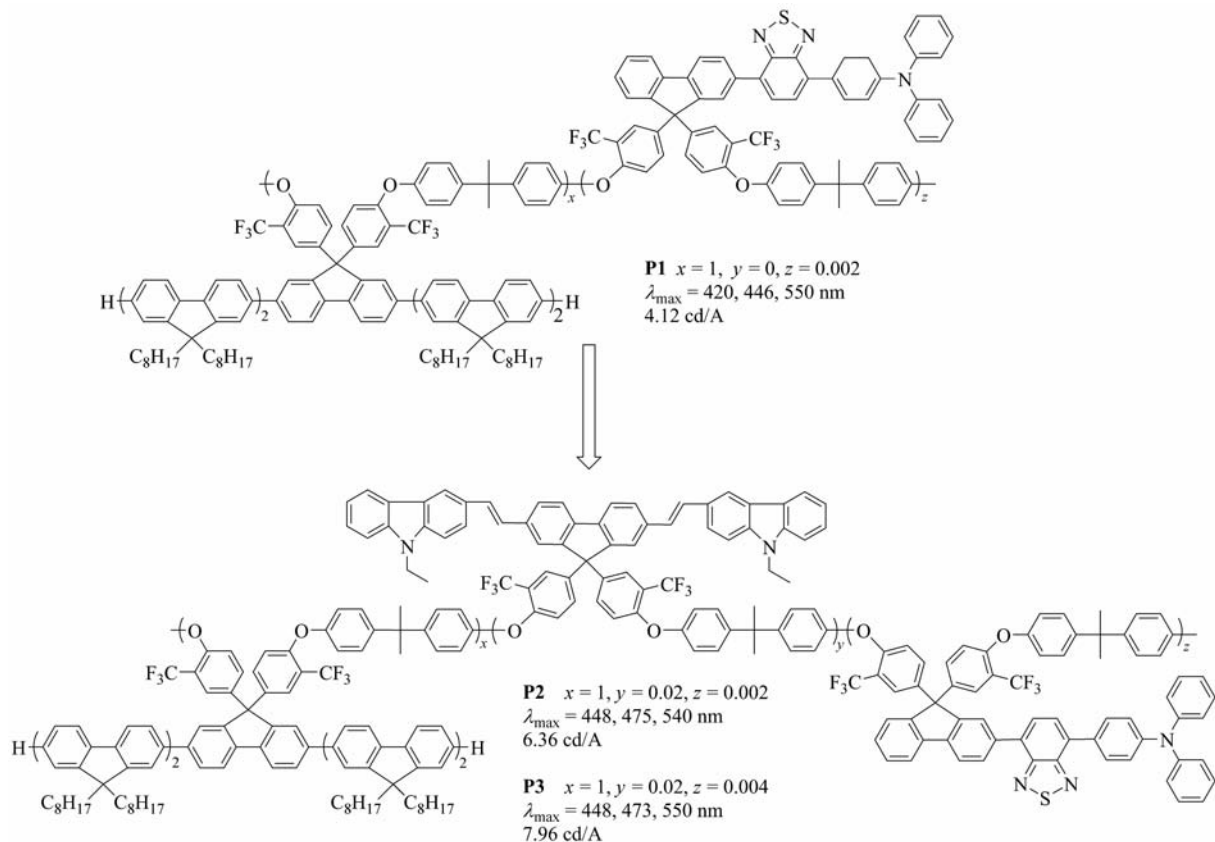
至今报道的单一白光高分子绝大部分都是基于共轭高分子,其合成过程中往往需要采用价格昂贵的过渡金属催化剂,而催化剂的残留问题至今难以解决,经常会影响到电致发光器件的效率与寿命. 另一方面,共轭白光高分子大部分采用聚芴作为蓝光主体材料,但聚芴电致发光器件效率较低、发光颜色不稳定,而人眼对聚芴的深蓝光发射也并不十分敏感. 在我们的前期工作中,合成了基于含有深蓝色荧光团五联芴的单元(5F)的聚芳醚 P5F,得到发射深蓝光的电致发光器件;接着在 P5F 中引入含有高效浅蓝光荧光掺杂剂 2,7-二(9-乙基-咔唑乙烯基)芴的单元(BCzVF)进一步改善蓝光电致发光器件的发光颜色与效率^[32~34]. 聚芳醚的合成方便,不需要金属催化剂,后处理简单,而荧光团通过芴 9 位的饱和碳原子引入到聚芳醚中,其发光性质基本不会发生改变. 同时,这些蓝光聚芳醚高分子的电致发光器件具有高效、光谱稳定以及色纯度高优点. 这说明聚芳醚是一种有前途的电致发光高分子材料.

在本文中,我们设计并合成了一系列同时含有蓝光荧光团和橙光荧光团的双色白光聚芳醚高分子材料(示意图 1). 首先,合成了高分子 **P1**,其

* 2011-08-29 收稿,2011-11-11 修稿;国家自然科学基金(基金号 21074130,50633040,20921061)和国家重点基础研究发展计划(973 项目,项目号 2009CB623601,2009CB930603)资助;** 通讯联系人, E-mail:lixiang@ciac.jl.cn

含有深蓝光发射的 5F 单元作为主体以及含有橙光发射的 4-苄基-7-(4-二苯胺基-苯基)-2,1,3-苯并噻二唑荧光团的单元 (AmBT) 作为掺杂剂,二者的比例为 1:0.002. 基于部分能量转移和电荷俘获机理,其电致发光实现了电流效率为 4.12 cd/A 的近白光发射. 在此基础上,为了进一步提

高电致发光效率,将浅蓝光荧光单元 BCzVF 作为一种高效蓝光掺杂剂引入到了聚芳醚 **P1** 结构中,合成了高分子 **P2** (5F: BCzVF: AmBT = 1:0.02:0.002) 和 **P3** (5F: BCzVF: AmBT = 1:0.02:0.004),进一步将白光电致发光器件的效率提高到 7.96 cd/A.



Scheme 1 The structures of the polymers

1 实验部分

1.1 试剂与药品

DMAc、乙醚、四氢呋喃 (THF) 和甲苯用标准方法精制,其它原料和试剂购买来直接使用. 4,7-二溴苯并噻二唑和 2-(三苯基胺基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]-二杂氧戊硼烷参照文献合成^[35,36]. 单体 5F 和 BCzVF 的合成参考本课题组以前报道^[32,34].

