螺芴/2,8-*S*,*S*-二氧-二苯并噻吩共聚物的合成与性能

杨君维[a,b] 王淑萌[a,b] 丁军桥[a*] 王利祥[a*]
([a]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;
[b]中国科学院大学 北京 100049)

摘 要 将缺电子单元—*S*,*S*-二氧-二苯并噻吩(SO)以 2,8 位引入到聚螺芴(PSFs)的主链,通过 Suzuki 聚合得到一系列具有不同 SO 含量的共聚物 PSF-28SO-3、PSF-28SO-5、PSF-28SO-7 和 PSF-28SO-10。不同于 3,7 位连接,该系列 2,8-位连接的共聚物既有来自于高分子主链的本征态(LE:local excited)发光,又有来自于从四烷氧基芴侧链到主链中 SO 单元的电荷转移(CT:charge transfer)发光,最终表现为近白光发射。其中,PSF-28SO-10具有最优器件性能,发光效率为 0.58 cd/A,色坐标为(0.25,0.36)。

关键词 高分子发光二极管,电荷转移,聚螺芴,*S*,*S*-二氧-二苯并噻吩
中图分类号:O631 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2014)10-1156-08
DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.40175

白光高分子发光二极管[1](White Polymer Light-emitting Diodes,WPLEDs)具有工艺简单、加工成本低、容易实现大面积化和柔性化等突出优点,在显示和照明领域[2]有着广阔的应用前景,是当前学术界和产业界的研究热点。作为一种实现 WPLEDs 的重要途径,单一白光高分子材料[3-5]能够克服常用物理共混体系中的相分离问题,从而得到光谱稳定的白光发射。目前,单一白光高分子的发光机制主要包括两类:一种是将掺杂剂单元共聚到发光高分子主体中,利用部分能量转移或电荷陷阱作用,同时得到来自于高分子主体和掺杂剂单元的发光[6-11];另一种是利用蓝光高分子本身的蓝光发射和激基复合物或激基缔合物导致的橙光发射,从而实现白光[12-14]。

聚螺芴(PSFs)相对于聚芴来讲,玻璃化转变温度高,薄膜形态稳定性好;同时,它避免了由于分子聚集或芴酮缺陷所带来的长波长发射,具有良好的蓝光光谱稳定性[15-18]。因此,基于聚螺芴平台开发相应的高性能高分子发光材料,显得尤为迫切。在前期工作中[19],我们将缺电子单元—*S*,*S*-二氧-二苯并噻吩(SO:dibenzothiophene-*S*,*S*-dioxide)[20-22]通过 3,7 位引入到聚螺芴的主链,所得聚合物由于存在着极强的从富电子的四烷氧基芴侧链到主链中缺电子的 SO 单元的电荷转移(CT:charge transfer)作用,导致它们主要表现为绿光发射。本文通过改变 SO 单元的连接方式,即将不同含量的 SO 单元通过 2,8 位引入到聚螺芴的主链,设计合成了一系列螺芴/2,8-*S*,*S*-二氧-二苯并噻吩共聚物 PSF-28SO-3、PSF-28SO-5、PSF-28SO-7 和 PSF-28SO-10。通过光物理和器件等表征,揭示了 2,8 位连接在一定程度上抑制了 CT 作用,进而对这些聚合物的发光性质产生影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Bruker Avance 400 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司);Vario EL 型元素分析仪(德国 Vario 公司);Perkins-Elmer 7 型系热分析系统(美国 PE 公司);Waters 410 型 GPC 仪器(德国 Waters 公司),采用单分

2014-05-12 收稿,2014-06-23 修回,2014-07-15 接受
国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2009CB623601),国家自然科学基金资助项目(21174144,51322308,91333205)
通讯联系人:丁军桥,研究员; Tel:0431-85262844; Fax:0431-85684937; E-mail:junqiaod@ciac.ac.cn; 研究方向:溶液加工型有机光电材料与器件
共同通讯联系人:王利祥,研究员; Tel:0431-85262108; Fax:0431-85684937; E-mail:lixiang@ciac.ac.cn; 研究方向:有机/高分子光电材料

散的 PS 为标样,THF 为流动相,35 ℃;Shimadzu UV3600 型紫外可见吸收光谱仪(日本岛津公司);Hatichi F-4500 型荧光光谱仪(日本日立公司);CHI660a 型电化学工作站(美国华辰公司),以 0.1 mol/L 四丁基高氯酸铵的乙腈溶液为电解质,二茂铁作为内标,扫描速度为 50 mV/s,采用三电极系统,玻碳电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂片为对电极,聚合物涂在工作电极上成膜;Keithley 2400 型电流-电压-亮度测试仪;Photoresearch PR650 SpectraScan 型电致发光光谱和 CIE 测试仪。

