多苯基苯单元构建防聚集高分子及其在聚合物 蓝光二极管中的应用

占学军^①, 张重阳^②, 龚炎彬^①, 谢育俊^①, 苏仕健^{②*}, 李倩倩^①, 李振^{①*}

① 武汉大学化学系, 湖北省有机高分子光电功能材料重点实验室, 武汉 430072;

② 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640

* 联系人, E-mail: mssjsu@scut.edu.cn; lizhen@whu.edu.cn

2015-07-30 收稿, 2015-09-15 修回, 2015-09-24 接受, 2015-11-24 网络版发表

国家自然科学基金(21325416, 91233116)和国家重点基础研究发展计划(2013CB834701)资助

摘要 改善聚芴的性能具有重要意义. 本文针对2种影响聚芴蓝光发射的作用, 设计并合成了以多苯基苯和芴单元以及多苯基苯和咔唑为构筑单元的聚合物. 热重分析结果证实, 多苯基苯单元的引入可以赋予聚合物良好的热稳定性. 另外, 多苯基苯单元能够极大地改善聚合物的溶解性, 并有效抑制聚合物链间的相互作用, 防止固态时聚合物发射光谱的红移. 理论计算结果表明, 在其最优化构型中, 多苯基苯-芴共聚物中共聚单元间二面角为 61.1° , 较多苯基苯-苯二面角(36.9°)更大, 进一步说明多苯基苯单元的引入能够增加高分子链的扭曲程度, 减小共轭程度, 更加有利于获得蓝光发射, 减少激基缔合物的形成. 将聚合物作为高分子发光二极管中的发光层, 多苯基苯-咔唑共聚物表现出较好的深蓝光发射, 其色坐标为(0.19, 0.13). 结果表明, 多苯基苯单元能作为有效的构筑单元应用于深蓝光聚合物的合成.

关键词 多苯基苯, 聚芴, 聚集抑制, 聚合物发光二极管, 蓝光

聚芴是一类重要的蓝光发射材料, 在聚合物发光二极管和传感领域有着重要的应用^[1-4]. 这类聚合物具有较高的荧光量子效率、光和热稳定性, 良好的溶解性、成膜性; 电荷迁移率高, 带隙宽; 化学结构可修饰性强, 能方便地通过合适基团的引入改善其稳定性和溶解性等^[5]. 但是, 聚芴类材料在热退火或器件制作过程中, 容易产生一定的绿光发射, 对器件发射蓝光的饱和色纯度和发光颜色的稳定性有很大的影响^[6]. 其发射绿光的原因: (1) 由于聚芴较大的平面性, 处于激发态的芴单元与相邻基态的芴单元相互作用, 形成聚集体或激基缔合物, 导致发射光谱红移; (2) 因为芴的9位碳原子容易氧化成羰基, 对自由电子空穴复合产生的激子形成“陷阱”而有一定的淬灭作用, 这一“芴酮缺陷”对器件性能有很大的

影响^[7].

为改善材料的性能, 国内外科学家开展了大量的研究工作, 包括在芴上引入不同侧基后聚合制备芴的均聚物^[8,9]; 与其他单体共聚制备共聚物^[10-14]; 在9位碳原子上引入大位阻基团抑制链间相互作用^[15]; 以及超支化和共混等方法^[16,17]. 其中, 与其他单体共聚时共聚单体的选择范围广, 能够更大范围调节材料的能级, 改善发光色纯度和发光效率, 从而满足实用化的需要.

