

引用本文: 薛芳芳, 何秋婷, 齐玉, 李婉冰, 王鸿. 离子液体共聚物室温磷光材料的设计制备及性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(6): 464-472.

Citation: XUE Fang-fang, HE Qiu-ting, QI Yu, LI Wan-bing, WANG Hong. Design, Synthesis, and Characterization of Room-Temperature Phosphorescent Ionic Liquid Copolymers [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(6): 464-472.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)06-0464-09

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2025060464

离子液体共聚物室温磷光材料的设计制备及性能研究*

薛芳芳, 何秋婷, 齐玉, 李婉冰, 王鸿**

(南开大学化学学院, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 有机室温磷光材料因其独特的光学性能和广阔的应用前景而备受关注。文章将含咪唑发色团的离子液体单体与丙烯酰胺共聚, 设计合成了一种结构独特且具有蓝色余辉的二元离子液体共聚物。当摩尔比优化为1%时, 该共聚物的磷光寿命可达2.15 s, 量子产率高达23.00%。在此基础上, 以该离子液体共聚物为能量给体, 商用有机染料荧光素钠、罗丹明6G和罗丹明B为能量受体, 采用电子从给体三线态到受体单线态的荧光共振能量转移策略, 通过调节不同染料的掺杂比例, 实现了从蓝色到黄绿色再到玫红色的全色可调余辉发射。该共聚物体系具有良好的水溶性和优异的可加工性, 合成简单、可大量制备, 在信息加密与防伪领域具有广阔的应用前景。

关键词: 聚离子液体, 共聚物, 能量转移, 有机室温磷光

中图分类号: TQ317 **文献标志码:** A

1 前言

离子液体共聚物由离子液体单体与其他物质聚合而成^[1], 与聚离子液体均聚物相比, 其有效克服了力学性能欠佳、制造成本高昂的缺点。通过调整共聚单体比例和阴离子种类, 可在经济、环保的前提下调节共聚物的理化性质, 进而获得具有特殊功能的聚合物体系^[2-4]。

有机室温磷光 (ORTP) 材料具有斯托克斯位移大、寿命长、生物毒性低、设计策略灵活等特点, 在信息加密^[5-8]、生物成像^[9-11]、化学传感^[12]、光电器件^[13-15]等领域应用前景广阔。尽管研究者持续致力于纯 ORTP 材料的开发, 但现有 ORTP 材料从最低激发单重态 (S_1) 到三重态 (T_n) 的系间窜越 (ISC) 效率低, 长寿命三重态激子极易因非辐射跃迁或氧淬灭快速耗尽, 因此开发高发光效率、长寿命的 ORTP 材料仍是一个

巨大的挑战。有效促进 ISC、抑制非辐射跃迁和最大限度屏蔽淬灭剂, 是实现 ORTP 材料性能提升的关键。目前, 设计合成高效、长寿命 ORTP 材料的策略主要有两种: 一种是通过自由基共聚、共价交联反应等化学键合方式, 将磷光发色团共价连接到聚合物链上^[16-18]; 另一种是通过物理掺杂的方式, 将磷光发色团掺杂到刚性聚合物基质 (如聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯等) 中, 利用氢键、静电等非共价相互作用构建刚性环境, 隔绝外界的水分和氧气以稳定三线态激子、抑制非辐射跃迁, 进而提升 ORTP 材料的性能^[19-21]。相比单色发射材料, 可调多色 ORTP 材料正受到更多关注。目前相关报道主要通过单体-聚集态共存体系^[22]、簇聚诱导发光 (CTE)^[23]及三线态-单线态能量转移策略^[24]设计合成多色 ORTP 材料。尽管研究取得了重大进展, 但开发具有多色超长磷光寿命的 ORTP 材料

* 收稿日期: 2025-02-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (项目号 52373008)。

作者简介: 薛芳芳 (2003—), 硕士研究生。

**通信作者: 王鸿, E-mail: hongwang1104@nankai.edu.cn.

仍极具挑战性。

荧光共振能量转移 (FRET) 是能量供体和受体在 $10 \sim 100 \text{ \AA}$ 距离内, 通过偶极-偶极相互作用实现非辐射能量转移的过程^[25], 也是利用长寿命磷光供体与功能化荧光受体制备多色长寿命 ORTP 材料的有效策略之一。例如, Kuila 等^[26]报道了纯有机多发色团中的磷光能量转移, 在环境条件下可通过 FRET 过程和不同荧光染料分子调控发光波长, 从而实现黄色与红色持续发射; Peng 等^[27]以蓝色余辉发射聚合物为主体, 以一系列荧光染料为客体, 实现了水溶性聚合物体系中有机余辉的按需调节。然而, FRET 策

略的应用仍处于起步阶段, 实现高效和超长寿命的非晶态 ORTP 材料仍具有一定挑战。本文通过含咪唑发色团的离子液体单体与丙烯酰胺的共聚反应, 设计合成了具有蓝色余辉的二元离子液体共聚物。其中, 聚丙烯酰胺基质可提供强氢键作用, 为磷光分子构建刚性环境, 进而抑制三重态激子非辐射跃迁、促进 ISC, 使该共聚体系具有长寿命蓝色余辉发射性能。进一步以该共聚物体系为能量供体、商业荧光分子为能量受体, 通过 FRET 策略 (图 1) 实现了多色余辉的按需调节。基于该共聚物良好的溶液加工性能, 通过合理设计成功将其应用于信息加密领域。