聚合用的甲苯经过钠/二苯甲酮处理,蒸出后在 Ar 气气氛中保存。三(二亚苄基丙酮)二钯($Pd_2(dba)_3$)(Aladdin 公司),纯度 97%;三(邻甲基三苯基)膦(P(*o*-Tol)$_3$)(Acros 公司),纯度 99%;Aliquat 336(Aldrich 公司),分析纯。3 个单体,包括 2,7-二溴-2′,3′,6′,7′-四辛氧基-9-螺芴(**1**)[23]、2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环硼烷)-2′,3′,6′,7′-四辛氧基-9-螺芴(**2**)[24]和 2,8-二溴-*S*,*S*-二氧-二苯并噻吩(**3**)[20,25],均根据文献方法合成。

1.2　聚合物的合成

PSF-28SO-3 的合成:将单体 **1**(232.0 mg,0.235 mmol)、单体 **2**(270.3 mg,0.250 mmol)、单体 **3**(5.6 mg,0.015 mmol)、催化剂三(二亚苄基丙酮)二钯($Pd_2(dba)_3$)(0.9 mg)、配体三(邻甲基苯基)膦 P(*o*-tol)$_3$(2.4 mg)和 Aliquat 336(20 mg)置于反应瓶中,充分置换以实现 Ar 气气氛。在 Ar 气保护下往反应瓶中加入甲苯(4 mL)和碳酸钾水溶液(2 mol/L,1 mL)。反应混合物在 100 ℃避光反应 20 h,随后依次加入苯硼酸(100 mg)的甲苯溶液(4 mL)和溴苯(0.5 mL),分别反应 12 h。反应结束后,将反应液用氯仿萃取,水洗;有机相用无水硫酸钠干燥、过滤并浓缩后沉降于甲醇中;所得丝状聚合物在索氏提取器中用丙酮抽提 24 h,接着用氯仿溶解,再次沉降于甲醇中,经干燥后,得到纤维状淡黄色的聚合物 0.39 g,产率 96%。^{1}H NMR(400 MHz,$CDCl_3$),δ:7.88(br,0.2 H),7.66(br,1.6 H),7.40 ~ 7.10(br,4H),6.83(br,2H),6.11(br,2H),4.09(br,4H),3.61(br,4H),1.85(br,4H),1.50(br,8H),1.44 ~ 1.08(d,36H),0.95 ~ 0.75(d,12H);元素分析值(计算值)/%:C 82.47(82.64),H 9.61(9.45),S 0.30(0.12)。

PSF-28SO-5 的合成:采用与 PSF-28SO-3 相同的合成步骤,改变单体的投料量为:单体 **1**(222.1 mg,0.225 mmol)、单体 **2**(270.3 mg,0.250 mmol)和单体 **3**(9.4 mg,0.025 mmol),最终得到纤维状淡黄色的聚合物 0.38 g,产率 96%。^{1}H NMR(400 MHz,$CDCl_3$),δ:7.88(br,0.3H),7.66(br,1.7H),7.40 ~ 7.10(br,4H),6.83(br,2H),6.11(br,2H),4.09(br,4H),3.61(br,4H),1.85(br,4H),1.50(br,8H),1.44 ~ 1.08(d,36H),0.95 ~ 0.75(d,12H);元素分析值(计算值)/%:C 82.42(82.55),H 9.59(9.41),S 0.32(0.20)。

PSF-28SO-7 的合成:采用与 PSF-28SO-3 相同的合成步骤,改变单体的投料量为:单体 **1**(212.2 mg,0.215 mmol)、单体 **2**(270.3 mg,0.250 mmol)和单体 **3**(13.1 mg,0.035 mmol),最终得到纤维状淡黄色的聚合物 0.37 g,产率 95%。^{1}H NMR(400 MHz,$CDCl_3$),δ:7.88(br,0.3H),7.66(br,1.8H),7.40 ~ 7.10(br,4H),6.83(br,2H),6.11(br,2H),4.09(br,4H),3.61(br,4H),1.85(br,4H),1.50(br,8H),1.44 ~ 1.08(d,36H),0.95 ~ 0.75(d,12H);元素分析值(计算值)/%:C 82.30(82.46),H 9.52(9.38),S 0.41(0.29)。

PSF-28SO-10 的合成:采用与 PSF-28SO-3 相同的合成步骤,改变单体的投料量为:单体 **1**(197.4 mg,0.200 mmol)、单体 **2**(270.3 mg,0.250 mmol)和单体 **3**(18.7 mg,0.05 mmol),最终得到纤维状淡黄色的聚合物 0.36 g,产率 95%。^{1}H NMR(400 MHz,$CDCl_3$),δ:7.90(br,0.4H),7.66(br,1.8H),7.40 ~ 7.10(br,4H),6.83(br,2H),6.12(br,2H),4.09(br,4H),3.61(br,4H),1.85(br,4H),1.50(br,8H),1.44 ~ 1.08(d,36H),0.95 ~ 0.75(d,12H);元素分析值(计算值)/%:C 81.53(82.33),H 9.45(9.32),S 0.48(0.42)。

