

含空间位阻基团的超支化聚芴的合成、表征及稳定性研究*

覃春杨¹ 刘 烽¹ 彭 波¹ 黄 维² 韦 玮^{1**}

(¹ 复旦大学信息科学与工程学院光科学与工程系 先进光子学材料与器件国家重点实验室 上海 200433)

(² 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院 南京 210003)

摘 要 以1,3,5-间三溴苯和三(4-溴苯基)胺为支化核,引入9,10-二溴蒽和2,7-二溴-螺(芴-9,9'-氧杂蒽)通过Suzuki反应与芴分别共聚,得到4种不同结构的超支化聚芴蓝光材料,对其结构及光物理性质进行了表征,根据退火前后荧光光谱的变化对其光谱热稳定性进行了研究.实验结果表明,引入超支化结构和高位阻基团,聚芴的荧光发射光谱热稳定性显著提高,绿光区发射现象几乎完全被抑制.

关键词 超支化, 聚芴, 空间位阻, 聚集态, 绿光发射

由于在大面积平板显示技术上具有相当大的潜在应用,有机/聚合物发光材料近年来在学术界和工业界均受到了广泛关注^[1~5].合成高性能的新型发光材料是制作有机/聚合物电致发光器件的关键,在红、绿、蓝三原色聚合物发光材料的研究中,为了满足发光效率、稳定性和色纯度等方面的要求,蓝光材料的设计与合成受到更大关注.

聚芴(PFs)及其衍生物具有化学及热稳定性好、固态量子效率高等优点,被认为是最有研究前景的蓝光材料之一.但是,聚芴在薄膜态下会形成严重的链间 π - π 堆积,产生激基缔合物,导致荧光光谱红移和荧光猝灭.另外,在高温退火和长时间通电下,芴单元易被氧化成芴酮^[6],也会产生额外的绿光区发射,同时使荧光量子效率下降.研究人员做了很多工作来避免此类问题的发生,比如将支化单元引入到聚芴主链中,形成的树枝状或超支化结构能够抑制分子聚集体和激基缔合物的产生^[7,8].同时,聚合物高度支化和球状的独特结构能够提高发光效率并且能够使材料形成高质量的无定型膜^[9].另外,高位阻的封端基也能提高聚芴的稳定性^[10].对于蓝光聚合物来说,含有螺环结构的功能单体^[11,12]和大芳环单体^[13]都有所研究,但是仅限于线型聚合物的探索.前者溶解度有限,后者 π - π 堆积的现象仍较为明显,薄膜态荧光光谱相对于溶液态来说有近20 nm的红移.

为此,本文将两者相结合,把大体积的9,10-二溴蒽和具有正交结构的2,7-二溴-螺(芴-9,9'-氧杂蒽)引入到以1,3,5-间三溴苯和三(4-溴苯基)

胺这两种支化单元为核的超支化结构中,通过Suzuki反应与芴分别共聚,得到4种不同结构的超支化聚芴蓝光材料,对其结构及光物理性质进行了表征,并利用荧光光谱对其光谱热稳定性进行了细致的研究.所得聚合物既有超支化的独特结构,大体积单元的空间位阻效应又进一步加剧了聚合物链的扭曲,有效地抑制了分子聚集.因此,与普通的线性聚芴相比,所合成的4种超支化聚芴材料不仅具有良好的溶解性,光谱热稳定性也有了显著提高.

1 实验部分

1.1 原料

2,7-二溴芴、2-溴芴、9,10-二溴蒽、芴酮、三(4-溴苯基)胺、四(三苯基磷)合钨(0)由Aldrich购买;1,3,5-间三溴苯、1-溴代辛烷、甲苯、四氢呋喃(THF)由国药集团化学试剂有限公司购买.实验前,THF需在二苯甲酮和钠存在下回流处理,甲苯在钠存在下经过精馏除水除氧.

1.2 所用仪器

所有合成材料的核磁共振氢谱(¹H-NMR)由Varian Mercury Plus 400型核磁共振仪(400 MHz)测得.聚合物的数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)由Shimadzu LC10A凝胶渗透色谱仪测得(四氢呋喃为洗脱剂,聚苯乙烯为标样).紫外-可见吸收光谱由Shimadzu UV-3150PC型紫外-可见光谱仪测得;荧光发射光谱由Shimadzu RF-5300PC型

* 2007-08-28 收稿,2007-10-10 修稿.国家自然科学基金(基金号 60578039、90406021)资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: amww@fudan.edu.cn

荧光光谱仪测得;差热分析和热重分析分别由 Shimadzu DSC-60A 差热分析仪和 Shimadzu DTG-60H 热重分析仪测得,升温速率均为 10 K/min,载气为氮气.循环伏安曲线由 Eco-chemie AUTOLAB. PGSTAT30 型电化学分析仪测得;元素分析由 Vario EL III(CHNOS)元素分析仪测得.

