

含苋共轭单元的超支化聚合物的合成及表征^{*}

刘进军^{1, 2 **} 秦 红^{1, 3} 巴信武^{1, 3}

(¹河北大学化学与环境科学学院 保定 071002) (²承德医学院中药研究所 承德 067000)

(³教育部药物化学与分子诊断重点实验室 保定 071002)

摘 要 以苋和季戊四醇为初始物, 分别合成了具有苋共轭单元和季戊四醇多臂结构的两种聚合单体, 进一步采用 Suzuki 反应合成出一种结构新颖的部分共轭结构的超支化聚合物. 利用紫外吸收光谱和荧光发射光谱对聚合物予以表征, 结果表明, 超支化聚合物具有与模型化合物分子相似的发光行为, 既可以发出纯正的蓝光, 又表现出支化结构对荧光发射的影响. 差热和热重分析表明, 该聚合物的玻璃化转变温度为 136℃, 且在 300℃ 以内没有明显的热分解, 因而该聚合物具有良好的热稳定性.

关键词 超支化聚合物, Suzuki 偶联反应, 蓝光聚合物

聚苋(PF)是一类重要的发光高分子材料, 由于具有极高的荧光量子产率、较好的溶解性和良好的热稳定性^[1~3], 使其在电致、光致发光材料中具有广阔的应用前景^[4, 5]. 然而, 聚苋类聚合物具有平面共轭结构的荧光基团, 在固体状态下容易产生荧光基团的聚集, 导致激基缔合物或复合物的生成, 从而使得材料的发光稳定性变差, 发光颜色容易由蓝色变为蓝绿色甚至绿色^[6~8], 因此限制了该类聚合物的应用. 为改善该类聚合物的发光稳定性, 国内外学者进行了大量研究, 主要集中在以下几个方面: 对线型刚性的聚苋分子主链进行改性^[9], 通过引入其它共轭单元使主链产生“扭曲”, 以减少激基缔合物的形成; 利用苋分子中 9 位碳原子的反应活性, 对线型刚性聚苋分子的侧链进行改性^[10~13], 防止苋酮的生成, 同时抑制主链簇集和缠结行为, 从而解决材料发光稳定性问题^[14~16]; 合成超支化聚合物, 利用超支化聚合物的特殊结构以减弱材料中共轭单元之间的相互作用^[17~19]. 这些研究为拓展聚苋发光材料的应用提供了直接的线索.

本文以季戊四醇为初始物合成了一种含有 4 个苋基溴的单体(B_4), 与苋侧基经烷烃链改性的 2,7-二硼酸酯基苋单体(A_2), 通过 Suzuki 反应合成了一种结构新颖的部分共轭型超支化聚合物. 该聚合物呈准球状三维结构, 各支链中刚性的发光基团与非共轭柔性链段交替存在. 在超支化结

构中引入柔性链段, 一方面可以解决目前各种聚苋材料可适用溶剂种类较少的难题, 并可拓展材料的使用范围, 改善材料的加工性能; 另一方面, 在一定程度上可阻止荧光基团之间的重叠, 减小分子间或分子内生成激基缔合物或激基复合物的几率, 从而有效地提高材料的荧光量子效率^[20]; 更重要的是, 非共轭间隔链段的引入, 可以确保荧光基团结构的单一性, 使所制备的超支化材料可以发出单一纯正的蓝光, 避免聚苋类材料经常出现的宽峰发射. 另外, 在超支化聚合物的发光单元中引入了正己烷基侧链, 这既可以避免苋酮的生成又可以减弱发光基团的堆积作用^[11], 确保材料发光的稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四(三苯基膦)合钯(0) ($[Pd(PPh_3)_4]$) 催化剂(参考文献^[21]制备, 低温、氮气条件下保存); 苋(上海晶纯试剂有限公司); 200~300 目硅胶(青岛海洋化工公司); GF-254 型硅胶板(上海晶纯试剂有限公司); 其它试剂均为市售, 分析纯.