1.2 分析和测试所用仪器

核磁共振谱图由 Bruker 300 and 400 MHz NMR 波谱仪测得,测试温度为室温,内标为 TMS,溶剂采用 CDCl_3 . 质谱由 LDI-1700 型激光飞行质谱仪 (MALDI-TOF) 测定. 元素分析由 Bio-Radele 元素分析仪进行测定. 热失重 TGA 在 Perkin-Elmer

TGA-7 系列热分析系统上进行测试,测试条件:升温速率为 10 K/min,氮气流速为 20 mL/min. 高分子的分子量测定是利用美国 Waters 公司生产的 410 型凝胶渗透色谱仪 (GPC),四氢呋喃为淋洗液,单分散的聚苯乙烯为内标. 紫外-可见吸收光谱和荧光光谱的测量分别使用 Perkin-Elmer Lambda 35 型紫外-可见分光光度计和 Perkin-Elmer LS50B 荧光光谱仪. 循环伏安的测量采用 EG&G 283 (Princeton Applied Research) 电化学仪器,以四丁基高氯酸铵作支持电解质 (0.1 mol/L),采用标准三电极体系,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,铁/二茂铁作为内标,扫描速度为 100 mV/s.

1.3 电致发光器件的制备

将 ITO 导电玻璃用专用的洗液进行清洗,然

后用清水冲洗,重复 3 次,再用去离子水冲洗,然后在烘箱中 120℃ 烘干. 冷却后,在转速为 3000 r/min 条件下,在 ITO 上旋涂一层 45 nm 的来自 BAYER 公司的 PEDOT 来修饰 ITO,放在 120℃ 普通烘箱中烘 0.5 h,冷却到室温,在其表面旋涂高分子薄膜,所配置的高分子溶液采用甲苯作为溶剂,浓度为 20 mg/mL,转速为 1500 r/min,时间为 60 s,得到的薄膜厚度(100 nm)由 DEKTAK 6 M STYLUS PROFILER(台阶仪)进行测量. 所有薄膜均未经退火处理而直接用于制备发光器件. 旋涂上高分子发光层后,将一锅片子放到高真空蒸镀台的腔中,抽真空到 0.013 Pa 水平,蒸镀金属电极 Ca(10 nm)/Al(200 nm). 最终器件结构为 ITO/PEDOT:PSS(45 nm)/polymer(100 nm)/Ca(10 nm)/Al(200 nm). 器件电流由 Keithley 2400 源表测量,亮度和光谱由 PR650 光度计测量.

1.4 合成方法

1.4.1 4-溴联苯-2-羧酸甲酯(3)的合成

在单溴苄(24 g)的醋酸(300 mL)溶液中,加入 82 g 重铬酸钾,回流反应 2 h. 冷至室温,大量水洗至金黄色,过滤,然后用热乙醇洗涤,抽干后,粗产物(单体 1)和 150 mL 二苯醚加入反应瓶中,搅拌加热到 80℃ 使原料彻底溶解,然后迅速升温到 100℃,加入 10 g 氢氧化钾,升温至 160℃ 反应 1 h,稍冷后,加热水水洗,收集水相,搅拌下加入盐酸至酸性,过滤抽干得白色固体(单体 2),粗产物与 300 mL 甲醇,8 mL 硫酸的混合溶液,回流 12 h 后,蒸去大部分甲醇,冷到室温,乙醚萃取,水洗至中性,最后柱分离(淋洗剂:石油醚/二氯甲烷,5/1),抽干后得到透明微黏固体(单体 3),产率 95%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 7.90 (d, 1H), 7.59 ~ 7.54 (m, 3H), 7.48 ~ 7.32 (m, 2H), 7.21 (d, 2H), 3.70 (s, 3H).

1.4.2 2-溴-9,9-二(4-氟-3-三氟甲基苯基)苄(5)的合成

将 5-溴-2-氟-三氟甲基苯(1 g)稀释在无水乙醚中,然后慢慢加入到已经引发的含有 80 mmol 镁粉,两粒碘的少量乙醚溶液中,滴加完毕后回流 3 h. 完成格氏试剂合成后,将格氏试剂导入含有 4-溴联苯-2-羧酸甲酯(4.7 g)乙醚溶液的反应瓶中,再次回流过夜,然后冷却到室温,缓慢加入饱和的 NH_4Cl 水溶液,用乙醚萃取,食盐水冲洗有机层,用无水硫酸钠干燥,浓缩,抽干,得到粗产物 7,将其加入到 300 mL 的冰醋酸中,加入

25 mL 的浓硫酸,回流过夜,冷却到室温,二氯甲烷萃取,水洗到中性. 用无水硫酸钠干燥,浓缩,抽干,最后柱分离(淋洗剂:石油醚/二氯甲烷,5/1)得白色固体(5),产率 54%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.70 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.49 (dd, 1H), 7.36 ~ 7.17 (m, 8H), 7.04 (t, 2H).

1.4.3 9,9-二(4-氟-3-三氟甲基苯基)苄-2-硼酸(6)的合成

在干燥的三口烧瓶中加入单体 5(3.5 g, 6.1 mmol)和干燥的四氢呋喃(150 mL),干冰丙酮浴冷却至 -78℃ 后加入正丁基锂(4.4 mL, 7 mmol, 1.6 mol/L 正己烷溶液). 反应 1 h 后,再加入硼酸三甲酯(1 mL, 9.3 mmol),缓慢升至室温反应 12 h. 反应混合物用 2 mol/L 稀盐酸(20 mL)酸解 1 h 后,二氯甲烷萃取 3 次,合并有机层,水洗 3 次,无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩,将经真空干燥后柱分离(淋洗剂:石油醚/二氯甲烷,5/1)得到白色固体,产率 70%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.20 (d, 1H), 8.05 (s, 1H), 7.94 ~ 7.90 (m, 2H), 7.50 ~ 7.31 (m, 7H), 7.08 ~ 7.02 (m, 2H).

1.4.4 4-三苯胺基-7-溴苯并噻二唑(7)的合成

在反应瓶中加入 2-(三苯基胺基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]-二杂氧戊硼烷(2.9 g),4,7-二溴苯并噻二唑(3.5 g),2 mol/L 碳酸钾水溶液(16 mL),四(三苯基磷)合钨(0.128 g),甲苯(16 mL). 氩气保护下于 80℃ 避光搅拌 12 h. 反应混合物用水洗 3 次后,无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩,PE/DCM = 3:1 做淋洗剂,硅胶柱分离,产率 50.2%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.12 (d, 1H), 7.80 (dd, 2H), 7.53 (d, 1H), 7.21 ~ 7.16 (m, 4H), 7.32 ~ 7.25 (m, 6H), 7.06 (t, 2H).