本课题组^[18]之前合成并报道了一类多苯基苯为构筑单元的蓝光发射分子, 由于多苯基苯良好的防聚集作用, 能够有效避免荧光淬灭, 从而展现出优异的蓝光发射性能. 在此, 我们考虑可以将多苯基苯单元引入到聚芴主链中, 防止由于芴的平面性导致的

引用格式: 占学军, 张重阳, 龚炎彬, 等. 多苯基苯单元构建防聚集高分子及其在聚合物蓝光二极管中的应用. 科学通报, 2016, 61: 333-341

Zhan X J, Zhang C Y, Gong Y B, et al. Polyphenylbenzene as a platform to fabricated blue-emitting polymers: The effect of aggregation inhibition and application in PLED (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 333-341, doi: 10.1360/N972015-00861

光谱红移,改善其蓝光发射效率.基于此,本文合成了将多苯基苯和芴共聚的共聚物**P1**,为对比多苯基苯引入的作用,同样合成了苯单元和芴单元的共聚物**P3**.另外,为避免“芴酮缺陷”,将咔唑代替芴单元,还合成了2个聚合物**P2**和**P4**.与含苯基共聚单元的聚合物相比,多苯基苯单元能够极大地改善聚合物的溶解性.通过其光物理性质的研究,证实了多苯基苯单元能有效抑制聚合物链间相互作用,作为有效的构筑单元应用在深蓝光聚合物中.

1 实验

(i) 常规方法. 核磁共振氢谱(^1H NMR)和核磁共振碳谱(^{13}C NMR)在Varian Mercury 300型核磁共振仪上测定,四甲基硅烷作为内标.元素分析(碳、氢、氮)用CARLOERBA-1106型元素分析仪测定.聚合物分子量测试采用Agilent 1100系列高效液相色谱(HPLC)系统,聚苯乙烯作标样,流动相为四氢呋喃,流速1.0 mL/min.热失重分析采用NETZSCH STA449C热分析仪,升温速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气保护.紫外可见吸收光谱在Shimadzu UV-3100型紫外分光光谱仪上测定.用Hitachi F-4600光谱仪在1 cm石英样品池中做溶液荧光测试.量子产率以9,10-二苯蒽(乙醇溶液,91%)为参比物计算得到.电化学分析仪以铂电极为工作电极,铂柱为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,将2 mg聚合物溶于0.1 mL二氯甲烷溶液中,取少量溶液滴涂在工作电极上进行测试.测试在乙腈溶液中进行,其中含有0.1 mol/L的四丁基六氟磷酸铵作为支持电解质,扫描速率为100 mV/s.分子构型和轨道电荷分布计算运用Gaussian 09程序,采用量子化学密度泛函理论(DFT)的方法以及基组拟合近似,在B3LYP/6-31G(d)的水平上,对化合物的几何构型进行优化并计算化合物的电子能级结构.

(ii) 器件制备. 覆盖有氧化锡铟(ITO)的玻璃基板依次在丙酮、洗涤剂、去离子水、异丙醇中超声清洗,然后在80 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温干燥箱中烘2 h.器件制作前,先用 O_2 Plasma处理ITO基片20 min.在空气中将PEDOT:PSS(Baytron P4083, Bayer AG)旋涂到ITO基底上,然后转移到氮气气氛的手套箱中,在热台上以120 $^{\circ}\text{C}$ 加热20 min.然后旋涂发光层,旋涂完后在热台上以100 $^{\circ}\text{C}$ 加热10 min. TPBi层是在小分子蒸镀设备上完成的.在真空度低于 5×10^{-4} Pa的条件下以0.1 nm/s的速率进行蒸镀,用晶振检测薄膜厚度并用

Veeco Dektak 150台阶仪进行厚度矫正.在爱德华蒸镀仓里,在真空度低于 8×10^{-5} Pa的真空度下,完成钼铝电极的蒸镀.用Keithley 236源和校正的硅光二极管完成溶液加工发光二极管器件的电流密度-电压-亮度(J - V - L)的表征.发光光谱和色坐标通过PR-705光谱探测器获得.

(iii) 合成方法. 多苯基苯单体**1**,硼酸酯**2**和硼酸酯**3**参照文献[10,18,19]方法合成,间二溴苯**4**由阿拉丁公司购买(纯度97%).目标聚合物**P1**, **P2**, **P3**和**P4**的制备均通过Suzuki偶联反应完成^[20],其合成路线如图1所示,具体合成步骤如下.