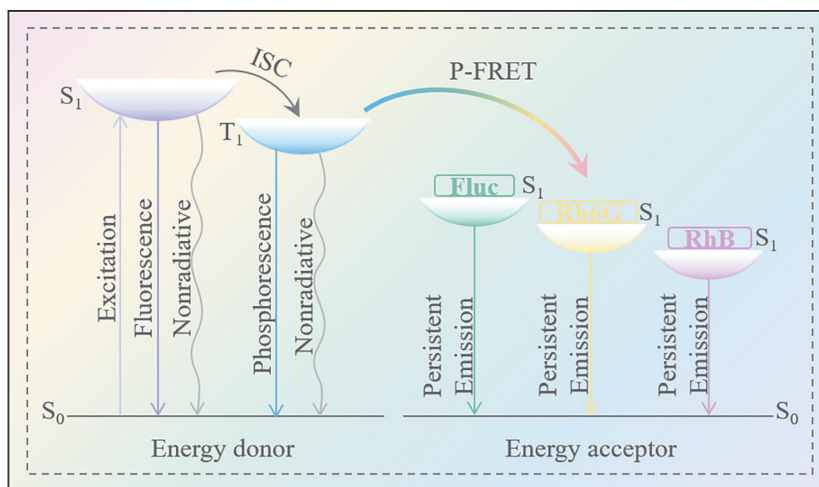


图1 磷光共振能量转移过程的简化雅布隆斯基示意图。

Figure 1 Simplified Jablonski diagram for the illustration of Förster phosphorescence resonance energy transfer process.

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

仪器: 核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$)、核磁共振碳谱 ($^{13}\text{C-NMR}$) 由 BRUKER-AVANCEIII 400 MHz 核磁共振波谱仪测定; 紫外吸收光谱由 Thermo Fisher Evolution 220 紫外分光光度计测定; 稳态光致发光 (SSPL) 光谱、延迟光谱 (延迟 1 ms)、荧光/磷光寿命衰减曲线和光致发光量子效率 (PLQY) 均由 Edinburgh Instruments FS5 稳态瞬态荧光光谱仪测试。其中, 荧光寿命测试采用单波长脉冲激光器 EPLED-300, 波长为 300 nm。材料的荧光和余辉照片由 Honor Magic 6 手机拍摄。

试剂: 咪唑 (Innochem, 98%)、1,4-二溴丁烷 (Bidepharm, 99%)、氢氧化钾 (Aladdin, 99%)、四丁基溴化铵 (TBAB, Innochem, 98%)、

1-乙基咪唑 (Aldrich, 99%)、丙烯酰胺 (Innochem, 99%)、偶氮二异丁腈 (AIBN, Aldrich, 98%)、罗丹明 B (RhB, Aladdin, 98%)、荧光素钠 (Fluc, Heowns, 95%)、罗丹明 6G (Rh6G, Heowns, 95%)、氘水 (D_2O , D 的原子分数为 99.8%)、氘代氯仿 (Chloroform-d, J&K Scientific, D 的原子分数为 99.9%)、氘代二甲基亚砜 (DMSO-d_6 , D 的原子分数为 99.9%)。所有试剂均未进一步纯化直接使用, 所有有机溶剂均为分析级。

2.2 合成方法

离子液体单体溴化 1-(4-(9H-咪唑-9-基)丁基)-3-乙基咪唑盐 (VimCz) 的合成见图 2。

图 2 中①的合成步骤: 室温下, 将 4.50 g 咪唑、0.2280 g TBAB 加入 250 mL 圆底烧瓶, 加入 18 mL 甲苯作为反应溶剂; 搅拌下加入 14 mL

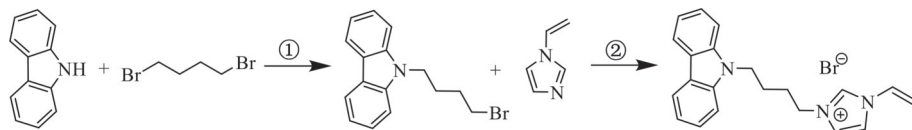


图2 离子液体单体溴化1-(4-(9H-咔唑-9-基)丁基)-3-乙烯基咪唑盐(VimCz)的合成.

Figure 2 Synthesis of 1-(4-(9H-carbazol-9-yl) butyl) -3-vinylimidazolium bromide (VimCz).

