

• 研究论文 •

主链含有非共轭结构的聚芴类蓝光聚合物的合成与性能研究

石伟 马兴雄 吐尼莎古丽·阿吾提 司马义·努尔拉*

(新疆大学化学化工学院 石油天然气精细化工教育部重点实验室 乌鲁木齐 830046)

摘要 通过 Suzuki 偶合反应合成了主链中含有非共轭烷氧基组分(-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-)的聚芴类衍生物聚-2,7-(9,9-二辛基芴)-co-4,4'-丁氧基二苯(PFP)和聚-2,7-(9,9-二辛基芴)-co-4,4'-丁氧基二苯-co-N-苯基-4,4'-二苯胺(PFTP11)并通过相同的条件合成出主链由芴和三苯胺交替相连的聚合物聚-2,7-(9,9-二辛基芴)-co-N-苯基-4,4'-二苯胺(PFTPA)作为参比材料. 通过 ¹H NMR 和 FT-IR 分析对这些聚合物的化学结构进行了表征. 这三种聚合物在常用的有机溶剂中具有很好的溶解性, 可通过溶液加工的方式制备聚合物薄膜. 这些聚合物均具有较高的热分解温度(>400 °C), 聚合物 PFP 具有较高的玻璃化转变温度(~130 °C)而 PFTP11 和 PFTPA 则未出现明显的玻璃化转变过程. 通过对聚合物的吸收特性进行测试得知它们具有较大的光学带隙(2.89~3.29 eV). 所有聚合物在固体薄膜状态下均发射出蓝色荧光, PFP, PFTP11 和 PFTPA 的最大 PL 发射分别位于 425, 437 和 440 nm. 通过对其电化学性能进行测试可知由于三苯胺基团的引入聚合物的 HOMO 能级明显提高, 这意味着聚合物的空穴传输能力得到了有效的改善.

关键词 非共轭; 聚芴; 三苯胺; 蓝光发射

Synthesis and Characterization of Blue-light Emitting Polyfluorenes Containing Non-conjugated Structure in Backbone

Shi, Wei Ma, Xingxiong Tunsagul·Awut Ismayil·Nurulla*

(Educational Ministry Key Laboratory of Petroleum and Gas Fine Chemicals, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract Polyfluorene derivatives with non-conjugated alkoxy segment (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-) in backbone, poly(9,9-dioctyl-2,7-fluorene-co-4,4'-butoxydiphenyl) (PFP) and poly(9,9-dioctyl-2,7-fluorene-co-4,4'-butoxydiphenyl-co-N-phenyl-4,4'-diphenylamine) (PFTP11), were synthesized by Suzuki coupling reaction and the control polymer with alternating fluorene and triphenylamine groups as main chain, poly(9,9-dioctyl-2,7-fluorene-co-N-phenyl-4,4'-diphenylamine) (PFTPA), was prepared under the same polymerization condition. The chemical structures of above-mentioned polymers were verified by ¹H NMR and FT-IR analyses. These polymers showed good solubility in common organic solvents, and the solid films of them can be facily obtained by solution processing. All of these polymers possess high thermal stability, with thermal decomposition temperature above 400 °C. PFP possesses relatively high *T_g* temperature (at around 130 °C), but for PFTP11 and PFTPA there was no obvious glass transition process observed. UV-Vis investigation of these polymers indicates the wide bandgaps of them (2.89~3.29 eV). The films of PFP, PFTP11 and PFTPA emitted blue light, with the maximum PL emission at 425, 437 and 440 nm, respectively. The investigation of the electrochemical properties of these polymers reveals that the HOMO levels of PFTP11 and PFTPA were significantly higher than that of PFP due to the introduction of triphenylamine group, suggesting the improvement of hole-transport capability of them.

* E-mail: Ismayilnu@sohu.com

Received September 24, 2008; revised and accepted December 11, 2008.

国家自然科学基金(No. 20674066)及新疆大学博士毕业生科研启动基金(No. BS080110)资助项目.