Waters 2695 GPC 凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司), (THF 为洗脱剂, 流速为 1.0 mL/min); Avance-400 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司); A-1110 元素分析仪(意大利 Carlo Erba 公

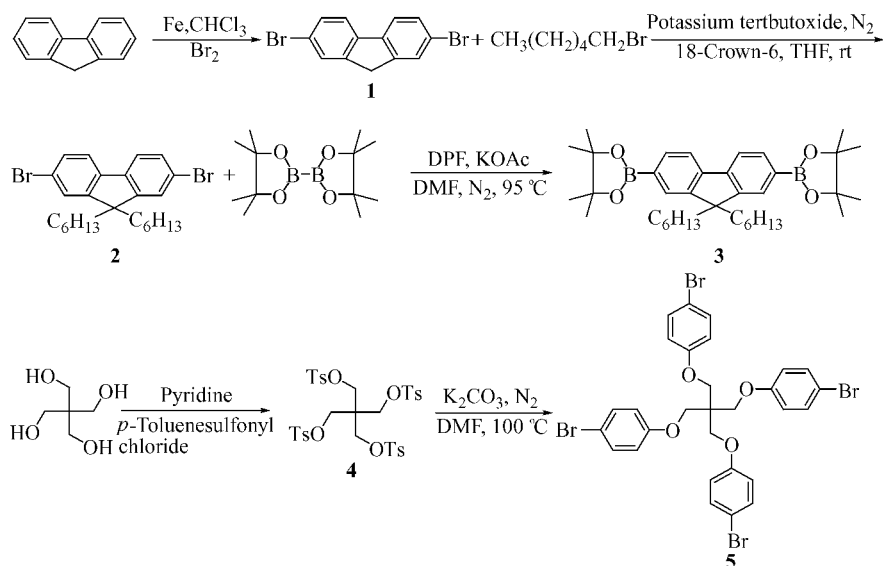
^{*} 2010-02-26 收稿, 2010-03-29 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20574016)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: sirljj@sina.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10038

司); UV-2550 PC 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司); RF-5301 PC 型荧光分光光度计(日本岛津公司); Pyris 6 型热重分析仪(Perkin-Elmer 公司); Diamond DSC 差示扫描量热仪

(Perkin-Elmer 公司); Varian 640-IR 傅立叶变换红外光谱仪(瓦里安技术中国有限公司)。

1.2 单体的合成

单体的合成路线如示意图 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route of monomers

1.2.1 2,7-二溴芴(1)的合成 将芴(5 g, 30 mmol)溶于 25 mL 氯仿溶液中,加入少量铁粉(0.15 g),冰浴至 0℃左右,然后滴加 3.5 mL 液溴和 5 mL 氯仿的混合溶液,待滴加完成后,缓慢升至室温并反应 10 h。用饱和亚硫酸钠水溶液除去多余的溴,然后用氯仿萃取,通过柱层析法得到白色固体(9.15 g, 94%), mp 163 ~ 166℃, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.44 ~ 7.42 (d, 2 H), 7.36 ~ 7.35 (d, 2 H), 7.23 ~ 7.21 (d, 2 H), 3.75 (s, 2 H). $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_2$ 元素分析实测值(计算值, %): C 48.06(48.19), H 2.57(2.49)。

1.2.2 2,7-二溴-9,9-二(正己基)芴(2)的合成 称取 2,7-二溴芴(3.24 g, 10 mmol)、1-溴代正己烷(3.63 g, 22 mmol)、叔丁醇钾(2.69 g, 24 mmol)和少许 18-冠醚-6,加入到 50 mL THF 溶液中,氮气保护,室温条件下反应 20 h。除去 THF 后,柱层析法得到白色固体(4.67 g, 95%), mp 52.5 ~ 53.7℃, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.53 ~ 7.51 (d, 2 H), 7.46 ~ 7.45 (d, 2 H), 7.44 (s, 2 H), 1.93 ~ 1.89 (m, 4 H), 1.13 ~ 1.10 (m, 4 H), 1.05 ~ 1.04 (m, 8 H), 0.80 ~ 0.76 (t, 6 H), 0.60 ~ 0.57 (m, 4 H). $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{Br}_2$ 元素分析实测值(计算值, %): C 61.17(60.99), H 6.41(6.55)。