质量分数为50%的KOH水溶液,然后将18 mL 1,4-二溴丁烷滴入上述溶液,于60 °C反应48 h.反应结束后,加入50 mL去离子水洗涤,用50 mL二氯甲烷(DCM)萃取并收集有机相,经无水硫酸镁干燥、抽滤后,收集滤液并旋转蒸发除去多余溶剂.将所得粗产物滴入250 mL正庚烷中,以除去过量的1,4-二溴丁烷,得到淡黄色固体;再经柱层析法(PE与DCM的体积比为20:1)分离提纯,最终得到3.78 g白色固体,产率为46%.产物结构通过¹H-NMR和¹³C-NMR表征,数据如下:¹H-NMR(400 MHz, Chloroform-d) δ 8.02 (dt, $J=7.8, 1.0$ Hz, 2H), 7.39 (ddd, $J=8.2, 7.0, 1.2$ Hz, 2H), 7.31 (dt, $J=8.3, 0.9$ Hz, 2H), 7.16 (ddd, $J=8.1, 6.7, 1.1$ Hz, 2H), 4.26 (t, $J=6.9$ Hz, 2H), 3.29 (t, $J=6.5$ Hz, 2H), 2.02~1.93 (m, 2H), 1.87~1.79 (m, 2H); ¹³C-NMR(101 MHz, Chloroform-d) δ 140.37, 125.82, 122.98, 120.52, 119.05, 108.63, 42.21, 33.25, 30.31, 27.72.

图2中②的合成步骤:在100 mL烧瓶中加入5.00 g 9-(4-溴丁基)-9H-咔唑、1.87 g 1-乙炔基

咪唑和0.037 g 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,再加入5 mL乙腈作为反应溶剂,于80 °C回流24 h.反应结束后冷却至室温,然后将溶液滴入100 mL乙醚中,析出白色固体;抽滤后收集固体,用15 mL甲醇分散后再次滴入100 mL乙醚中,重复该操作两次.收集白色固体,于40 °C真空干燥4 h,最终得到5.50 g白色固体,产率为87%.产物结构通过¹H-NMR、¹³C-NMR表征,数据如下:¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ 9.44 (t, $J=1.7$ Hz, 1H), 8.19~8.12 (m, 3H), 7.87 (t, $J=1.8$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.46 (ddd, $J=8.3, 7.2, 1.2$ Hz, 2H), 7.29~7.18 (m, 3H), 5.92 (dd, $J=15.6, 2.4$ Hz, 1H), 5.41 (dd, $J=8.7, 2.4$ Hz, 1H), 4.45 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 4.23 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 1.88 (dt, $J=10.1, 6.4$ Hz, 2H), 1.80 (dt, $J=7.9, 6.0$ Hz, 2H); ¹³C-NMR(101 MHz, DMSO-d₆) δ 140.35, 135.79, 129.30, 126.18, 123.62, 122.53, 120.78, 119.67, 119.23, 109.73, 109.13, 49.37, 42.11, 27.29, 25.67.

共聚物PAMVimCz的合成见图3.

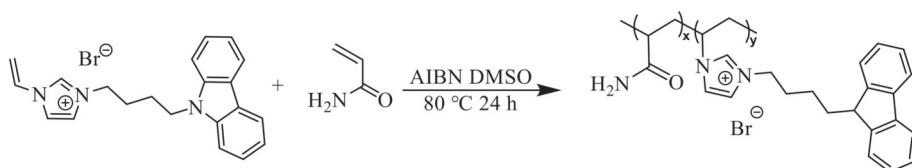


图3 共聚物PAMVimCz的合成.

Figure 3 Synthesis of copolymer PAMVimCz.

向100 mL圆底烧瓶中加入2.00 g丙烯酰胺、0.1106 g VimCz单体、0.0462 g AIBN,再加入25 mL DMSO作为反应溶剂.通过冷冻-泵-解冻对混合物进行3次脱氧,最后在氮气保护下,于80 °C反应24 h.聚合反应结束后冷却至室温,将反应溶液倒入200 mL四氢呋喃中沉淀,立即产生大量白色固体;经离心收集固体后,用去离子水在室温下透析48 h,旋转蒸发除去水分,最后于50 °C真空干燥4 h,得到1.70 g PAMVimCz共聚物,产率为85%.产物通过¹H-

NMR表征,表征结果见图4.

2.3 薄膜的制备

2.3.1 PAMVimCz薄膜的制备

将1.00 g PAMVimCz溶于10 mL去离子水,在60 °C烘箱中加热1 h,再将该水溶液滴于玻璃基底上,用70 °C加热板去除溶剂,得到无色透明薄膜.

2.3.2 多色余辉复合膜的制备

将荧光染料(Fluc、Rh6G和RhB)以特定质量比加入0.1 g/mL的PAMVimCz水溶液中,水

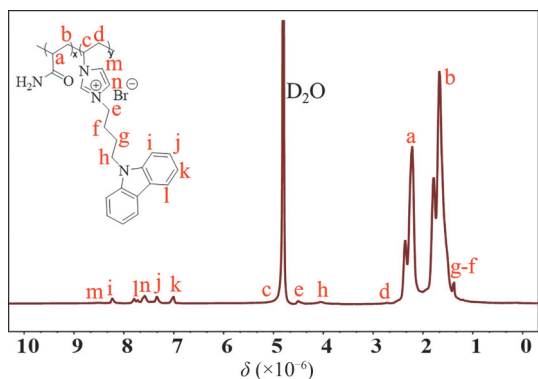


图4 共聚物PAMVimCz在D₂O中的¹H-NMR谱图.

Figure 4 ¹H-NMR spectrum of copolymer PAMVimCz in D₂O.