Keywords non-conjugated; polyfluorene; triphenylamine; blue-light emitting

自从第一个聚合物电致发光器件(PLED)问世以来^[1], 其低功耗、易加工、高性能的特点引起了人们越来越多的关注, 在近年来获得了飞速的发展. 具有不同发光波长的各种聚合物材料已被成功的设计及合成出来, 这为实现全彩色 PLED 的产业化打下了坚实的基础. 具有较大光学带宽, 蓝紫光(ultraviolet-blue)发射的聚合物由于其具有作为能量转移主体材料(Host)应用于 PLEDs 中的潜在应用前景而在近年来吸引了科学家们广泛的研究兴趣^[2~12]. 将此类材料作为主体材料, 经过能量下转移(down-conversion)可实现能量从其到客体材料的传递, 从而可以有效地对发光颜色进行调节以适合不同应用的需求. Kido 课题组曾报道了以聚乙烯咔唑(PVK)为发光材料的 PLED 的电致发光特性^[2], 其最大发射峰位于 410 nm, 在 14 V 的工作电压下亮度达到了 700 cd/m². PVK 的蓝光发射特性结合其较为理想的三重态能级使其成为聚合物电磷光器件中应用较为广泛的主体材料^[13]. 曹镛等^[9]报道了一系列通过 3,6 位进行聚合的聚硅苋, 此类聚合物的光学带宽达到了~4.0 eV, 最大荧光发射位于 355 nm, 是目前报道的带宽最大的发光聚合物. 黄飞等^[11]合成出了一种主链中含有非共轭苯醚组分的聚苋, 基于此聚合物的 PLEDs 的最大发射位于 396 nm, 其电致发光光谱非常稳定, 不随工作电压的增加而变化, 当使用该聚合物与 PVK 进行掺杂来作为发光层时器件的最大外量子效率达到了 1.8%. Jen 课题组^[12]报道了一系列主链由苋和四苯基硅组成的聚合物, 此类聚合物的最大电致发射位于 396~409 nm, 最大外量子效率达到了 2.4%. 从这些报道中可以发现, 通过向聚合物中引入非共轭组分或改变聚合连接位置能有效地降低聚合物主链的共轭程度以增大光学带宽.

基于这个的思路, 本文合成了两种主链中含有非共轭的烷氧基组分的聚苋类衍生物并研究了它们的热学、光学及电化学性能. 研究发现, 这些聚合物均为蓝光材料. 通过向聚合物主链中引入一定比例的三苯胺基团后可以发现能量能有效地从具有较宽带隙的苋-烷氧基苯链段转移至具有较窄带隙的苋-三苯胺链段上.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,4-二溴丁烷, 1,10-phenanthroline, 醋酸钡和三环己基磷均为进口试剂, 直接使用; 对碘苯酚, 无水碳酸钾, 碘化钾, 苯胺, 对溴碘苯, 氯化亚铜, 氢氧化钾, 四

乙基氢氧化铵均为国产试剂, 直接使用; 实验中所用到的溶剂均为国产, 按照标准方法进行干燥处理后使用. 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基苋(**4**)按照文献报道的方法所合成^[14].

实验中所用的仪器有: VARIAN INOVA-400 核磁共振仪(400 MHz, CDCl₃ 作为溶剂); BRUKER EQUI-NOX-55 红外光谱仪(KBr 压片); Shimadzu UV-2450 型紫外-可见(UV-vis)分光光度计; HITACHI F-4500 FL Spectrophotometer; CHI660 电化学工作站; NETZSCH STA 449C 量热仪, Waters GPC 2410 (THF 为溶剂, 聚苯乙烯做参比).

1.2 实验步骤

1.2.1 单体的合成

1,4-二(对碘苯氧基)丁烷(**1**)的合成: 在 250 mL 的两口烧瓶中量入 60 mL 丁酮并依次向其中加入对碘苯酚(7.8 g, 1.5 mmol)、碳酸钾(6.3 g, 45 mmol)及碘化钾(150 mg, 0.9 mmol), 通氮气 10 min 后加热至回流. 在此状态下一次加入 1,4-二溴丁烷(3.27 g, 1.5 mmol)并在氮气保护下回流 24 h. 反应结束后将其趁热过滤以除去不溶物并将滤液中的溶剂蒸除, 所得固体粗产物用丁酮/乙醇重结晶后得到呈白色晶体状的目标产物(2.2 g, 产率 30%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.53 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 6.65 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 3.98 (s, 4H), 1.95 (s, 4H); FT-IR (KBr) ν : 3094, 2928, 1583, 1486, 1285, 1244, 1175, 1049, 975, 821, 630 cm⁻¹.

N,N-二(4-溴苯基)苯胺(**2**)的合成: 在 50 mL 三口瓶中量入 23 mL 甲苯, 搅拌下通入氮气并向其中依次称入苯胺(1.86 g, 20 mmol), 对溴碘苯(11.886 g, 42 mmol), 1,10-phenanthroline (0.1274 g, 0.7 mmol), 氯化亚铜(0.0697 g)和氢氧化钾(10.57 g, 156.36 mmol), 在氮气下搅拌加热回流 24 h. 反应完毕后将粗产物用甲苯和水进行萃取, 分出有机层并加入无水硫酸镁干燥. 将干燥产物过滤并减压蒸除溶剂, 粗产物经柱色谱分离(硅胶, 石油醚洗脱)后得到呈无色粘液状的目标产物(4.74 g, 产率 60%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.34 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.26 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.09~7.07 (m, 3H), 6.94 (d, $J=8.8$ Hz, 4H); FT-IR (KBr) ν : 3034, 1580, 1484, 1310, 1274, 1070, 1004, 826, 753, 706 cm⁻¹.