PSF 的合成:采用与 PSF-28SO-3 相同的合成步骤,改变单体的投料量为:单体 **1**(246.8 mg,0.250 mmol)和单体 **2**(270.3 mg,0.250 mmol),最终得到纤维状浅黄色的聚合物 0.41 g,产率 99%。^{1}H NMR(400 MHz,$CDCl_3$),δ:7.66(br,2H),7.40 ~ 7.10(br,4H),6.83(br,2H),6.12(br,2H),4.09(br,4H),3.60(br,4H),1.85(br,4H),1.50(br,8H),1.44 ~ 1.08(d,36H),0.95 ~ 0.75(d,12H);元素

分析值(计算值)/%:C 80.41(82.76),H 9.46(9.50)。

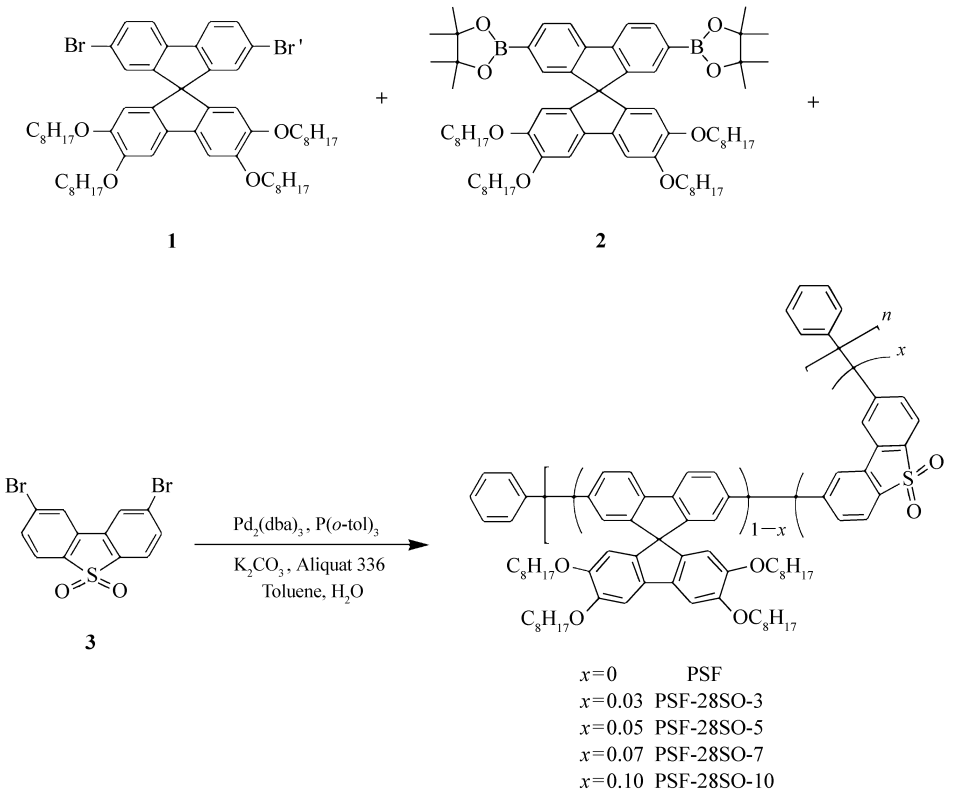


图 1 聚合物的化学结构和合成路线

Fig. 1 Chemical structures and synthetic routes of the polymers

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

如图 1 所示,螺芴/2,8-S,S-二氧-二苯并噻吩共聚物 PSF-28SO-3、PSF-28SO-5、PSF-28SO-7 和 PSF-28SO-10 均采用 Suzuki 聚合反应得到。出于比较的目的,同时合成了均聚物 PSF。所有共聚物 PSF-28SO-3 ~ PSF-28SO-10 在常见的有机溶剂中,如甲苯、氯仿、氯苯和四氢呋喃等,均具有良好的溶解性。用凝胶渗透色谱(GPC)方法测得它们的数均相对分子质量(M_n)为 85.7×10^3 ~ 144×10^3,分散度(PDI)为 2.5 ~ 3.8(见表 1)。它们的热分解温度均大于 360 ℃,并且在 20 ~ 280 ℃范围内没有观察到明显的玻璃化转变以及熔融行为,表现出优异的热稳定性。图 2 给出了该系列共聚物的 ^{1}H NMR 谱图。随着 SO 单元含量的增加,δ 7.6 ~ 8.0(部分归属于 SO 单元上的 3 种氢)的谱峰强度逐渐增加,同时 δ 6.1 和 δ 6.8 两处归属于侧链芴环的信号受到明显的影响。核磁分析结果表明,SO 单元的实际含量与投料量接近。