溶液在 60 °C 烘箱中加热 1 h; 待溶液澄清透明后, 分别滴于玻璃基底上, 用 70 °C 加热板去除溶剂, 得到透明复合薄膜。

3 结果与讨论

3.1 共聚物 PAMVimCz 的设计合成

通过简单的取代反应与季铵化反应设计合成咪唑离子液体单体 VimCz, 经¹H-NMR、¹³C-NMR 表征确认单体成功合成。离子液体共聚物

PAMVimCz 由单体 VimCz 与丙烯酰胺通过自由基聚合制备 (图 2~3), 且经¹H-NMR 验证合成成功 (图 4)。

3.2 PAMVimCz 薄膜的光物理性质

共聚物中发色团的比例对其光致发光 (PL) 性能影响显著: 发色团比例较低时, 其在聚合物基质中分散较好, 可延长发光寿命, 但会导致发射强度减弱; 发色团比例升高虽能增强磷光, 但会产生聚集诱导淬灭效应, 同时降低分散性、减弱对磷光分子的限制, 导致磷光寿命大幅缩短^[28]。为进一步探究发色团比例与 PL 性能的关系, 合成了发色团摩尔比分别为 0.1%、1.0%、2.0%、3.0%、5.0% 的离子液体共聚物 PAMVimCz (分别命名为 PAMVimCz-0.1、PAMVimCz-1.0、PAMVimCz-2.0、PAMVimCz-3.0、PAMVimCz-5.0), 并对其光物理性能进行测试。结果表明, 随着发色团比例的增加, 发光强度降低至原来的 1/20 以下 (图 5(a)~(b)), 磷光寿命从 2.41 s (0.1%) 缩短到 1.23 s (5.0%) (图 5(c))。综合考虑磷光寿命和发光强度, 确定 1.0% 为最佳

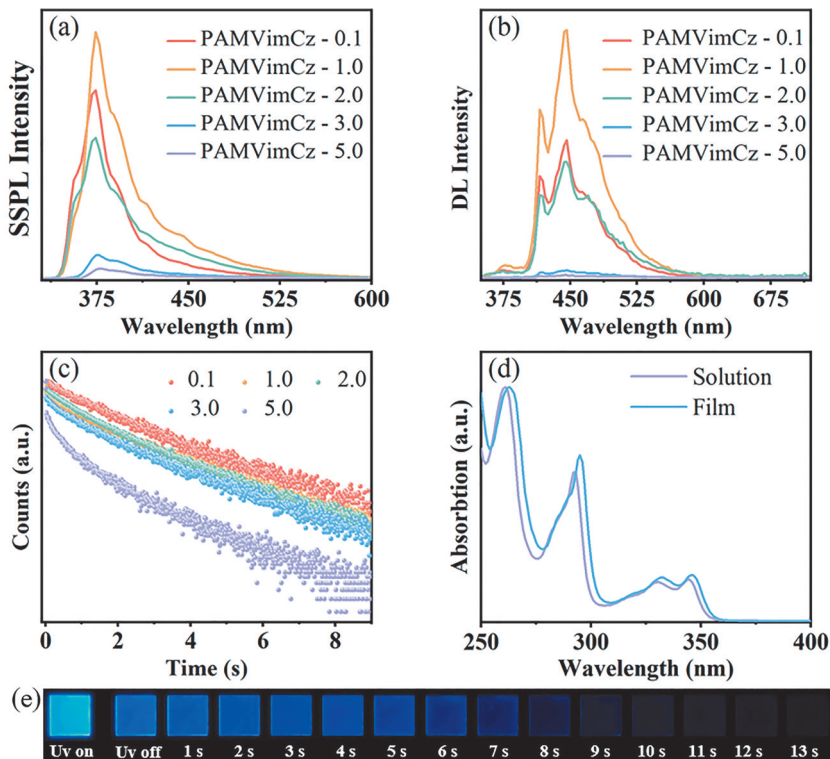


图5 共聚物的光物理性质: 共聚物 PAMVimCz-0.1, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 的 (a) 稳态光谱; (b) 延迟光谱; (c) 440 nm 磷光发射带寿命衰减曲线; (d) PAMVimCz 紫外-可见吸收光谱; (e) PAMVimCz 薄膜 302 nm 紫外关灯前后的长寿命余辉照片。

Figure 5 Photophysical properties of copolymers: Steady-state PL (a) delayed PL (b) and decay curves of the 440 nm emission bands (c) of PAMVimCz-0.1, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 films at room temperature; (d) UV-Vis absorption spectra of PAMVimCz; (e) Photographs of the long-lived afterglow from PAMVimCz films taken before and after turning off 302 nm UV excitation.

