

• 专 论 •

含三苯胺结构聚酰(亚)胺电致变色/电控荧光 双功能材料的研究进展

丛冰¹, 王大明¹, 赵晓刚¹, 周宏伟^{1*}, 陈春海^{1,2}

(1. 吉林大学化学学院 特种工程塑料教育部重点实验室 高性能聚合物合成技术国家地方联合工程实验室, 长春 130012;
2. 东华大学先进低维材料中心, 上海 201620)

摘要:电致变色/电控荧光双功能聚酰(亚)胺作为新兴发展的光学显示材料具有广阔的应用前景,但由于传统的聚酰(亚)胺溶解性较差以及荧光的高度环境敏感性,限制了此类材料的进一步应用。本文结合本课题组的研究工作和国内外其他研究团队具有代表性的工作,分析总结了近几年用于电致变色/电控荧光的含三苯胺结构二胺单体以及对应的聚酰(亚)胺,分析了聚合物分子结构与电致变色/电控荧光性能之间的关系,重点讨论了三苯胺结构在聚合物结构设计中的重要作用。着重讨论了电活性氮原子的数目、电活性氮原子在聚合物链中的位置、荧光团的数目和位置对电致变色/电控荧光双功能材料性能的影响,希望能为制备高性能的电致变色/电控荧光双功能材料提供借鉴。

关键词:三苯胺; 电活性氮原子中心; 电致变色/电控荧光; 聚酰(亚)胺

Research Progress of Electrochromic/Electrofluorochromic Materials Based on Polyamide/Polyimide

CONG Bing¹, WANG Da-ming¹, ZHAO Xiao-gang¹, ZHOU Hong-wei^{1*}, CHEN Chun-hai^{1,2}

(1. *Key Laboratory of High Performance Plastics (Jilin University), Ministry of Education, National & Local Joint Engineering Laboratory for Synthesis Technology of High Performance Polymer, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;*
2. *Advanced Low dimensional Materials Center, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

Abstract: As a newly developed optical display material, electrochromic/electrofluorochromic dual functional polyamide/polyimide materials have wide prospects. However, the poor solubility of traditional polyamide/polyimide and the high environmental sensitivity of fluorescence limit the development of such materials. In this paper, we analyzed and summarized the diamine monomer containing triphenylamine structure used in electrochromic/electrofluorochromic in recent years and the corresponding polyimide based on the work of our group and other representative work. Moreover, we further analyzed the relationship between the structure and electrochromic/electrofluorochromic performance, especially focusing on the important role of triphenylamine structure in design. According to the different numbers of electroactive nitrogen atoms in the diamine monomer or structural unit, we classified into monovalent system and mixed valence system. The effects of the number of electroactive nitrogen atoms, the position of electroactive nitrogen atoms in the polymer, the number and position of fluorescent groups on the properties of electrochromic/electroluminescent dual functional materials are emphatically

聚酰亚胺专辑; 收稿: 2022-11-29; 修回: 2023-01-25

作者简介: 丛冰(1996-), 女, 博士, 主要从事聚合物电致变色的研究

* 通讯联系人: 周宏伟(1970-), 女, 博士, 教授, 主要从事有机芳杂环材料、特种工程塑料、高性能有机复合材料的研究。

E-mail: zhw@jlu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.08.002

discussed. It is expected to provide a new idea for the preparation of high-performance electrochromic/electroluminescent dual functional materials.

Keywords: Triphenylamine; Electroactive nitrogen atom center; Electrochromic/Electroluminescent; Polyamide/Polyimide

电刺激响应光学材料是指光学性质能够随外加电场的变化而发生可逆变化的一类材料^[1~3],电刺激响应光学材料在防伪、建筑物外部涂层、智能窗,信息存储等领域已经得到了广泛的应用^[4~6]。电致变色材料是电刺激响应光学材料的重要品种,其发展较为成熟,但是单纯的颜色变化使材料在黑暗环境下的可视性较差。因此研究人员逐渐将开发具有电致变色/电控荧光的双功能材料作为研究重点,期待通过调控荧光开关,开发出响应速度更快,稳定性更好的双功能显示材料,使材料在明亮和黑暗条件下均具有较高的可见性,以扩大材料在光学显示、信息加密和荧光成像等方面的应用^[7~9]。

相比于无机光电材料和小分子有机光电材料,有机聚合物光电材料由于具有可溶剂加工、成膜性好、热稳定性高以及易于进行结构改性等特点成为光电材料开发领域的理想材料,尤其是在大面积光电器件的制备方面,有机聚合物光电材料显示出巨大优势^[10~12]。在诸多的有机聚合物光电材料中,以高性能聚合物为基础开发的光电材料显示出更稳定的热性能、更高的机械强度等突出特点^[13~15]。特别是针对聚酰(亚)胺光电材料的设计开发及应用已成为近年来的重要研究方向。但聚酰(亚)胺类材料分子结构的主链刚性大、分子间作用力强,因而聚酰(亚)胺聚合物玻璃化转变温度较高,在有机溶剂中的溶解性较差,这些特点使它们加工难度大,从而限制了此类材料的进一步应用。

