



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111848927 B

(45) 授权公告日 2021.06.29

(21) 申请号 202010668985.0

C08G 59/24 (2006.01)

(22) 申请日 2020.07.13

C09K 11/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 王欢

申请公布号 CN 111848927 A

(43) 申请公布日 2020.10.30

(73) 专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72) 发明人 王国杰 武波

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理

有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int.Cl.

C08G 59/62 (2006.01)

C08G 59/56 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

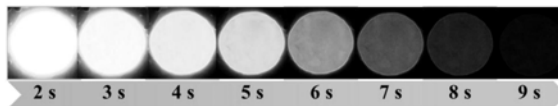
权利要求书1页 说明书7页 附图6页

(54) 发明名称

一种磷光聚合物材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种磷光聚合物材料及其制备方法和应用,涉及有机发光材料及防伪材料技术领域,能够获得具有高效率长寿命室温磷光性质的纯有机聚合物材料,实现磷光寿命的大幅延长且同时实现了磷光量子效率的提高,制备简单、原料廉价、稳定性好;该方法通过致密三维环氧聚合物网络有效抑制多种有机磷光体的非辐射衰减,从而在聚合物薄膜中同时实现超长寿命和高量子产率;制备的磷光聚合物材料的绝对磷光量子产率为8.35%以上,磷光寿命为2.28s以上;室温下磷光性质保持时间为7s以上。本发明提供的技术方案适用于室温磷光材料制备的过程中。



1. 一种磷光聚合物材料的制备方法,其特征在于,通过致密环氧聚合物网络有效抑制有机磷光体的非辐射衰减,从而在聚合物薄膜中同时实现延长寿命和提高量子产率;所述环氧聚合物由环氧基质经固化聚合而成;

所述有机磷光体为有机小分子磷光体;所述有机小分子磷光体为第一磷光体或第二磷光体或两者的组合物;

所述第一磷光体为:N,N,N',N'-四甲基联苯胺和三苯基胺中的任意一种或两种的混合物;

所述第二磷光体为:4,4'-二羟基联苯、N,N,N',N'-四甲基-1,4-苯二胺和2,6-二苯基苯酚中的任意一种或两种以上的混合物。

2. 根据权利要求1所述的磷光聚合物材料的制备方法,其特征在于,所述环氧基质为2,2-双-(4-甘胺氧苯)丙烷和数均分子量低于2000的双酚A型环氧树脂中的任意一种。

3. 根据权利要求1所述的磷光聚合物材料的制备方法,其特征在于,所述方法的具体过程包括:在保护气氛作用下,将第一磷光体按比例掺杂进环氧基质中搅拌均匀,再按比例加入固化剂搅拌至透明,固化后得到最终的磷光聚合物材料。

4. 根据权利要求1所述的磷光聚合物材料的制备方法,其特征在于,所述方法的具体过程包括:将第二磷光体按比例溶于液态的固化剂中搅拌均匀,再与环氧基质混合,搅拌至透明,固化后得到最终的磷光聚合物材料。

5. 根据权利要求3或4所述的磷光聚合物材料的制备方法,其特征在于,所述固化剂为多胺和叔胺中的任意一种。

6. 根据权利要求3或4所述的磷光聚合物材料的制备方法,其特征在于,所述第一磷光体或所述第二磷光体的磷光小分子与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:10~1000,固化剂与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:1~8。

7. 根据权利要求3或4所述的磷光聚合物材料的制备方法,其特征在于,固化温度为25℃~140℃,固化时间为12~48小时。

8. 一种磷光聚合物材料,其特征在于,所述磷光聚合物材料采用如权利要求1-7任一所述的制备方法制备得到;

所述磷光聚合物材料的绝对磷光量子产率为8.35%以上,根据磷光衰减曲线拟合得到的磷光聚合物的磷光寿命为0.14~0.65s;在60℃的温度下能够维持三秒以上肉眼可见的明显磷光。

9. 一种磷光聚合物材料的应用,其特征在于,所述磷光聚合物材料为权利要求1-7任一所述的制备方法制备得到;所述磷光聚合物材料作为室温磷光材料、防伪材料或生物医用成像材料进行应用。