1.4.5 单体 AmBT 的合成

AmBT 的合成方法同化合物 7,产率 60%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.04 (br, 1H), 7.99 (dd, 1H), 7.96 (d, 1H), 7.88 ~ 7.85 (m, 3H), 7.75 (br, 2H), 7.51 ~ 7.07 (m, 21H). MS (MOLDI-TOF): m/z 867.1 [M^+].

1.4.6 高分子的通用合成方法

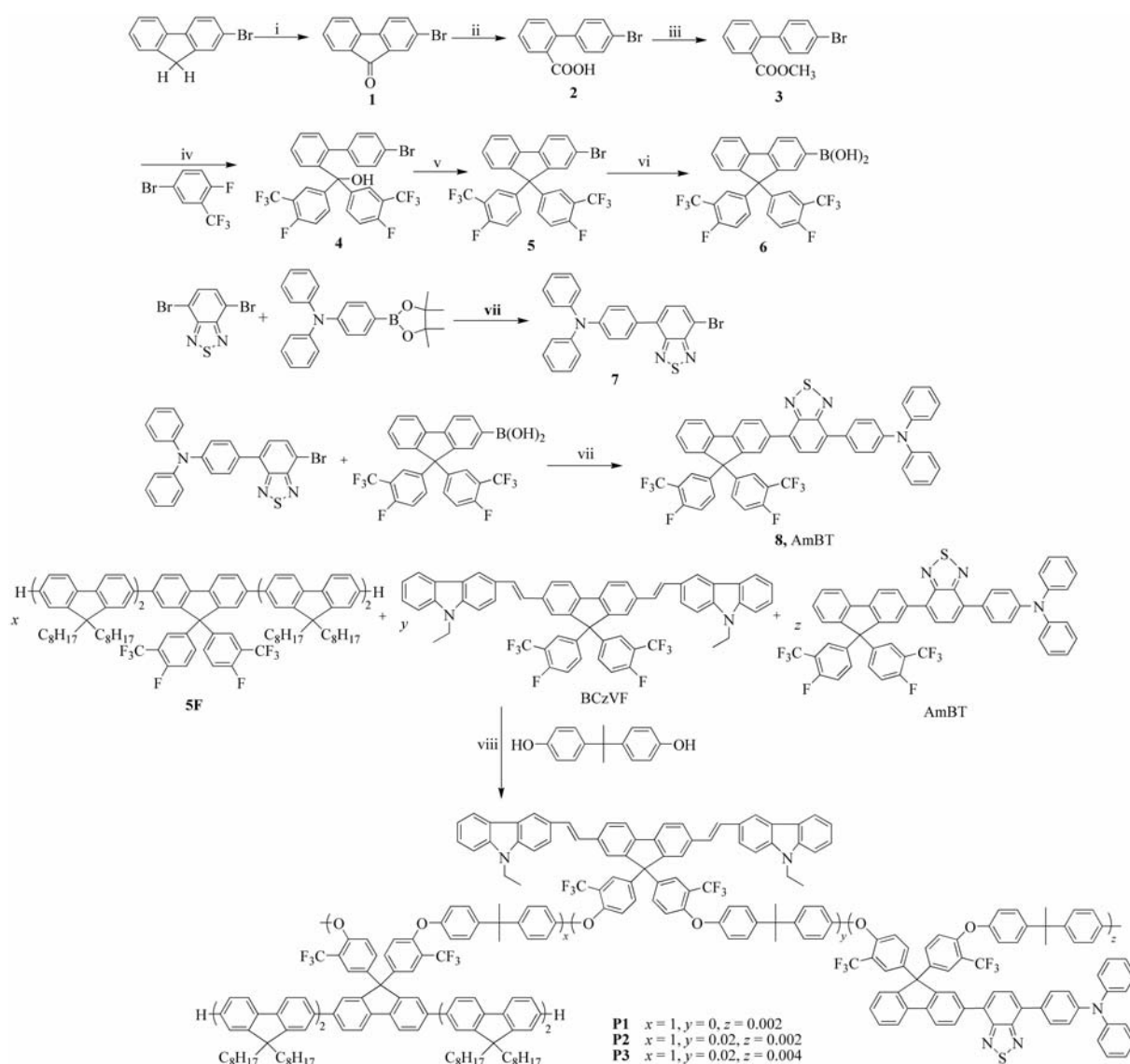
25 mL 反应管中加入 0.3 mmol 双酚 A, 0.3 mmol 双氟单体和 2 mL 甲苯, $x\%$ 的 BCzVF 单体

(x 为相对于双氟单体的摩尔比), $y\%$ 的染料单体 (y 为相对于双氟 0 单体的摩尔比) AmBT, 1.5 mL DMAc 和过量碳酸钾(0.083 g, 0.6 mmol). 反应 140°C 下停留 3 h, 等到甲苯全部回流到水分分离器中后, 升温到 170°C , 继续反应 12 h. 然后冷却到室温, 二氯甲烷萃取, 水洗到中性. 用无水硫酸钠干燥, 浓缩, 甲醇中沉降出高分子, 将高分子在索氏抽提器中用丙酮抽提 24 h, 然后再次在甲醇中沉降两次, 过滤出所得高分子, 抽干后, 氮气保护, 避光保存. 产率在 70% ~ 80% 左右.

P1: 产率 80%. $^1\text{H-NMR}$ (400M, CDCl_3 , δ): 7.86 (Ar—H), 7.77 ~ 7.62 (Ar—H), 7.53 ~

7.51 (Ar—H), 7.36 ~ 7.28 (Ar—H), 7.14 (Ar—H), 6.92 (Ar—H), 6.78 (Ar—H), 2.02 (m, CH_2), 1.59 (s, CH_3), 1.18 ~ 0.72 (m, CH_2 and CH_3). 元素分析计算值: C 84.97, H 8.48. 实测值: C 84.81, H 8.40.