1.3 合成实验

单体 2,7-二溴-9,9 二辛基芴(1)、2,7-二硼酸酯-9,9 二辛基芴(2)、2-硼酸-9,9 二辛基芴(3)、2,7-二溴-螺(芴-9,9-氧杂蒽)(7)的合成参照文献[14]和[15]制得.

聚合物的合成路线如图 1 所示.

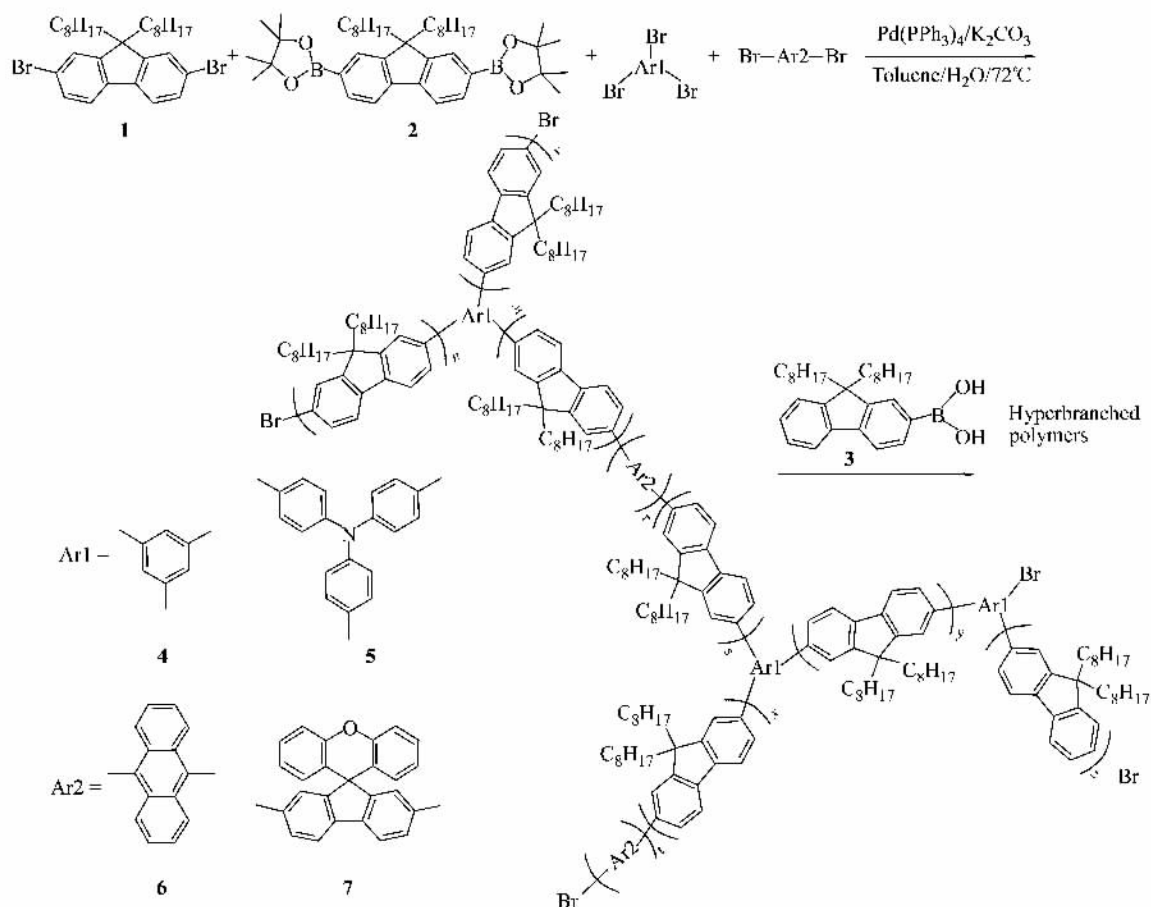


Fig. 1 Synthetic route of the hyperbranched polymers

称取 1(0.159 g, 0.29 mmol), 2(0.276 g, 0.43 mmol), 4(0.0126 g, 0.04 mmol), 6(0.027 g, 0.08 mmol)加入到三颈瓶中,密封后,抽真空、充 N_2 . 避光加入催化剂四(三苯基膦)合钯(0) (10 mg, 0.09 mmol)及相转移催化剂 Aliquat 336(催化量). 然后,注入甲苯 30 mL 以及经 N_2 鼓泡处理的 K_2CO_3 溶液(15 mL, 2 mol/L),升温到 72°C ,在 N_2 保护下反应 60 h 后,加入少量的 3 及钯催化剂进行封端反应 12 h. 冷却至室温,加入少量硫脲,继续搅拌 3 h. 混合物经过滤除去残留的催化剂,用甲苯萃取后,旋蒸除去大部分溶剂,滴入高速搅拌的甲醇中使聚合物沉降,过滤并依次用甲醇、水、甲醇洗涤. 沉淀物以丙酮为溶剂,在索氏提取器中抽提

