

侧链接枝低聚对亚苯基亚乙烯基聚芳衍生物的 合成及其电致发光性能*

李辉 赵斌 沈平 万梅秀 谭松庭**

(湘潭大学化学学院 高分子材料与应用技术湖南省重点实验室 湘潭 411105)

摘要 采用 Wittig-Horner 反应,将少量端基为磷脂的黄光发射客体低聚对亚苯基亚乙烯基链段(MOPV)接枝到含有醛基单体的蓝光发射主体材料聚芳的侧链上,合成了一种新型的接枝聚芳衍生物 PF-g-MOPV. 这种接枝聚合物具有很好的热稳定性,可溶于常用的有机溶剂. 以接枝共聚物 PF-g-MOPV 为发光层的单层器件发射出黄绿光,色坐标为(0.30,0.57),最大发光亮度达到 1550 cm/m^2 ,这说明蓝光聚芳主链向侧链 MOPV 进行了有效地能量转移.

关键词 接枝共聚, 聚芳衍生物, PPV 衍生物, 电致发光, 能量转移

电致发光材料在信息显示、光信息处理、光通信等领域有着广泛而重要的应用价值,发光材料的发光效率、发光寿命和发光色度等性质都对有机电致发光器件的性能产生直接影响. 与传统的阴极射线显示(cathode ray tube, CRT),液晶显示(liquid crystal display, LCD),以及等离子体显示(plasma display panel, PDP)等现代显示技术相比,聚合物电致发光二极管(polymer light-emitting diodes, PLEDs)具有体积小、重量轻、耗电低、寿命长、分辨率高、色彩全、响应快等优点,成为21世纪光电信息技术发展中备受瞩目的前沿研究领域之一,受到了广泛而深入的研究. 发光材料是有机电致发光器件中的核心部分,因此研究发光材料的光电性能是研究电致发光器件的基础.

自从1987年美国Eastman Kodak公司的Tang和VanSlyke在低驱动电压下实现了高亮度的电致发光性能以来,有机/聚合物电致发光材料引起了国内外工业界和科技界的广泛重视^[1,2]. 在众多共轭聚合物电致发光材料中,在化学修饰,荧光效率以及发光颜色可调等方面具有优势,该类聚合物是少数几种有希望应用于实际的发光材料. 此外,聚芳类衍生物具有一些引人注目的特点,芳单元是刚性共平面的联苯结构,C-9位置可以方便地引入各种取代基团以改善溶解性能,且不会引起显著的空间位阻影响主链的共轭;聚芳类衍生物具有很好的热稳定性、光稳定性和化学

稳定性;与其它高分子材料相比,聚芳的优点还体现在具有较高的空穴迁移率,其空穴迁移率在 $10^{-4} \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的量级以上,通过改进其迁移率可达 $10^{-3} \text{ cmV}^{-1} \text{ s}^{-1}$;聚芳类衍生物的光致发光(PL)和电致发光(EL)效率合适,能满足显示技术的要求. 聚芳是最早实现蓝色发光的聚合物材料,也是目前性能最好的聚合物蓝光材料^[3,4]. 除了发射蓝光外,聚芳类材料还可以通过在其主链上引入其他单体,从而很好地调控共聚物的发光颜色,这也是聚芳类材料在聚合物发光材料的领域的另一研究热点. 曹镛研究组在芳的主链上引入了低带隙的单元——苯并噻二唑,制备了一系列红光发射的聚芳衍生物^[5]. Cho等也合成了一系列的红光发射的聚芳衍生物,其中PF-PZB50发射红光,其色坐标为(0.63, 0.36),与标准红光的色坐标(0.64, 0.34)非常接近^[6]. Panozzo等将茋酮引入到芳的主链中,合成了发射黄光的聚芳衍生物^[7]. 本课题组曾掺杂了少量低聚PPV链段到聚芳主链中,得到了一系列发射绿光和白光的聚合物材料^[8,9].

如上所述,在调控聚芳类材料的发光颜色的相关文献中,大多数报道集中在主链掺杂型材料,通过接枝的方法将其它链段引入到聚芳侧链上,从而调控聚合物材料的发光颜色的报道并不多. 研究表明,大的侧链可以降低共聚物的共轭主链之间的聚集和自淬灭效应,有利于防止激基复合

* 2009-04-28 收稿,2009-06-04 修稿;国家自然科学基金(基金号50473045)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: tanst2008@163.com

物的发射,从而提高聚合物的发光效率^[10-11]. 因此,本文将具有双苯胺侧基的低聚 PPV 衍生物(MOPV)接枝到含有二醛基单体的聚芳衍生物侧链上,并详细地研究了侧链 MOPV 的引入对聚芳的热性能,光致发光和电致发光性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂和药品

所用的原料均为分析纯试剂,其中,四氢呋喃和甲苯在使用前均采用金属钠混合回流(二苯甲酮作指示剂)至溶液变成深蓝色,然后常压蒸馏后立刻使用.