将大量三苯胺基团引入聚酰(亚)胺分子结构中可以有效提高聚合物在有机溶剂中溶解性,同时其热稳定性基本保持。三苯胺基团具有一种类似螺旋桨的空间构型,大体积的三维扭曲结构不仅能够赋予材料良好的溶解性,还可以减弱材料的固态 π - π 堆积效应^[16,17]。当聚酰(亚)胺分子结构中包含大体积的螺旋形三苯胺基团时,主链的刚性结构会遭到破坏,因此,基于三苯胺的聚酰(亚)胺通常具较好的热稳定性、较好的成膜性和良好的溶解度。此外,由于三苯胺基团的中心氮原子上具有一对孤对电子,易发生电化学氧化还原且中性态无色,因此三苯胺基团是一种优异的电活性基团。三苯胺基团有趣的电活性和光活性

以及相应自由基阳离子的高稳定性使其成为一种非常好的空穴传输结构,基于三苯胺的衍生物已广泛用于有机发光二极管、太阳能电池、有机场效应晶体管中的空穴传输材料^[18]。此外,当与其他电活性荧光团相连时,三苯胺又会成为有效的荧光淬灭基团。因此,当结构中同时存在三苯胺电活性中心和大 π 键结构的荧光团时,很容易实现电致变色/电控荧光的双控功能。

Liu 课题组^[19]在 2005 年首次报道了一种含有三苯胺结构的芳香聚酰亚胺,该聚酰亚胺在有机溶剂中有较好的溶解度,可以在氧化锡涂层玻璃上流平成膜,并与玻璃有较好的粘附性。当施加正电压时能够产生可逆的颜色变化,具有电致变色特性。此后他们在三苯胺结构的电致变色材料方面进行了大量系统且出色的工作,特别是基于三苯胺结构的高性能聚合物。三苯胺基聚合物优异的光学和电化学性能,使得其在开发制备双功能显示器、信息存储和加密等方面具有较大的应用前景。

通过分子设计构筑电化学稳定性高、驱动电压低、着色效率高的高性能聚合物电致变色/电控荧光材料具有重要的科学及应用价值。基于此,结合本课题组近年来在电致变色/电控荧光高性能聚合物方面的研究工作和其他研究人员具有代表性的工作,本文分析总结了近几年含有三苯胺结构的单体和相应的高性能聚合物,分析了聚合物的分子结构与电致变色/电控荧光性能之间的关系。

根据二胺单体中电活性氮原子数目的不同,聚酰(亚)胺类电致变色/电控荧光材料可以分为单价态体系和混合价体系,我们着重讨论了电活性氮原子的数目以及电活性氮原子在聚合物链中的位置对聚合物电致变色/电控荧光性能的影响,希望能为今后电致变色/电控荧光材料的结构设计提供参考和借鉴。

1 单价态体系

单价态体系通常由一个氧化还原中心组成,对应于聚合物的结构单元中仅含有一个三苯胺氧化还原中心。由于此类材料仅具有一个氧化还原

中心,所以通常对应于单重的颜色变化。但由于聚合物的长链结构和较强的分子间或分子内电荷转移效应,在氧化还原过程中通常会产生不稳定的高能态中间体,显著影响材料的荧光性能,导致荧光强度弱、荧光对比度低和响应速度慢。研究人员一直致力于开发新结构聚合物,提升聚合物在溶液或薄膜状态下的荧光量子效率,进而提升材料的电控荧光性能。目前常用的方法有:(1)开发半芳香聚合物,通过抑制电荷转移效应提升材料的光致发光性能;(2)在聚合物侧链或主链中引入取代基或其他大体积共轭荧光团,增加空间位

阻从而抑制分子内和分子间的电荷转移效应;(3)在单体结构设计时采用电子给体-电子受体结构,以抑制分子间和分子内电荷转移效应。三苯胺结构的三维螺旋桨状结构一方面可以增加聚合物链的扭曲程度,增加空间位阻,另一方面作为电子给体可以抑制分子内和分子间的电荷转移作用,已被证实是一种较好的电致变色和电控荧光材料。

Shao 等^[20]采用在聚合物主链上引入甲基取代基增加空间位阻的策略,通过 2,4,6-三甲基取代的三苯胺基二酐与多甲基取代的对苯二胺聚合

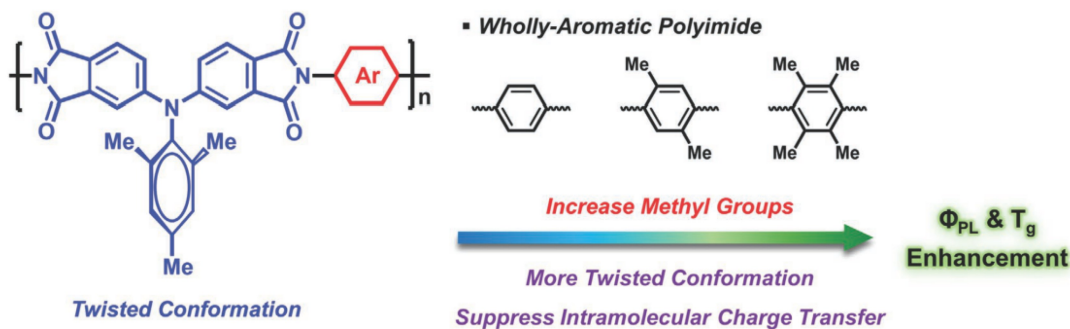


图 1 多甲基取代聚酰亚胺的结构示意图及设计理念^[20](2022 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)

Figure 1 Structure diagram and design concept of multi methyl-substituted polyimide (Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright 2022 John Wiley & Sons, Inc.)