聚合物**P1**的合成: 将化合物**1**(0.22 g, 0.34 mmol), 化合物**2**(0.20 g, 0.34 mmol), 碳酸钠(0.71 g, 5.1 mmol)和四三苯基膦钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 10 mg)置于Schlenk管中,充氮气保护,然后注入四氢呋喃(8 mL)和去离子水(2 mL).在65 $^{\circ}\text{C}$ 反应64 h,加入苯硼酸(0.6 mmol)反应8 h后,加入溴苯(0.9 mmol)继续搅拌反应8 h.冷却到室温后,氯仿萃取合并有机相,旋转蒸发仪除去溶剂,加少量四氢呋喃重新溶解,然后滴入200 mL甲醇中,收集固体.如此反复5次,除去小分子和杂质,真空干燥,得到白色固体**P1**(214 mg, 78%). ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) δ 7.61(m, br, 3H), 7.37(d, br, 2H), 7.08(d, br, 2H), 6.85(m, br, 10H), 6.55(d, br, 2H), 1.71(m, br, 4H), 1.10(m, br, 41H), 0.75(m, br, 8H). ^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3) δ 151.9, 150.6, 148.2, 147.7, 143.0, 142.8, 141.0, 140.8, 139.7, 139.3, 137.8, 137.4, 131.3, 131.2, 129.1, 124.9, 123.7, 123.2, 118.8, 55.1, 40.2, 34.3, 32.0, 31.8, 31.4, 30.1, 30.0, 24.0, 22.8, 14.3. Anal. Calcd for $(\text{C}_{61}\text{H}_{74})_n$: C, 90.76; H, 9.24; Found: C, 90.53; H, 9.52.

聚合物**P2**的合成: 与聚合物**P1**类似,产率74%. ^1H NM(300 MHz, CDCl_3) δ 7.72(m, br, 3H), 7.46(m, br, 2H), 7.14 (m, br, 1H), 6.97(m, br, 1H), 6.81(m, br, 10H), 6.54(m, br, 2H), 4.23(m, br, 1H), 1.83(m, br, 2H), 1.65(m, br, 2H), 1.09 (m, br, 51H), 0.78(t, br, 6H). ^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3) δ 148.1, 147.7, 143.2, 142.2, 141.4, 139.7, 139.1, 138.1, 137.6, 132.2, 131.3, 129.0, 127.9, 123.9, 123.2, 122.3, 121.6, 120.7, 119.1, 114.0, 110.8, 55.9, 34.4, 33.3, 32.0, 31.4, 29.7, 29.5, 27.0, 22.8, 14.3. Anal. Calcd for $(\text{C}_{65}\text{H}_{83}\text{N})_n$: C, 88.88; H, 9.52; N, 1.59; Found: C, 88.59; H, 9.71; N, 1.47.

聚合物**P3**的合成: 与聚合物**P1**类似,产率82%. ^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) δ 7.44(s, br, 1H), 7.83(d,

图1 4个聚合物的合成路线图

Figure 1 The synthetic routes of four polymers

br, 2H), 7.67 (m, br, 6H), 7.62(d, br, 1H), 2.08(m, br, 4H), 1.09(m, br, 12H), 0.77(m, br, 10H). ^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3) δ 151.7, 142.3, 140.2, 140.1, 129.2, 128.7, 127.2, 126.2, 126.1, 121.6, 120.0, 55.3, 40.4, 31.6, 31.4, 29.8, 29.7, 23.8, 22.5, 13.9. Anal. Calcd for $(\text{C}_{31}\text{H}_{38})_n$: C, 90.67; H, 9.33; Found: C, 90.48; H, 9.56.

聚合物P4的合成: 与聚合物P1类似, 产率79%.