## 一种磷光聚合物材料及其制备方法和应用

### 【技术领域】

[0001] 本发明涉及有机发光材料及防伪材料技术领域,尤其涉及一种磷光聚合物材料及其制备方法和应用。

### 【背景技术】

[0002] 超长室温磷光材料因其持久的磷光而在信息加密、医学成像、光学显示等领域具有独特的优势。随着有机光学显示器和柔性传感器的飞速发展,纯有机超长室温磷光材料由于具有高透明度和低成本而成为传统无机或有机金属磷光体的杰出替代品。相关研究者们提出了一些方法以获得纯有机超长室温磷光材料,例如结晶工程、 $\pi$ 聚集、主客体相互作用、氘代等方法。然而这些方法中,普遍存在材料成膜性差、分散性差、合成步骤复杂、成本高、制造和使用条件苛刻等问题,这都严重阻碍了它们的实际应用。聚合物的杰出特性,例如弹性,柔韧性,成膜能力和透明性,使得具有长时间磷光发射的成膜聚合物材料在光学器件的制造和加工方面非常有前景。因此发展基于聚合物的纯有机超长室温磷光材料十分必要。然而在没有重原子的纯有机分子中,长寿命三重态激子的产生并不常见,且有机材料中的三重态激子高度集中并且易于被振动耗散和氧气消耗。在设计新型纯有机超长室温磷光材料时,应考虑两个重要因素:(1)通过有效提升有机分子中的最低激发单重态和三重态之间的自旋轨道耦合;(2)尽可能抑制从最低激发三重态到基态的非辐射弛豫路径。

[0003] 因此,有必要研究一种磷光聚合物材料及其制备方法和应用来应对现有技术的不足,以解决或减轻上述一个或多个问题。

### 【发明内容】

[0004] 有鉴于此,本发明提供了一种磷光聚合物材料及其制备方法和应用,能够获得具有高效率长寿命室温磷光性质的纯有机聚合物材料,实现磷光寿命的大幅延长且同时实现了磷光量子效率的提高,制备简单、原料廉价、稳定性好。

[0005] 一方面,本发明提供一种磷光聚合物材料的制备方法,其特征在于,通过致密三维环氧聚合物网络有效抑制多种有机磷光体的非辐射衰减,从而在聚合物薄膜中同时实现超长寿命和高量子产率。

[0006] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,所述有机磷光体为有机小分子磷光体;所述有机小分子磷光体为第一磷光体或第二磷光体;

[0007] 所述第一磷光体为: $N,N,N',N'$ -四甲基联苯胺和三苯基胺中的任意一种或两种的混合物;

[0008] 所述第二磷光体为: $4,4'$ -二羟基联苯、 $N,N,N',N'$ -四甲基-1,4-苯二胺和2,6-二苯基苯酚中的任意一种或两种以上的混合物。

[0009] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,所述环氧聚合物由环氧基质经固化聚合而成;所述环氧基质为2,2-双-(4-甘胺氧苯)丙烷和数均分子量低于2000的双酚A型环氧树脂中的任意一种。

[0010] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,所述方法的具体过程包括:在保护气氛作用下,将第一磷光体按比例掺杂进环氧基质中搅拌均匀,再按比例加入固化剂搅拌至透明,固化后得到最终的磷光聚合物材料。

[0011] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,所述方法的具体过程包括:将第二磷光体按比例溶于液态的固化剂中搅拌均匀,再与环氧基质混合,搅拌至透明,固化后得到最终的磷光聚合物材料。

[0012] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,所述固化剂为脂肪族二胺、多胺和叔胺中的任意一种。

[0013] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,所述第一磷光体或所述第二磷光体的磷光小分子与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:10~1000,固化剂与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:1~8。

[0014] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,固化温度为25℃~140℃,固化时间为12~48小时。

[0015] 另一方面,本发明提供一种磷光聚合物材料,其特征在于,所述磷光聚合物材料采用如上任一所述的制备方法制备得到;

[0016] 所述磷光聚合物材料的绝对磷光量子产率为8.35%以上,根据磷光衰减曲线拟合得到的磷光聚合物的磷光寿命为0.14~0.65s;在60℃的温度下能够维持三秒以上肉眼可见的明显磷光。

[0017] 再一方面,本发明提供一种磷光聚合物材料的应用,其特征在于,所述磷光聚合物材料为如上任一所述的制备方法制备得到;所述磷光聚合物材料作为室温磷光材料、防伪材料或生物医用成像材料进行应用。

[0018] 与现有技术相比,本发明可以获得包括以下技术效果:本发明提供的纯有机磷光小分子掺杂型聚合物材料,能够作为长寿命室温磷光材料,具有高磷光量子效率和长寿命室温磷光性质,可用于防伪材料、信息加密、数据存储、医学成像等领域;本发明提供的纯有机磷光小分子掺杂型高效率长寿命室温磷光聚合物材料,具有超长寿命室温磷光性质、高的磷光量子产率、制备简单、原料廉价、稳定性好、可大规模制备等优点;在高达60℃的高温下仍具有能够维持三秒以上的肉眼可见的明显磷光;经磷光衰减曲线拟合得到的磷光聚合物的磷光寿命为0.14~0.65s。

[0019] 当然,实施本发明的任一产品并不一定需要同时达到以上所述的所有技术效果。

#### 【附图说明】

[0020] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其它的附图。

[0021] 图1是本发明实施例1提供的室温磷光聚合物材料的磷光光谱;

[0022] 图2是本发明实施例1提供的室温磷光聚合物材料的磷光衰减曲线;