得到一系列具有较高荧光量子效率的聚酰亚胺,如图 1 所示。由于对苯二胺结构中多甲基取代基的引入,增加了对苯二胺的苯基平面和 2,4,6-三甲基取代的三苯胺基二酐之间扭曲程度和空间位阻,抑制了分子内和分子间电荷转移相互作用。含有四个甲基的二胺单体制备得到的 **PI3M-4M** 在薄膜状态下的荧光量子产率高达 61%,是目前已报道的材料中的最高值,如图 2 所示。

Sun 等^[21~24]采用在聚合物链中引入大体积荧光团的策略,抑制电荷转移效应的同时提高材料的荧光对比度。如图 3 所示,将一系列含有荧光团的二胺单体分别与商品化的二酐和二酸反应,制备出一系列具有电活性的聚酰亚胺和聚酰胺。与传统的未取代的三苯胺基二胺单体相比,引入了荧光团的二胺单体所制得聚合物的荧光强度均得到了较大提升。同时荧光团取代了电活性氮原子对位的活性位点,聚合物的电化学稳定性也得到了增强,展现了稳定的电控荧光/电致变色性能。该系列聚酰亚胺和聚酰胺大多展现出“浅黄色-深绿色”电致变色行为,而含有四苯乙烯结构单元的聚合物展现出浅黄色到深棕色的电致变色行

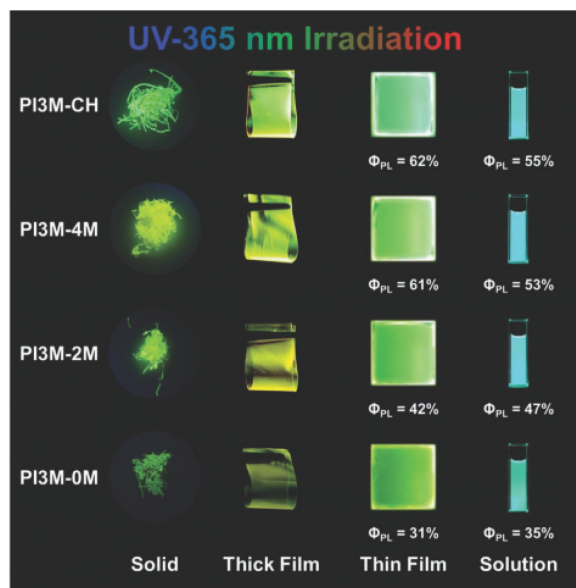


图 2 在 365 nm 波长紫外灯照射下多甲基取代聚酰亚胺在固态、厚膜、薄膜和溶液状态下的颜色变化^[20](2022 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)

Figure 2 Photographs of the prepared PIs in solid, thick film, thin film, and solution state under UV-365 nm irradiation (Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright 2022 John Wiley & Sons, Inc.)

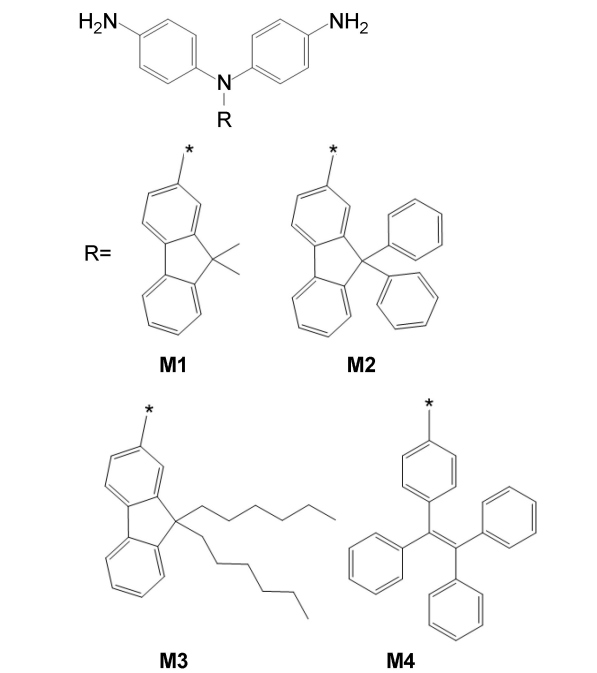


图 3 二胺单体 M1~M4 的结构图

Figure 3 Chemical structure of diamine monomer M1—M4

为。表 1 归纳了由这些二胺单体制备的聚合物的电致变色/电控荧光相关的性能参数。

基于以上工作,Meng 等^[25]保留了荧光团,并在聚合物主链中引入苯氧基,如图 4 所示。相比于未引入苯氧基的聚合物,引入苯氧基的电致变

色材料在可见光范围内有更高的透过率和荧光量子产率。这是因为苯氧基的醚键有效降低分子间的相互作用,阻止聚合物链的密堆积从而减弱了电荷转移和荧光淬灭。有效提升了光电性能。在 0~1.0 V 方波电压下,循环 100 次仍保持 95% 的透过率;着/褪色时间为 2.5/0.6 s;着色效率为 268 cm²•C⁻¹。荧光经 50 次开关后未发生明显变化,荧光开/关时间为 1.5/0.4 s,如图 5 所示。