1.2.2 聚合物的合成

聚-2,7-(9,9-二辛基苋)-co-4,4'-丁氧基二苯(PFP)的合成: 称取 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基苋(**3**) (0.321 g, 0.5 mmol)和 1,4-二(对碘苯

氧基)丁烷(**1**) (0.247 g, 0.5 mmol)于聚合瓶中, 通入 N_2 并依次快速加入醋酸钯(3 mg)和三环己基膦(6 mg). 此后用注射器分别注入脱气处理过的甲苯(6 mL)和四乙基氢氧化铵(20%水溶液, 3 mL)并于 N_2 下加热回流 48 h. 待其冷却后将该反应液倒入大量甲醇中, 将沉出物过滤并用丙酮彻底洗涤后得到呈纤维状的目标聚合物(230 mg, 产率约为 69%). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.72 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 7.54~7.51 (m, 4H), 7.01 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 4.13 (m, 4H, $-OCH_2-$), 2.17~2.03 (m, 6H, $-CH_2-$), 1.17~0.72 (m, 32H, alkyl H); FT-IR (KBr) ν : 3034, 2924, 2851, 1606, 1514, 1463, 1242, 1177, 1049, 816 cm^{-1} .

聚-2,7-(9,9-二辛基芴)-co-4,4'-丁氧基二苯-co-*N*-苯基-4,4'-二苯胺(PFTP11)的合成: 聚合步骤与 PFP 的合成相同, 1,4-二(对碘苯氧基)丁烷(**1**)和 *N,N*-二(4-溴苯基)苯胺(**2**)的投料比为 1:1, 产率约为 70%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.75~7.72 (m, 2H), 7.62~7.51 (m, 6H),

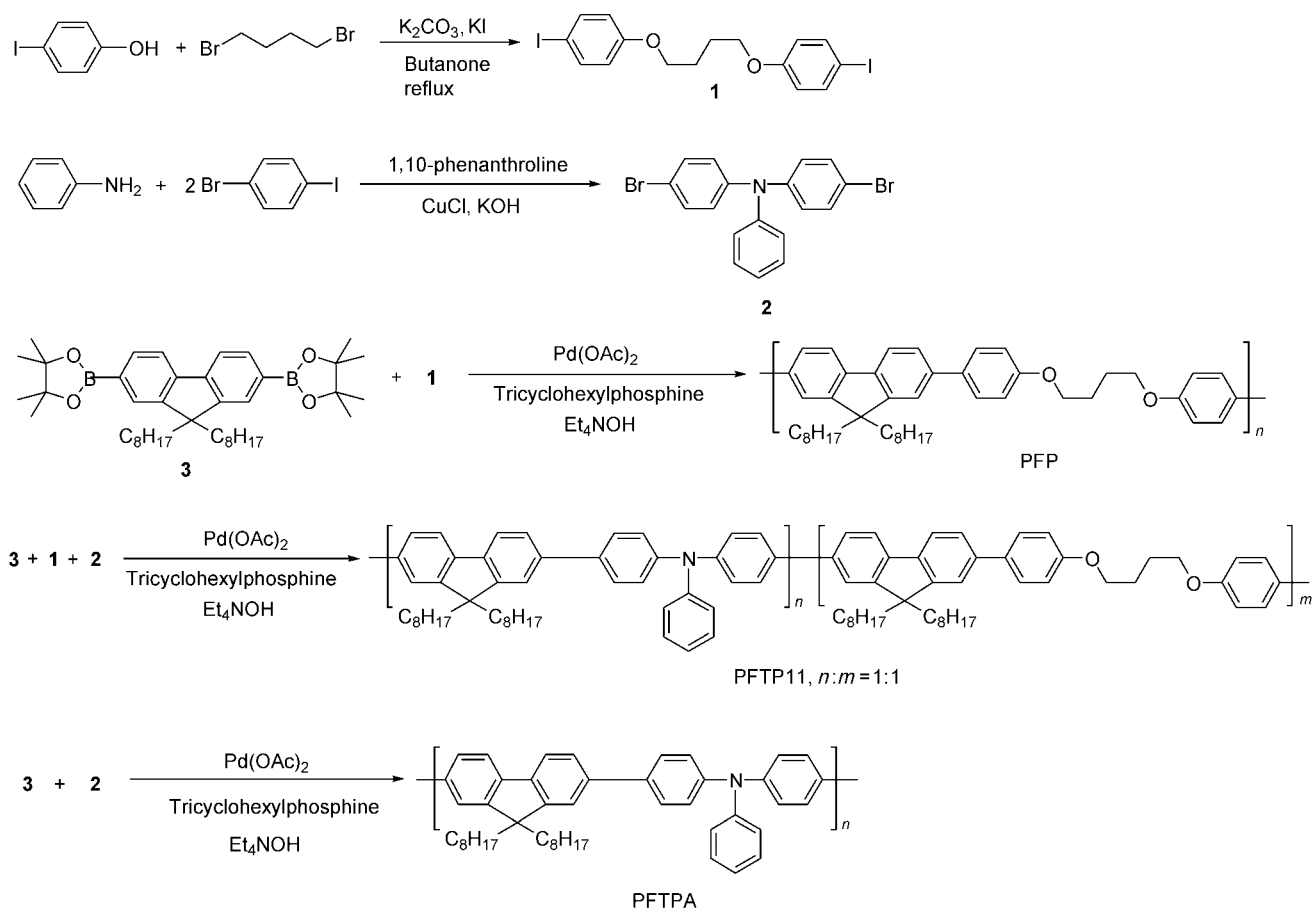
7.01 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 4.13~4.07 (m, 2H, $-OCH_2-$), 2.02~2.01 (m, 4H), 1.25~0.72 (m, 20H, alkyl H); FT-IR (KBr) ν : 3032, 2925, 2853, 1601, 1514, 1465, 1276, 1243, 1178, 1049, 815 cm^{-1} .