1.2 分析及测试所用的仪器

聚合物的核磁共振谱图采用 Bruker ARX400 核磁共振仪在 25°C 下测得,四甲基硅烷为内标,CDCl₃ 为溶剂;聚合物的红外谱图在美国 PE 公司的 Spectra One 型红外光谱仪测试,样品均为 KBr 压片,室温扫描,扫描波长 4000 ~ 400 cm⁻¹;元素分析的结果由 PE 2400 型元素分析仪测得;分子量及分子量分布的测试(GPC)由 Waters-1515 凝胶渗透色谱仪测试得到,用单分散的聚苯乙烯作标定,以 THF 作洗脱剂;差示扫描量热分析(DSC)和热重分析(TG)分别由美国 TA 公司 Q10 热分析仪和 Q50 型分析仪测得;紫外可见光谱(UV-Vis)采用 PE Lambda 25 型分析仪测试,溶液试样以三氯甲烷为溶剂;固体薄膜采用石英片为基底,两者均采用空白进行校对;溶液和固体膜的 PL 在 Perkin-Elmer LS-50 型荧光光谱仪进行,溶液试样以三氯甲烷为溶剂,固体样品采用旋转成膜于石英基片;电化学数据在 EG&G Princeton Applied Research Model 273 型电化学工作站上测定. 采用传统的三电极体系,把聚合物溶液滴加到铂电极上晾干成膜后作为工作电极,铂丝作对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,以 0.1 mol/L 四丁基高氯酸胺(TBAP)的乙腈溶液为电解质溶液,扫描速度为 50 mV/s.

聚合物电致发光器件的制备和测量具体为,PLED 采用高速离心旋涂成膜、真空热蒸镀阴极的方法制备,器件的基本结构为锡铟氧化物玻璃(ITO)/聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚(对苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)/共聚物/Ca/Al. 首先在 ITO 玻璃上旋涂一层 PEDOT 和 PSS 的共混溶液,100°C 下真空干燥 1 h,接着在 N₂ 保护下旋涂一层共聚物(共聚物的氯苯溶液,浓度为 10 mg/mL),

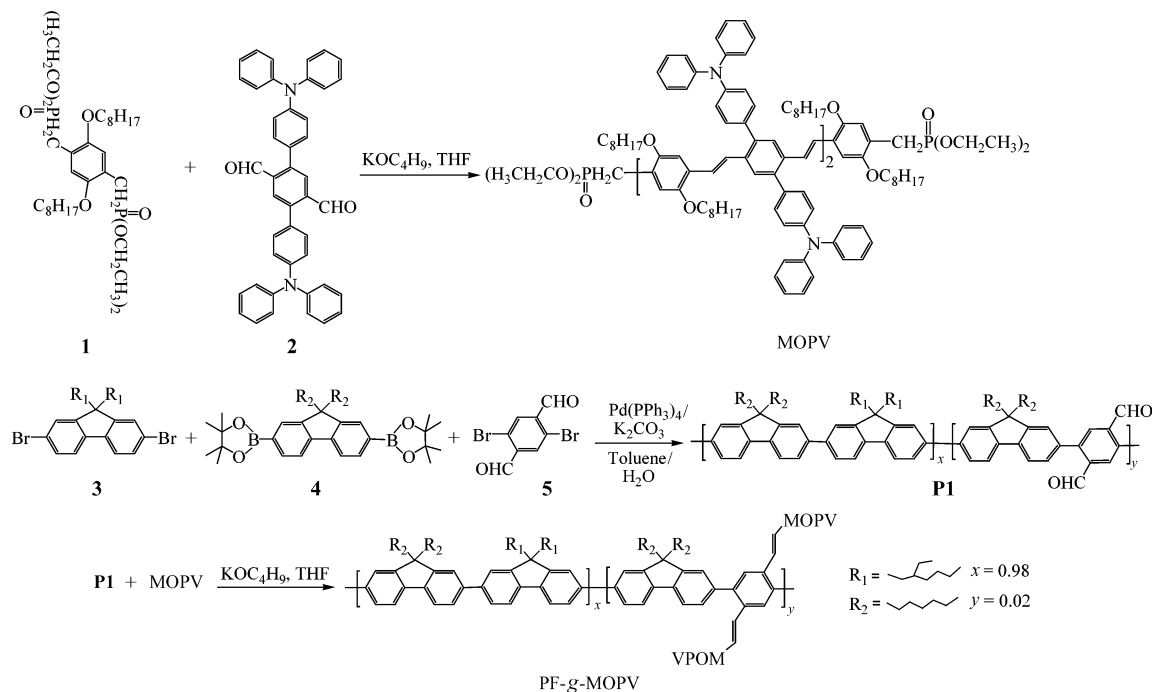
然后在 1.33×10^{-4} Pa 的真空条件下蒸镀一层 4 nm 厚的 Ca 阴极,最后再在上面蒸镀一层 100 nm 厚的 Al 金属保护层. EL 光谱在 Intraspex IV 型 CCD 光栅光谱仪(美国 Oriel 公司)上测定;电流-电压-亮度特性在 Keithley 236 型分析仪上测定;电致发光效率在校准的硅光电二极管上测定.