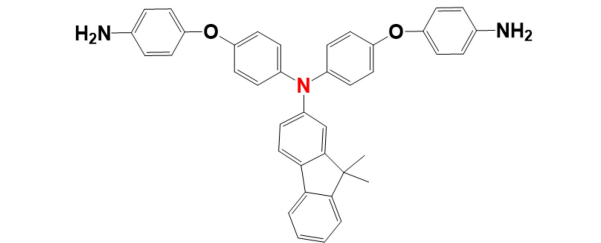


图 4 二胺单体 M5 的结构示意图

Figure 4 Chemical structure of diamine monomer M5

为了使材料在聚集态时显示出更强的发光特性,进一步提升材料在薄膜状态下的电控荧光性能,研究人员将四苯乙烯基团引入聚合物链中。四苯乙烯是一种典型的具有聚集诱导发光特征的基团,中心的双键连接了四个苯环^[26~28]。在稀溶液中,苯环可以围绕单键轴旋转,耗散能量,所以稀释溶液中的四苯乙烯几乎没有荧光现象。当形成聚集体后,苯环的运动受到限制,荧光发射会得

表 1 二胺单体 M1~M4 对应聚合物的电致变色和电控荧光性能									
Table 1 The electrochromic and electrofluorochromic properties of the polymer corresponding to M1—M4									
二胺 单体	二酐/二酸单体	聚合物	最大吸光 波长(nm)	电致变色 对比度	着色/褪色 时间(s)	电致变色 循环(s)	荧光 对比度	荧光开/ 关时间(s)	荧光 循环(s)
M1		PI-1	340	/	7.3/1.5	300	/	/	/
	(DSDA)								
		PI-2	414	/	/	/	75	4.1/0.8	200
	(H-PMDA)								
		PA-1	345	/	6.4/0.9	10000	/	/	/
	(OBBA)								
		PA-2	435	/	/	/	83	/	600
	(CHDA)								

续表 1

Table 1 Continued

二胺 单体	二酐/二酸单体	聚合物	最大吸光 波长(nm)	电致变色 对比度	着色/褪色 时间(s)	电致变色 循环(s)	荧光 对比度	荧光开/ 关时间(s)	荧光 循环(s)
M2		M2-PA	360	/	4.1/3.3	2000	177.9	2.1/1.1	1000
	(CHDA)								
		M2-PI	331	80%	3.9/1.9	200	152.1	/	/
	(H-PMDA)								
M3		M3-PA	355	/	/	/	189.2	2.6/1.4	1000
	(CHDA)								
		M3-PI	331	/	/	/	164.3	/	/
	(H-PMDA)								
M4		M4-PA	338	/	4.1/3.5	2000	417	6.7/2.1	2400
	(CHDA)								