^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) δ 8.23(t, br, 2H), 8.07(s, br, 1H), 7.88 (s, br, 1H), 7.72(m, br, 3H), 7.61(m, br, 3H), 4.72(m, br, 1H), 2.39(m, br, 2H), 1.99 (m, br, 2H), 1.13(m, br, 24H), 0.78(t, br, 6H). ^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3) δ 143.0, 139.7, 139.2, 129.2, 128.4, 127.0, 126.4, 123.1, 121.7, 120.7, 120.4, 118.7, 118.6, 110.3, 107.6. Anal. Calcd for $(\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{N})_n$: C, 87.26; H, 9.83; N, 2.91; Found: C, 87.01; H, 10.05; N, 2.76.

2 结果与讨论

2.1 热稳定性

4个目标聚合物的热学性质分别采用热重分析法(TGA)和差示扫描量热法(DSC)进行表征, 具体数据列在表1中. 如图2所示, 4个聚合物均表现出良好的热稳定性. 它们的热分解温度(T_d , 5%热失重)分别为429, 436, 408和420 $^\circ\text{C}$ (表1). 含咔唑单元的聚合物比含芴单元的聚合物热分解温度更高. 聚合物P1未观察到明显的玻璃化转变温度, P2, P3和P4的玻璃化转变温度分别为141, 129和107 $^\circ\text{C}$, 这表明, 刚性及大体积苯基苯单元的引入, 有利于提高目标聚合物的热

稳定性.

2.2 光物理性质

所有聚合物在四氢呋喃和氯仿中均有很好的溶解性(>3.0 mg/0.1 mL, THF), 其中, P1和P2中多苯基苯单元能够有效防止链间相互作用, 使得其溶解性优于P3和P4. 图3是4个聚合物在溶液态和薄膜态的紫外可见吸收光谱和荧光光谱图. 从溶液态的紫外光谱图中对比P1和P2(或P3和P4)可知, 含咔唑单元的共聚物最大吸收波长更加红移. 另外, 对比P1和P3(或P2和P4)可以发现, 多苯基苯单元的引入会使得最大吸收波长蓝移, 表明溶液态下, 大位阻多苯基苯单元可以在一定程度上降低分子的共轭程度, 减小分子间相互作用. 对比薄膜态紫外光谱图, 间位连接方式和多苯基苯大位阻基团的引入有效地降低了分子间相互作用, 其最大吸收波长较溶液态变化较小^[18].

4个聚合物的荧光发射峰均在蓝光范围, 其中, 含咔唑单元的聚合物较含芴单元的聚合物光谱发射峰更加红移. P4(405 nm)较P3(367 nm)有较大红移(40 nm), 但对比P1和P2可以发现这一红移程度较小, 多苯基苯单元的引入降低了咔唑和芴单元自身的差异. 为了进一步研究目标聚合物的发光行为, 我们还测试了其固态薄膜的荧光光谱. 4个聚合物的薄膜荧光

表1 4个聚合物的热学、光物理和电化学数据

Table 1 The thermal, electrochemical and photophysical data of four polymers

聚合物	$T_d^a)$ (°C)	M_w	PDI	$T_g^b)$ (°C)	$E_g^c)$ (eV)	$E_{HOMO}^d)$ (eV)	$E_{LUMO}^e)$ (eV)	$\lambda_{max,abs}$		$\Phi_F^f)$ Solv ^{f)}	PL λ_{em}	
								Solv ^{f)}	Film ^{g)}		Solv ^{f)}	Film ^{g)}
P1	429	11350	1.53	---	3.14	-5.85	-2.71	330	329	93	396	411
P2	436	7247	2.01	141	3.16	-5.73	-2.57	326	327	84	400	412
P3	408	16510	1.85	129	3.33	-5.95	-2.62	337	333	72	385(367)	415(397)
P4	420	14580	2.03	107	3.21	-5.77	-2.56	332	335	61	405	406

a) 5%热失重温度; b) 玻璃化转变温度, 氮气氛围; c) 光能隙根据溶液态紫外光谱得到; d) 由循环伏安曲线起始氧化电势计算; e) 根据公式: $E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_g$ 计算; f) 四氢呋喃溶液中得到, 浓度为 $10 \mu\text{mol/L}$, 括号内为肩峰; g) 石英片上旋涂薄膜