1.3 MOPV 和聚合物的合成

单体和共聚物的合成路线如示意图 1 所示. 采用 Suzuki 聚合反应,单体 **3**、**4** 和 **5** 在碱性溶液中聚合得到含有醛基单体的聚芳衍生物 **P1**,通过 Wittig-Horner 反应,控制中间体 **1** 和 **2** 的投料比以及反应时间,合成了端基为磷脂的低聚物 MOPV,最后再把 MOPV 接枝到聚合物 **P1** 侧链上. 中间体 **1**、**2** 和 **4** 的合成方法参考本课题组以前的相关报道^[12],单体 **3** 和 **5** 的合成过程见参考文献[13, 14].

1.3.1 MOPV 的合成 氮气保护下,将 0.190 g (0.3 mmol) 的化合物 **1** 和 0.186 g (0.3 mmol) 化合物 **2** 以及 20 mL THF 加入到 50 mL 三口瓶中,室温下缓慢往反应液中滴加 15 mL 叔丁醇钾(1.38 mmol),在 50°C 反应 24 h 后,加入 0.019 g (0.03 mmol) 的化合物 **1** 进行封端,反应 12 h. 等反应液体冷却到室温后滴加到大量甲醇中,静置数小时后过滤,用少量三氯甲烷溶解所得固体,再滴加到甲醇中沉析,如此反复 3 次,真空干燥后得到 MOPV 低聚物链段,收率为 80%. IR (KBr): 958 cm⁻¹ (m, trans HC=CH). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 7.73 (s, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.33 (br, 6H), 7.22 ~ 6.98 (br, 36H), 4.09 (m, 4H), 3.92 (m, 4H), 3.2 (br, 4H), 2.02 (br, 4H), 1.73 ~ 1.67 (m, 4H), 1.37 ~ 1.05 (m, 20H), 0.74 (m, 6H). (C₆₈H₇₁N₂O₂)_n 元素分析计算值: C 86.25, H 7.50, N 2.95. 实测值: C 86.66, H 7.16, N 2.55. GPC: $M_n = 2.5 \times 10^3$; PDI = 1.27.

1.3.2 P1 的聚合反应 将 0.268 g (0.49 mmol) 单体 **3**, 0.293 g (0.50 mmol) 单体 **4**, 3 mg (0.01 mmol) 单体 **5**, 25 mg (0.02 mmol) Pd(PPh₃)₄ 以及催化量的四丁基溴化胺(TBAB)加入到 50 mL 的三口瓶中,加入 10 mL 甲苯与 5 mL (2 mol/L) Na₂CO₃ 水溶液,抽真空,通 Ar, 0.5 h 后升温至 85 ~ 95°C,反应 72 h 后,先后加入少量 4-溴三苯胺和三苯胺硼酸酯,各反应 12 h,进行封端反应后,将反应液沉析到甲醇和水(10:1)的混



Scheme 1 The synthetic route of MOPV and the polymers

合溶剂中,过滤,得到纤维状固体.用丙酮抽提 24 h 后真空干燥,产率 76%. $^1\text{H-NMR}$ (δ): 10.17 (s, 2H), 7.81 (br, 257H), 7.67 (br, 514H), 2.24 ~ 1.90 (br, 514H), 1.58 ~ 1.44 (br, 128H), 1.12 ~ 1.04 (m, 1028H), 1.04 ~ 0.69 (m, 1028H), 0.69 ~ 0.60 (t, 1542H).

1.3.3 接枝反应 氮气保护下,将 1.3 g (0.1 mmol) 的 **P1**, 3.6 mg (0.1 mmol $\times$ 1.54%) MOPV 以及 20 mL THF 加入到 50 mL 三口瓶中,室温下缓慢往反应液中滴加 15 mL 叔丁醇钾(单体量的 4.6 倍),室温反应 12 h 后,升温到 50 $^{\circ}\text{C}$,继续反应 24 h, 沉析到大量甲醇中,过滤,所得到固体用丙酮抽提 24 h 后,真空干燥,收率 83%. $^1\text{H-NMR}$ (δ): 7.81 (br, 4H, ArH), 7.67 (br, 8H, ArH), 2.24 ~ 1.90 (br, 8H, CH_2), 1.58 ~ 1.44 (br, 2H, CH), 1.12 ~ 1.04 (m, 16H, CH_2), 1.04 ~ 0.69 (m, 16H, CH_2), 0.69 ~ 0.60 (t, 18H, CH_3).