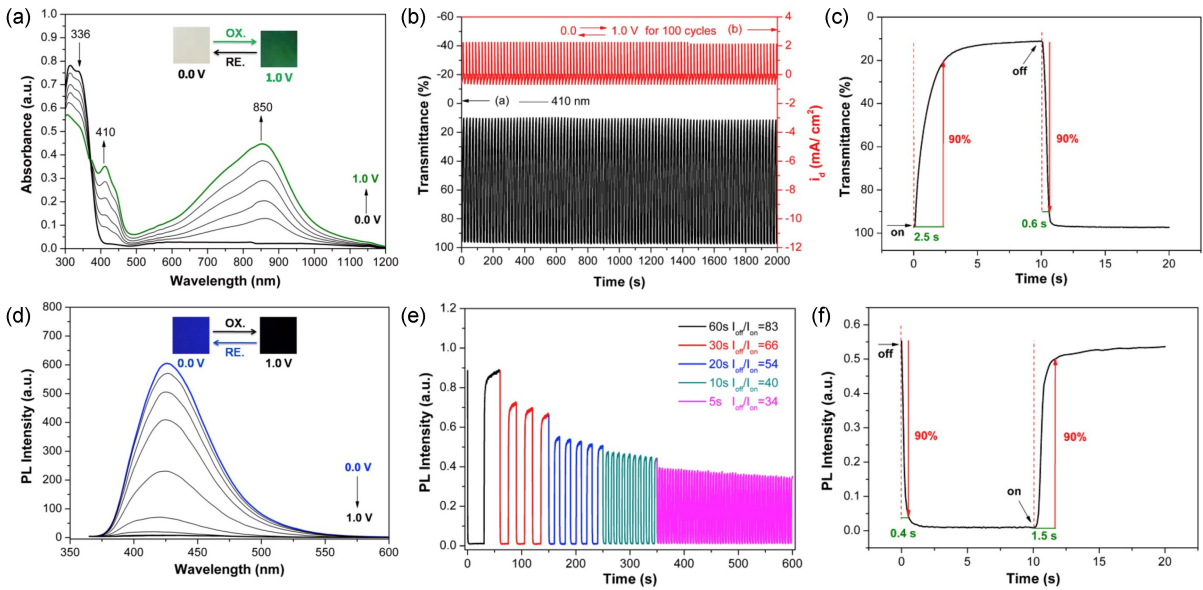


图 5 P-M5 在 0~1.0 V 电压下的电致变色和电控荧光性能。(a) P-M5 的吸收光谱;(b) P-M5 的循环性能测试;
(c) P-M5 在 410 nm 处的光学转换时间;(d) P-M5 膜在 0~1.0 V 不同电压下的荧光光谱;(e) P-M5 的荧光开关响
应,时间分别为 60、30、20、10、5 s;(f) P-M5 在 426 nm 处的荧光开关时间^[25](2017 Elsevier Ltd. 版权许可)

Figure 5 Electrochromic and electrofluorochromic properties of P-M5 at 0–1.0 V. (a) Absorption spectrum of P-M5; (b) Cyclic performance of P-M5; (c) Optical switch time of P-M5 at 410 nm; (d) Fluorescence spectra of P-M5 film at different voltages; (e) The fluorescent switching time of P-M5 under 60, 30, 20, 10 and 5 s, respectively; (f) Fluorescent switching time of P-M5 at 426 nm (Reprinted with permission from Ref. [25]; Copyright 2017 Elsevier Ltd.)

混合价体系通常由两个或多个具有不同氧化形式的氧化还原中心组成,基于分子上的电荷分布和氧化还原中心之间的电子耦合强度可以分为强电子耦合和弱电子耦合体系。由于混合价体系中的单离子自由基可以通过氧化还原中心之间的电子耦合来稳定,从而在极大程度上提高开关稳定性,因此混合价体系的发展优势更为明显^[31]。此外,混合价体系通常显示出与分子内电荷转移相关的独特的光电跃迁特性。特别是在氧化还原中心之间发生的光学诱导电子耦合产生的价间电荷转移跃迁带,通常出现在可见近红外区域,因此混合价体系的开发和设计能够赋予材料更加丰富的颜色变化和有趣的近红外吸收特性^[32]。但是由于电压升高,混合价体系在氧化还原过程中会产生副反应,进而导致材料仅在低电压下的颜色变化稳定性较好,在高电压下的颜色变化不稳定。