48 h 除去小分子和低聚物. 真空 80°C 下干燥 24 h, 得到淡黄色的产物(0.230 g, 77%). 以其支化核和掺杂的第三单体,该产物被命名为 PhAn. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.02, 7.86 ~ 7.84, 7.72 ~ 7.68, 7.55 ~ 7.50, 7.39, 2.13 ~ 2.05, 1.60, 1.26 ~ 1.15, 0.82. 元素分析理论值 $(\text{C}_{556}\text{H}_{739})_n$: C 89.97, H 10.03. 实验值: C 89.26, H 10.26.

称取 1(0.207 g, 0.377 mmol), 2(0.36 g, 0.56 mmol), 4(0.016 g, 0.052 mmol), 7(0.051 g, 0.104 mmol)按同样的方法得到聚合物 PhSFX, 产物为淡黄色(0.301 g, 74%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.94, 7.86 ~ 7.84, 7.75 ~ 7.68, 7.52 ~ 7.50, 7.31, 6.88 ~ 6.87, 6.65 ~ 6.62, 2.12 ~ 2.05, 1.61,

1.41, 1.26 ~ 1.14, 0.81. 元素分析理论值: $(C_{578}H_{751}O_2)_n$: C 89.80, H 9.79, O 0.41. 实验值: C 88.54, H 10.06.

称取 **1** (0.143 g, 0.26 mmol), **2** (0.296 g, 0.46 mmol), **5** (0.039 g, 0.08 mmol), **6** (0.027 g, 0.08 mmol) 按同样的方法得到聚合物 TPAA_n, 产物为淡绿色 (0.261 g, 83%). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8.00, 7.93 ~ 7.83, 7.72 ~ 7.60, 7.54 ~ 7.49, 7.37, 2.12 ~ 2.05, 1.59, 1.49, 1.44 ~ 1.42, 1.26 ~ 1.14, 0.82. 元素分析理论值 $(C_{293}H_{380}N)_n$: C 89.86, H 9.78, N 0.36. 实验值: C 88.90, H 9.98, N 0.57.

称取 **1** (0.179 g, 0.325 mmol), **2** (0.37 g, 0.575 mmol), **5** (0.048 g, 0.1 mmol), **7** (0.049 g, 0.1 mmol) 按同样的方法得到聚合物 TPASFX, 产物为淡绿色 (0.324 g, 79%). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.93, 7.84 ~ 7.79, 7.74 ~ 7.59, 7.51 ~ 7.49, 7.32, 6.87 ~ 6.86, 6.64 ~ 6.61, 2.11 ~ 2.05, 1.57, 1.40, 1.26 ~ 1.13, 0.81. 元素分析理论值 $(C_{304}H_{386}NO)_n$: C 89.70, H 9.56, N 0.34, O 0.39. 实验值: C 89.05, H 9.89, N 0.48.

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

以 **2,7-二溴-9,9-二辛基苐** (**1**)、**2,7-二硼酸酯-9,9-二辛基苐** (**2**)、**9,10-二溴蒽** (**6**) 及 **螺(苐-9,9-氧杂蒽)** (**7**) 为支化臂, 以 **1,3,5-间三溴苯** (**4**) 及 **三(4-溴苯基)胺** (**5**) 为支化核, 采用钯催化的 Suzuki 偶合方法合成了一系列超支化聚合物 (图 1). 所有的超支化聚合物均能溶于常用的有机溶剂, 如 THF, CHCl₃ 及甲苯等. 经过标准步骤处理后得到的聚合物呈无定形态, 颜色为淡黄或淡绿色. 采用 GPC 测定了聚合物的分子量 (表 1), 其中数均分子量 (M_n) 介于 1.12×10^4 至 1.72×10^4 之间, 多分散性指数为 1.38 ~ 2.41, 符合缩聚反应的一般情况.

聚合物的分子结构分别用高分辨率的核磁共振氢谱和元素分析仪进行了表征.

在聚合物 PhAn 的核磁谱图中, 苐单元、蒽单元和支化单元的特征峰分别在 $\delta = 7.80$ 、 $\delta = 7.52$ 和 $\delta = 7.39$ 附近, 与理论位移值相符. 对 3 种单元进行积分, 采用支化度公式 $DB = 2D/(2D + L)^{[6]}$, 计算得支化度 $DB = 13\%$.