P2: 产率 75%. $^1\text{H-NMR}$ (400M, CDCl_3 , δ): 8.20 (Ar—H, weak peak of BCzVF units), 8.08 (Ar—H, weak peaks of BCzVF units), 7.86 (Ar—H), 7.78 ~ 7.62 (Ar—H), 7.51 (Ar—H), 7.36 ~ 7.29 (Ar—H), 7.15 (Ar—H), 6.92 (Ar—H), 6.78 (Ar—H), 4.37 ~ 4.27 (m, CH_2 of BCzVF units), 2.03 (m, CH_2 of 5F units),



Scheme 2 Synthetic route of monomer and polymers

i) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, acetic acid, reflux; ii) KOH , diphenylether, 160°C , 6 h; iii) Methanol, H_2SO_4 , reflux; iv) Ethyl ether, reflux; v) AcOH , H_2SO_4 , reflux; vi) $n\text{-BuLi}$, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ and then 2.0 mol/L HCl ; vii) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Na_2CO_3 (2.0 mol/L aq), toluene; viii) K_2CO_3 , toluene, DMSO, 140 then 170°C

1.59 (s, CH₃), 1.18 ~ 0.72 (m, CH₂ and CH₃).
元素分析计算值: C 84.91, H 8.48. 实测值: C 84.60, H 8.45.

P3: 产率 72%. ¹H-NMR (400M, CDCl₃, δ):
8.20 (Ar—H, weak peak of BCzVF units), 8.09
(Ar—H, weak peaks of BCzVF units), 7.86
(Ar—H), 7.77 ~ 7.62 (Ar—H), 7.51 (Ar—
H), 7.34 ~ 7.28 (Ar—H), 7.14 (Ar—H), 6.92
(Ar—H), 6.78 (Ar—H), 4.32 ~ 4.29 (m, CH₂
of BCzVF units), 2.03 (m, CH₂ of 5F units),
1.59 (s, CH₃), 1.18 ~ 0.71 (m, CH₂ and CH₃).
元素分析计算值: C 84.91, H 8.44. 实测值: C
84.57, H 8.40.

2 结果与讨论

高分子的结构和合成路线列于示意图 2. 双氟单体 5F 和 BCzVF 的合成过程与之前工作相同^[32,34]. 单体 AmBT 由金属钯催化的 Suzuki 偶联反应获得. 所有高分子通过双氟单体与双酚单体经芳香亲核取代缩聚反应合成, 聚合过程不含过渡金属催化剂, 后处理简单. 在高分子的 ¹H-NMR 谱中, 基于化学位移在 δ = 2.03 (5F)、4.31 (BCzVF) 和 8.04 (AmBT) 处的峰面积之比可以计算出 5F、BCzVF 和 AmBT 单元的真实比例, 其与聚合单体投料比例基本一致. 所有高分子易溶于二氯甲烷、氯仿、甲苯和四氢呋喃等普通溶剂. 高分子的分子量由 GPC 方法测得, 所有高分子的重均分子量均在 50000 以上, 所得数据列于表 1. 高分子的热性能由热重法 (TGA) 测得, 如图 1 所示, 所有高分子的热分解温度均大于 410℃, 表明它们具有良好的热稳定性. 通过差示扫描量热法 (DSC), 没有观察到明显的玻璃化转变峰.

Table 1 Molecular weights and thermal properties of the polymers

Polymer	$M_n^a \times 10^4$	$M_w^a \times 10^4$	PDI	$T_d^b (^\circ\text{C})$
P1	3.8	5.7	1.5	426
P2	4.2	6.6	1.6	423
P3	4.0	6.1	1.5	418

^a Molecular weights were determined by GPC, eluting with THF, by comparison with polystyrene standards; ^b Temperature at which a 5% weight loss occurred was determined at a heating rate of 10 K min⁻¹ under a nitrogen atmosphere.

2.1 紫外可见吸收光谱和荧光光谱

单体 5F 和 BCzVF 的紫外可见吸收光谱和荧光光谱与之前工作相同^[32], 5F 和 BCzVF 的吸收

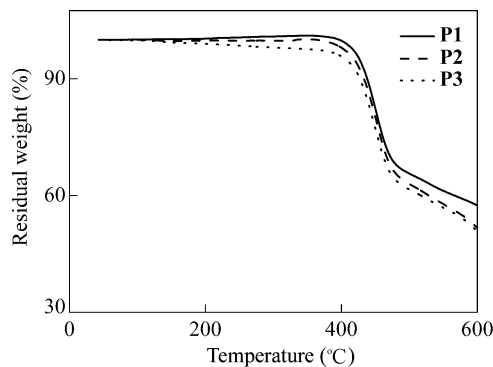


Fig. 1 TGA curves of the three polymers

峰分别在 370 和 405 nm, 发射峰分别在 413 和 445 nm. 图 2(a) 给出了单体 AmBT 的紫外可见吸收光谱和荧光光谱, 其最大吸收峰在 450 nm 左右, 最大发射峰在 580 nm 左右. 此外, 如图 2(b) 所示, 单体 BCzVF 和 AmBT 的紫外可见吸收光谱与 5F 的荧光光谱有很好的交叠, 这有利于高分子中 5F 单元向 BCzVF 和 AmBT 单元的 Förster 能量转移. 高分子在甲苯溶液中的紫外可见吸收光谱如图 3(a) 所示, 所有高分子的吸收峰均在 370 nm 左右, 主要来源于 5F 单元的吸收, 来自于

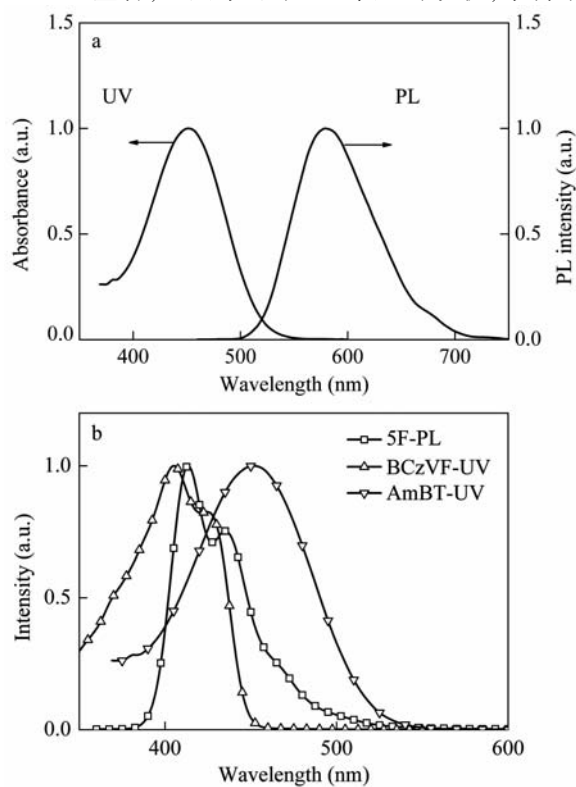


Fig. 2 (a) Normalized absorption and emission spectra of AmBT in toluene; (b) Spectroscopic overlap between the UV absorption of BCzVF, AmBT and the photoluminescence emission of 5F

BCzVF 单元和 AmBT 单元的贡献不明显,这是由于 BCzVF 单元和 AmBT 单元在聚合物中含量很少所致. 高分子薄膜态的紫外可见吸收光谱与溶液态相似,只有微小的红移.