图2 4个聚合物的热失重(a)和差示扫描量热曲线(b)

Figure 2 Thermogravimetric analysis (TGA) curves (a) and differential scanning calorimetry (DSC) curves (b) of four polymers

发射峰较溶液态均有不同程度的红移, 其中, 聚合物P3荧光发射峰红移近30 nm, 但由于多苯基苯单元的引入能够降低聚合物链间相互作用, 聚合物P1的薄膜发射峰较溶液态红移程度减小(15 nm). 与溶液态相比, P2较P4红移程度更大, 这可能是在含呋唑单元的聚合物中, 固态时, 多苯基苯单元一方面能防止聚合物链段间相互作用, 另一方面也会增加其共轭程度.

为进一步证实多苯基苯单元引入能有效抑制聚

合物链间相互作用, 利用四氢呋喃和甲醇的混合溶剂测试了P1和P3的荧光滴定曲线(图4). 随着甲醇含量的增加, 荧光强度有所降低. 聚合物P3在甲醇含量为99%的四氢呋喃溶液中, 荧光强度为纯四氢呋喃溶液中荧光强度的28%. 而聚合物P1在甲醇含量为99%的四氢呋喃溶液中, 荧光强度为纯四氢呋喃溶液中荧光强度的46%. 多苯基苯单元的引入, 能够抑制链间相互作用, 从而抑制由于不良溶剂甲醇带来的荧光猝灭作用.

以9,10-二苯蒽为标准样, 测试了4个聚合物在THF溶液中的荧光量子产率. 含多苯基苯单元的聚合物P1和P2发光较强, 荧光量子产率分别为93%和84%.

2.3 电化学性质

目标分子的电化学性质通过循环伏安法(CV)进行表征(图5). 利用公式 $E_{HOMO} = -(4.8 + E_{ox})$ eV计算得到P1, P2, P3和P4的HOMO能级分别为-5.85, -5.73, -5.95和-5.77 eV(表1). 由于呋唑较之茆的给电子能力更强, 含呋唑单元的引入使得HOMO能级较含茆单元的聚合物P1和P3更高. 目标分子的能隙 E_g 由紫外吸收光谱的起始峰值计算得到 ($E_g = 1240/\lambda_{onset}$), 分别为3.14, 3.16, 3.33和3.21 eV, 表明多苯基苯单元的引入在一定程度上会增加聚合物共轭程度. 从光学能隙 E_g 和HOMO能级计算得到分子的LUMO能级 ($E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_g$) 分别为-2.71, -2.57, -2.62和-2.56 eV.

2.4 理论计算

图6为目标聚合物模型分子的轨道能级分布图和优化构型. 从图中可以看出, HOMO轨道电子云主要分布在具有给电子能力的茆及呋唑单元上, 而LUMO

图3 紫外可见吸收光谱和荧光光谱. (a), (c) 溶液态; (b), (d) 薄膜态

Figure 3 UV-vis spectra and photoluminescence spectra. (a), (c) in THF solution; (b), (d) thin film state

图4 聚合物P1(a)和P3(b)的甲醇荧光滴定光谱

Figure 4 The fluorescence spectra of P1 (a) and P3 (b) after addition of methanol with different concentration

图5 聚合物的循环伏安曲线

Figure 5 The cyclic voltammetry curves of polymers

轨道电子云则分布在整个分子上的范围更大, HO-MO/LUMO轨道没有明显的分离, 表明这聚合物的分子内电荷转移程度较弱, 这也在一定程度上保证了分子的蓝光发射^[21]. 另外, 从优化构型中可以看出, 含多苯基苯单元的共聚物中, 共聚单元间二面角较大, 分子扭曲程度更高.