在聚合物 PhSFX 的核磁谱图中, 苐单元、螺苐单元和支化单元的特征峰分别在 $\delta = 7.80$ 、 $\delta = 7.51$ 、 6.87 、 6.63 和 $\delta = 7.31$ 附近, 计算得支化度 $DB = 10\%$.

在聚合物 TPAA_n 的核磁谱图中, 苐单元、蒽单元和支化单元的特征峰分别在 $\delta = 7.78$ 、 $\delta = 7.52$ 和 $\delta = 7.37$ 附近, 计算得支化度 $DB = 17\%$.

在聚合物 TPASFX 的核磁谱图中, 苐单元、螺苐单元和支化单元的特征峰分别在 $\delta = 7.76$ 、 $\delta = 7.49$ 、 6.87 、 6.63 和 $\delta = 7.32$ 附近, 计算得支化度 $DB = 13\%$.

通过热重分析 (TGA) (图 2) 和差热分析 (DSC) 研究了所有聚合物的热性能 (N_2 氛围下, 升温速率 10 K/min). TGA 测试结果 (表 1) 表明, 聚合物重量损失 5% 的热分解温度在 341 ~ 393 °C 之间. 其中, 含螺(苐-9,9-氧杂蒽)结构的聚合物热分解温度要高于含蒽结构的聚合物. 在 DSC 二次升温曲线中可以看出, 所有聚合物均无明显的玻璃化转变. 以上表明聚合物具有优良的热稳定性.

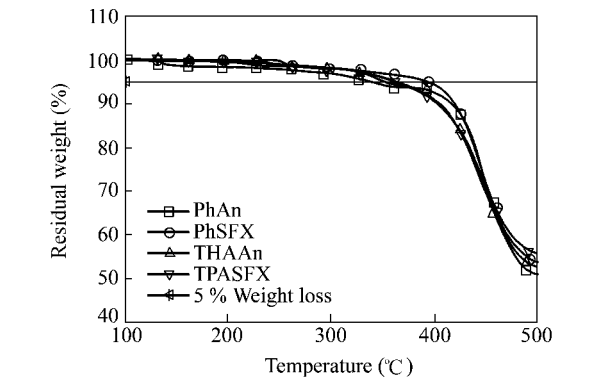


Fig. 2 TGA traces of the hyperbranched polymers

Table 1 Molecular weights and thermal properties of the polymers				
Polymer	$M_n (\times 10^4)$	$M_w (\times 10^4)$	PDI	$T_d (^\circ C)$
PhAn	1.31	1.84	1.40	341
PhSFX	1.12	1.55	1.38	393
TPAA _n	1.49	3.59	2.41	353
TPASFX	1.72	3.24	1.88	362

2.2 紫外可见吸收光谱和荧光光谱

线型聚苐在稀溶液态下表现出很高的荧光效率, 但是在浓溶液态及薄膜态下, 会因为分子聚集形成大量激基缔合物^[17]而导致荧光效率大大降低, 同时荧光光谱会大范围红移. 另外, 线型聚苐在受热条件下会产生新的绿光区发射, 近年来被归因于苐酮及聚苐链间的激基缔合物所导

致^[18-20]. 已往的研究表明,超支化结构能够有效地抑制分子聚集,螺环与大芳环单元对分子链的扭曲作用也能够避免发色团的紧密堆积,从而减少聚集体或激基缔合物的形成.因此,本文合成的聚合物从结构上来说能够有效地提高聚芴的热稳定性和光谱稳定性.为了研究超支化结构和

高位阻基团对分子聚集体和激基缔合物的抑制情况,以及对绿光发射的影响,本文对 4 种超支化聚合物的溶液态、薄膜态及空气中 200℃ 不同退火时间的紫外可见吸收光谱和荧光光谱(图 3a ~ 3d)进行了比较(表 2).