聚-2,7-(9,9-二辛基芴)-co-*N*-苯基-4,4'-二苯胺(PFTP)的合成: 聚合步骤与 PFP 的合成相同, 产率约为 65%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.77~7.75 (m, 2H), 7.61~7.56 (m, 8H), 7.37~7.00 (m, 9H), 2.02~2.01 (m, 4H), 1.20~1.07 (m, 20H, alkyl H), 0.81~0.72 (m, 10H, alkyl H); FT-IR (KBr) ν : 3030, 2922, 2850, 1592, 1511, 1487, 1462, 1314, 1274, 1179, 811, 751, 692 cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 单体及聚合物的合成

单体及聚合物的合成路线如 Scheme 1 所示.



单体 1,4-二(对碘苯氧基)丁烷(**1**)依照文献报道的类似方法来进行合成^[15], 以对碘苯酚和 1,4-二溴丁烷为起始原料, 反应在无水碳酸钾存在下的丁酮溶液中进行, 对粗产物进行重结晶提纯后得到呈白色晶体状的目标产物. 图 1 中示出了该单体的 ¹H NMR 光谱, 图中化学位移在 δ 7.60~7.48 和 δ 6.70~6.62 处的信号峰分别对应于苯环上的两种芳香 H 信号; δ 4.10~3.80 和 δ 2.10~1.80 的信号分别对应于两个苯环间相连的亚甲氧基(-OCH₂-)和亚甲基(-CH₂-)上的氢信号. ¹H NMR 结果说明已经成功地合成出了目标产物. 本文采用一种改进的 Ullmann 反应^[16]而非通过对三苯胺进行直接溴化^[17,18]来得到单体 *N,N*-二(4-溴苯基)苯胺(**2**). 在 Ullmann 反应中由于碘代位的活性大大高于溴代位, 所以反应可优先发生在碘取代的位置从而能得到结构严格定位的目标产物, 可避免在直接溴化反应中所同时生成的难以分离的单溴及三溴取代三苯胺副产物而使得产物的提纯易于实现.