2 结果与讨论

2.1 低聚物 MOPV 和聚合物的合成

低聚物 MOPV 是通过 Wittig-Horner 反应制备的,该核磁图谱(如图 1a 所示)中不存在醛基的特征峰,在 $\delta = 3.4$ 位置为磷脂的特征峰,说明该低聚物的端基为磷脂,从而保证了该链段在下一

步接枝反应中的活性.同时,从低聚物 MOPV 的红外测试结果得到的 961 cm^{-1} 处的振动吸收也证明了低聚物中反式双键的生成.对于聚合物 **P1**(图 1b)而言,通过核磁图谱中的特征峰面积计算得到,醛基单体在聚芳主链中的实际含量为 0.77%.通过接枝反应所得到的聚合物 PF-g-MOPV 的核磁图谱(图 1c)可知,醛基的特征峰已经完全消失,因此可判断接枝反应已经完成.

由于接枝的侧链含量较少,接枝反应后所得到聚合物 PF-g-MOPV 与接枝前的聚合物 **P1** 的分子量相当,没有太大变化.聚合物易溶于二氯甲烷,三氯甲烷,甲苯等普通溶剂.聚合物 **P1** 和 PF-g-MOPV 的分子量以及分子量分布列于表 1 中.

Table 1 Polymerization results and thermal properties of the polymers

Polymers	$M_n \times 10^{-4}$	PDI	T_g^a ($^{\circ}\text{C}$)	T_d^b ($^{\circ}\text{C}$)
P1	1.3	1.5	64	360
PF-g-MOPV	1.5	1.4	75	372

^a The glass transition temperature obtained by DSC under nitrogen at a heating rate of 10 K/min; ^b Temperature at 5% weight loss by a heating rate of 20 K/min under nitrogen

2.2 聚合物的热性能

采用 DSC 和 TGA 的方法测试了聚合物的热性能,测试结果列于表 1 中.图 2(a)为聚合物的 DSC 第二次升温曲线,由图可知,PF-g-MOPV 的

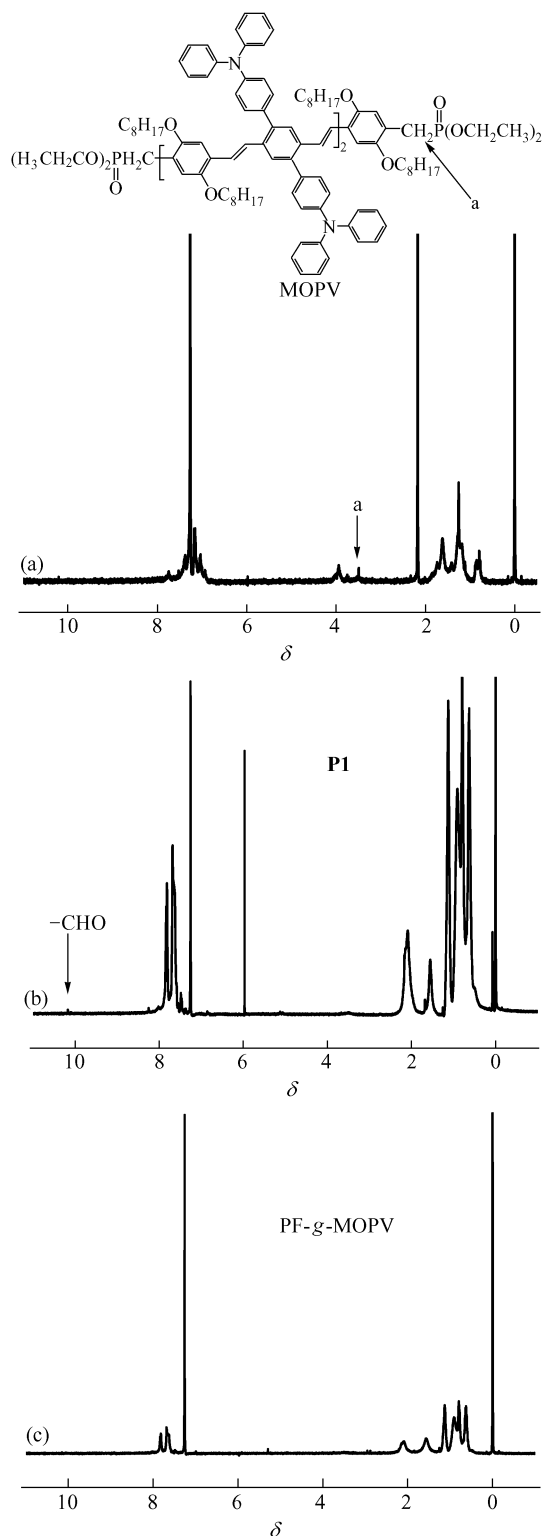


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of MOPV (a), P1 (b) and PF-g-MOPV (c)