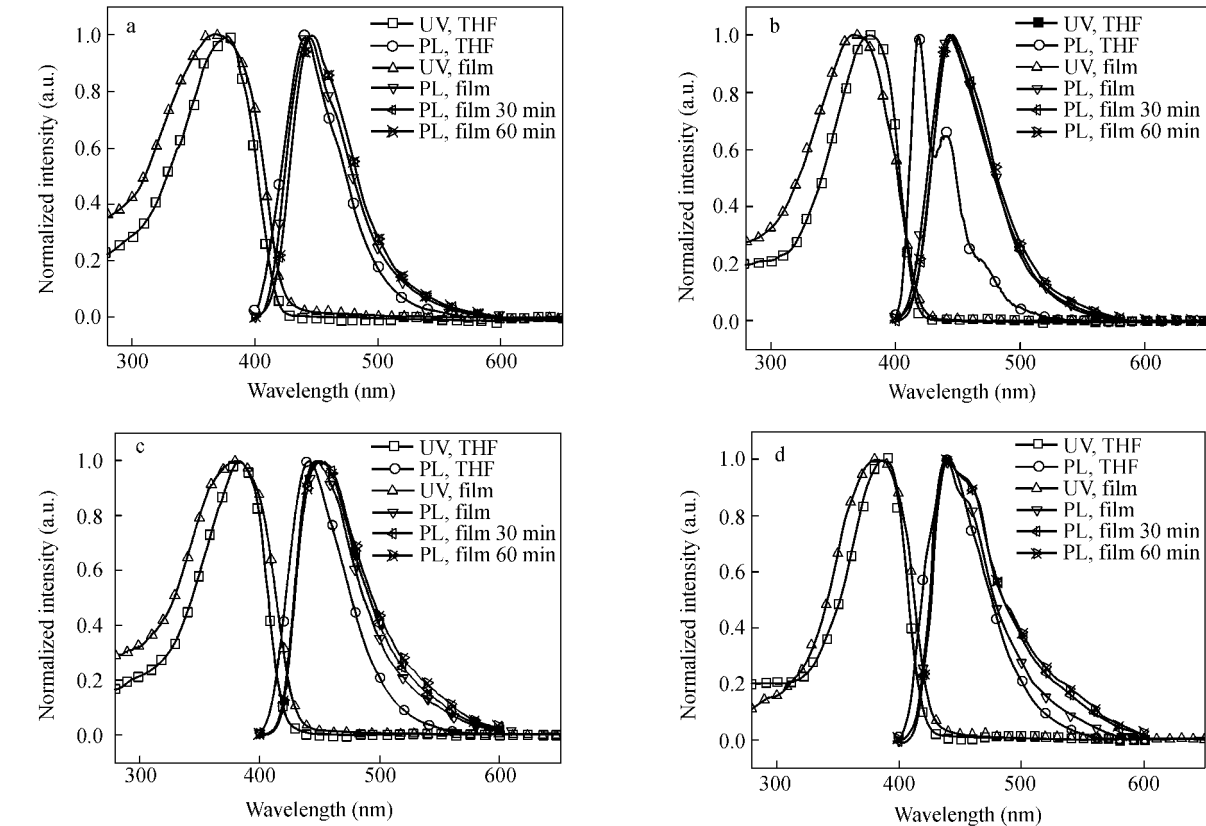


图 3 UV-Vis 吸收和 PL 光谱的超支化聚合物在 THF 和固体薄膜 (before 和 after annealing at 200℃ for 30 min/60 min in air)
a) PhAn ; b) PhSFX ; c) TPAAAn ; d) TPASFx

Polymer	Maximum in solution (nm)		Maximum in film (nm)			
	UV	PL	UV	PL	PLann30 ^b	PLann60 ^c
PhAn	377	440	367	443	446	445
PhSFX	379	419 (440) ^a	368	444	445	446
TPAAAn	383	441	380	447	451	452
TPASFx	387	440	383	438	439	439

^aData in the parentheses is the wavelength of shoulder ;^b Films annealed at 200℃ for 30 min in air ;^c Films annealed at 200℃ for 60 min in air

4 种聚合物在稀浓度(10⁻⁵ mol/L) THF 溶液及旋涂于石英片上所得薄膜态下的归一化紫外可见吸收光谱如图 3(a) ~ 3(d) 所示. 溶液态与薄膜态均只有最大吸收在 370 ~ 380 nm 左右的单峰,这归因于聚合物主链 π - π^* 跃迁. 与聚芴相比,所有

聚合物的溶液态和薄膜态都没有出现 430 nm 左右的肩峰,说明由于超支化结构及高位阻基团的引入,大大增加了聚合物链的无序性,无法形成玻璃态的 β -相^[21],同时正是由于聚合物本身的结构抑制了分子聚集,才使溶液态和薄膜态呈现出相似的基态电子结构. 与溶液态相比,薄膜态的吸收峰要更宽,这是由于固态下聚合物共轭结构离域程度增大所引起的^[22]. 另外,对于线型聚芴来说,薄膜态下聚合物链间的 π - π 堆积产生的强烈分子间作用会使吸收谱红移. 而文中的所有聚合物薄膜态的吸收峰相对于溶液态都蓝移几纳米到十纳米左右. 这也说明,所合成超支化聚合物的高度扭曲结构有效地抑制了固态下分子聚集体及激基缔合物的形成^[23].