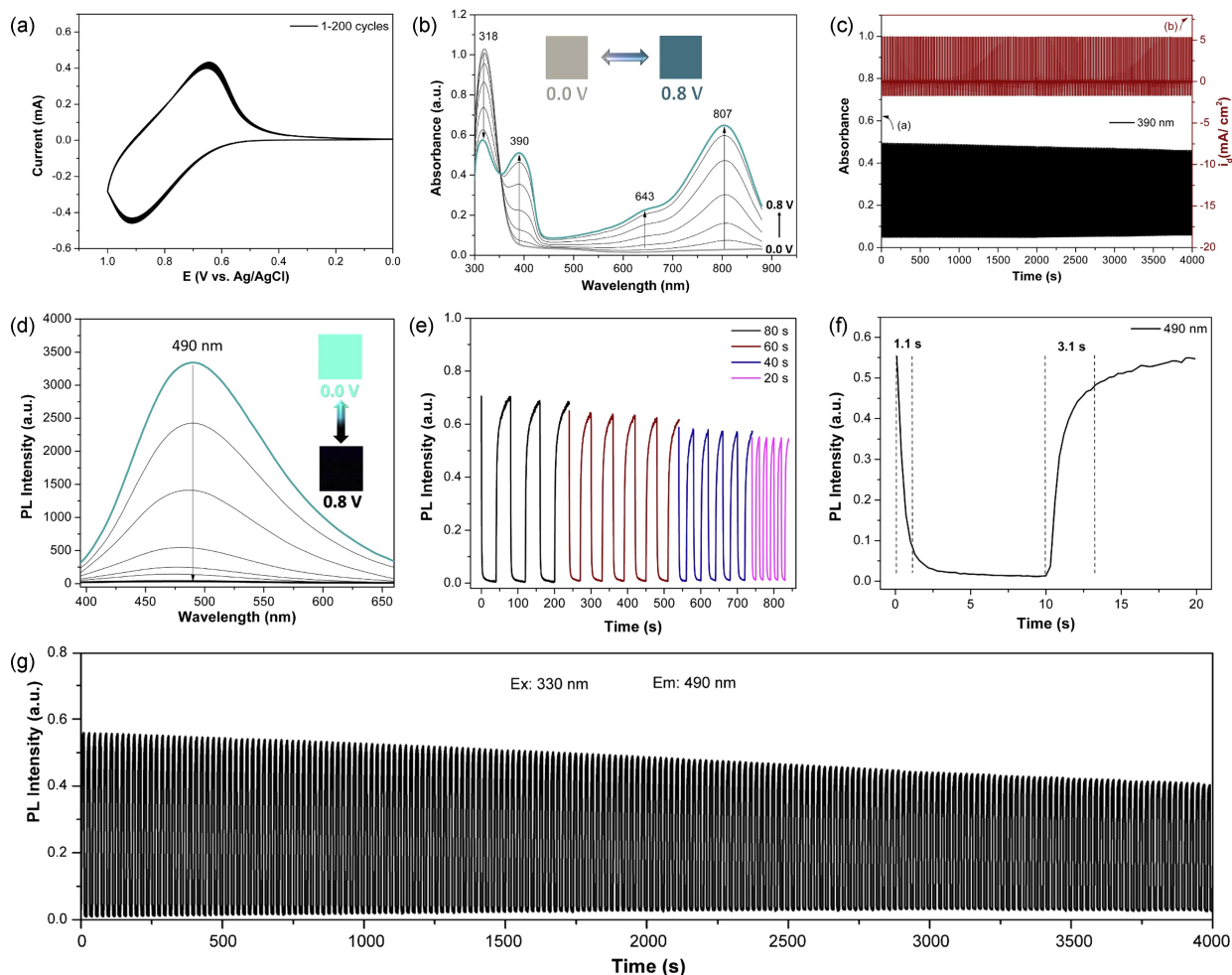


图 8 **P-M6** 在 0~0.8 V 电压下的电致变色和电控荧光性能。(a)扫描速率为 50 mV/s 时 **P-M6** 的循环伏安图；(b)**P-M6** 的吸收光谱；(c)**P-M6** 在不同电压下的吸收光谱；(d)**P-M6** 在不同电压下的荧光光谱；(e)**P-M6** 的荧光开关响应，时间设置从 80~20 s；(f) **P-M5** 的荧光开关时间；(g)**P-M6** 的荧光循环性能测试^[29] (2017 Elsevier Ltd. 版权许可)

Figure 8 Electrochromic and electrofluorochromic properties of **P-M6** at 0~0.8 V. (a) Cyclic voltammeter of **P-M6** at a scanning rate of 50 mV/s; (b) Absorption spectrum of **P-M6**; (c) Absorption spectra of **P-M6** under different voltages; (d) Fluorescence spectra of **P-M6** under different voltages; (e) The fluorescent switching time of **P-M6** from 80 s to 20 s; (f) Fluorescent switching time of **P-M6**; (g) Fluorescence cycle performance of **P-M6** (Reprinted with permission from Ref. [29]; Copyright 2017 Elsevier Ltd.)

降低材料的氧化还原电压,开发出多色循环稳定的电致变色/电控荧光材料成为目前的研究重点。将两个或多个三苯胺结构单元即多个电活性氮原子氧化还原中心引入到聚合物链上,就可以获得聚合物混合价体系。但是电子耦合效应主要依赖于桥连基团的结构,因此在利用混合价体系开发高性能电致变色/电控荧光材料时应慎重选择桥连基团。

Feng 等^[33]以苯环作为电活性氮原子中心之间的桥连基团,在三苯胺对位引入二甲基胺基结构,如图 11 所示,使得制备出的聚合物具有多色电致变色的性质。此外,二甲基胺基结构的引入

可以降低聚合物的氧化起始电压,使得材料的能耗较低,达到节约能源的目的。通过施加 0~0.5 V 方波电压并检测材料在 913 nm 处的吸收变化。经过 500 圈循环周期后,着色效率仅衰退了 9.6%,具有优异的循环稳定性。

Wu 等^[34]同样以苯环作为桥连基团,制备了一系列具有两个甲氧基保护基团的三苯胺衍生物并合成了一系列相应的芳香型聚合物,如图 12 所示。这些聚合物表现出较高的光学透明度并且可以溶于多种有机溶剂,具有高度可逆的电化学氧化还原行为和电致变色行为。