1.2.3 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷-2-基)-9,9-二(正己基)芴(3)的合成 称取 2,7-二溴-9,9-二(正己基)芴(0.98 g, 2 mmol)、联硼酸频哪醇酯(1.52 g, 6 mmol)加入到 20 mL DMF 溶液中,以 1,1'-双(二苯基膦)二茂铁(DPPF)(0.5 g)为催化剂,氮气保护,在 95℃条件下反应 4.5 h。快速柱层析法分离产物后再用甲醇重结晶,得到白色固体(1.01 g, 86%), mp 191 ~ 193℃, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.81 ~ 7.80 (d, 2 H), 7.74 (s, 2 H), 7.72 ~ 7.71 (d, 2 H), 2.01 ~ 1.98 (m, 4 H), 1.40 (s, 24 H), 1.09 ~ 1.05 (m, 4 H), 1.02 ~ 0.99 (m, 8 H), 0.75 ~ 0.73 (t, 6 H), 0.55 ~ 0.53 (m, 4 H). $\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{O}_4$ 元素分析实测值(计算值, %): C 76.11(75.78), H 9.34(9.62)。

1.2.4 四对甲基苯磺酸季戊四醇酯(4)的合成 将季戊四醇(1.36 g, 10 mmol)和对甲苯磺酰氯(8.58 g, 45 mmol)溶于 8 mL 吡啶溶液中,室温条件下反应 10 h,在反应体系中加入 8 mL 浓盐酸,充分混合后用氯仿萃取,萃取液水洗 3 次,然后用无水硫酸钠干燥后在乙醇中沉淀,得到固体产物(7.11 g, 94%) mp 150 ~ 152℃, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.69 ~ 7.67 (d, 8 H), 7.38 ~ 7.36 (d, 8 H), 3.82 (s, 8 H), 2.48

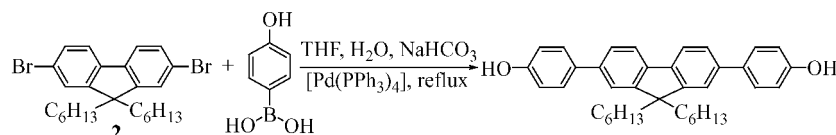
(s, 12 H). $C_{33}H_{36}O_{12}S_4$ 元素分析实测值(计算值, %): C 52.42(52.64), H 4.54(4.82).

1.2.5 化合物 5 的合成 将四对甲基苯磺酸季戊四醇酯(1.5 g, 2 mmol)、对溴苯酚(1.56 g, 9 mmol)和碳酸钾(0.6 g, 4 mmol)加入到 20 mL DMF 中, 100℃ 条件下反应 48 h. 用快速柱色谱法得到乳白色固体产物(1.35 g, 89%). mp 147 ~ 149℃, ^1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$, δ): 7.37 ~

7.35(d, 2 H), 6.80 ~ 6.77(d, 2 H), 4.27(s, 1H). $C_{29}H_{24}Br_4O_4$ 元素分析实测值(计算值, %): C 46.34(46.07), H 3.42(3.20).

1.3 模型化合物 2,7-二(4-羟基苯基)-9,9-二(正己基)芴的合成

模型化合物 2,7-二(4-羟基苯基)-9,9-二(正己基)芴的合成路线如示意图 2 所示.