将聚合物旋涂于石英片上制成的固体薄膜在空气中 200℃ 下退火 30 min 和 60 min,分别测得其荧光发射光谱,并于溶液态及薄膜态退火前测得的荧光光谱进行比较,如图 3(a)~3(d)所示。

图 3(b)是聚合物 PhSFX 的荧光发射谱图,如图所示,PhSFX 溶液态下有 419 nm 和 440 nm 两个荧光发射峰,分别对应于 $S_{10} \rightarrow S_{00}$ 和 $S_{10} \rightarrow S_{01}$ 振动跃迁^[24]。而在薄膜态下,荧光光谱的精细振动结构消失,仅有 $S_{10} \rightarrow S_{01}$ 振动跃迁,并且荧光发射峰由 440 nm 红移到 444 nm,这是因为固态下,聚合物链结构更加扭曲所造成的^[25]。聚合物 PhAn、TPAAn 和 TPASFX 溶液态和薄膜态荧光光谱基本相同,且均无精细振动结构,光谱也比线型聚芴要稍宽,归因于支化核和高位阻基团的引入,使聚合物链结构高度支化并且扭曲无序。

分别对比各聚合物薄膜退火前以及空气中 200℃ 下退火 30 min 和 60 min 的荧光光谱图,可以发现,所有聚合物的荧光光谱几乎无变化,没有或仅有几纳米的红移,光谱仅有极少量变宽,同时,也几乎没有线型聚芴在热处理后特有的绿光区发射。与已往不含螺芴或大芳环单元的超支化聚芴相比^[7],在相近的支化度下,本文设计合成的聚合物在抑制分子聚集和绿光区发射上的作用更为明显。这说明,除了得益于超支化结构之外,高位阻基团的存在,也限制了聚合物链的密堆积,减少了链间相互作用。两者结合的条件下,显著地抑制了分子聚集体和激基缔合物的形成,同时特殊的分子结构,也抑制了芴酮的生成,表现出超支化聚合物优良的热稳定性^[26,27]。

2.3 聚合物的电化学性质

通过循环伏安法研究了聚合物的电化学行为(图 4)。所有聚合物的电化学测试是在 0.1 mol/L 的四丁基六氟磷酸铵($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$)-乙腈溶液(实验前经高纯氮气除氧 30 min)中进行的,扫描速率为 20 mV/s。铂丝为辅助电极,Ag/AgNO₃ 电极为参比电极,涂有聚合物薄膜的玻璃碳电极为工作电极(玻璃碳电极每次使用前,分别用 1 μm 和 0.5 μm 的 Al₂O₃ 抛光粉在绒布上抛光至镜面光滑,超纯水淋洗备用)。

根据所测得聚合物的循环伏安曲线,参照经验公式 $E^{\text{HOMO}}/E^{\text{LUMO}} = [- (E^{\text{onset}} - 0.45) - 4.8]$ eV,可以分别估算出聚合物最高占有轨道

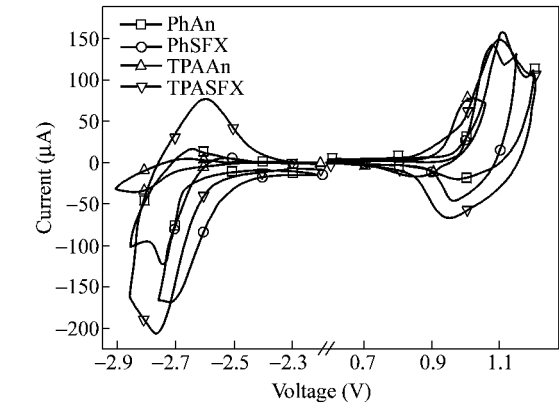


图 4 聚合物的循环伏安图。测试条件:0.1 mol/L Bu₄NPF₆/CH₃CN 溶液

(HOMO)与最低未占有轨道(LUMO)的能级,并根据公式 $E_g^{\text{CV}} = E^{\text{LUMO}} - E^{\text{HOMO}}$ 计算出电化学能带隙 E_g^{CV} 。同时,可以根据聚合物紫外可见吸收光谱的起始波长(onset)估算出光学能带隙 E_g^{opt} ,所有数据如表 3 所示。

Table 3 Electrochemical properties of the polymers						
Polymer	$E^{\text{ox/onset}}$ (V)	$E^{\text{red/onset}}$ (V)	E^{HOMO} (eV)	E^{LUMO} (eV)	E_g^{CV} (eV)	E_g^{opt} (eV)
PhAn	1.02	-2.66	-5.37	-1.69	3.65	2.98
PhSFX	0.99	-2.55	-5.34	-1.8	3.54	2.98
TPAAn	0.92	-2.67	-5.27	-1.68	3.59	2.95
TPASFX	0.84	-2.61	-5.19	-1.74	3.45	2.95