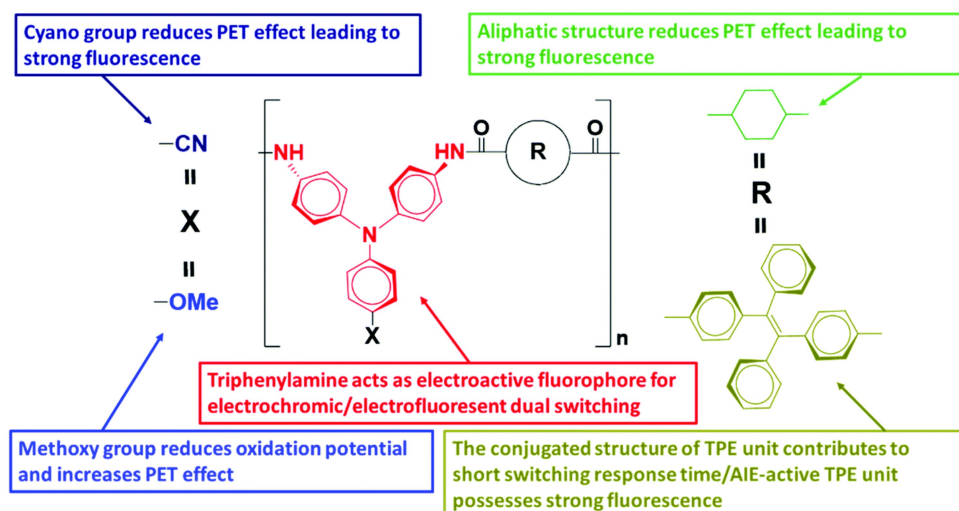


图9 含有甲氧基和氰基的聚酰胺结构图 and 设计理念^[30] (2018 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 9 Structure diagram and design concept of polyamide containing methoxy and cyano groups (Reprinted with permission from Ref. [30]; Copyright 2018 The Royal Society of Chemistry)

以上提到的聚合物混合价体系由于缺少荧光团仅具有单一的电致变色特性, Sun 和 Su 等^[35,9]在上述工作的基础上, 保留了具有推电子效应的甲氧基并在电活性氮原子氧化还原活性中心之间引入大体积荧光团作为桥连基团, 如图 13 所示, 得到电致变色/电控荧光的双功能材料。结果显示聚合物 **P-M8** 的电化学氧化电位明显降低。在 0~0.7 V 的方波电压下, 电控荧光的动态变化也十分稳定可逆, 经过 100 次的连续循环, 电控荧光过程依然具有高度的稳定性, 荧光对比度最高可达到 152。施加方波电压 0~0.7 V 和 0~1.0 V, 监测 1400 和 900 nm 处吸收光谱的变化情况, 经过 1000 次的重复循环, 两个电致变色过程均有非常好的稳定性, 其中第一个变色过程基本没有出现衰减, 而第二变色过程也只是出现微小的衰减, 原因主要是第二个变色过程电压偏大。两个变色过程的着色/褪色时间分别为 4.8/2.1 s 和 4.6/2.0 s。表 2 总结了聚合物 **P-M8**~**P-M10** 的电致变色/电控荧光性能。

为进一步优化电控荧光性能, Li 等^[36,37]引入多个荧光团, 如图 14 所示, 进一步增加了聚合物的结构扭曲和固态荧光性质, 得到性能更好的电致变色/电控荧光双功能材料。事实证明, 当荧光团的数目增加时电控荧光的性能也得到了优化。由单体 **M11** 和 **M12** 制备得到的聚合物的荧光开关循环稳定性得到了显著提升。以 20 s 为一个循环周期, **P-M11** 和 **P-M12** 分别经过了

10000 和 15000 s 循环而无明显衰减, 具体性能参数见表 3。

但是由于聚合物主链上较大比例的大体积荧光团会增加聚合物链的刚性, 使得聚合物溶解性变差, 限制了材料的可加工性。因此苏凯欣等^[38,39]将荧光团引入聚合物侧链, 构筑不对称的悬垂结构, 如图 15 所示。不对称的大侧基减弱了聚合物分子链之间的密堆积, 荧光开关的响应速度较之前有了较大的提升, 具体性能参数见表 4。

由双电活性氮原子二胺单体制备的聚合物电致变色材料具有优异的稳定性, 因此 Feng 等^[33]进一步探索, 在三苯胺的电活性氮原子对位引入二甲基胺基团获得具有多个电活性氮原子氧化还原中心的二胺单体, 如图 16 所示。聚合物 **P-M15** 的四个电活性氮原子氧化还原活性中心, 展现出四重氧化还原的过程。事实证明, 多电活性氮原子中心的引入赋予了电致变色材料更多级的颜色变化和较低的驱动电压, 如图 17(a)所示。聚合物 **P-M15** 的氧化还原峰的半波电位分别为 0.30、0.48、0.82 和 1.07 V, 0.30 和 0.48 V 处的半波电位对应于二甲基胺基团上的电活性氮原子的氧化还原作用; 0.82 和 1.07 V 处的半波电位对应于聚合物主链上四苯基对苯二胺结构上的电活性氮原子的氧化还原过程。对第一重变色进行循环测试, 其电致变色性能可循环 1000 圈而无明显衰减, 如图 17(b)所示。但是同样由于缺少荧光团,