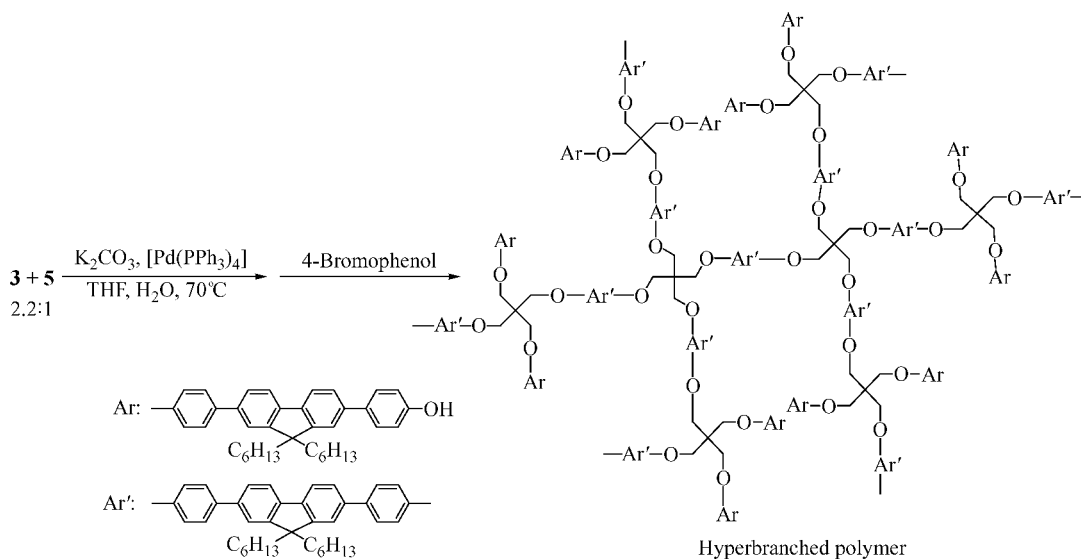
Scheme 2 Synthetic route of the model compound

称取 2,7-二溴-9,9-二(正己基)芴(0.985 g, 2 mmol)、对羟基苯硼酸(0.552 g, 4 mmol)、碳酸氢钠(0.336 g, 4 mmol)、四(三苯基膦)合钯(0)(23 mg)加入到 40 mL THF 溶液中, 为增大碳酸氢钠的溶解度, 再加入 10 mL 水, 反应在氮气环境中回流 12 h. 真空干燥法除去 THF 后, 用二氯甲烷萃取产物, 水洗 3 次, 然后用柱色谱法(石油醚淋洗)得到乳白色固体(0.946 g, 91%), mp 129.9 ~ 131.4℃, ^1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$,

δ): 7.73 ~ 7.72(d, 2 H), 7.57 ~ 7.49(m, 8 H), 6.95 ~ 6.93(d, 4 H), 4.95(s, 2 H), 1.93 ~ 1.89(m, 4 H), 1.13 ~ 1.10(m, 4 H), 1.05 ~ 1.04(m, 8 H), 0.80 ~ 0.76(t, 6 H), 0.60 ~ 0.57(m, 4 H). $C_{37}H_{42}O_2$ 元素分析实测值(计算值, %): C 85.33(85.67), H 8.38(8.16).

1.4 聚合物的合成

聚合路线如示意图 3 所示.



Scheme 3 Synthetic route of the hyperbranched polymer

将 2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼烷-2-基)-9,9-二(正己基)芴(3)(0.65 g, 1.1 mmol)、化合物 5(0.38 g, 0.5 mmol)、四(三苯基膦)合钯(0)(30 mg)、碳酸钾(0.50 g)及 5 mL 水加入到 20 mL THF 溶液中, 聚合体系反复数次真空-充氮气过程后反应 36 h, 然后加入适量对溴

苯酚封端, 继续反应 12 h. 减压法除去 THF 后, 在正己烷中沉淀、干燥, 得到固体产物(0.75 g), ^1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$, δ): 7.65 ~ 7.43(broad, 19 H), 5.31(s, 1 H), 3.23 ~ 2.84(broad, 4 H), 1.26 ~ 0.86(broad, 71 H). 元素分析实测值, %: C 86.21, H 8.11.

采用相同的制备方法但改变聚合时间, GPC 法测试聚合物的分子量.

2 结果与讨论

2.1 超支化聚合物的 GPC 表征

超支化聚合物的分子量通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定 (聚苯乙烯为标样、THF 为流动相、流

速为 1.0 mL/min):

从表 1 可见, 在固定投料比为 2.2/1 条件下, 随着超支化聚合物的分子量增大分散系数也逐渐增大, 当反应时间超过 36 h, 开始出现凝胶现象, 此时体系发生了相分离, 部分凝胶产物聚集于两液相之间.