玻璃化转变温度比 **P1** 要稍高一点. 在聚合物的 DSC 升温 and 降温循环中, 均未发现熔点或一级相转变温度出现, 说明共聚物为非晶聚合物. 如图 2 (b) 所示, 聚合物 **P1** 和 PF-g-MOPV 都表现出较

好的热稳定性, PF-g-MOPV 的热分解温度比 **P1** 要稍高一点, 说明引入了 MOPV 侧链有利于提高聚合物的热稳定性能. 由 TGA 和 DSC 结果分析可知, 这些聚合物对于器件制作的热稳定性是足够的.

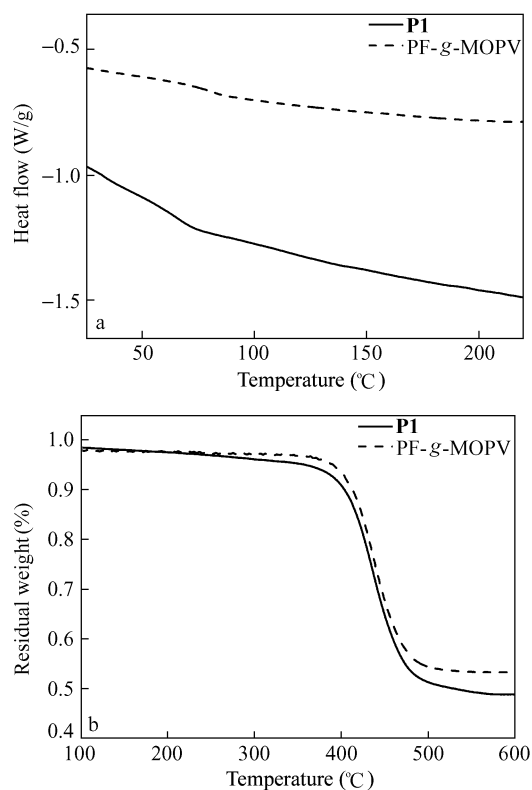


Fig. 2 DSC (a) and TGA (b) curves of the polymers

2.3 聚合物的紫外吸收光谱和荧光光谱

采用紫外可见光谱和荧光光谱对 MOPV 和聚合物 **P1** 和 PF-g-MOPV 的光物理性能进行了研究, 数据列于表 2 中. 聚合物的紫外可见光谱和荧光光谱如图 3 所示. 从图中可知, 聚合物 PF-g-MOPV 在溶液和固体膜中的吸收光谱与聚芴的类似^[8], 其最大吸收峰分别为 380 和 390 nm. 由于共聚物中 MOPV 的含量少, 因此在吸收光谱中并未显示出它的吸收峰. 以最大吸收波长为激发波长, 测得共聚物在溶液和固体膜中的相应的荧光发射峰. 在聚合物体系的荧光光谱中, 聚合物 PF-g-MOPV 在溶液和固体膜的状态下均存在蓝光和绿光段两个发射带, 分别归属于聚芴主链和 MOPV 侧链的特征发射. 在固体膜状态下, 接枝共聚物的荧光光谱中侧链 MOPV 的最大发射峰 ($\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$) 比聚合前 ($\lambda_{\text{max}} = 578 \text{ nm}$) 蓝移了 54 nm, 这可能是接枝后由于 MOPV 的含量较少, 使得 MOPV 链与链间的相互聚集效应降低所致.

Table 2 Optical and electrochemical properties of the polymers

Polymers	UV (nm)		PL (nm)		HOMO (eV)	LUMO (eV)
	In solution	In film	In solution	In film		
PF-g-MOPV	380	390	440, 530	426/448, 524	-5.73	-2.31
P1	380	393	417/434	440	-5.73	-2.32
MOPV	312, 339, 457	315, 330, 464	520	578	-5.30	-2.80

由于聚合物在溶液和固体膜中的状态不同, 荧光发射的强度有所区别. 溶液中蓝光发射带的强度比绿光段的强度要大, 绿光发射峰的位置位于 530 nm 处, 而固体膜中, 绿光发射峰位于 523 nm 处, 比起溶液中有一定程度的蓝移, 这可能是由于侧链在固体膜的状态下容易产生位阻效应, 从而造成了链的扭曲所致. 在固体膜的状态下绿光发射带的强度明显增强, 几乎与蓝光段的发射峰的强度相当, 这是由于主链聚芳向侧链 MOPV