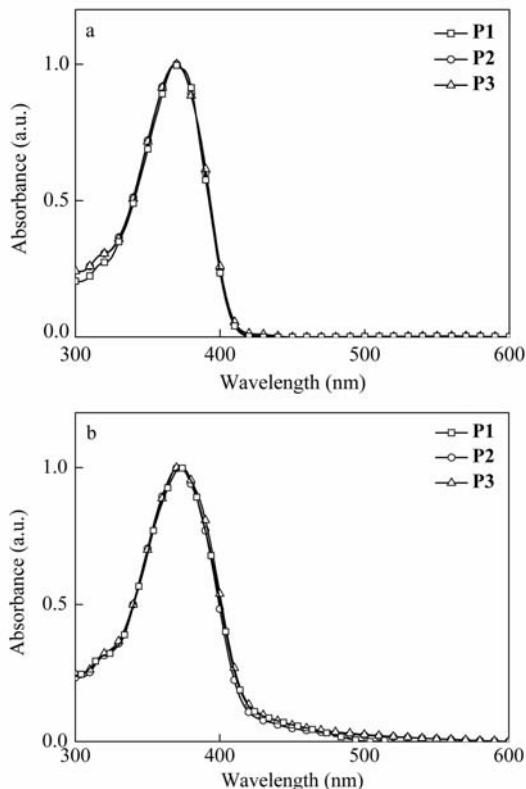


Fig. 3 Normalized absorption spectra of the polymers in toluene (a) and solid film (b)

图 4 给出了高分子在溶液态和薄膜态的荧光光谱. 溶液态时,由于高分子 **P1** 中橙光 AmBT 单元的含量较少,分子间间距较大,其荧光光谱主要表现为 5F 单元的深蓝光发射. 由于 BCzVF 单元的引入,**P2** 和 **P3** 的溶液态荧光光谱略微变宽,但是仍然没有观察到橙光 AmBT 单元的贡献. 高分子薄膜态时的荧光光谱与溶液态相比有明显的不同. 薄膜态时,可以明显的观察到来自于橙光 AmBT 单元的发射. 同时,**P3** 与 **P2** 相比,由于 AmBT 单元的含量增加,来自于 AmBT 的发射峰强度有所增加. 此外,在 **P2** 和 **P3** 薄膜态荧光光谱的蓝光区域的发射主要来自于 BCzVF 单元的贡献,这归因于从 5F 单元到 BCzVF 单元有效地能量转移. 以上结果说明,薄膜态时比在溶液态能量转移更充分,这是因为薄膜态时高分子链间的堆积更加紧密,不仅存在分子内的能量转移,而且还存在分子间的能量转移^[37].

荧光发射光谱的热稳定性是考察发光高分子

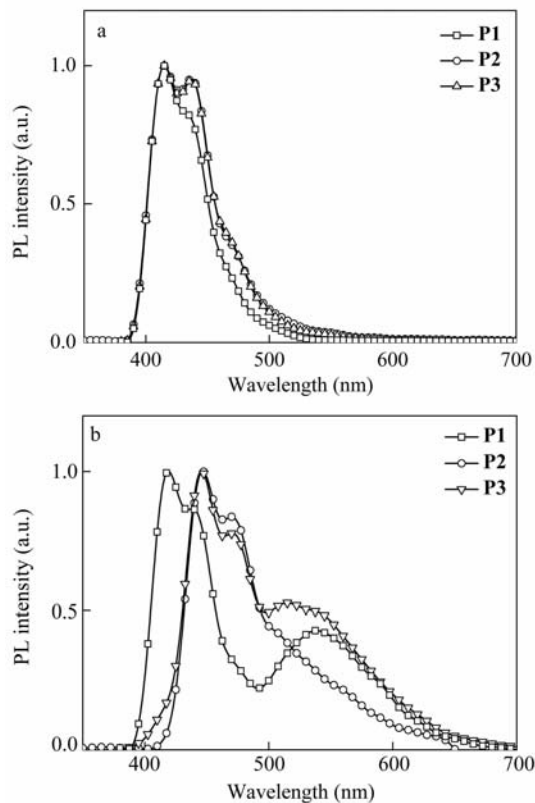


Fig. 4 Normalized emission spectra of the polymers in toluene (a) and solid film (b)

材料性能的重要指标之一. 为此,我们对所有高分子薄膜在 200℃ 下进行了真空退火实验. 所有高分子薄膜在退火 10 h 前后,其荧光光谱并没有明显的变化. 图 5 给出了 **P3** 薄膜退火前后的荧光光谱. 这个结果验证了高分子具有优异的光谱热稳定性,这一特性有利于制备稳定的电致发光器件.