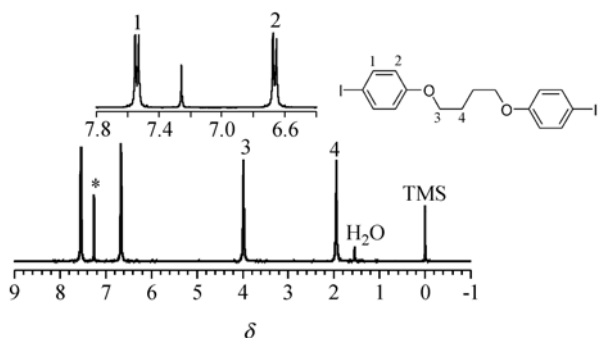


图 1 1,4-二(对碘苯氧基)丁烷(**1**)的 ¹H NMR 谱

Figure 1 ¹H NMR spectrum of 1,4-di(*p*-iodophenoxy)butane

所有的聚合物都是通过钯催化的 Suzuki 偶合反应而合成. 图 2 中示出了这三种聚合物的 ¹H NMR 谱图. 通过比较可以清楚地发现, 在聚合物 PFP 和 PFTP11 的 ¹H NMR 谱中于 δ ~4.10 处出现一个信号峰, 其对应于聚合物主链中所含有的亚甲氧基(-OCH₂-)组分中的氢原子信号, 这说明已经成功地将 1,4-二(对苯氧基)丁烷组分引入到聚合物中. 所有聚合物的 ¹H NMR 谱中 H 信号峰所处位置及相应的共振峰面积积分比都和预期值相符, 说明目标聚合物已被成功地合成出. FT-IR 分析进一步证明了这个结论, 图 3 为这三种聚合物的 FT-IR 光谱, 从图中可以看出, 聚合物 PFP 和 PFTP11 于 ~1243 cm⁻¹ 处均出现吸收峰, 其对应着聚合物中 C—O—C 组分的伸缩振动峰, 而聚合物 PFTP 的 FT-IR 光谱中则没有出现该吸收信号. 相应的, 在 PFTP11 和 PFTP 的谱图中于 ~1276 cm⁻¹ 处出现吸收信号, 其对应着聚合物主链中三苯胺基团中 C—N 键的伸缩振动峰. 所有的聚

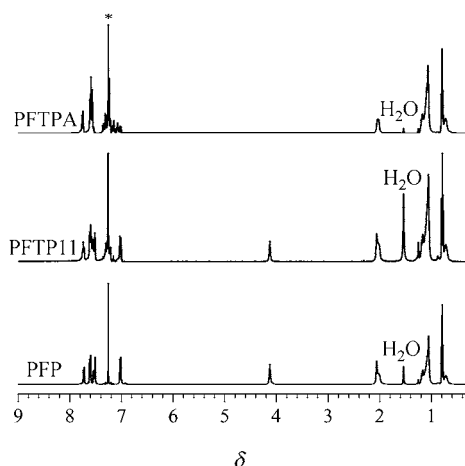


图 2 聚合物的 ¹H NMR 谱图

Figure 2 ¹H NMR spectra of polymers

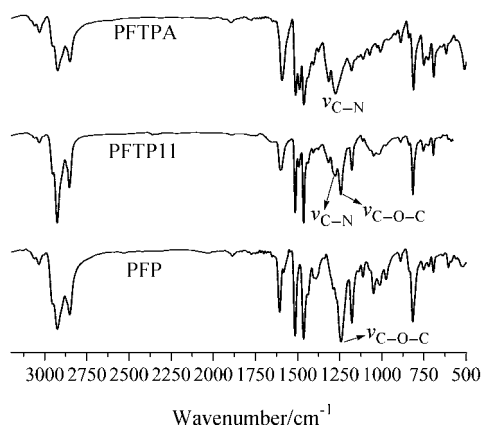


图 3 聚合物的 FT-IR 谱图

Figure 3 FT-IR spectra of polymers

合物在甲苯、氯仿、THF 等有机溶剂中均具有很好的溶解性. 以 THF 为流动相, 聚苯乙烯为参比, 通过 GPC 的测定得知 PFP, PFTP11 和 PFTP 的数均分子量(M_n)分别为 23000, 14000 和 8000, 其相应的多分散系数(PDI)分别为 2.04, 2.33 和 2.63.

2.2 聚合物的热学性能

通过热重(TGA)与差示扫描量热(DSC)分析对聚合物的热学性质进行了表征, 图 4 为聚合物的 TGA 曲线(插图为聚合物的 DSC 曲线). 从图中可以得知, PFP, PFTP11 和 PFTP 的热分解温度分别为 422, 425 和 423 °C, 如此高的热分解温度说明这三种聚合物均具有非常好的热稳定性. 从聚合物的 DSC 曲线中可以得知, 聚合物 PFP 在 ~130 °C 存在一个明显的玻璃化转变过程, 而 PFTP11 和 PFTP 在 100~200 °C 之间并没有出现明显的吸热或放热过程, 这可能是由于 PFTP11 和 PFTP 的主链中含有具有 3D 桨状构型(3D propeller shape)^[19]的