磷光发射共聚体系的比例。

进一步对共聚比例为1%的体系展开详细研究,通过简单的溶剂蒸发法获得PAMVimCz薄膜,对该薄膜进行UV-Vis吸收光谱测试,其吸收光谱中,263、295、333和347 nm处的吸收峰(图5(d))归属于咪唑的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[29]。PAMVimCz薄膜发出蓝色荧光,SSPL光谱在350~400 nm处呈现典型的咪唑发射带,荧光寿命 τ_F 为12.24 ns(表1),并表现出明亮的蓝色磷光发射(λ_{\max} =440 nm),超长磷光寿命 τ_P 为2.15 s(图5(c),表1);在停止302 nm的紫外照射后,发光持续13 s(图5(e))。此外,较大的斯托克斯位移(140 nm)及相较于荧光发射70 nm的红移,均为磷光的典型特征,证实该持续发光为

磷光而非延迟荧光。PAMVimCz的稳态发光效率和磷光效率分别为45.34%和23.00%(表1),表明其具有高效的 T_1-S_0 跃迁能力。PAMVimCz之所以具有长磷光寿命和高磷光量子产率主要源于以下两点:(1)丙烯酰胺基质中的羰基可提供高效的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,促进自旋轨道耦合(SOC),进一步促进激子从单重态到三重态的ISC,从而产生更多三线态激子;(2)聚丙烯酰胺基质中氨基形成密集的氢键网络,增强共聚物链内与链间的相互作用,可稳定三线态激子并抑制非辐射跃迁。综上所述,PAMVimCz具有较长的磷光寿命、较高的磷光量子产率及较宽的磷光发射波段(400~600 nm),是性能优良的能量给体聚合物,可用于构建全色余辉发光体系。

表1 室温下PAMVimCz薄膜的光物理性质总结。

Table 1 Summary of photophysical properties of PAMVimCz films at room temperature.

样品	λ_F (nm)	λ_P (nm)	τ_F (ns)	τ_P (s)	Φ_F (%)	Φ_P (%)	k_r^{phos} (s ⁻¹)	$k_{\text{NR}}^{\text{phos}}$ (s ⁻¹)	k_{ISC} (s ⁻¹)
PAMVimCz	370	440	12.24	2.15	45.34	23.00	0.11	0.36	1.88×10^7

注: λ_F 为荧光发射峰值; λ_P 为磷光发射峰值; τ_F 为荧光寿命; Φ_F 为总发光量子产率; τ_P 为磷光寿命; Φ_P 为磷光量子产率; k_r^{phos} 为磷光辐射跃迁速率; $k_{\text{NR}}^{\text{phos}}$ 为磷光非辐射跃迁速率; k_{ISC} 为ISC速率;其中 $k_r^{\text{phos}} = \Phi_P/\tau_P$, $k_{\text{NR}}^{\text{phos}} = (1 - \Phi_P)/\tau_P$, $k_{\text{ISC}} = \Phi_P/\tau_F$ 。

3.3 构建多色RTP体系

PAMVimCz具有超长蓝色室温磷光(RTP)发射特性,可作为能量供体,通过高效磷光共振能量转移(P-FRET)策略赋予有机荧光染料持续的发光性能。根据FRET基本理论,能量供体发射谱图与能量受体吸收谱之间的有效重叠、能量供体与受体之间的近距离作用及适宜的偶极-偶极取向是实现P-FRET的必要条件^[30]。由于Fluc、Rh6G和RhB这3种商业化水溶性荧光染料的吸收光谱与PAMVimCz薄膜的磷光光谱重叠(图6(c)),因此选择这3种荧光分子作为能量受体。综合发光颜色、强度、寿命等因素,确定复合薄膜的最佳掺杂比例(质量分数)为1.0% Fluc、0.5% RhB、0.1% Rh6G,并对其展开后续研究。由于PAMVimCz与Fluc、RhB、Rh6G之间同时存在FRET与P-FRET过程,随着掺杂荧光分子种类和比例的变化,稳态光谱与延迟光谱中,PAMVimCz在370和440 nm处的发射带强度显著降低,且延迟光谱中500~700 nm区间出现相应的延迟荧光发射峰(图6(a)~(b)),发光颜色逐渐由蓝色转变为黄绿色、玫红色(图6(d))。进一步研究PAMVimCz共掺杂Fluc/RhB/Rh6G体系的发光时间依赖性,测试了不同

掺杂比例复合薄膜的荧光与磷光寿命,如图6(e)~(f)所示。掺杂荧光分子后,复合薄膜的荧光、磷光寿命均有所降低,440 nm处磷光发射带的寿命分别为1.63、1.86、2.05 s(图6(f),表2);同时,延迟荧光寿命延长至秒级别,分别为1.28、1.38、1.96 s(图6(g),表2)。由于PAMVimCz的延迟光谱与Fluc的吸收光谱重叠度最高,因此Fluc与PAMVimCz之间的能量传递效率也最高,荧光/磷光能量转移效率分别达到61.61%、24.34%(表2)。

供受体之间能量转移效率计算公式为:

$$\Phi_{\text{FRET}} = 1 - \tau_F^D/\tau_F^{D_0} \quad (1)$$

$$\Phi_{\text{P-FRET}} = 1 - \tau_P^D/\tau_P^{D_0} \quad (2)$$

式中: $\tau_F^{D_0}$ 为受体不存在时供体荧光寿命; $\tau_P^{D_0}$ 为受体不存在时供体磷光寿命。

发光寿命差异通常导致余辉时间不同,结合PAMVimCz共掺杂Fluc/RhB/Rh6G体系灵活的颜色可调性、明确的时间依赖性和优异的溶液可加工性,本文设计了高级信息防伪方案(图7)。防伪信息“CHEMISTRY”由3种编码材料分段构建:字母“CHEM”由PAMVimCz掺杂质量分数1.0%的Fluc组成;字母“IS”由PAMVimCz掺杂质量分数0.5%的RhB组成;字母“TRY”由未掺