进行的能量转移效应明显加强了. 为了进一步考察接枝共聚物中的主链向侧链的能量转移效应, 将 **P1** 和 MOPV 按照共聚时所用的投料比进行共混 (摩尔比为 1:1.54%), 测定了该共混物在固体膜中的荧光发射光谱, 由图 3(b) 中可以看出, 共混物的绿光段的发射峰的强度明显低于接枝共聚物的发射, 由此可判断在共聚物中的能量转移效应比共混体系要强得多, 从而也证实了 MOPV 已接枝到聚芳链上了.

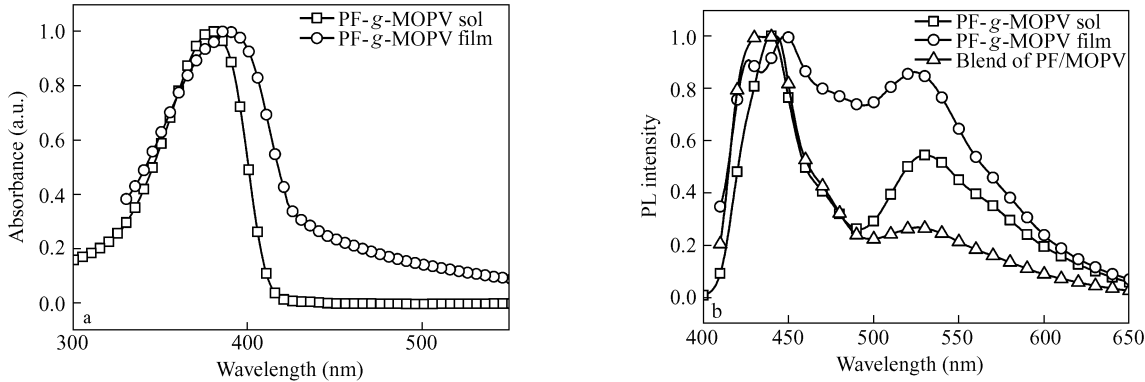


Fig. 3 UV-Vis spectra (a) and PL spectra (b)

2.4 聚合物的能量转移机理

为了进一步考察聚合物的能量转移机制, 我们研究了聚合物 **P1**、MOPV 的光物理性能. 如图 4(a) 所示, MOPV 具有两个吸收带, 其中, 较强吸收带归属于这个链段的三苯胺侧基, 其最大吸收

峰分别为 339 和 312 nm, 该吸收带没有被聚芳的发射峰所覆盖, 而另一吸收带则归属于主链吸收, 其最大吸收峰分别为 457 nm, 主链吸收带较好地 被聚芳的发射峰所覆盖, 因此可推断出, 这种主客体之间的 Forster 能量转移是可以有效进行的.

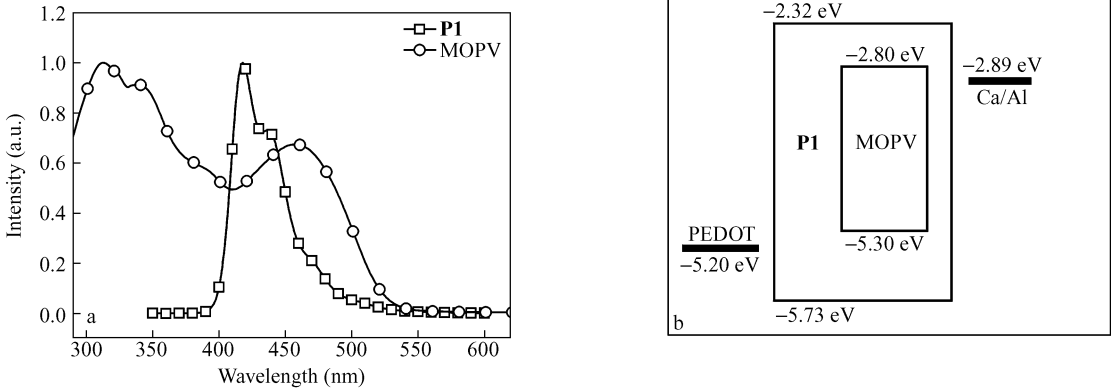


Fig. 4 (a) The absorption spectrum of MOPV, and the emission spectrum of **P1** in thin films; (b) Energy levels of ITO, PEDOT, **P1**, MOPV, Ca/Al

另外,采用循环伏安法研究了主客体的电化学性质,确定了 **P1** 和 MOPV 的 HOMO 和 LUMO 能级,其数据列于表 2 中. 由图 4(b)可知,MOPV 的 HOMO 能级高于蓝光段 **P1** 的 HOMO 能级,而 LUMO 能级均低于 **P1** 的 LUMO 能级,因此激子陷阱机理对解释主链 **P1** 向具有黄光发射的侧链 MOPV 的能量转移是有效的.