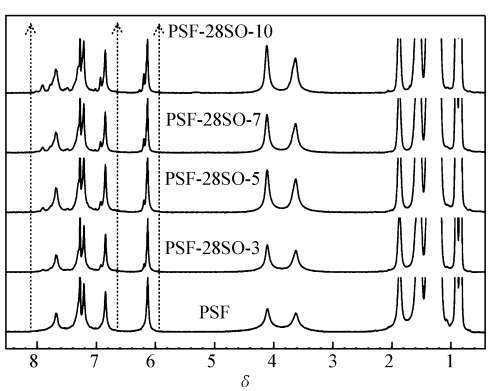


图 2 聚合物的 ^{1}H NMR 谱图

Fig. 2 ^{1}H NMR spectra of the polymers

表 1　聚合物的相对分子质量和热学性质

Table 1　Relative molecular masses and thermal properties of the polymers

Polymers	M_n	M_w	PDI	T_d/℃	SO unit /%	
					Feed	Actual
PSF	109 000	417 700	3.83	365	0	–
PSF-28SO-3	144 000	437 100	3.03	369	3	2.7
PSF-28SO-5	85 700	214 500	2.50	369	5	6.3
PSF-28SO-7	95 100	236 000	2.48	370	7	8.6
PSF-28SO-10	86 900	224 300	2.58	369	10	11.8

2.2　电化学性质

将聚合物旋涂在玻碳工作电极上,通过循环伏安测试表征了它们的电化学性质。根据循环伏安曲线中的氧化起始电势 E^{ox}_{onset} 和还原起始电势 E^{red}_{onset},代入公式 $E_{HOMO} = -e(E^{ox}_{onset} + 4.8\ V)$ 和 $E_{LUMO} = -e(E^{red}_{onset} + 4.8\ V)$中,分别计算出它们的 HOMO 和 LUMO 能级,其结果列在表 2 中。从图 3 可以看出,PSF-28SO-3 ~ PSF-28SO-10 具有相似的电化学行为,均存在准可逆的氧化过程和还原过程。其中,氧化峰归因于侧链上富电子的四烷氧基芴单元,而还原峰来自于高分子主链,受到缺电子 SO 单元的影响。故随着 SO 含量的增加,HOMO 能级基本保持不变(– 5.40 eV 左右),LUMO 能级则从 PSF 的 –2.32 eV降低到 –2.45 eV(表 2)。这说明,缺电子 SO 单元的 2,8 位引入,降低了电子的注入势垒,有利于 WPLEDs 中电子的注入和传输。

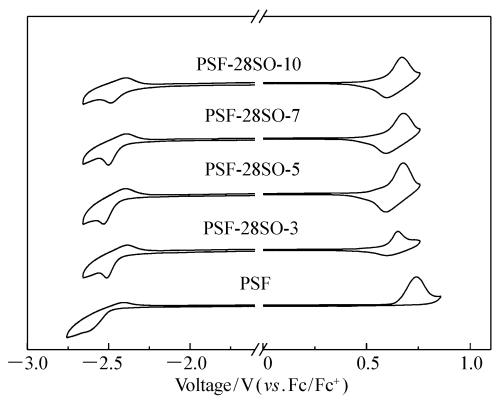


图 3　聚合物的循环伏安曲线

Fig. 3　Cyclic voltammetric curves of the polymers

表 2　聚合物的光物理性质和电化学性质

Table 2　Photophysical and electrochemical properties of the polymers

Polymers	λ^{abs}_{max}/nm		λ^{PL}_{max}/nm		E^{ox}_{onset}/V	E^{red}_{onset}/V	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV
	solution	film	solution	film				
PSF	344, 383, 401	343, 404	465	442, 458	0.65	–2.48	–5.45	–2.32
PSF-28SO-3	344, 383, 400	342, 395	466	438, 466, 490	0.59	–2.43	–5.39	–2.37
PSF-28SO-5	344, 383, 397	342, 389	466, 502	438, 472, 490	0.59	–2.43	–5.39	–2.37
PSF-28SO-7	343, 383, 397	342, 388	465, 510	438, 470, 494	0.59	–2.41	–5.39	–2.39
PSF-28SO-10	343, 381, 397	342, 385	465, 524	497	0.59	–2.35	–5.39	–2.45
PSF-37SO-10	343, 400	343, 400	449, 534	509	0.62	–2.39	–5.42	–2.41

2.3　光物理性质

图 4*A* 和 4*B* 分别给出了聚合物在稀的氯苯溶液中的吸收光谱和光致发光(PL)光谱。与均聚物 PSF 类似,共聚物 PSF-28SO-3 ~ PSF-28SO-10 均有两个吸收带,分别位于 310 ~ 360 nm 和 360 ~ 450 nm。前者对应四烷氧基芴侧链的吸收,后者来自于高分子主链的吸收。从 PSF 到 PSF-28SO-10,如图 4*B* 所示,位于 465 nm 来自 LE 的蓝光发射强度逐渐减弱,位于 490 nm 以上区域的绿光发射强度逐渐增加。这是因为,当 SO 单元的共聚含量由 0% 增加到 10% 时,从四烷氧基芴侧链到主链中 SO 单元的 CT 效应变得越发明显,最终导致 PSF-28SO-10 中 CT 发射相对于 LE 发射比例的增加。