2.5 器件结果讨论

基于聚合物良好的热稳定性和高效的发光效率, 进一步研究了其有机电致发光性能. 制备了以4个聚合物为发光层的非掺杂有机发光二极管, 其器

图6 聚合物模型化合物的轨道能级分布图及优化分子构型

Figure 6 Calculated molecular orbital amplitude plots of HOMO and LUMO levels and optimized molecular structures of the models

件结构为: ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/EML(70 nm)/Ba(4 nm)/Al(90 nm). 所有器件的主要性能参数都列于表2中.

图7为器件结构示意图及器件的电流密度-电压图, 亮度-电压图及电流效率-电流密度图. 所有器件均为蓝光发射. 基于P3的电致发光器件的启亮电压较P1, P2和P4低, 表明其能级与相邻传输层能较好地匹配, 更有利于载流子的传输. 亮度-电压曲线显示, 随着电压的增大, 器件的亮度迅速增加. 虽然基于P1的器件经多次重复均无法在空气中稳定点亮, 测试不到EL光谱. 但对比P2和P4的器件色坐标CIE值可以看出, 基于P2的器件发光比基于P4的器件发光更加偏向蓝光, 进一步说明了大位阻多苯基苯单元的引入能够抑制聚合物链间聚集导致的发光光谱红移, 有利于保证蓝光发射. 基于P4的器件最大亮度可以达到395 cd/m². 而以P2为发光层器件则表现出了更好的蓝光发射效率, 其最大电流效率和色坐标分别为0.11 cd/A和(0.20, 0.25).

由于聚合物P2和P4表现出的器件性能较好, 随后, 对其进行进一步优化. 考虑到加入空穴传输层和电子传输层能改善器件中的载流子传输, 制备了以聚合物P2或P4为发光层的非掺杂有机发光二极管(图8), 其器件结构为: ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/PVK(40 nm)/EML(70 nm)/Ba(4 nm)/Al(90 nm)或ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/EML(70 nm)/TPBi(30 nm)/Ba(4 nm)/Al(90 nm). 所有器件的主要性能参数都列于表2中. 对比器件2和器件5可以发现, 空穴传输层的加入使得器件最大亮度由96 cd/m²提升至383 cd/m², 同时色坐标也更加靠近蓝光. 而PVK的加入对基于P4的器件性能有不利影响, 可能是高分子P4自身具有一定空穴传输性, PVK的加入对载流子传输起到了阻碍作用. 加入电子传输层TPBi, 导致启亮电压有小幅升高, 最大器件亮度降低. 但值得注意的是, TPBi的加入改善了发射光谱和色坐标, 基于P2的器件色坐标可达到深蓝光(0.19, 0.13), 最大电流效率为0.17 cd/A.

图7 聚合物发光二极管器件结构(a)及电流密度电压图(b), 亮度电压图(c)以及电流效率电流密度图(d)

Figure 7 Structure of the PLED devices (a) and current density-voltage characteristics (b), luminance-voltage characteristics (c) and current efficiency-current density characteristics (d)

图8 加入空穴传输层或电子传输层的聚合物发光二极管器件性能图. (a) 电流密度电压图; (b) 亮度电压图; (c) 电流效率电流密度图; (d) 电致发光光谱

Figure 8 The devices performance after the addition of hole-transporting layer or electron-transporting layer: current density-voltage characteristics (a), luminance-voltage characteristics (b), current efficiency-current density characteristics (c) and electroluminescence spectrum (d)

表 2 不同结构聚合物发光二极管器件性能表

Table 2 Devices performance of different PLED devices

器件编号 ^{a)}	启亮电压 (V)	最大亮度 (cd/m ²)	最大电流效率 (cd/A)	色坐标 (x, y)
1	13.9	39	0.07	---
2	9.3	96	0.11	0.20, 0.25
3	8.1	75	0.08	0.23, 0.25
4	10	395	0.09	0.26, 0.26
5	14.7	383	0.10	0.21, 0.21
6	14.3	245	0.11	0.28, 0.28
7	10.1	53	0.17	0.19, 0.13
8	14.4	188	0.08	0.23, 0.21

a) 编号对应具体器件结构: ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/X/Ba(4 nm)/Al(90 nm), 1: X= **P1**(70 nm), 2: X= **P2**(70 nm), 3: X= **P3**(70 nm), 4: X= **P4**(70 nm), 5: X= PVK(40 nm)/**P2**(70 nm), 6: X= PVK(40 nm)/**P4**(70 nm), 7: X= **P2**(70 nm)/TPBi(30 nm), 8: X= **P4**(70 nm)/TPBi(30 nm)