Table 1 Molecular weights of the hyperbranched polymer

Hyperbranched polymers	Reaction time (h)	M_n	M_w	M_w/M_n
HP ₁	12	1.7×10^4	2.6×10^4	1.5
HP ₂	24	4.1×10^4	1.2×10^5	2.9
HP ₃	36	5.9×10^4	2.0×10^5	3.4

2.2 超支化聚合物的红外光谱分析

对比超支化聚合物 HP₃ 和模型化合物的红外光谱 (图 1), 可以得到超支化聚合物的基本结构信息. 超支化聚合物苯环上的 O—H 羟基伸缩振动峰在 $3710 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$, 比模型化合物苯环上的 O—H 羟基伸缩振动峰 $3628 \sim 3090 \text{ cm}^{-1}$ 明显加宽. 超支化聚合物在 3038 cm^{-1} 处苯环上的 C—H 伸缩振动峰及 $1606 \sim 1462 \text{ cm}^{-1}$ 苯环的特征伸缩峰与模型化合物在相应位置的吸收峰相比较, 无论峰位还是吸收强度都十分相近. 2927 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 附近为发光基团侧链中亚甲基和甲基的 C—H 伸缩振动吸收带. 由于羟基的存在, 使得 C—O 和芳基醚 C—O—C 吸收很难辨识, 但通过两图的对比, 可以判断 1047 cm^{-1} 附近为超支化聚合物结构中芳基醚 C—O—C 的伸缩振动吸收带, 而 1237 cm^{-1} 和 1176 cm^{-1} 处为 C—O 伸缩振动吸收带.

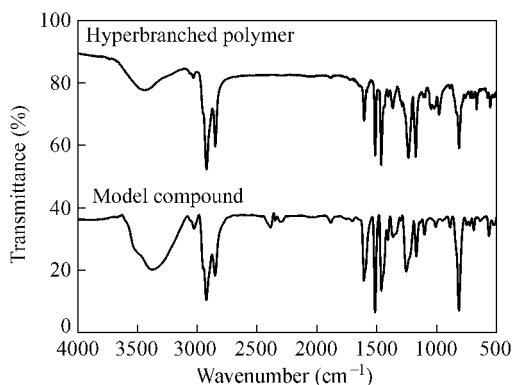


Fig. 1 FTIR spectra of hyperbranched polymer and model compound

2.3 超支化聚合物的紫外和荧光光谱分析

本文所合成的 3 种超支化聚合物均易溶于氯

仿、二氯甲烷、甲苯、THF、DMSO 等常用有机溶剂. 配制不同浓度的模型化合物和超支化聚合物 HP₃ 二氯甲烷溶液, 在室温条件下用紫外-可见分光光度计测定溶液的紫外吸收光谱, 用荧光分光光度计测定溶液的荧光发射光谱; 分别配制 10^{-2} mol/L 的模型化合物和 1 g/L 的超支化聚合物 HP₃ 二氯甲烷溶液, 在净洁的石英片上旋涂成膜, 室温条件下用紫外-可见分光光度计测定薄膜的紫外吸收光谱, 用荧光分光光度计测定薄膜的荧光发射光谱.

超支化聚合物的紫外吸收曲线 (图 2) 显示, 溶液和薄膜的最大紫外吸收均在 335 nm 处; 模型化合物溶液的最大吸收 (图 3) 同样出现在 335 nm 处, 而固体薄膜的最大吸收红移了 5 nm . 超支化聚合物的荧光发射随浓度的改变发生规律性变化 (图 4a). 在较大浓度时 (10^{-2} g/L), 超支化聚合物出现 371 nm 和 388 nm 的发射双峰; 随浓度的降低 (10^{-3} g/L), 388 nm 的发射峰消失, 只存在 371 nm 的单峰; 在固体状态下, 超支化聚合物的最大发射峰位为 388 nm . 即使在很低浓度 (10^{-5} mol/L) 时, 模型化合物仍然存在双发射峰.

超支化聚合物和模型化合物的荧光发射谱 (图 4a, b) 表明, 超支化聚合物具有与模型化合物相近的较窄的蓝光发射带. 对全共轭聚芳而言, 由于具有较大的刚性共轭结构, 其发光带一般较宽, 加之发光基团之间堆积作用引起的红移, 甚至出现蓝绿或绿色发光带^[6,7]. 而本文所合成的部分共轭型聚合物则基本保持着模型化合物简单共轭单元的发光特性.