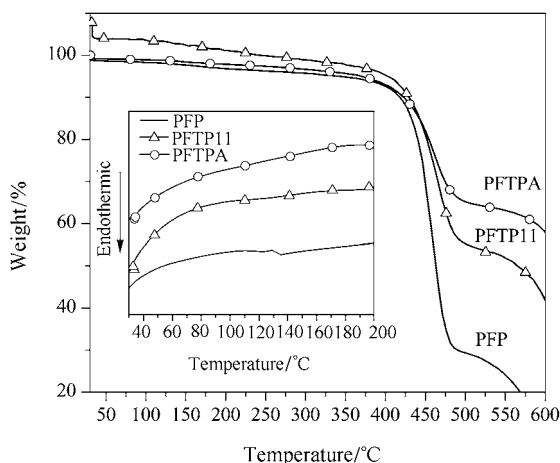


图4 聚合物的 TGA 曲线(插图为聚合物的 DSC 曲线)

Figure 4 TGA curves of polymers (the inset is DSC curves of polymers)

三苯胺组分, 其较大的空间体积使得聚合物链间难以形成规整排列而主要以无定形的形式存在. 而对于 PFP 而言其主链中并未含有三苯胺组分, 链间位阻较小, 易于形成局部有序的链间堆积, 从而可观察到较为明显的玻璃化转变过程.

2.3 聚合物的紫外-可见光吸收性质

图5为聚合物 PFP, PFTP11 及 PFTPA 在 THF 溶液(浓度为 1×10^{-5} mol/L)及固体薄膜状态下的 UV-vis 光谱. 聚合物 PFP 溶液出现一个吸收峰, 其最大吸收波长位于 336 nm. 而 PFTP11 溶液则出现了最大吸收位于 345 和 ~ 375 nm 的两个明显的吸收峰, 其分别对应于聚合物主链中苄-1,4-二(对苯氧基)丁烷及苄-三苯胺链段的 $\pi-\pi^*$ 转变吸收, 这说明该聚合物中并没有形成一个完整的电子体系. PFTPA 溶液的最大吸收峰出现在 382 nm, 对应于聚合物主链的 $\pi-\pi^*$ 转变吸收. PFP, PFTP11 及 PFTPA 固体薄膜的吸收峰分别位于 340, 345 (378 nm 出现一肩峰)及 378 nm. 从图5中我们还可以看出, 所有聚合物在固体薄膜状态下的最大吸收波长及整个波谱的形状与其在溶液态下所呈现出的光谱十分相近, 相对溶液态而言薄膜态的吸收光谱峰形稍有变宽, 这说明在固体薄膜状态下由于聚合物分子间堆积紧密而产生了微弱的聚集态效应. PFP, PFTP11 及 PFTPA 固体薄膜的吸收起始波长分别位于 377, 423 和 430 nm, 其对应的光学带宽分别为 3.29, 2.94 和 2.89 电子伏特(eV), 如此高的带宽意味着这几种聚合物应为蓝光发射材料.

2.4 聚合物的光致发光性质

图6为 PFP, PFTP11 和 PFTPA 分别在 THF 溶液中(浓度为 $\sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L)及固体薄膜状态下的 PL 光谱(所用激发波长均为 340 nm). 所有聚合物溶液和薄膜均

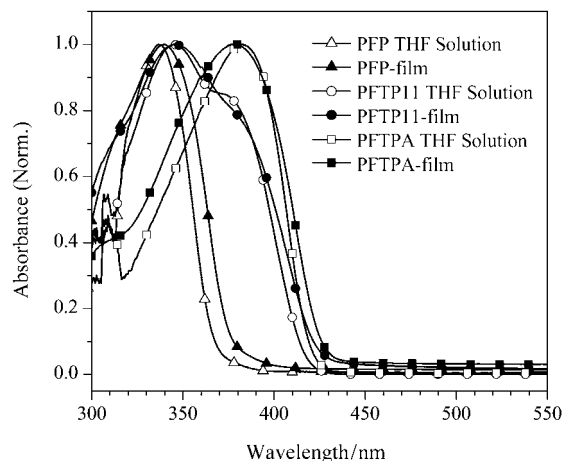


图5 聚合物在 THF 溶液中(浓度为 $\sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L)及固体薄膜状态下的 UV-vis 光谱

Figure 5 The UV-vis spectra of polymers in THF solution (concentration were $\sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L) and in films