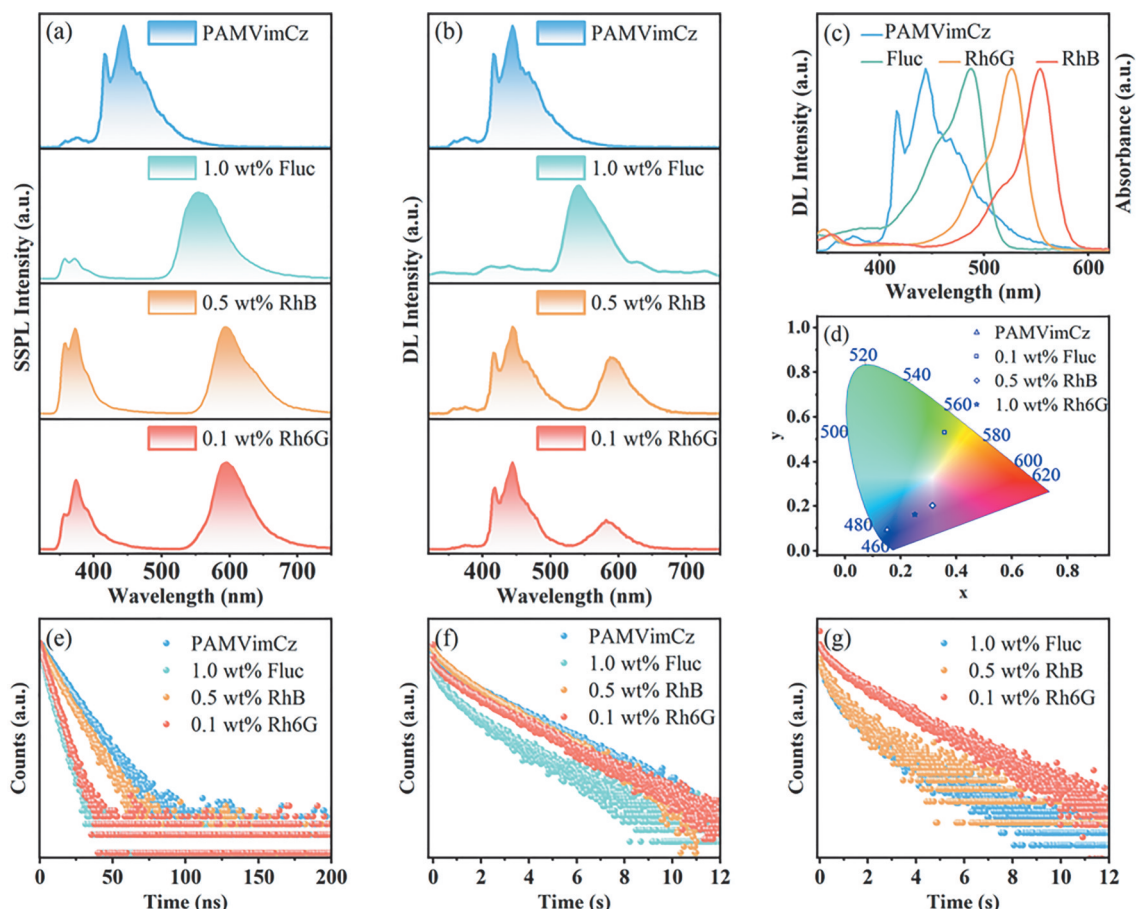


图6 PAMVimCz、1.0% Fluc/PAMVimCz、0.5% RhB/PAMVimCz和0.1% Rh6G/PAMVimCz薄膜的归一化稳态光致发光光谱(a)和延迟光谱(b); PAMVimCz薄膜的磷光光谱(延迟时间1 ms)以及能量受体在去离子水中的吸收光谱(c);延迟光致发光对应的CIE 1931坐标(d); 370 nm发射带的荧光衰减曲线(e);以及440 nm发射带的磷光衰减曲线(f); 1.0% Fluc/PAMVimCz、0.5% RhB/PAMVimCz和0.1% Rh6G/PAMVimCz薄膜的余辉衰减曲线(g).

Figure 6 Normalized steady-state PL (a) and delayed PL (b) of PAMVimCz, 1.0% Fluc/PAMVimCz, 0.5% RhB/PAMVimCz and 0.1% Rh6G/PAMVimCz films; (c) Phosphorescence spectrum (delayed time, 1 ms) of PAMVimCz in film and absorption spectra of the energy acceptors in deionized water; Delayed PL corresponding CIE 1931 coordinates (d), fluorescence decay curves of the 370 nm emission bands (e), and phosphorescence decay curves of the 440 nm emission bands (f) of PAMVimCz, 1.0% Fluc/PAMVimCz, 0.5% RhB/PAMVimCz and 0.1% Rh6G/PAMVimCz films; (g) Afterglow decay curves of 1.0% Fluc/PAMVimCz, 0.5% RhB/PAMVimCz and 0.1% Rh6G/PAMVimCz films.