图 4*C* 给出了 PSF-28SO-10 的膜态 PL 光谱。不同于溶液中的发光行为,其固态下来自 LE 的发光几乎被完全淬灭,PL 光谱主要表现为 CT 发射,最大发射峰位于 497 nm。我们在前期工作中已经探讨过导

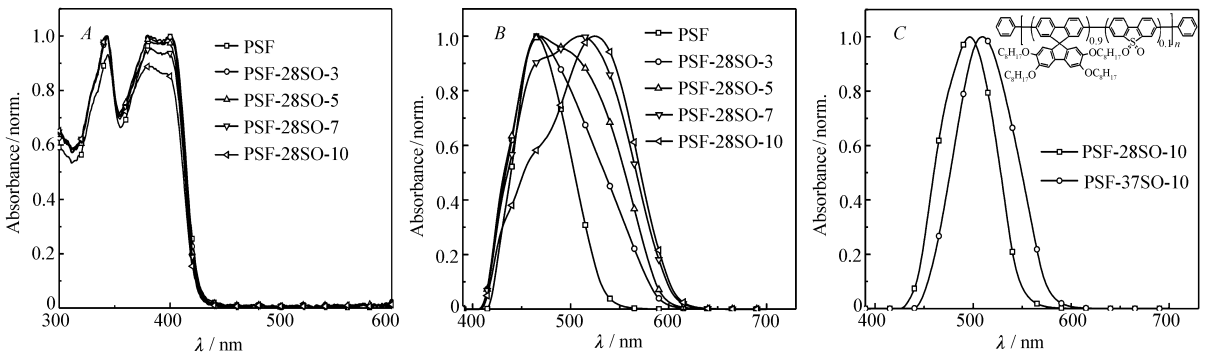


图4 聚合物的溶液态吸收光谱(*A*)和PL光谱(*B*),PSF-28SO-10和PSF-37SO-10的膜态PL光谱(*C*)

Fig. 4 Absorption(*A*) and PL(*B*) spectra of the polymers in solutions, together with PL spectra of PSF-28SO-10 and PSF-37SO-10 in films(*C*)

致这种差异的根本原因:在稀溶液中,高分子链彼此分开,CT作用只能在高分子链内进行;而在固态下,高分子链紧密堆积,CT作用能够在高分子链内和链间同时进行[19]。同时,图4*C*还比较了PSF-28SO-10和PSF-37SO-10(表2)的薄膜PL光谱。虽然二者均表现为CT发射,但是最大发射峰由PSF-37SO-10的509 nm蓝移到PSF-28SO-10的497 nm。这可能是因为,当SO单元的引入方式由3,7位连接变为2,8位连接时,一方面缩短了高分子主链的有效共轭长度,另一方面高分子主链的构型发生"弯曲",使得固态下高分子链不能紧密堆积,导致高分子链内和链间的CT过程都受到限制。也就是说,2,8位连接在一定程度上弱化了从侧链向主链的CT作用。

2.4 电致发光性质

为了表征共聚物PSF-28SO-3~PSF-28SO-10的电致发光性质,将它们作为发光层,通过溶液旋涂方法制作了单层高分子发光二极管器件,器件结构为ITO/PEDOT:PSS/polymer/Ca/Al(PEDOT:聚3,4-乙烯二氧噻吩;PSS:聚苯乙烯磺酸)。图5*A*给出了PSF-28SO-3~PSF-28SO-10在7 V时的电致发光(EL)光谱。它们的EL光谱同时含有来自LE的蓝光峰和来自CT的绿光峰,并且绿光峰的强度随着SO含量的增加而增加。最终,PSF-28SO-3、PSF-28SO-5、PSF-28SO-7和PSF-28SO-10均表现为近白光发射,色坐标分别为(0.21,0.25)、(0.23,0.31)、(0.24,0.33)和(0.25,0.36),接近于标准白光的色坐标(0.33,0.33)。