2.5 聚合物的电致发光性能

制备了结构为 ITO 玻璃/PEDOT:PSS/共聚合物/Ca/Al 聚合物的单层电致发光器件. 共聚合物的电致发光光谱图以及亮度-电流-电压 (B-V-J) 曲线如图 5 所示,其电致发光的性能参数列于表 3 中. 如图 5(a)所示,该接枝共聚物的 EL 光谱只有黄绿光的发射带,最大发射峰位于 540 nm 处,该段的发射归属于侧链 MOPV. 而主链 MOPV. 而主链蓝光 **P1** 的发射峰已经完全消失,说明主链向侧链进行了完全的能量转移. 对于该接枝共聚物

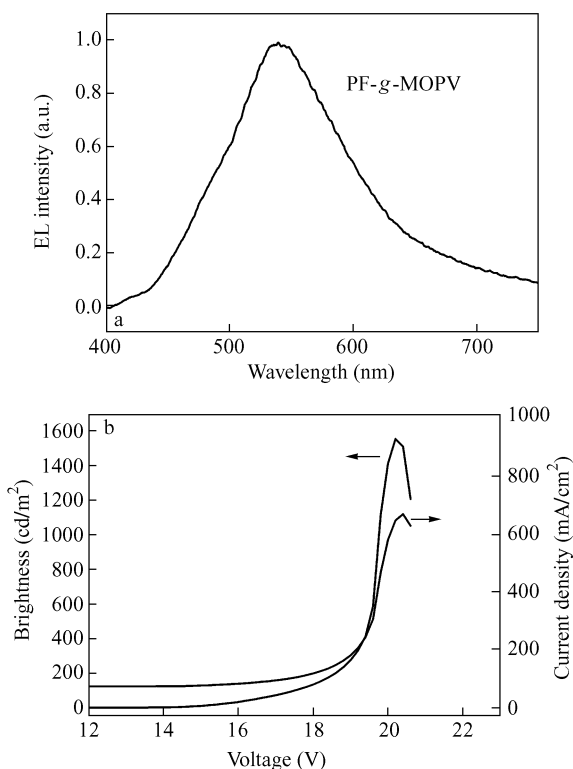


Fig. 5 (a) EL spectrum and (b) B-V-J curve of device based on PF-g-MOPV

Table 3 Electroluminescent properties of the grafted polymers

Polymer	V_T (V)	Luminance (cd/m^2)	EL efficiency (cd/A)	CIE coordinates
PF-g-MOPV	13	1550	0.35	(0.30, 0.57)

而言,EL 光谱中黄绿光段的发射峰比 PL 光谱中的发射有了明显地加强,这表明聚合物在光致发光和电致发光这两个过程中的发光机理有着较大的区别.

在共聚合物光致发光的过程中,黄绿光的发射主要是由于 **P1** 向 MOPV 客体单元进行 Förster 能量转移而实现的. 而在电致发光的过程中,除了存在这种 Förster 能量转移以外,最主要的是激子陷阱机理^[15-17]. 由图 5(b) B-V-J 曲线可知,该聚合物电致发光材料的启动电压为 12V,最大发光亮度达到 $1550 \text{ cd}/\text{m}^2$,在 16 V 电压下的色坐标为 (0.30,0.57),位于黄绿光区域. 与本课题组以往报道的主链掺杂低聚对亚苯基亚乙烯基聚芳衍生物 ($0.03 \text{ cd}/\text{A}$, 210 cd) 相比^[8],该接枝聚合物的效率以及发光亮度分别提高了 10 和 6 倍,这表明将低聚对苯撑乙烯接枝到聚芳主链上去能够有效降低主链聚合物因为聚集而导致的淬灭效应,从而提高电致发光性能.

3 结论

通过 Suzuki 偶联,将少量含有二醛基团的单体化学掺杂到聚芳主链中,然后采用 Wittig-Horner 反应,含磷脂端基的低聚 MOPV 链段与聚芳主链上的醛基进行反应,得到一种新型的接枝聚芳衍生物 PF-g-MOPV. 接枝后所得到聚合物的 T_g 和 T_d 均比接枝前高,说明 MOPV 的引入使得聚合物热稳定性有所提高. 以共聚合物 PF-g-MOPV 为发光层的单层器件发射出黄绿光,其色坐标为 (0.30,0.57),并且通过主链向侧链有效的能量转移,制备了电致发光性能较好的聚合物发光材料,该聚合物的发光亮度达到 $1550 \text{ cd}/\text{m}^2$. 研究表明,电致发光过程主要是激子陷阱机理,客体单元 MOPV 位于主体聚合物 **P1** 的陷阱之中,能够捕获来自主体的激子,从而自身发光.