表2 掺杂Fluc/RhB/Rh6G的PAMVimCz在室温下的光物理性质.

Table 2 Photophysical properties of Fluc/RhB/Rh6G codoped PAMVimCz films at room temperature.

样品	质量分数 (%)	λ_F^D (nm)	τ_F^D (ns)	λ_P^D (nm)	τ_P^D (s)	λ_P^A (nm)	τ_{DF}^A (s)	Φ_{FRET} (%)	Φ_{P-FRET} (%)
Fluc@PAMVimCz	1.0	370	4.70	440	1.63	560	1.28	61.61	24.34
RhB@PAMVimCz	0.5	370	9.99	440	1.86	593	1.38	18.37	13.71
Rh6G@PAMVimCz	0.1	370	10.87	440	2.05	590	1.96	11.25	5.07

注: τ_F^D 为受体存在时供体荧光寿命; τ_P^D 为受体存在时供体磷光寿命; τ_{DF}^A 为延迟荧光寿命; Φ_{FRET} 为荧光能量转移效率; Φ_{P-FRET} 为磷光能量转移效率。

杂受体荧光分子的纯PAMVimCz组成。受背景蓝色荧光干扰,在紫外光照射下仅能显示“CHEMIS”,无法识别完整信息;移除紫外光瞬间,字母“TRY”显现并显示完整信息“CHEMISTRY”;由于“CHEM”寿命较短,移除紫外光6s后显示错

误信息“ISTRY”;移除紫外光9s后,仅长寿命的“TRY”保持发光,进一步说明具有可调谐多色余辉的水溶性离子液体共聚物体系在先进的防伪技术中具有一定的应用潜力。



图7 高级信息防伪方案.

Figure 7 Advanced information anti-counterfeiting solution.

4 结论

通过简单的自由基聚合, 将含咪唑发色团的离子液体单体与丙烯酸胺共聚, 利用丙烯酸胺基质提供的丰富氢键网络, 有效稳定三重态激子、抑制非辐射跃迁, 成功制备出具有优异磷光性能的共聚物薄膜。该共聚物具有超长、明亮的蓝色余辉发射特性, 以其为能量供体、商用有机染料分子为能量受体, 通过FRET策略可构建一系列多色ORTP薄膜。该体系具有优异的磷光性能和良好的可加工性, 在信息防伪与加密、安全印刷等领域有着广阔的应用前景。

参考文献

- Guo J N, Zhou Y X, Qiu L H, et al. Self-assembly of amphiphilic random co-poly(ionic liquid)s: The effect of anions, molecular weight, and molecular weight distribution[J]. *Polymer Chemistry*, **2013**, 4(14): 4004-4009.
- Meek K M, Elabd Y A. Sulfonated polymerized ionic liquid block copolymers[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, **2016**, 37(14): 1200-1206.
- Chen H, Choi J H, Salas-de La Cruz D, et al. Polymerized ionic liquids: The effect of random copolymer composition on ion conduction[J]. *Macromolecules*, **2009**, 42(13): 4809-4816.
- Ogihara W, Suzuki N, Nakamura N, et al. Electrochemical and spectroscopic analyses of lithium ion conductive polymers prepared by the copolymerization of ionic liquid monomer with lithium salt monomer[J]. *Polymer Journal*, **2006**, 38(2): 117-121.
- He Z H, Gao H Q, Zhang S T, et al. Achieving persistent, efficient, and robust room-temperature phosphorescence from pure organics for versatile applications[J]. *Advanced Materials*, **2019**, 31 (18): 1807222.
- Li H, Li H H, Wang W, et al. Stimuli-responsive circularly polarized organic ultralong room temperature phosphorescence[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2020**, 59 (12): 4756-4762.
- Su Y, Zhang Y F, Wang Z H, et al. Excitation-dependent long-life luminescent polymeric systems under ambient conditions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2020**, 59 (25): 9967-9971.
- Wang Z, Zhu C Y, Yin S Y, et al. A metal-organic supramolecular box as a universal reservoir of UV, WL, and NIR light for long-persistent luminescence[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2019**, 58(11): 3481-3485.
- Zhao Q, Huang C H, Li F Y. Phosphorescent heavy-metal complexes for bioimaging[J]. *Chemical Society Reviews*, **2011**, 40(5): 2508-2524.
- Zhang G Q, Palmer G M, Dewhirst M W, et al. A dual-emissive-materials design concept enables tumour hypoxia imaging[J]. *Nature Materials*, **2009**, 8(9): 747-751.
- Mao Q Q, Xie C, Zhen X, et al. Molecular afterglow imaging with bright, biodegradable polymer nanoparticles[J]. *Nature Biotechnology*, **2017**, 35(11): 1102-1110.
- Xu S, Chen R F, Zheng C, et al. Excited state modulation for organic afterglow: Materials and applications[J]. *Advanced Materials*, **2016**, 28(45): 9920-9940.
- Yang X L, Zhou G J, Wong W Y. Functionalization of phosphorescent emitters and their host materials by main-group elements for phosphorescent organic light-emitting devices[J]. *Chemical Society Reviews*, **2015**, 44(23): 8484-8575.
- Zhang Q S, Li B, Huang S P, et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence[J]. *Nature Photonics*, **2014**, 8: 326-332.
- Kabe R, Notsuka N, Yoshida K, et al. Afterglow organic light-emitting diode[J]. *Advanced Materials*, **2016**, 28(4): 655-660.