[0023] 图3是本发明实施例1提供的室温磷光聚合物材料在经紫外光激发并撤去光源后在不同时间的磷光照片;

[0024] 图4是本发明实施例1提供的室温磷光聚合物材料所制备的双重加密模型照片;

- [0025] 图5是本发明实施例2提供的室温磷光聚合物材料的磷光光谱；  
 [0026] 图6是本发明实施例2提供的室温磷光聚合物材料的磷光衰减曲线；  
 [0027] 图7是本发明实施例3提供的室温磷光聚合物材料的磷光光谱；  
 [0028] 图8是本发明实施例3提供的室温磷光聚合物材料的磷光衰减曲线；  
 [0029] 图9是本发明实施例4提供的室温磷光聚合物材料的磷光光谱；  
 [0030] 图10是本发明实施例4提供的室温磷光聚合物材料的磷光衰减曲线；  
 [0031] 图11是本发明实施例5提供的室温磷光聚合物材料的磷光光谱；  
 [0032] 图12是本发明实施例5提供的室温磷光聚合物材料的磷光衰减曲线。

### 【具体实施方式】

[0033] 为了更好的理解本发明的技术方案，下面结合附图对本发明实施例进行详细描述。

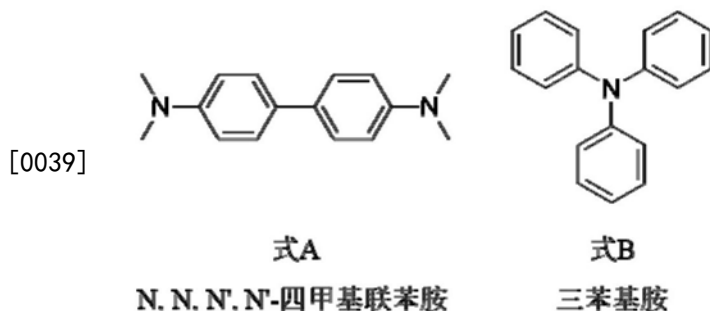
[0034] 应当明确，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例，都属于本发明保护的范围。

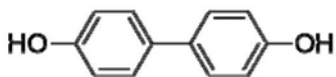
[0035] 在本发明实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的，而非旨在限制本发明。在本发明实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”、“所述”和“该”也旨在包括多数形式，除非上下文清楚地表示其他含义。

[0036] 本发明提出了一种制备纯有机高效率长寿命室温磷光聚合物材料的方法，该方法主要通过致密三维环氧聚合物网络有效抑制多种有机磷光体的非辐射衰减，从而在聚合物薄膜中同时实现超长寿命和高量子产率。且制备方法简单，方法通用性强。此纯有机高效率长寿命室温磷光聚合物材料可以被超低功率（即低至5微瓦每平方厘米）的紫外线或仅被阳光激发。另外，该膜可在高达60℃的高温下仍具有维持三秒以上的肉眼可见的明显磷光。本发明所提供的纯有机高效率长寿命室温磷光聚合物材料可用于防伪材料、信息加密、数据存储、医学成像等领域。

[0037] 本发明所提供的高效率长寿命室温磷光聚合物材料，由有机小分子磷光体、环氧基质、固化剂三部分组成：

[0038] (1) 用于制备室温磷光聚合物材料的纯有机小分子磷光体包括：

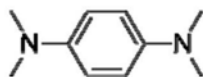




[0040]

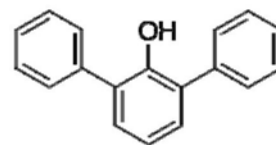
式C

4,4'-二羟基联苯



式D

N, N, N', N'-四甲基-1,4-苯二胺



式E

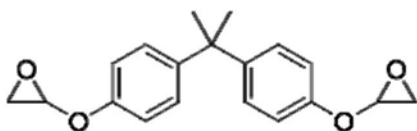
2,6-二苯基苯酚

;

[0041] 磷光体可以为上述五种有机小分子磷光体中的任意一种,也可以是任意两种或两种以上的组合物。

[0042] (2) 用于制备室温磷光聚合物材料的环氧基质,包括2,2-双-(4-甘胺氧苯)丙烷(即双酚A二缩水甘油醚,式F)以及数均分子量低于2000的低粘度双酚A型环氧树脂中的任一种。

[0043] 用于制备室温磷光聚合物材料的环氧基质,包括2,2-双-(4-甘胺氧苯)丙烷(即双酚A二缩水甘油醚,式F)以及数均分子量低于2000的低粘度双酚A型环氧树脂中的任一种。



[0044]

式F

2,2-双-(4-甘胺氧苯)丙烷

[0045] (3) 用于固化环氧树脂的固化剂,包括乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、三乙胺、四甲基乙二胺等脂肪族二胺、多胺、叔胺中的任一种。

[0046] 高效率长寿命室温磷光聚合物材料的制备方法,包含方案一和方案二:

[0047] 式A、式B所示有机磷光小分子适用于方案一:

[0048] 将式A、式B所示有机磷光小分子,在氮气保护下溶解于上述的环氧基质中,搅拌均匀,冷却至室温;将此混合物与上述的液态固化剂按一定比例混合,搅拌至透明,注入模具,经固化后即得磷光材料。

[0049] 式C、式D、式E所示有机磷光小分子适用于方案二:

[0050] 将式C、式D、式E所示有机磷光小分子,按一定比例溶解于上述的液态固化剂中,搅拌均匀;将此混合物与上述的环氧基质按一定比例混合,搅拌至透明,注入模具,经固化后即得磷光材料。

[0051] 上述两种制备方法中,式A、式B、式C、式D和式E所示有机磷光小分子与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:10~1000,优选可以为1:100。固化剂与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:1~8,优选可以为1:2。固化温度为25℃~140℃,反应时间为12~48小时,优选可以为先25℃保持24小时,再80℃保持4小时。

[0052] 下面提供具体实施例,下述实施例所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法;所使用的材料、试剂、仪器等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0053] 实施例1:

[0054] 制备掺杂有式A所示分子(N,N,N',N'-四甲基联苯胺)的纯有机高效率长寿命室温

磷光聚合物材料,制备步骤如下:

[0055] 将式A所示有机磷光小分子(TMB分子),在氮气保护下以溶解于环氧基质2,2-双-(4-甘胺氧苯)丙烷中,搅拌均匀后冷却至室温。其中该有机磷光小分子与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:100。将此混合物与脂肪族固化剂乙二胺混合,其中固化剂乙二胺与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:2。搅拌至透明后注入模具,先在25℃保持24小时,再在80℃保持4小时,即得磷光材料。

[0056] 图1为所制备掺杂有式A所示分子(N,N,N',N'-四甲基联苯胺)的纯有机高效率长寿命室温磷光聚合物材料的磷光光谱,测试得其绝对磷光量子产率为8.35%。图2为该室温磷光材料在528nm处的磷光衰减曲线,通过拟合得到其磷光寿命为2.28秒。图3为该室温磷光材料在经过紫外光激发并撤去光源后不同时间间隔的磷光照片,可以看出该室温磷光材料有超长的室温磷光性质,室温下磷光性质保持时间为7s以上。图4为应用该室温磷光材料制备的双重加密模型照片,在自然光下样品为无色,紫外光下,显示由蓝色荧光构成的几何图形,关闭紫外灯后,显示出由磷光构成的加密信息,由该图可以看出该室温磷光材料在防伪领域将拥有巨大的应用前景。

[0057] 实施例2:

[0058] 制备掺杂有式B所示分子(三苯基胺)的纯有机高效率长寿命室温磷光聚合物材料,制备步骤如下:

[0059] 将式B所示有机磷光小分子(三苯基胺),在氮气保护下以溶解于环氧基质2,2-双-(4-甘胺氧苯)丙烷中,搅拌均匀后冷却至室温。其中该有机磷光小分子与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:100。将此混合物与脂肪族固化剂乙二胺混合,其中固化剂乙二胺与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:2。搅拌至透明后注入模具,先在25℃保持24小时,再在80℃保持4小时,即得磷光材料。

[0060] 图5为所制备掺杂有式B所示分子(三苯基胺)的纯有机高效率长寿命室温磷光聚合物材料的磷光光谱。图6为该室温磷光材料在500nm处的磷光衰减曲线,通过拟合得到其磷光寿命为0.22秒。

[0061] 实施例3:

[0062] 制备掺杂有式C(4,4'-二羟基联苯)的纯有机高效率长寿命室温磷光聚合物材料,制备步骤如下:

[0063] 将式C所示有机磷光小分子(4,4'-二羟基联苯),在氮气保护下以溶解于环氧基质2,2-双-(4-甘胺氧苯)丙烷中,搅拌均匀后冷却至室温。其中该有机磷光小分子与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:100。将此混合物与脂肪族固化剂乙二胺混合,其中固化剂乙二胺与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:2。搅拌至透明后注入模具,先在25℃保持24小时,再在80℃保持4小时,即得磷光材料。

[0064] 图7为所制备掺杂有式C(4,4'-二羟基联苯)的纯有机高效率长寿命室温磷光聚合物材料的磷光光谱。图8为该室温磷光材料在500nm处的磷光衰减曲线,通过拟合得到其磷光寿命为0.62秒。

[0065] 实施例4:

[0066] 制备掺杂有式D(N,N,N',N'-四甲基-1,4-苯二胺)的纯有机高效率长寿命室温磷光聚合物材料,制备步骤如下:

[0067] 将式D所示有机磷光小分子(N,N,N',N'-四甲基-1,4-苯二胺),在氮气保护下以溶解于环氧基质2,2-双-(4-甘胺氧苯)丙烷中,搅拌均匀后冷却至室温。其中该有机磷光小分子与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:100。将此混合物与脂肪族固化剂乙二胺混合,其中固化剂乙二胺与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:2。搅拌至透明后注入模具,先在25℃保持24小时,再在80℃保持4小时,即得磷光材料。

[0068] 图9为所制备掺杂有式D(N,N,N',N'-四甲基-1,4-苯二胺)的纯有机高效率长寿命室温磷光聚合物材料的磷光光谱。图10为该室温磷光材料在490nm处的磷光衰减曲线,通过拟合得到其磷光寿命为0.36秒。

[0069] 实施例5:

[0070] 制备掺杂有式E(2,6-二苯基苯酚)的纯有机高效率长寿命室温磷光聚合物材料,制备步骤如下:

[0071] 将式E所示有机磷光小分子(2,6-二苯基苯酚),在氮气保护下以溶解于环氧基质2,2-双-(4-甘胺氧苯)丙烷中,搅拌均匀后冷却至室温。其中该有机磷光小分子与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:100。将此混合物与脂肪族固化剂乙二胺混合,其中固化剂乙二胺与环氧基质中环氧基团的摩尔比为1:2。搅拌至透明后注入模具,先在25℃保持24小时,再在80℃保持4小时,即得磷光材料。

[0072] 图11为所制备掺杂有式E(2,6-二苯基苯酚)的纯有机高效率长寿命室温磷光聚合物材料的磷光光谱。图12为该室温磷光材料在425nm处的磷光衰减曲线,通过拟合得到其磷光寿命为0.14秒。

[0073] 由以上实施例及实验结果可知,它们均具有高效率长寿命室温磷光性质和加密防伪效果。

[0074] 本发明通过将纯有机小分子磷光体掺杂到具有紧密网络结构的环氧聚合物基质中得到具有高效率长寿命室温磷光性质的纯有机聚合物材料,实现了磷光寿命的大幅延长且同时实现了磷光量子效率的提高。

[0075] 以上对本申请实施例所提供的一种磷光聚合物材料及其制备方法和应用,进行了详细介绍。以上实施例的说明只是用于帮助理解本申请的方法及其核心思想;同时,对于本领域的一般技术人员,依据本申请的思想,在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处,综上所述,本说明书内容不应理解为对本申请的限制。

[0076] 如在说明书及权利要求书当中使用了某些词汇来指称特定组件。本领域技术人员应可理解,硬件制造商可能会用不同名词来称呼同一个组件。本说明书及权利要求书并不以名称的差异来作为区分组件的方式,而是以组件在功能上的差异来作为区分的准则。如在通篇说明书及权利要求书当中所提及的“包含”、“包括”为一开放式用语,故应解释成“包含/包括但不限于”。“大致”是指在可接收的误差范围内,本领域技术人员能够在一定误差范围内解决所述技术问题,基本达到所述技术效果。说明书后续描述为实施本申请的较佳实施方式,然所述描述乃以说明本申请的一般原则为目的,并非用以限定本申请的范围。本申请的保护范围当视所附权利要求书所界定者为准。

[0077] 还需要说明的是,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的商品或者系统不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种商品或者系统所固有的要素。在没有更多限制的情



况下,由语句“包括一个……”限定的要素,并不排除在包括所述要素的商品或者系统中还存在另外的相同要素。

[0078] 应当理解,本文中使用的术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B这三种情况。另外,本文中字符“/”,一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0079] 上述说明示出并描述了本申请的若干优选实施例,但如前所述,应当理解本申请并非局限于本文所披露的形式,不应看作是对其他实施例的排除,而可用于各种其他组合、修改和环境,并能够在本文所述申请构想范围内,通过上述教导或相关领域的技术或知识进行改动。而本领域人员所进行的改动和变化不脱离本申请的精神和范围,则都应在本申请所附权利要求书的保护范围内。