REFERENCES

- 1 Tang C W, Vanslyke S A. Appl Phys Lett, 1987, 51: 913 ~ 915
- 2 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burn P L, Holmes A B. Nature, 1990, 347: 539 ~ 549
- 3 Yu W L, Pei J, Cao Y, Huang W, Heeger A J. Chem Commun, 1999, 1837 ~ 1838
- 4 Chen R F, Fan Q L, Liu S J, Zhu R, Pu K Y, Huang W. Synth Met, 2006, 156: 1161 ~ 1167
- 5 Hou Q, Xu Y, Yang W, Yuan M, Peng J, Cao Y. J Mater Chem, 2002, 12: 2887 ~ 2892
- 6 Cho N S, Park J H, Lee S K. Macromolecules, 2006, 39: 177 ~ 183
- 7 Panozzo S, Vial J C, Kervella Y, Stéphan O. J Appl Phys, 2002, 92: 3495 ~ 3502
- 8 Li H, Wang L, Zhao B, Shen P, Tan S T. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47: 3296 ~ 3308
- 9 Lu J, Li H, Yao B, Zhao B, Lei G, Shen P, Xie Z, Tan S T. J Phys Chem B, 2009, 113: 4203 ~ 4208
- 10 Giovannella U, Pasini M, Destri S, Porzio W, Botta C. Synth Met, 2008, 158: 113 ~ 119
- 11 Kimura M, Sato M, Adachi N, Fukawa T, Kanbe E, Shirai H. Chem Mater, 2007, 19: 2809 ~ 2815
- 12 Shen P, Sang G Y, Lu J J, Zhao B, Wan M X, Zou Y P, Li Y F, Tan S T. Macromolecules, 2008, 41: 5716 ~ 5722
- 13 Liu B, Yu W L, Lai Y H, Huang W. Chem Mater, 2001, 13: 1984 ~ 1999
- 14 Zhu Y, Rabindranath A R, Beyerlein T, Tiede B. Macromolecules, 2007, 40: 6981 ~ 6989
- 15 Kuo C H, Cheng W K, Lin K R, Leung M K, Hsieh K H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45: 4504 ~ 4513
- 16 Chuang, C Y, Shih P I, Chien C H, Wu F I, Shu C F. Macromolecules, 2007, 40: 247 ~ 252
- 17 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

**SYNTHESIS AND ELECTROLUMINESCENT PROPERTIES OF
A POLYFLUORENE GRAFTED OLIGO(PHENYLENEVINYLENE
DERIVATIVE WITH TWO TRIPHENYLAMINE SIDE GROUP)**

LI Hui, ZHAO Bin, SHEN Ping, WAN Meixiu, TAN Songting

(College of Chemistry, Xiangtan University, Key Laboratory of Polymeric Materials & Application
Technology of Hunan Province, Xiangtan 411105)

Abstract A polyfluorene derivative containing a monomer with bis-aldehyde functional group was synthesized according to Suzuki coupling reaction. Then, a small amount of oligo (phenylenevinylene with two triphenylamine side group) (MOPV) with bis-phosphonate functional groups was grafted to the polyfluorene derivative with bis-aldehyde functional groups by using Wittig-Horner method. The structures, thermal, optical and electrochemical properties of MOPV, pre-grafted polymer **P1** and the grafted polymer PF-g-MOPV were characterized by ¹H-NMR, GPC, DSC, TGA, UV-Vis, photoluminescence (PL) spectroscopy and cyclic voltammetry (CV), respectively. The grafted polymer exhibited better thermal properties than the pre-grafted polymer **P1**. The grafted polymer exhibited two PL emission bands ascribed to polyfluorene and MOPV segments, which indicated that Förster energy transfer from polyfluorene host to MOPV guest was efficient. This is the main mechanism in the PL process. To investigate the electroluminescent (EL) characteristics of the grafted polymer, a single-layer PLEDs device with a configuration of indium tin oxide (ITO)/poly-(ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid) (PEDOT:PSS)/polymer/Ca/Al was fabricated. The grafted polymer emitted yellowish-green light with the international commission on illumination (CIE) coordinates of (0.30, 0.57) and the maximum brightness of 1550 cd/m². The MOPV segments serve as effective sites for charge trapping, which can trap both electron and hole from the polyfluorene backbone. Charge trapping rather than Förster energy transfer is the main mechanism in the EL process.

Keywords Grafted copolymer, Polyfluorene, Oligo(phenylenevinylene) derivative, Electroluminescence, Energy transfer