3 结论

通过将大位阻多苯基苯单元引入到聚合物中, 成功合成了2种含多苯基苯单元的聚合物**P1**和**P2**. 通过与对比聚合物**P3**, **P4**的比较, 进一步证实了多苯基苯单元能够极大地改善聚合物的溶解性, 有效抑制

聚合物链间相互作用, 能作为有效的构筑单元应用在深蓝光聚合物发光二极管上. 通过电子传输层TPBi的引入, 基于**P2**的蓝光器件最大电流效率可提升至0.17 cd/A, 色坐标为(0.19, 0.13). 结果表明, 多苯基苯单元能作为有效的构筑单元应用在蓝光高分子中.

参考文献

- Chen P, Yang G, Liu T, et al. Optimization of opto-electronic property and device efficiency of polyfluorenes by tuning structure and morphology. *Polym Int*, 2006, 55: 473–490
- Sscherf U, List E J W. Semiconducting polyfluorenes—toward reliable structure-property relationships. *Adv Mater*, 2002, 14: 477–487
- Sainova D, Miteva T, Nothofer H G, et al. Control of color and efficiency of light-emitting diodes based on polyfluorenes blended with hole-transporting molecules. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 1810–1812
- Feng L, Zhu C, Yuan H, et al. Conjugated polymer nanoparticles: Preparation, properties, functionalization and biological applications. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 6620–6633
- Fan B. Progress in polyfluorene derivatives EL materials (in Chinese). *New Chem Mater*, 2011, 39: 22–25 [樊炳辰. 聚芳类电致发光材料研究进展. *化工新型材料*, 2011, 39: 22–25]
- Muller D, Falcou A, Reckefuss N, et al. Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing. *Nature*, 2003, 421: 829–833
- Promarak V, Pankvung A, Ruchirawat S. Synthesis and characterization of novel N-carbazole end-capped oligothiophene-fluorenes. *Tetrahedron Lett*, 2007, 48: 1151–1154
- Yang C, Bhongale C J, Chou C. Synthesis and light emitting properties of sulfide-containing polyfluorenes and their nanocomposites with CdSe nanocrystals: A simple process to suppress keto-defect. *Polymer*, 2007, 48: 116–128
- Mcfarlane S L, Piercy D G, Coumont L S. Toward thermally, oxidatively, and spectrally stable polyfluorene-based materials: Aromatic ether-functionalized polyfluorene. *Macromolecules*, 2009, 42: 591–598
- Perepichka I I, Perepichka I F, Bryce M R, et al. Dibenzothiophene-S,S-dioxide-fluorene co-oligomers. Stable, highly-efficient blue emitters with improved electron affinity. *Chem Commun*, 2005: 3397–3399
- Chen Z, Bouffard J, Kooi S E, et al. Highly emissive iptycene-fluorene conjugated copolymers: Synthesis and photophysical properties. *Macromolecules*, 2008, 41: 6672–6676
- Pei J, Yu W, Huang W, et al. The synthesis and characterization of an efficient green electroluminescent conjugated polymer: Poly [2, 7-bis(4-hexylthienyl)-9, 9-dihexylfluorene]. *Chem Commun*, 2000: 1631–1632
- Wu C S, Chen Y. Copolyfluorenes containing bipolar groups: Synthesis and application to enhance electroluminescence of MEH-PPV. *Macromolecules*, 2009, 42: 3729–3737
- Wu Y, Li J, Fu Y, et al. Synthesis of extremely stable blue light emitting poly (spirobifluorene)s with Suzuki polycondensation. *Org Lett*, 2004, 6: 3485–3487