从表中结果可以看出,以三苯胺为核聚合物的 HOMO 能级要比相应以苯为核聚合物的 HOMO 能级要低,说明三苯胺的引入一定程度上改善了聚合物的空穴注入性能。另外,对比可以发现所有聚合物的 E_g^{CV} 与 E_g^{opt} 并不完全相符,这是因为 E_g^{CV} 所描述的氧化还原过程仅仅是在孤立的电子和空穴传输单元中发生的,而 E_g^{opt} 则是对于整个共轭体系而言,所以两者的值并不完全符合^[28]。

综上所述,通过 Suzuki 反应合成了 4 种超支化聚芴蓝光材料。研究了所有聚合物在空气中 200℃ 下退火后的稳定性。从荧光光谱中可以看到,超支化结构及高位阻基团的引入,有效地抑制了聚芴薄膜在受热条件下的绿光区发射,提高了聚芴的光谱稳定性。

致谢 感谢王洪宇在核磁表征上的帮助以及鲁家豹在薄膜态荧光光谱表征上的帮助。

REFERENCES

1 Burroughes J H,Bradley D D C,Brown A R,Marks R N,Mackay K,Friend R H,Burns P L,Holmes A B. *Nature*,1990,347 539 ~ 541

2 Hide F,Diaz-Garcia M A,Schwartz B J,Heeger A J. *Acc Chem Res*,1997,30 430 ~ 436

3 Liu Chengmei(刘承美),Xue Feng(薛锋),Huang Shuhuai(黄树槐). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2003,(5) 734 ~ 737

4 Cao Wei(曹蔚),Dong Haixing(董海星),Huang Fei(黄飞),Shen Huilin(申慧琳),Cao Yong(曹镛). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2007,(6) 566 ~ 572

5 Yuan Xiangdong(袁翔东),Wen Guian(温贵安),Qi Xiaoying(戚筱瑛),Tang Duofeng(汤多峰),Peng Bo(彭波),Wang Lianhui(汪联辉),Wei Wei(韦玮),Huang Wei(黄维). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2006,(8) 1029 ~ 1032

6 Scherf U,List E J W. *Adv Mater*,2002,14 477 ~ 487

7 Li J,Bo Z S. *Macromolecules*,2004,37 2013 ~ 2015

8 Sun M H,Li J,Li B S,Fu Y Q,Bo Z S. *Macromolecules*,2005,38 2651 ~ 2658

9 Ma Z,Lu S,Fan Q L,Qin C Y,Wang Y Y,Wang P,Huang W. *Polymer*,2006,47 7382 ~ 7390

10 Si Sanmin(司三民),Xie Linghai(解令海),Wei Wei(韦玮),Peng Bo(彭波),Huang Wei(黄维). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2007,(2) 148 ~ 152

11 Wang Z X,Shao H X,Ye J C,Zhang L,Lu P. *Adv Funct Mater*,2007,17 253 ~ 263

12 Tseng Y H,Shih P I,Chien C H,Dixit A K,Shu C F,Liu Y H,Lee G H. *Macromolecules*,2005,38 10055 ~ 10060

13 Klamer G,Davey M H,Chen W D,Scott J C,Miller R D. *Adv Mater*,1998,10 993 ~ 997

14 Xie L H,Liu F,Tang C,Hou X Y,Hua Y R,Fan Q L,Huang W. *Org Lett*,2006,8 2787 ~ 2790

15 Xin Y,Wen G A,Zeng W J,Zhao L,Zhu X R,Fan Q L,Feng J C,Wang L H,Wei W,Peng B,Cao Y,Huang W. *Macromolecules*,2005,38 6755 ~ 6758

16 Mu Jianxin(牟建新),Ma Xiaoye(马晓野),Zhang Chunling(张春玲),Wu Weichun(吴伟春),Chen Jie(陈杰),Jiang Zhenhua(姜振华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2006,(1) 168 ~ 172