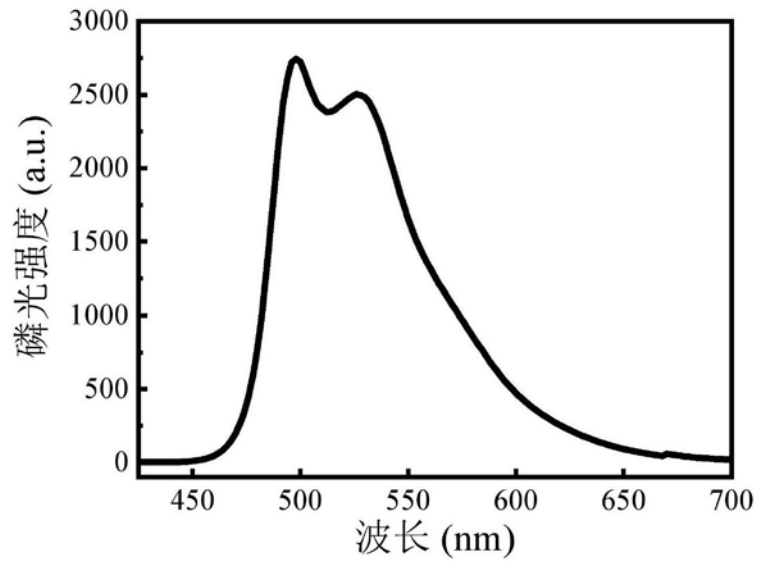


图1

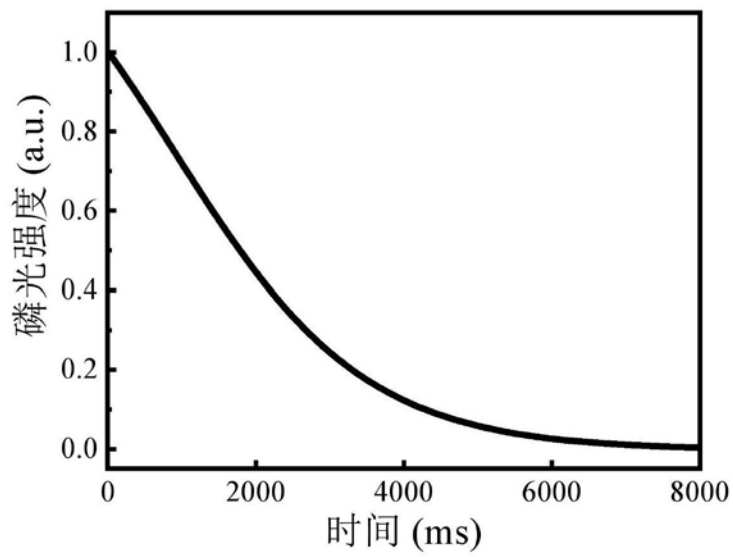


图2

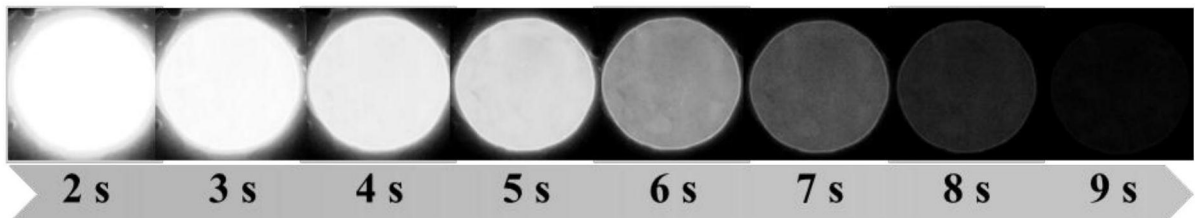
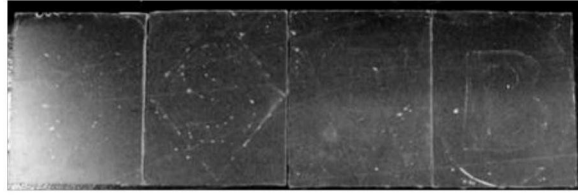
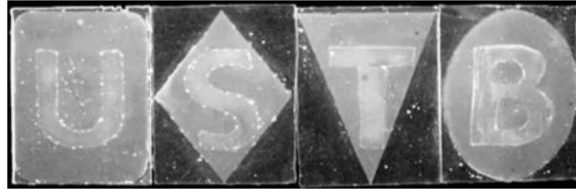