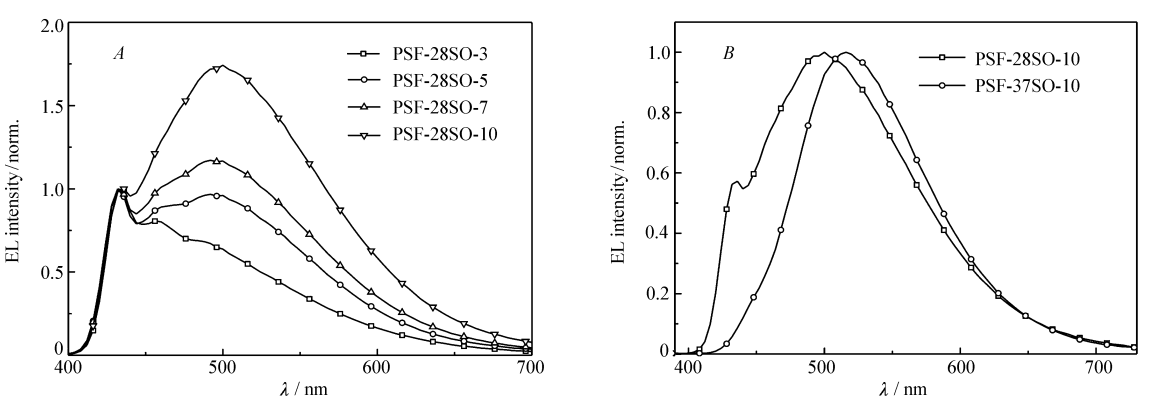


图5 聚合物PSF-28SO-3~PSF-28SO-10的EL光谱(*A*)以及PSF-28SO-10和PSF-37SO-10的EL光谱(*B*)

Fig. 5 Electroluminescence(EL) spectra of PSF-28SO-3~PSF-28SO-10 copolymers(*A*), and EL spectra of PSF-28SO-10 and PSF-37SO-10(*B*)

有意思的是,该系列聚合物的EL光谱和膜态PL光谱具有一定的差异性。例如聚合物PSF-28SO-10,在PL光谱中仅有497 nm处的CT发射,LE态被完全淬灭(图4*C*);而在EL光谱中,除了CT导致的绿光发射,又重新观察到来自LE的蓝光发射(432和460 nm)。这可能是由于二者具有不同的发光机制

(光激发与电激发),且 LE 激子相对于 CT 激子具有更大的辐射衰减速率常数。同时,完全不同于 3,7 位连接的 PSF-37SO-10 主要表现为绿光发射[19],2,8 位连接的 PSF-28SO-10 由于 CT 效应受到抑制,使得 LE 和 CT 发射能够共存,进而得到了单一白光(图 5*B*)。

图 6*A* 和 6*B* 分别给出了共聚物 PSF-28SO-3 ~ PSF-28SO-10 的电流密度-电压-亮度曲线以及发光效率随电流密度的依赖性,相关器件数据列于表 3 中。正如前面的讨论所知,从 PSF-28SO-3 到 PSF-28SO-10,LUMO 能级由 -2.37 eV 降低到 -2.45 eV,改善了电子的注入和传输,导致相应器件的启亮电压由 4.7 V 降低到 3.9 V,发光效率由 0.27 cd/A 增加到 0.58 cd/A,功率效率由 0.13 lm/W 增加到 0.54 lm/W。在所有聚合物中,PSF-28SO-10 表现出最优的器件性能。该器件性能要明显低于利用部分能量转移或电荷陷阱得到的单一白光高分子,但是与利用激基复合物或激基缔合物的单一白光高分子性能相当。

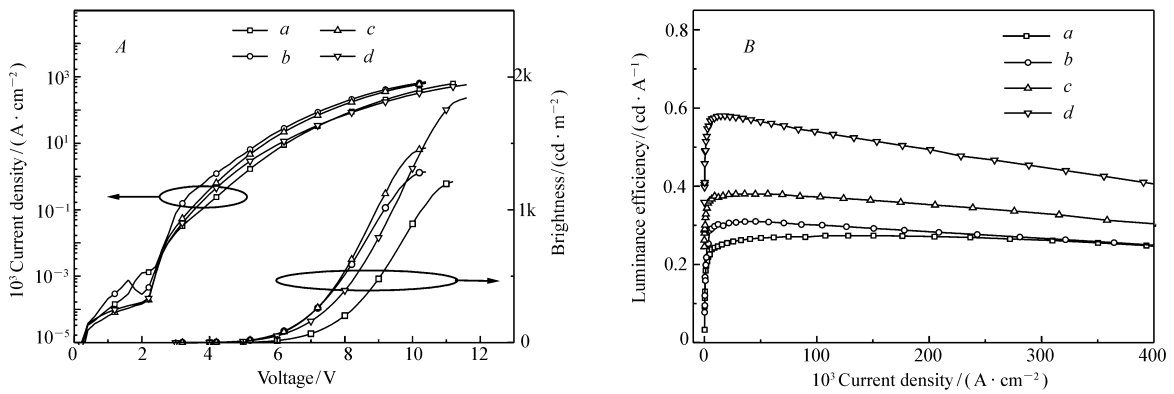


图 6　聚合物 PSF-28SO-3 ~ PSF-28SO-10 的电流密度-电压-亮度曲线(*A*)和电流密度-流明效率曲线(*B*)