- 15 Setayesh S, Grimsdale A C, Weil T, et al. Polyfluorenes with polyphenylene Dendron side chains: Toward non-aggregating, light-emitting polymers. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 946–953
- 16 Zou Y, Zou J, Ye T, et al. Unexpected propeller-like hexakis (fluorene-2-yl) benzene cores for six-arm star-shaped oligofluorenes: Highly efficient deep-blue fluorescent emitters and good hole-transporting materials. *Adv Func Mater*, 2013, 23: 1781–1788
- 17 Liu C, Fu Q, Zou Y, et al. Low turn-on voltage, high-power-efficiency, solution-processed deep-blue organic light-emitting diodes based on starburst oligofluorenes with diphenylamine end-capper to enhance the HOMO level. *Chem Mater*, 2014, 26: 3074–3083
- 18 Zhan X, Sun N, Wu Z, et al. Polyphenylbenzene as a platform for deep-blue OLEDs: Aggregation enhanced emission and high external quantum efficiency of 3.98%. *Chem Mater*, 2015, 27: 1847–1854
- 19 He R, Hu S, Liu J, et al. Bipolar blue-emitting poly(N-9'-heptadecanyl-carbazole-2,7-diyl-co-dibenzothiophene-S,S-dioxide-3,7-diyl)s. *J Mater Chem*, 2012, 22: 3440–3446
- 20 Xu X, Chen J, Luo X, et al. Poly(9,9'-diheptylfluorene carbazole) functionalized with reduced graphene oxide: Convenient synthesis using nitrogen-based nucleophiles and potential applications in optical limiting. *Chem Eur J*, 2012, 18: 14384–14391
- 21 Yuan Y, Chen J, Lu F, et al. Bipolar phenanthroimidazole derivatives containing bulky polyaromatic hydrocarbons for nondoped blue electroluminescence devices with high efficiency and low efficiency roll-off. *Chem Mater*, 2013, 25: 4957–4965

Polyphenylbenzene as a platform to fabricated blue-emitting polymers: The effect of aggregation inhibition and application in PLED

ZHAN XueJun¹, ZHANG ChongYang², GONG YanBin¹, XIE YuJun¹, SU ShiJian², LI QianQian¹ & LI Zhen¹

¹ Department of Chemistry, Hubei Key Lab on Organic and Polymeric Optoelectronic Materials, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

² South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

The modification of polyfluorene is of significance. Here according to the two factors that influence the blue emission, we design and synthesize two copolymers which contain polyphenylbenzene and fluorene, polyphenylbenzene and carbazole, respectively. Thermogravimetric analysis (TGA) results conforms that the introducing of polyphenylbenzene unit can improve thermal stability of the polymer. Through the research of photophysical data and comparing with copolymers contain benzene unit, we get that the polyphenylbenzene unit can not only largely improve the solubility, but also effectively inhibit the contact between polymer chains. This can guarantee the original blue emission even in solid state. Theoretical calculation results show that in the optimized structures, the dihedral angle between polyphenylbenzene and fluorene unit is 61.1°, bigger than that in the polyphenylbenzene and benzene copolymer (36.9°). This further conform that the introducing of polyphenylbenzene unit can make polymers twisted and reduce conjugation. Also, the formation of excimers can be inhibited which can guarantee blue emission. Based on their good emission efficiency and stability, we fabricated polymer light emission diodes using them as light emission layers. Devices results show that polyphenylbenzene and carbazole copolymer can exhibit better deep-blue emission, the CIE can stay at (0.19, 0.13). All these results show that the polyphenylbenzene unit can be used as an effective building block to fabricate polymer with deep-blue emission.

polyphenylbenzene, polyfluorene, aggregation inhibition, PLED, blue-emitting

doi: 10.1360/N972015-00861