图3

防伪样品



紫外灯下



紫外灯关闭后



图4

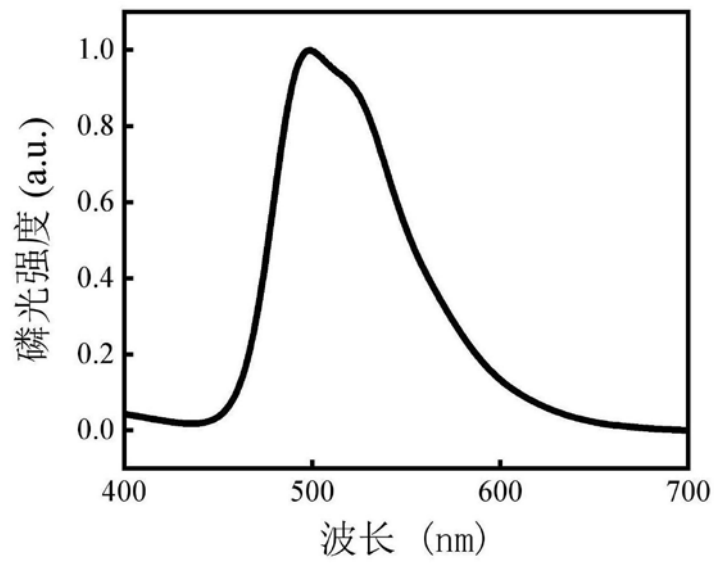


图5

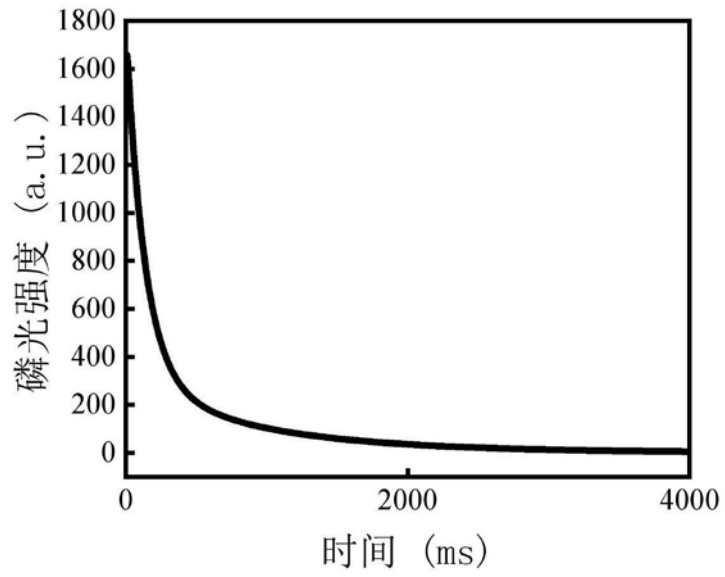


图6

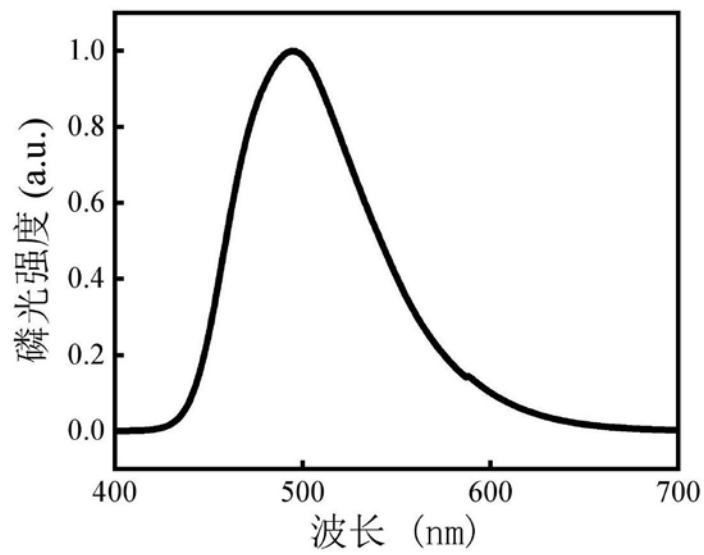


图7

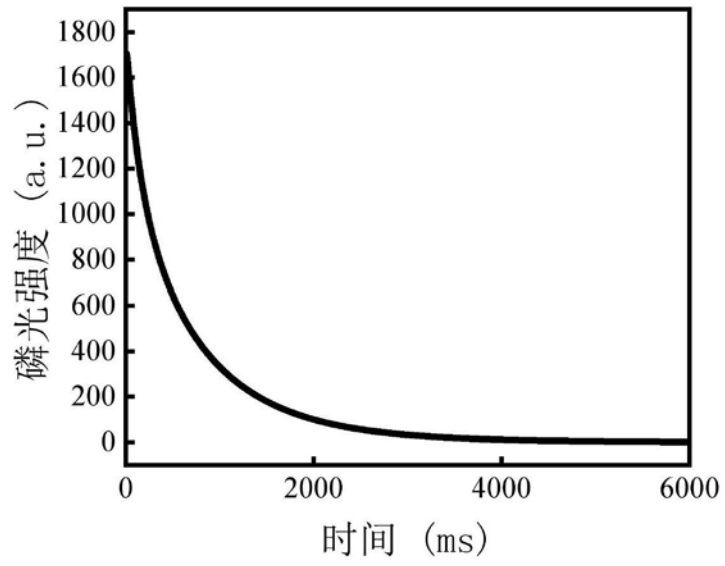