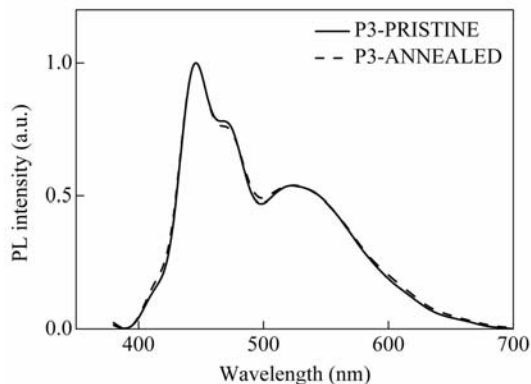


Fig. 5 Normalized film-state PL spectra P3 before (solid) and after annealing at 200℃ for 10 h (dash) under vacuum

2.2 电化学性能

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,铁/二茂铁作为内标,二氯甲烷或乙腈为溶液,对单体 5F、BCzVF 和 AmBT 进行了电化学表征.通过循环伏安曲线可以得到它们的氧化还原起始电位,由公式 [$E_{\text{HOMO}} = -(4.4 + E_{\text{onset}}^{\text{ox}})$], $E_{\text{LUMO}} = -(4.4 + E_{\text{onset}}^{\text{red}})$] 计算得出它们的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO).如图 6 所示,5F、BCzVF 和 AmBT 的 HOMO 能级分别为 -5.8 、 -5.5 和 -5.4 eV, LUMO 能级分别为 -2.1 、 -2.3 和 -3.1 eV. 由以上数据可以看出,BCzVF 与 AmBT 的 HOMO 和 LUMO 能级处于 5F 的之间,这有利于由 5F 单元向 BCzVF 与 AmBT 单元的能量转移,并说明在电致发光器件中,电荷俘获机理也可能存在^[38,39]. 我们在玻碳电极上旋涂一层高分子薄膜,对高分子进行了电化学表征,所有高分子的电化学行为与单体 5F 相似, HOMO 能级和 LUMO 能级分别在 -5.8 和 -2.1 eV 左右,由于高分子中 BCzVF 和 AmBT 单元含量较少,没有观察到它们的氧化还原峰.

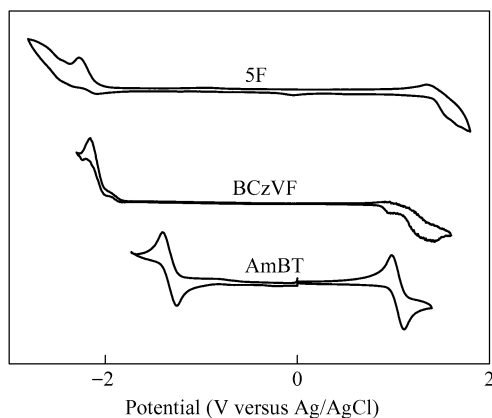


Fig. 6 Cyclic voltammograms of monomers versus Ag/AgCl

2.3 电致发光性能

我们考察了所有高分子的电致发光性质. 所使用器件结构均为单层器件: ITO/PEDOT: PSS (45 nm)/polymer (100 nm)/Ca (10 nm)/Al (200 nm). 图 7 给出了高分子的电致发光光谱, 相应的电致发光器件性能数据列于表 2 中. **P1** 的 EL 光谱存在 2 个明显的发光区域, 420 ~ 447 nm 为蓝光发射, 源于 5F 单元的深蓝发射, 560 nm 左右为橙光发射, 源于 AmBT 单元的发射. 同时与高分子薄膜态时的荧光光谱相比, 电致发光光谱的橙光峰比例明显增加, 这说明在电致发光过程中不仅存在能量转移作用, 同时还存在电荷俘获机理.

P1 的电致发光的色坐标位于 (0.32, 0.38), 为近白光发射. **P3** 和 **P2** 的 EL 光谱同样存在两个发光区域, 450 ~ 480 nm 为蓝光区域, 主要源于 BCzVF 单元的浅蓝光发射, 560 nm 左右仍然为橙光单元 AmBT 的发射, 5F 单元的发光峰被完全淬灭, 能量转移完全. 与 **P1** 相比, BCzVF 单元的引入后, 使 **P2** 的蓝光发射在电致发光光谱中的比例增加, 导致其色坐标有所蓝移, 为 (0.27, 0.36). 为了进一步增加电致发光效率以及调节电致发光器件的发光颜色, 我们在 **P3** 中进一步增加了 AmBT 单元的含量, 由于 AmBT 单元含量增加, **P3** 电致发光光谱中橙光峰比例明显增加, 色坐标变为 (0.33, 0.44), 接近纯白光发射. 图 8 给出了高分子的亮度-电压-电流密度曲线. 如图所示, **P1**、**P2** 和 **P3** 由于掺杂染料的增加, 其启亮电压依次增加, 由 3.5 V 到 4.5 V, 再到 5.2 V, 同时在相同电压下, 器件的电流也依次下降, 这些都说明了电荷俘获机理的存在^[40]. 3 个高分子的最大亮度均超过 7000 cd/m², 其中 **P3** 的最大亮度达到 9950 cd/m².

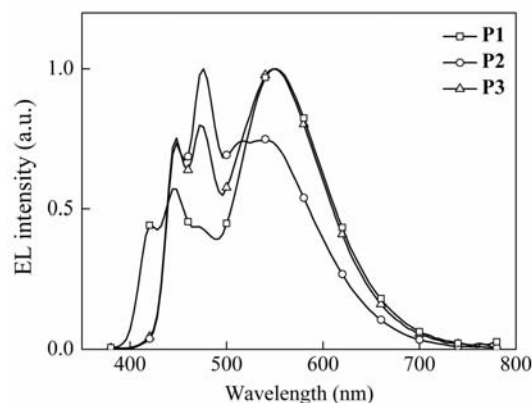


Fig. 7 Normalized electroluminescence spectra of polymers **P1**, **P2** and **P3** of devices (ITO/PEDOT: PSS/polymers/Ca/Al) at 7 V

Table 2 EL performance data of the devices with the configuration of ITO/PEDOT: PSS/polymer/Ca/Al

Polymer	V_{on}^a (V)	L_{max}^b (cd/m ²)	LE_{max}^c (cd/A)	PE_{max}^d (lm/W)	CIE (x, y) ^e
P1	3.5	9390	4.12	2.59	0.32, 0.38
P2	4.5	7280	6.36	3.63	0.27, 0.36
P3	5.2	9950	7.96	3.85	0.33, 0.44

^a Onset voltage at the brightness of 1 cd/m²; ^b Maximum brightness;

^c Maximum luminous efficiency; ^d Maximum power efficiency;