超支化聚合物和模型化合物分子具有基本相同的发光基团, 且发光基团所连接的烷基侧基也

完全相同。烷基链的空间位阻及苯环与苄单元之间的二面角使得发光基团之间很难形成面-面聚集, 比较而言, 更易发生边-边聚集, 即生成 J-聚集体。J-聚集体的生成使得共轭基团发射或吸收产生红移^[22]。模型化合物即使在很低浓度时 (10^{-5} mol/L) 亦发生聚集, 出现 388 nm 的发射峰。而超支化聚合物在较低浓度时 (10^{-3} g/L), 只出现了共轭基团基态和激发态电子跃迁产生的 371 nm 发射峰。可见, 超支化聚合物的支化结构对发光基团 J-聚集体的生成具有抑制作用。

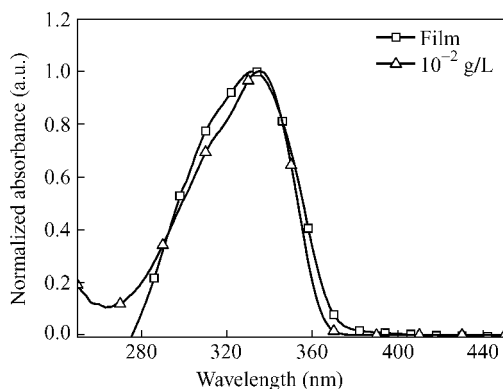


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of hyperbranched polymer in CH_2Cl_2 solution and film

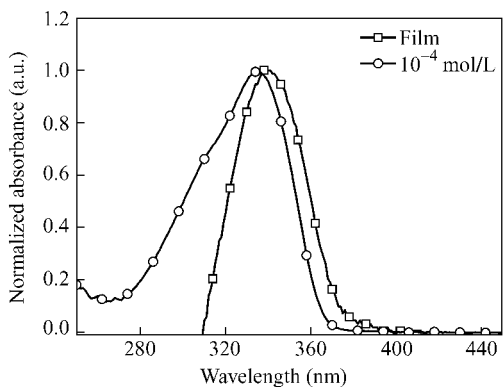


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of model compound in CH_2Cl_2 solution and in film

2.4 聚合物的热分析

用差示扫描量热分析法 (DSC) 检测了超支化聚合物 HP_3 在氮气氛围中的变化情况。聚合物的热分解实验采用热失重分析仪 (TGA) 检测, 升温速度为 10 K/min。

图 5 (a) 中的 DSC 曲线显示, 只在 136℃ 附近出现一个相变过程, 归属为聚合物的玻璃化转变, 在 300℃ 以内无其它明显的相态变化。图 5 (b) 是聚合物在氮气中的热分解温度曲线, 曲线

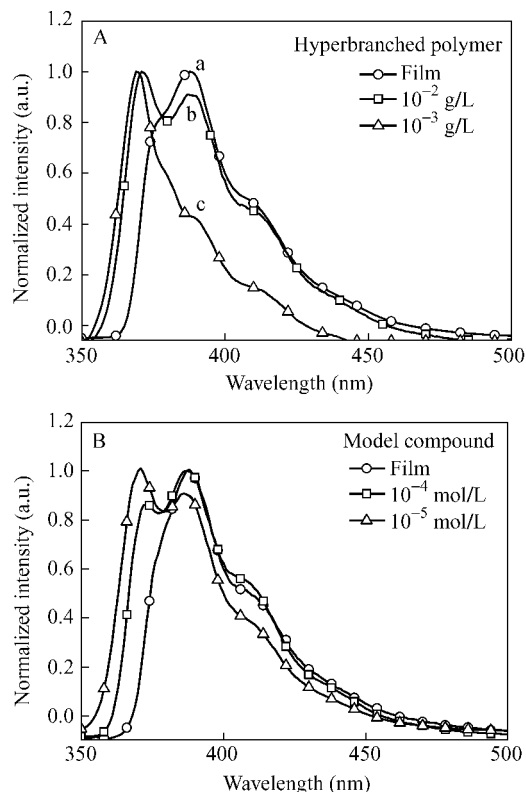


Fig. 4 Fluorescence spectra of hyperbranched polymer and model compound in CH_2Cl_2 at different concentrations and in film