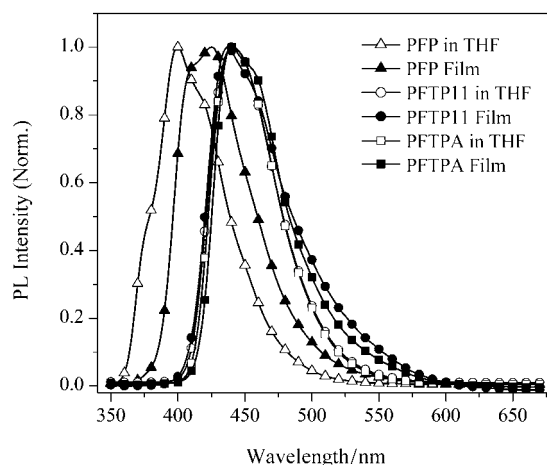


图6 聚合物在 THF 溶液(浓度为 1×10^{-5} mol·L⁻¹)及固体薄膜状态下的 PL 光谱

Figure 6 PL spectra of polymers in THF solution (1×10^{-5} mol·L⁻¹) and in films

发射出蓝光(PFP 溶液发射出蓝紫光). PFP, PFTP11 和 PFTPA 溶液的最大发射峰分别位于 400, 440 和 440 nm, 其薄膜的最大发射分别位于 425, 437 和 440 nm. 对 PFP 而言, 其在薄膜状态下的最大发射(425 nm)较其溶液的最大发射(400 nm)有一定的红移, 整体发射光谱也向长波长方向偏移, 这可能由于在固体薄膜状态下此聚合物分子链间发生一定堆积而使有效共轭长度有所增加. 而对于 PFTP11 和 PFTPA, 通过对比可以发现其溶液态和薄膜态的发射光谱十分接近, 聚合物薄膜的发射光谱相对稍宽, 这可能是因为在 PFTP11 和 PFTPA 主链中含有三苯胺基团, 其较大的空间体积有效地减弱了这些聚合物在固体薄膜状态下的聚集态效应. 此外, PFTP11 和 PFTPA 无论在溶液态还是薄膜态下的最大发射峰值均

非常接近(图 6), 这说明在 PFTP11 中由于苄-三苯胺链段相对于苄-1,4-二(对苯氧基)丁烷链段带隙较窄, 在聚合物主链中充当了能量转移的受体(guest), 从而在溶液态和薄膜态下均发射出苄-三苯胺链段的特征荧光. 相对 PFT11 和 PFTP11 而言, 由于分子中存在着非共轭基团(-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-), PFP 的发射光谱向短波长方向移动, 这是因为主链中的非共轭组分打断了链内共轭, 使其有效共轭长度明显降低而导致光谱蓝移. 通过对聚合物薄膜的 PL 效率进行测试(HeCd 激光器, 325 nm 波长的激光作激发源, 用积分球及校正过的硅光电管作探测器测得)得知 PFP, PFTP11 和 PFTP11 的 PL 效率分别为 18.0%, 10.1% 和 3.2%.

2.5 聚合物的电化学性质

聚合物的电化特性用循环伏安法(CV)来测定, 0.1 mol/L 的六氟磷酸四丁基铵(Bu₄NPF₆)作电解质溶于乙腈中, 用铂电极作工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 将聚合物的四氢呋喃溶液涂于工作电极上, 吹干制成膜, 在室温下进行测试. 实验中只测出了聚合物的氧化过程而未测出其还原过程, 图 7 是聚合物的电化曲线.

从图 7 中可以得知, 聚合物 PFP, PFTP11 和 PFTP11 的氧化起始电位分别位于 1.30, 1.01 和 0.99 V. 相对于 PFP, PFTP11 和 PFTP11 由于其主链中含有供电性的三苯胺基团而使其氧化起始电位大大降低, 即能够更容易失去电子而实现空穴的注入, 这说明三苯胺基团的引入可显著地提高聚合物的空穴传输性能. 可以通过经验公式 $I_p(\text{HOMO}) = -(E_{\text{ox}} + 4.40)$ (eV)^[20] 来计算出共聚合物的电离势(I_p , HOMO), 分别为 -5.70, -5.41 和 -5.39 eV. 通过计算由吸收起始波长得出的光学带隙和电离势(I_p)的差值可以得到聚合物的电子亲和能(E_a , LUMO), 它们分别为 -2.41, -2.47 和 -2.50 eV. 表 1 中总结了 PFP, PFTP11 和 PFTP11 处于固体薄膜状态下的光学和电化

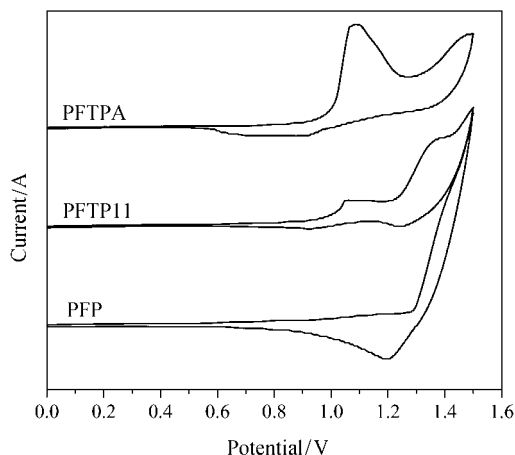


图 7 聚合物的电化曲线

Figure 7 Electrochemical curves of polymers

性能.