Fig. 6　Current density-voltage-brightness curves (*A*) and current density-luminance efficiency curves (*B*) of PSF-28SO-3 ~ PSF-28SO-10 copolymers

a. PSF-28SO-3; *b*. PSF-28SO-5; *c*. PSF-28SO-7; *d*. PSF-28SO-10

表 3　聚合物 PSF-28SO-3 ~ PSF-28SO-10 的器件性能

Table 3　Device performances of PSF-28SO-3 ~ PSF-28SO-10 copolymers

Polymers	V_{onset}/V	LE_{max}/(cd·A^{-1})	PE_{max}/(lm·W^{-1})	B_{max}/(cd·m^{-2})	λ_{max}^{EL}/nm	CIE at 7 V/(x,y)
PSF-28SO-3	4.7	0.27	0.13	1 211	432, 460, 484	(0.21, 0.25)
PSF-28SO-5	3.8	0.31	0.18	1 286	432, 460, 500	(0.23, 0.31)
PSF-28SO-7	3.9	0.38	0.23	1 466	432, 460, 500	(0.24, 0.33)
PSF-28SO-10	3.9	0.58	0.54	1 841	432, 460, 500	(0.25, 0.36)

3　结　论

将 SO 单元以 2,8 位共聚到聚螺芴的主链中,得到了一系列基于螺芴/2,8-*S*,*S*-二氧-二苯并噻吩的共聚物。不同于 3,7 位连接方式,2,8 位连接在一定程度上抑制了从四烷氧基芴侧链向主链 SO 单元的CT 过程,导致 EL 光谱中能够同时观察到来自 LE 的蓝光发射和来自 CT 的长波长发射。最终,该系列共聚物都表现为近白光发射,且发光效率与利用激基复合物或激基缔合物的单一白光高分子相当。

参　考　文　献

[1] Wu H B, Ying L, Yang W, *et al*. Progress and Perspective of Polymer White Light-emitting Devices and Materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**(12): 3391-3400.

[2] Dawson T L. Development of Efficient and Durable Sources of White Light [J]. *Color Technol*, 2010, **126**(1): 1-10.

[3] WANG Lixiang, JING Xiabin, WANG Fosong. Single Polymer Systems for Polymeric White-Light-Emitting Diodes[J]. *Acta Polym Sin*, 2009, (10): 980-991 (in Chinese).
王利祥, 景遐斌, 王佛松. 单一高分子白光材料[J]. 高分子学报, 2009, (10): 980-991.

[4] Poulsen D A, Kim B J, Ma B, *et al*. Site Isolation in Phosphorescent Bichromophoric Block Copolymers Designed for White Electroluminescence[J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(1): 77-82.

[5] Shao S Y, Ding J Q, Wang L X, *et al*. White Electroluminescence from All-Phosphorescent Single Polymers on a Fluorinated Poly(arylene ether phosphine oxide) Backbone Simultaneously Grafted with Blue and Yellow Phosphors[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(50): 20290-20293.

[6] Liu J, Chen L, Shao S Y, *et al*. Three-color White Electroluminescence from a Single Polymer System with Blue, Green and Red Dopant Units as Individual Emissive Species and Polyfluorene as Individual Polymer Host[J]. *Adv Mater*, 2007, **19**(23): 4224-4228.

[7] Liu J, Shao S Y, Chen L, *et al*. White Electroluminescence from a Single Polymer System: Improved Performance by Means of Enhanced Efficiency and Red-shifted Luminescence of the Blue-light-emitting Species[J]. *Adv Mater*, 2007, **19**(14): 1859-1863.

[8] Liu J, Zhou Q G, Cheng Y X, *et al*. White Electrolumineseence from a Single-polymer System with Simultaneous Two-color Emission: Polyfluorene as the Blue Host and a 2,1,3-Benzothiadiazole Derivative as the Orange Dopant on the Main Chain[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, **16**(7): 957-965.

[9] Liu J, Zhou Q G, Cheng Y X, *et al*. The First Single Polymer with Simultaneous Blue, Green, and Red Emission for White Electroluminescence[J]. *Adv Mater*, 2005, **17**(24): 2974-2978.

[10] Luo J, Li X Z, Hou Q, *et al*. High-efficiency White-light Emission from a Single Copolymer: Fluorescent Blue, Green, and Red Chromophores on a Conjugated Polymer Backbone[J]. *Adv Mater*, 2007, **19**(8): 1113-1117.

[11] Wu F I, Yang X H, Neher D, *et al*. Efficient White-electrophosphorescent Devices Based on a Single Polyfluorene Copolymer[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, **17**(7): 1085-1092.

[12] Lee Y Z, Chen X W, Chen M C, *et al*. White-light Electroluminescence from Soluble Oxadiazole-containing Phenylene Vinylene Ether-linkage Copolymer[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, **79**(3): 308-310.

[13] Tsai M L, Liu C Y, Hsu M A, *et al*. White Light Emission from Single Component Polymers Fabricated by Spin Coating[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, **82**(4): 550-552.

[14] Wu W C, Lee W Y, Chen W C. New Fluorene-acceptor Random Copolymers: Towards Pure White Light Emission from a Single Ppolymer[J]. *Macromol Chem Phys*, 2006, **207**(13): 1131-1138.