- 16 Chen X H, He Z H, Kausar F, et al. Aggregation-induced dual emission and unusual luminescence beyond excimer emission of poly (ethylene terephthalate) [J]. *Macromolecules*, **2018**, 51(21): 9035-9042.
- 17 Ma P X, Xu C, Wang J, et al. Amorphous pure organic polymers for heavy-atom-free efficient room-temperature phosphorescence emission[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2018**, 57(34): 10854-10858.
- 18 Meng Y D, Guo S, Jiang B L, et al. Boosting the humidity resistance of nonconventional luminogens with room temperature phosphorescence via enhancing the strength of hydrogen bonds[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, **2021**, 9(27): 8515-8523.
- 19 Zhang Y F, Su Y, Wu H W, et al. Large-area, flexible, transparent, and long-lived polymer-based phosphorescence films[J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2021**, 143(34): 13675-13685.
- 20 Huang W B, Fu C Y, Liang Z W, et al. Strong circularly-polarized room-temperature Phosphorescence from a feasibly separable scaffold of bidibenzo [b, d] furan with locked axial chirality[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2022**, 61(30): e202202977.
- 21 Wang C, Qu L J, Chen X H, et al. Poly (arylene piperidine) quaternary ammonium salts promoting stable long-lived room-temperature phosphorescence in aqueous environment[J]. *Advanced Materials*, **2022**, 34 (34): 2204415.
- 22 Gu L, Shi H F, Bian L F, et al. Colour-tunable ultra-long organic phosphorescence of a single-component molecular crystal[J]. *Nature Photonics*, **2019**, 13: 406-411.
- 23 Zhou Q, Yang T J, Zhong Z H, et al. A clustering-triggered emission strategy for tunable multicolor persistent phosphorescence[J]. *Chemical Science*, **2020**, 11(11): 2926-2933.
- 24 Jinnai K, Kabe R, Adachi C. Wide-range tuning and enhancement of organic long-persistent luminescence using emitter dopants[J]. *Advanced Materials*, **2018**, 30(38): 1800365.
- 25 Wu L L, Huang C S, Emery B P, et al. Förster resonance energy transfer (FRET)-based small-molecule sensors and imaging agents[J]. *Chemical Society Reviews*, **2020**, 49(15): 5110-5139.
- 26 Kuila S M, George S J. Phosphorescence energy transfer: Ambient afterglow fluorescence from water-processable and purely organic dyes via delayed sensitization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2020**, 59(24): 9393-9397.
- 27 Peng H, Xie G, Cao Y, et al. On-demand modulating afterglow color of water-soluble polymers through phosphorescence FRET for multicolor security printing[J]. *Science Advances*, **2022**, 8(15): eabk2925.
- 28 Zhang D Z, Xu W W, Xu W S, et al. A synergistic enhancement strategy for realizing ultralong and efficient room-temperature phosphorescence[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2020**, 59(42): 18748-18754.
- 29 Guo G Y, Li H H, Yan Y M, et al. A dynamic H-bonding network enables stimuli-responsive color-tunable chiral afterglow polymer for 4D encryption[J]. *Advanced Materials*, **2024**, 36(47): 2412100.
- 30 Wang D L, Gong J Y, Xiong Y, et al. Achieving color-tunable and time-dependent organic long persistent luminescence via phosphorescence energy transfer for advanced anti-counterfeiting[J]. *Advanced Functional Materials*, **2023**, 33(1): 2208895.

Research paper

Design, Synthesis, and Characterization of Room-Temperature Phosphorescent Ionic Liquid Copolymers

XUE Fang-fang, HE Qiu-ting, QI Yu, LI Wan-bing, WANG Hong*

(College of Chemistry, Nankai University, Key Laboratory of Functional Polymer Materials College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Organic room-temperature phosphorescent materials have attracted much attention due to their unique optical properties and broad application prospects. In this paper, a binary ionic liquid copolymer with a unique structure and blue afterglow was designed and synthesized by copolymerizing an ionic liquid monomer containing a carbazole chromophore with acrylamide. When the molar ratio was optimized to 1%, the phosphorescence lifetime of the copolymer could reach 2.15 s, and the quantum yield was as high as 23.00%. On

this basis, using this ionic liquid copolymer as the energy donor and commercial organic dyes sodium fluorescein, rhodamine 6G and rhodamine B as the energy acceptors, the fluorescence resonance energy transfer strategy from the donor's triplet state to the acceptor's singlet state was adopted. By adjusting the doping ratio of different dyes, the full-color tunable afterglow emission from blue to yellow-green and then to rose red was achieved. This copolymer system has good water solubility and excellent processability, is simple to synthesize and can be prepared in large quantities, and has broad application prospects in the fields of information encryption and anti-counterfeiting.

Keywords Poly(ionic liquids), Copolymers, Energy transfer, Organic room-temperature phosphorescence

* **Corresponding author:** WANG Hong, E-mail: hongwang1104@nankai.edu.cn.