3 结论

通过 Suzuki 偶合反应合成出了主链中含有非共轭烷氧基组分(-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-)的聚苄类衍生物 PFP, PFTP11 并合成出主链由苄和三苯胺交替相连的聚合物 PFTP11 作为参比材料. 这些聚合物在常用的有机溶剂中具有很好的溶解性, 可通过溶液加工的方式制备薄膜. 通过 TGA 和 DSC 测试得知这些聚合物均具有较高的热分解温度和玻璃化转变温度. 通过对聚合物的吸收特性进行测试可以得知非共轭基团的存在可有效地打断聚合物主链的共轭长度, 提高聚合物的光学带隙. 此类聚合物在固体薄膜状态下均发射出蓝色荧光, PFP, PFTP11 和 PFTP11 的最大 PL 发射分别位于 425, 437 和 440 nm. 通过对其电化性能进行测试可知三苯胺基团的引入可大大提高聚合物的空穴传输能力. 此类材料是一类具有潜在应用前景的蓝光及 PLEDs 中的主体材料.

表 1 聚合物在固体薄膜状态下的紫外吸收、电化及荧光发射特性

Table 1 UV-vis absorption, electrochemical and photoluminescence properties of polymers in solid films

Polymers	$\lambda_{\text{absmax}}/\text{nm}$	Optical band gap ^a /eV	E_{ox}/V	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}^b/\text{eV}$	$\lambda_{\text{PLmax}}/\text{nm}$	$\Phi^c/\%$
PFP	340	3.29	1.30	-5.70	-2.41	425	18.0
PFTP11	345	2.94	1.01	-5.41	-2.47	437	10.1
PFTP11	378	2.89	0.99	-5.39	-2.50	440	3.2

^a Estimated from the onset wavelength of optical absorption in the solid state film; ^b Calculated from the HOMO level and optical band gap; ^c Absolute quantum yield of the polymer films, measured by using a calibrated integrating sphere at an exciting wavelength of 325 nm.

References

- 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.
- Kido, J.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2627.
- Yuan, C. H.; Hoshino, S.; Toyoda, S.; Suzuki, H.; Fujiki, M.; Matsumoto, N. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3326.
- Fehervari, A. F.; Kagumba, L. C.; Hadjikyriacou, S.; Chen,

- F.; Gaudiana, R. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 1634.
- 5 Spiliopoulos, I. K.; Mikroyannidis, J. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7254.
- 6 Hoshino, S.; Ebata, K.; Furukawa, K. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 1968.
- 7 Lu, P.; Zhang, H. Q.; Shen, F. Z.; Yang, B.; Li, D.; Ma, Y. G.; Chen, X. F.; Li, J. H.; Tamai, N. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 2274.
- 8 Vamvounis, G.; Schulz, G. L.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8897.
- 9 Mo, Y. Q.; Tian, R. Y.; Shi, W.; Cao, Y. *Chem. Commun.* **2005**, *39*, 4925.
- 10 Chan, K. L.; Watkins, S. E.; Mak, C. S. K.; McKiernan, M. J.; Towns, C. R.; Pascu, S. I.; Holmes, A. B. *Chem. Commun.* **2005**, *46*, 5766.
- 11 Huang, F.; Niu, Y. H.; Liu, M. S.; Zhou, X. H.; Tian, Y. Q.; Jen, A. K. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 081104.
- 12 Zhou, X. H.; Niu, Y. H.; Huang, F.; Liu, M. S.; Jen, A. K. Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3015.
- 13 Lee, C. L.; Lee, K. B.; Kim, J. J. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2280.
- 14 Yang, R. Q.; Tian, R. Y.; Hou, Q.; Yang, W.; Cao, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7453.
- 15 Ostrauskaite, J.; Karickal, H. R.; Leopold, A.; Haarer, D.; Thelakkat, M. *J. Mater. Chem.* **2001**, *12*, 58.
- 16 Goodbrand, H. B.; Hu, N. X. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 670.
- 17 Kim, S. W.; Shim, S. C.; Kim, D. Y.; Kim, C. Y. *Synth. Met.* **2001**, *122*, 363.
- 18 Lee, H. J.; Sohn, J.; Hwang, J.; Park, S. Y.; Choi, H.; Cha, M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 456.
- 19 Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J.; Hauck, S. I.; Hartwig, J. F.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11482.
- 20 Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53.

(A0809249 Cheng, F.; Dong, H.)