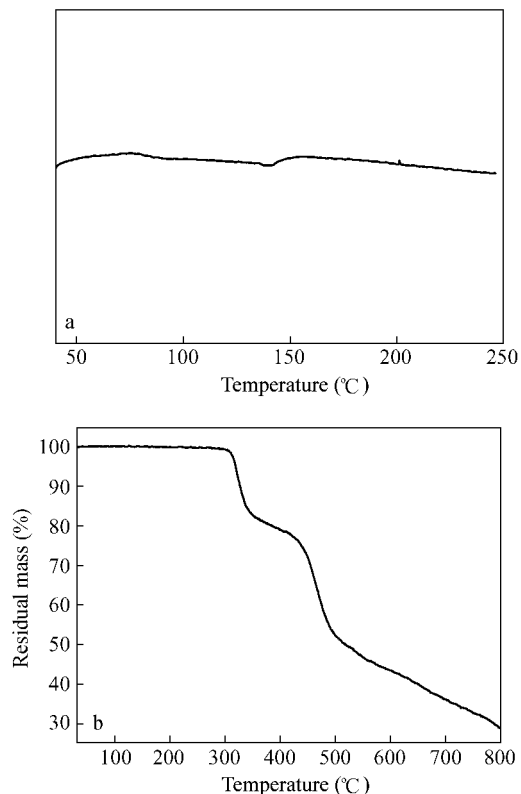


Fig. 5 DSC and TG curve of the hyperbranched polymer (N_2 , 10 K/min)

显示失重 5% 时的温度为 319℃. 第一阶段 (306 ~ 350℃) 失重率为 17%; 第二阶段 (420 ~ 500℃) 失重率为 26%; 第三阶段失重温度在 500℃ 以上. 该聚合物很高的热分解温度, 表明其具有良好的热稳定性.

3 结论

本文所合成的部分共轭型超支化聚合物具有

良好的溶解性和热稳定性, 同时, 由于非共轭柔性链段的引入, 使得超支化聚合物具有简单的发光单元, 基本保持着模型化合物简单共轭单元的发光特性, 可以发出单一、纯正的蓝光. 另外, 这种聚合物的柔性链段和烷烃侧基亦可改善材料的加工性能. 基于以上分析, 这种超支化聚合物有望成为一种新型蓝光材料.