图8

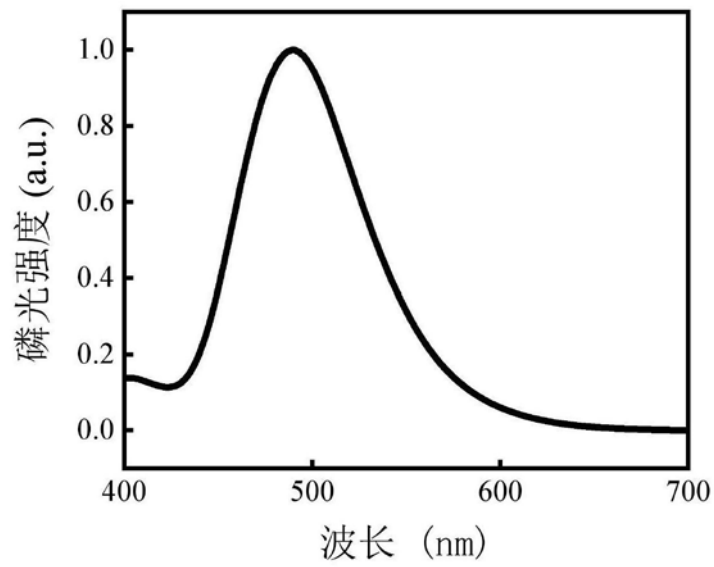


图9

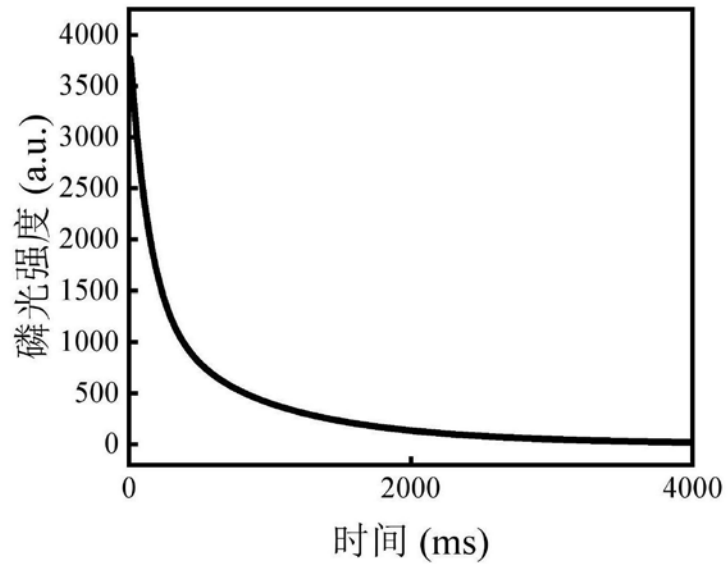


图10

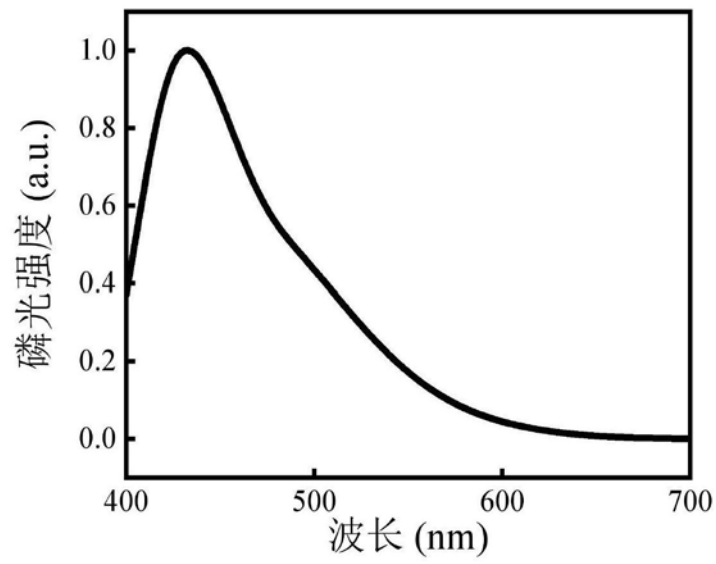


图11

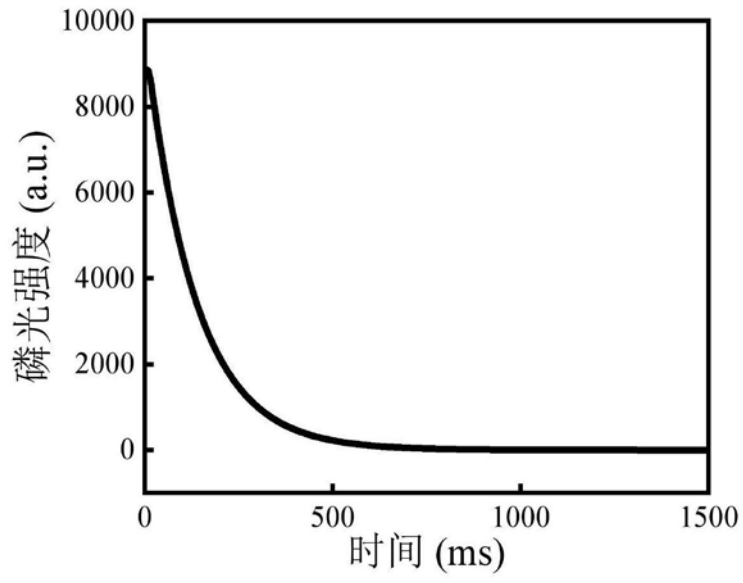


图12