^e Measured at 7 V

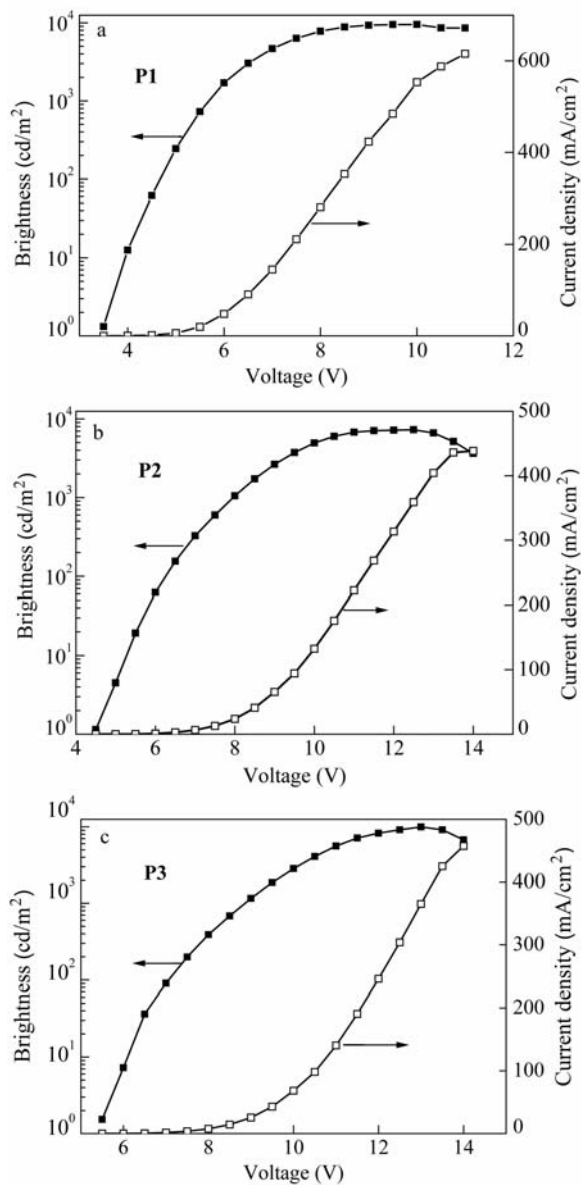


Fig. 8 Brightness-voltage-current density characteristics of devices based on **P1** (a), **P2** (b) and **P3** (c) with the configuration of ITO/PEDOT:PSS/polymers/Ca/Al

如图 9 所示,基于 **P1** 的器件的电流效率为 4.12 cd/A,引入 BCzVF 单元后,基于 **P2** 的器件效率明显增加,电流效率为 6.36 cd/A. 我们认为效率的提高来自于蓝光部分的贡献,通过蓝光掺杂剂 BCzVF 单元的引入,由于能量转移作用,提高了高分子整个蓝光部分的效率,同时将高分子的发光光谱蓝光部分由深蓝区红移至人眼更加敏感的浅蓝光区,进而提高了整个白光高分子的效率. 通过进一步增加橙光 AmBT 单元的含量, **P3** 的器件效率在 **P2** 基础上又有所增加,其电流效率达到 7.96 cd/A. 但相对于 **P1**, **P2** 与 **P3** 的器件稳定性较差,主要是因为随电压升高,蓝光发射

所占比例过于增加,结果导致整体器件效率下降. 三个高分子中,基于 **P3** 的器件性能最佳,其启亮电压为 5.2 V, 最大亮度为 9950 cd/m², 最大电流效率和功率效率分别为 7.96 cd/A 和 3.84 lm/W, 色坐标为 (0.33, 0.44).

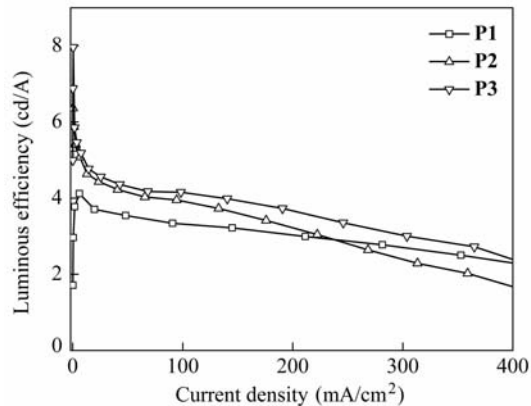


Fig. 9 Current density-luminous efficiency characteristics of devices based on **P1**, **P2** and **P3** with the configuration of ITO/PEDOT:PSS/polymers/Ca/Al

3 结论

我们应用传统的缩聚反应合成一系列侧链含有蓝光荧光团和橙光荧光团的双色白光聚芳醚高分子材料,并研究了加入浅蓝光掺杂剂 BCzVF 前后对高分子光电性能的影响. 所有高分子易溶于二氯甲烷、氯仿、甲苯和四氢呋喃等普通溶剂. 热分析 (TGA) 表明,所有高分子的热分解温度均大于 410℃. 由荧光光谱可以看出,高分子薄膜态时存在明显的由深蓝区荧光团到浅蓝光区及橙光区能量转移. 并且,高分子薄膜在 200℃ 真空退火 10 h 前后,荧光光谱基本不变,表现出优异的光谱稳定性. 基于这些聚芳醚高分子的单层电致发光器件 (ITO/PEDOT:PSS/高分子/Ca/Al), 利用部分能量转移和电荷俘获作用,可以实现近白光发射. 浅蓝光掺杂剂 BCzVF 单元的引入实现了由深蓝区荧光团到浅蓝光区能量转移,同时将高分子的电致发光光谱的蓝光部分由深蓝区红移到人眼更敏感的浅蓝光区,提高了高分子蓝光部分效率,进而提高了整个白光高分子的效率. 在所有高分子中 **P3** 性能最佳,最大效率电流和功率效率分别达到 7.96 cd/A 和 3.84 lm/W, 最大亮度为 9950 cd/m², 色坐标为 (0.33, 0.44).