REFERENCES

- 1 Xia C J, Advincula R C. *Macromolecules*, 2001, 34: 5854 ~ 5859
- 2 Marsitzky D, Vestberg R, Blainey P, Tang B T, Hawker C J, Carter K R. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 6965 ~ 6972
- 3 Klärner G, Davey M H, Chen W D, Scott J C, Miller R D. *Adv Mater*, 1998, 10: 993 ~ 997
- 4 Li Xiaochang (李晓常), Sun Jingzhi (孙景志), Ma Yuguang (马於光), Shen Jiacong (沈家骢). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 1999, 20: 309 ~ 314
- 5 Hu Xiaodan (胡小丹), Su Li (苏立), Liao Qi (廖琪), Zhen Changhua (甄常刮), Chuai Yutao (啜玉涛), Zou Dechun (邹德春). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2005, 26: 1900 ~ 1904
- 6 Zhao W, Cao T, White J M. *Adv Funct Mater*, 2004, 14: 783 ~ 790
- 7 Bliznyuk V N, Carter S A, Scott J C, Klärner G, Miller R D, Miller D C. *Macromolecules*, 1999, 32: 361 ~ 369
- 8 Uckert F, Tak Y H, Müllen K, Bässler H. *Adv Mater*, 2000, 12: 905 ~ 908
- 9 Du J P, Fang Q, Bu D S, Ren S J, Cao A, Chen X Y. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 1651 ~ 1656
- 10 Setayesh S, Grimsdale A C, Weil T, Enkelmann V, Müllen K, Meghdadi F, List E J W, Leising G. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 946 ~ 953
- 11 Wu F I, Shih P I, Shu C F. *Macromolecules*, 2005, 38: 9028 ~ 9036
- 12 Xia Yangjun (夏养君), Zou Zheng (邹正), Zhang Shuijiang (张树江), Yang Wei (杨伟), Cao Yong (曹镛), Dong Wenkui (董文魁), Fan Duowang (范多旺). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, (11): 1120-1125
- 13 Yu Yongzhong (余永重), Zhuang Qixin (庄启昕), Liu Xilong (刘熙龙), Xie Zhong (谢众), Wu Pingping (吴平平), Han Zhewen (韩哲文). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, (12): 1252-1258
- 14 Ranger M, Rondeau D, Leclerc M. *Macromolecules*, 1997, 30: 7686 ~ 7691
- 15 Jin Y, Kim J Y, Park S H, Kim J, Lee S, Lee K, Suh H. *Polymer*, 2005, 46: 12158 ~ 12165
- 16 Zhu B, Han Y, Sun M H, Bo Z S. *Macromolecules*, 2007, 40: 4494 ~ 4500
- 17 Lin W J, Chen W C, Wu W C, Niu Y H, Jen A K Y. *Macromolecules*, 2004, 37: 2335 ~ 2341
- 18 Liu X M, He C, Huang J, Xu J. *Chem Mater*, 2005, 17: 434 ~ 441
- 19 Lai W Y, Zhu R, Fan Q L, Hou L T, Cao Y, Huang W. *Macromolecules*, 2006, 39: 3707 ~ 3709
- 20 Wang Haiqiao (王海桥), Wang Huanfang (王换方), Lu Hongbin (卢红斌), Lu Chunliang (路春亮), Li Xiaoyu (李效玉). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2007, 28: 388 ~ 390
- 21 Chow H F, Wan C W, Low K H, Yeung Y Y. *J Org Chem*, 2001, 66: 1910 ~ 1913
- 22 Beckers E H A, Meskers S C J, Schenning A P H J, Chen Z J, Wurthner F, Marsal P, Beljonne D, Cornil J, Janssen R A J. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 649 ~ 657

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A HYPERBRANCHED POLYMER WITH FLUORENE CONJUGATED UNITS

LIU Jinjun^{1,2}, QIN Hong^{1,3}, BA Xinwu^{1,3}

(¹ College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002)

(² Institute of Traditional Chinese Medicine, Chengde Medical College, Chengde 067000)

(³ Key Laboratory of Medical Chemistry and Molecular Diagnosis, Ministry of Education, Baoding 071002)

Abstract Starting from fluorene and pentaerythritol, two kinds of monomers with fluorene conjugated unit and pentaerythritol star-shaped structure are synthesized, respectively. A blue light-emitting hyperbranched polymer with partial-conjugated structure is prepared through Suzuki coupling reaction. The reaction mixture containing monomers was kept stirring at 70°C under nitrogen for 36 h at polymerization stage and then, the end-capped 4-bromophenol was added to the reaction mixture together with additional catalyst $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. The reaction was continued for further 12 h. After removal of solvent, the crude polymer was precipitated from chloroform to *n*-hexane, and the solid was washed with *n*-hexane. The formed precipitate was dried under vacuum to give grey power. The hyperbranched polymer was characterized by means of UV-Vis and fluorescence spectra. It is found that UV-Vis spectrum of the hyperbranched polymer in solution is similar to that of the simple model compound in solution, absorption maximum of which is at 335 nm. But the absorption maximum of model compound in solid film is red-shifted within 5 nm compared to that in solution. In addition, the PL maximum of the hyperbranched polymer in solid film is slightly red-shifted compared to that in solution. Furthermore, analyses by differential scanning calorimetry (DSC) and thermo-gravimetry (TG) show that there exists a glass transition at 136°C, and no thermal decomposition below 300°C, which indicates that the hyperbranched polymer has good thermal stability.

Keywords Hyperbranched polymer, Suzuki coupling reaction, Blue light-emitting polymer