17 Bliznyuk V N,Carter S A,Scott J C,Klamer G,Miller R D,Miller D C. *Macromolecules*,1999,32 361 ~ 369

18 Lee J I,Klaerner G,Miller R D. *Synth Met*,1999,101 126 ~ 126

19 List E J W,Guentner R,de Freitas P S,Scherf U. *Adv Mater*,2002,14 374 ~ 378

20 Zhao W,Cao T,White J M. *Adv Mater*,2004,14 783 ~ 790

21 Grell M,Bradley D D C,Inbaskaran M,Ungar G,Whitehead K S,Woo E P. *Synth Met*,2000,111 579 ~ 581

22 Zhu Y,Gibbons K M,Kulkarni A P,Jenekhe S A. *Macromolecules*,2007,40 804 ~ 813

23 Hua J L,Li B,Meng F S,Ding F,Qian S X,Tian H. *Polymer*,2004,45 7143 ~ 7149

24 Ding L M,Bo Z S,Chu Q H,Li J,Dai L M,Pang Y,Karasz F E,Durstock M F. *Macromol Chem Phys*,2006,207 870 ~ 878

25 Katsis D,Geng Y H,Ou J J,Culligan S W,Trajkovska A,Chen S H,Rothberg L J. *Chem Mater*,2002,14 1332 ~ 1339

26 Voit B. *J Polym Sci Part A Polym Chem*,2005,43 2679 ~ 2699

27 Gao C,Yan D. *Prog Polym Sci*,2004,29 183 ~ 275

28 Hwang S W,Chen Y. *Macromolecules*,2001,34 2981 ~ 2986

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMAL STABILITY OF HYPERBRANCHED POLYFLUORENES CONTAINING STERICALLY HINDERED GROUPS

QIN Chunyang¹, LIU Feng¹, PENG Bo¹, HUANG Wei², WEI Wei¹

⁽¹⁾ School of Information Science and Engineering, State Key Laboratory for Advanced Photonic Materials & Devices, Fudan University, Shanghai 200433)

⁽²⁾ Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210003)

Abstract Four kinds of sterically hindered groups-based hyperbranched polyfluorene copolymers containing different branching units such as benzene or triphenylamine were designed and synthesized. All the monomers such as 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene, 2,7-dibromospiro(fluorene-9,9'-xanthene), 9,9-dioctylfluorene-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) and 9,9-dioctylfluorene-2-boronic acid were prepared according to the literature procedures. Suzuki polycondensation (SPC) with the branching units and linear units was conducted in biphasic system (toluene/aqueous Na₂CO₃) with Pd(PPh₃)₄ as a catalyst precursor. The reaction mixture containing monomers was kept stirring at 72°C under nitrogen for 60 h at the polymerization stage. Then, the end-capped group was added to the reaction mixture together with additional Pd(PPh₃)₄ in order to reduce the heavy atom effect which quenched fluorescence. The reaction was continued for further 12 h. After cooling to room temperature, some amount of thiourea was added, and then the mixture was vigorously stirred for another 3 h. The mixture was filtrated to remove the catalyst residues and extracted with toluene. After removal most of the solvent, the crude polymer in certain amount of toluene was added dropwise to methanol and the formed precipitate was recovered by filtration. The solid was washed with methanol, water and again with methanol, then followed by Soxhlet extraction with acetone for 48 h to remove oligomer. The yellow powder was collected and dried under vacuum. All the resulting hyperbranched copolymers are soluble in common organic solvents, such as tetrahydrofuran, chloroform and toluene. The structures of the hyperbranched polymers were fully characterized by NMR, GPC, elementary analysis and thermogravimetric analysis. The degrees of branching of the polymers were calculated through the integration of the characteristic signals of the branching units and linear units from the high-resolution NMR spectroscopy. The GPC experimental results showed that the number-average molecular weights of the polymers were from 11200 to 17200. The thermal degradation temperatures (weight loss 5%) of the polymers were nearly at 400°C. Cyclic voltammetry (CV) was used to assess the electrochemical behavior of the polymers. The polymers show a reversible oxidation/reduction wave which can be assigned to the oxidation/reduction potential of copolymer main chain from the onset. The HOMO level of the polymer containing triphenylamine is lower than that containing benzene, which indicated less difficulty in hole injection. The photophysical characteristics of the polymers were investigated in solution and in solid films. Solid films on quartz plates used for UV-Vis, fluorescence were prepared by spin-coating with 10⁻³ mol/L tetrahydrofuran solution. The absorption maxima of the polymers are blue-shifted within 10 nm compared to that in solution. In addition, the PL maxima remain unchanged or are only slightly red-shifted. Their thermal stability was investigated from the change of fluorescent spectra in solid films after annealing at elevated temperature in air. There was no obvious change in the PL spectra, and no additional green-blue band emission was observed even after the film was annealed at 200°C in air. Apparently, with the introduction of spirofluorene/large aromatic units to the hyperbranched structure, the red-shifted phenomena and the undesirable low-energy long wavelength emission band are reduced remarkably. All results indicated that the tendency to form aggregate/excimers in the solid state was efficiently suppressed, and the spectral stability of the polymers was greatly improved.

Keywords Hyperbranched structure, Polyfluorene, Steric hindrance, Aggregation, Green emission