[15] Saragi T P I, Spehr T, Siebert A, *et al*. Spiro Compounds for Organic Optoelectronics[J]. *Chem Rev*, 2007, **107**(4): 1011-1065.

[16] Muller C D, Falcou A, Reckefuss N, *et al*. Multi-colour Organic Light-emitting Displays by Solution Processing[J]. *Nature*, 2003, **421**(6925): 829-833.

[17] Wu Y G, Li J, Fu Y Q, *et al*. Synthesis of Extremely Stable Blue Light Emitting Poly(spirobifluorene)s with Suzuki Polycondensation[J]. *Org Lett*, 2004, **6**(20): 3485-3487.

[18] Huang C W, Peng K Y, Liu C Y, *et al*. Creating a Molecular-scale Graded Electronic Profile in a Single Polymer to Facilitate Hole Injection for Efficient Blue Electroluminescence[J]. *Adv Mater*, 2008, **20**(19): 3709-3716.

[19] Yang J W, Zhao L, Wang X C, *et al*. Green Light-Emitting Poly(spirobifluorene)s with Electron-Rich Unit in the Side Chain and Electron-Deficient Unit in the Main Chain[J]. *Macromol Chem Phys*, 2014, **215**(11): 1107-1115.

[20] Liu H, Zou J H, Yang W, *et al*. Highly Efficient and Spectrally Stable Blue-light-emitting Polyfluorenes Containing a Dibenzothiophene-*S*,*S*-dioxide Unit[J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(13): 4499-4506.

[21] Li Y Y, Wu H B, Zou J H, *et al*. Enhancement of Spectral Stability and Efficiency on Blue Light-emitters *via* Introducing Dibenzothiophene-*S*,*S*-dioxide Isomers into Polyfluorene Backbone[J]. *Org Electron*, 2009, **10**(5): 901-909.

[22] King S M, Perepichka I I, Perepichka I F, *et al*. Exploiting a Dual-Fluorescence Process in Fluorene-Dibenzo- thiophene-*S*,*S*-dioxide Co-Polymers to Give Efficient Single Polymer LEDs with Broadened Emission[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, **19**(4): 586-591.

[23] Kang J S, Park J W, Lee J H, *et al*. Synthesis and Properties of Poly(10-octylphenothiazine-CO-2′,3′,6′,7′-tertrakis-octyloxy-9-spirobifluorene) for OLEDs[J]. *Mol Cryst Liq Cryst*, 2007, **462**: 267-276.

[24] Ishiyama T, Murata M, Miyaura N. Palladium(O)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes-A Direct Procedure for Arylboronic Esters[J]. *J Org Chem*, 1995, **60**(23): 7508-7510.

[25] Sirringhaus H, H. Friend R, Wang C, *et al*. Dibenzothienobisbenzothiophene-A Novel Fused-ring Oligomer with High Field-effect Mobility[J]. *J Mater Chem*, 1999, **9**(9): 2095-2101.

Synthesis and Properties of Poly(spirobifluorene-co-2,8-dibenzothiophene-*S*,*S*-dioxide)s

YANG Junwei[a,b], WANG Shumeng[a,b], DING Junqiao[a*], WANG Lixiang[a*]
([a]*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun* 130022, *China*;
[b]*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract An electron-deficient moiety, namely dibenzothiophene-*S*,*S*-dioxide(SO), has been incorporated into the main chain of poly(spirobifluorene)s(PSFs) *via* its 2 and 8 positions to form a series of copolymers with different SO content(PSF-28SO-3, PSF-28SO-5, PSF-28SO-7 and PSF-28SO-10). Unlike the 3,7-linked analogue that mainly reveals a charge transfer(CT) emission from the electron-rich tetraoctyloxyfluorene side chain to the electron-deficient SO unit in the main chain, the resultant polymers PSF-28SO-3 ~ PSF-28SO-10 show emissions not only from the local excited(LE) states but also from the CT ones due to the unique 2,8-linkage. Consequently, near-white emission is achieved for these copolymers. Among them, PSF-28SO-10 has the best device performance, giving a luminous efficiency of 0.58 cd/A and Commission Internationale de L′Eclairage(CIE) coordinates of (0.25,0.36).

Keywords polymer light-emitting diodes, charge transfer, poly(spirobifluorene)s, dibenzothiophene-*S*,*S*-dioxide

Reveived 2014-05-12; Revised 2014-06-23; Accepted 2014-07-15

Supported by the "973" project(No. 2009CB623601), National Natural Science Foundation of China(No. 21174144, No. 51322308, No. 91333205)

Corresponding author: DING Junqiao, professor; Tel: 0431-85262844; Fax: 0431-85684937; E-mail: junqiaod@ciac.ac.cn; Research interests: solution-processed organic photoelectronic materials and devices

Co-corresponding author: WANG Lixiang, professor; Tel: 0431-85262108; Fax: 0431-85684937; E-mail: lixiang@ciac.ac.cn; Research interests: organic/polymer photoelectronic materials