REFERENCES

- 1 Berggren M, Inganäs O, Gustasson G, Rasmusson J, Andersson M R, Hjerberg T, Wennerström O. *Nature*, 1994, 372: 444 ~ 446
- 2 Tasch S, List E J W, Ekström O, Graupner W, Leising G, Schlichting P, Rohr U, Geerts Y, Scherf U, Müllen K. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 2883 ~ 2885
- 3 Guo X, Qin C J, Cheng Y X, Xie Z Y, Geng Y H, Jing X B, Wang F S, Wang L X. *Adv Mater*, 2009, 21: 3682 ~ 3688
- 4 Gong X, Ma W L, Ostrowski J C, Bazan G C, Moses D, Heeger A J. *Adv Mater*, 2004, 16: 615 ~ 619
- 5 Furuta P T, Deng L, Garon S, Thompson M E, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15388 ~ 15389
- 6 Gather M C, Köhnen A, Meerholz K. *Adv Mater*, 2011, 23: 233 ~ 248
- 7 Madhwal D, Rait S S, Kumar A, Verma A, Tada K, Onoda M, Bhatnagar P K, Mathur P C. *J Mater Sci*, 2010, 45: 3300 ~ 3303
- 8 Liu Xiang(刘翔), Deng Zhenbo(邓振波), Wang Zhangtao(王章涛), Sang Un Choi(崔祥彦), Jia Yong(贾勇). *Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展)*, 2008, 45(3): 25 ~ 31
- 9 Xu Yunhua(许运华), Peng Junbiao(彭俊标), Cao Yong(曹镛). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2006, 18: 389 ~ 398
- 10 Misra A, Kumar P, Kamalasanan M N, Chandra S. *Semicond Sci Technol*, 2006, 21: R35 ~ R47
- 11 Wang Lixiang(王利祥), Jing Xiabin(景遐斌), Wang Fusong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (10): 980 ~ 991
- 12 Wei Haotong(魏浩桐), Yang Bai(杨柏). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (9): 939 ~ 949
- 13 Gong X, Wang S, Moses D, Bazan G C, Heeger A J. *Adv Mater*, 2005, 17: 2053 ~ 2058
- 14 Zhou Y, Sun Q, Tan Zhong Z H, Yang C, Li Y. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 6862 ~ 6867
- 15 Kim J H, Herguth P, Kang M S, Jen A K Y. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 1116 ~ 1118
- 16 Zhang Y, Huang F, Chi Y, Jen A K Y. *Adv Mater*, 2008, 20: 1565 ~ 1570
- 17 Chen F C, Chien S C, Chen Y S. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 043306(1 ~ 3)
- 18 Huang J, Li G, Wu E, Xu Q, Yang Y. *Adv Mater*, 2006, 18: 114 ~ 117
- 19 Shih P I, Tseng Y H, Wu F I, Dixit A K, Shu C F. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1582 ~ 1589
- 20 Tu G L, Zhou Q G, Cheng Y X, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 2172 ~ 2174
- 21 Tu G L, Mei C Y, Zhou Q G, Cheng Y X, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 101 ~ 106
- 22 Liu J, Zhou Q G, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 957 ~ 965
- 23 Liu J, Gao B X, Cheng Y X, Xie Z Y, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Macromolecules*, 2008, 41: 1162 ~ 1167
- 24 Liu J, Guo X, Bu L J, Xie Z Y, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 1917 ~ 1925
- 25 Liu J, Shao S Y, Chen L, Xie Z Y, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Adv Mater*, 2007, 19: 1859 ~ 1863
- 26 Liu J, Cheng Y X, Xie Z Y, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Adv Mater*, 2008, 20: 1357 ~ 1362
- 27 Sun M L, Niu Q L, Du B, Peng J B, Yang W, Cao Y. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208: 988 ~ 993
- 28 Lee S K, Jung B J, Ahn T, Jung Y K, Lee J I, Kang I N, Lee J, Park J H, Shim H K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 3380 ~ 3390
- 29 Park M J, Lee J, Park J H, Lee S K, Lee J I, Chu H Y, Hwang D H, Shim H K. *Macromolecules*, 2008, 41: 3063 ~ 3070
- 30 Hsieh B Y, Chen Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 3703 ~ 3713
- 31 Chuang C Y, Shih P I, Chien C H, Wu F I, Shu C F. *Macromolecules*, 2007, 40: 247 ~ 252
- 32 Jiang G X, Yao B, Geng Y H, Cheng Y X, Xie Z Y, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Macromolecules* 2006, 39: 1403 ~ 1409
- 33 Jiang G X, Wu J, Yao B, Geng Y H, Cheng Y X, Xie Z Y, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *Macromolecules* 2006, 39: 7950 ~ 2958
- 34 Bian C L, Jiang G X, Cheng Y X, Xie Z Y, Wang L X, Jing X B, Wang F S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49: 3911-3919
- 35 Yang R, Tian R, Yan J, Zhang Y, Yang J, Hou Q, Yang W, Zhang C, Cao Y. *Macromolecules* 2005, 38: 244 ~ 253
- 36 Li W W, Du C, Li F H, Zhou Y, Fahlman M, Bo Z S, Zhang F L. *Chem Mater*, 2009, 21: 5327 ~ 5334
- 37 Su H J, Wu F I, Shu C F. *Macromolecules* 2004, 37: 7197 ~ 7202
- 38 Utsugi K, Yakano S, *J Electrochem Soc*, 1992, 139: 3610 ~ 3615
- 39 Uchida M, Adachi C, Koyama T, Taniguchi Y. *J Appl Phys*, 1999, 86: 1680 ~ 1687
- 40 Shaheen S E, Kippelen B, Peyghambarian N, Wang J F, Anderson J D, Mash E A, Lee P A, Armstrong N R, Kawabe Y. *J Appl Phys*, 1999, 85: 7939 ~ 7945

POLY(ARYL ETHER)S FOR EFFICIENT WHITE ELECTROLUMINESCENCE WITH SIMULTANEOUS BICOLOR EMISSION

Chun-lei Bian, Guo-xin Jiang, Yan-xiang Cheng, Zhi-yuan Xie, Li-xiang Wang

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

Abstract A novel two color white light-emitting poly(aryl ether) (**P1**) containing blue unit and orange unit in the side chains was synthesized by a facile, metal-free condensation polymerization, and then **P2** and **P3** were synthesized by introducing the light blue dopant (BCzVF) into **P1**'s side chain. We studied solubility, thermal properties, electrochemical properties, optical properties and electroluminescent properties of the polymers. The results reveal that all the polymers have good solubility and high decomposition temperature, there are efficient energy transfer from deep blue unit to light blue unit and orange unit in solid film, and the PL spectra are almost same before and after annealing indicating their excellent spectral stability. Based on the single-layer device structure of (ITO/PEDOT: PSS/Polymers/Ca/Al), white EL with simultaneous blue and orange emission was observed and was attributed to the partial energy transfer and charge trapping from the blue host to the orange dopant. The best device performance with a luminance efficiency of 7.96 cd/A, a maximum brightness of 9950 cd/m² and CIE coordinates of (0.33, 0.44) was achieved.

Keywords WPLED, Poly(aryl ether)s, Energy transfer, Electroluminescence