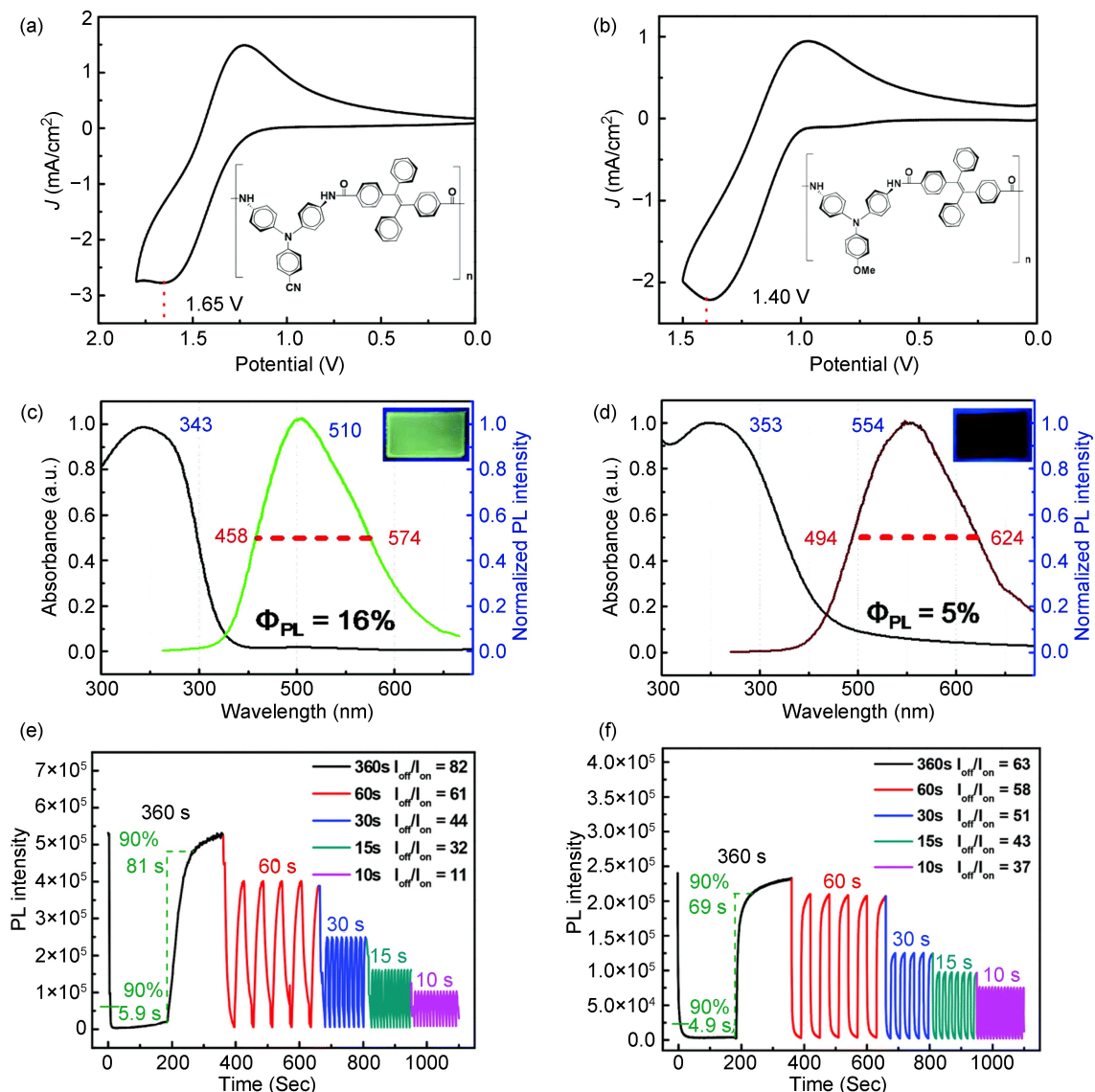


图 10 (a)TPA-CN-TPE 和(b)TPA-OMe-TPE 的循环伏安曲线;(c)TPA-CN-TPE 和(d)TPA-OMe-TPE 聚合物膜的吸收光谱和荧光光谱及其荧光量子产率;(e)TPA-CN-TPE 在 1.4 V 和 -1.5 V 电压下,510 nm 处不同循环时间下的荧光切换时间;(f)TPA-OMe-TPE 在 1.4 V 和 -1.5 V 电压下,554 nm 处不同循环时间下的荧光切换时间^[30] (2018 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 10 Cyclic voltammetry curves of (a) TPA-CN-TPE and (b) TPA-OMe-TPE; (c) The absorption spectra, fluorescence spectra and fluorescence quantum yield of TPA-CN-TPE and (d) TPA-OMe-TPE films; (e) Fluorescence switching time of TPA-CN-TPE at different cycle time at 510 nm at 1.4 V and -1.5 V; (f) Fluorescence switching time of TPA-OMe-TPE at different cycle time at 554 nm at 1.4 V and -1.5 V (Reprinted with permission from Ref. [30]; Copyright 2018 The Royal Society of Chemistry)

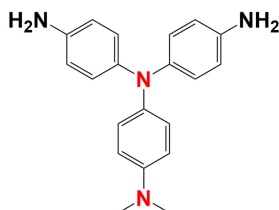


图 11 二胺单体 M7 的结构示意图

Figure 11 Chemical structure of diamine monomer M7

所得到的材料仅具有电致变色功能,李晓倩^[40]在保留了 4-二甲基胺的基础上引入 6 号位甲氧基取代的萘结构(图 18),实现了材料的电致变色/电控荧光的双功能性,如图 19 所示。聚合物 P-M16 薄膜在 430 和 1130 nm 波长处分别能够经过 7000 和 21000 s 测试循环后维持较好的稳定性。甲氧基萘荧光团与电活性的二芳胺基团的合理匹配增

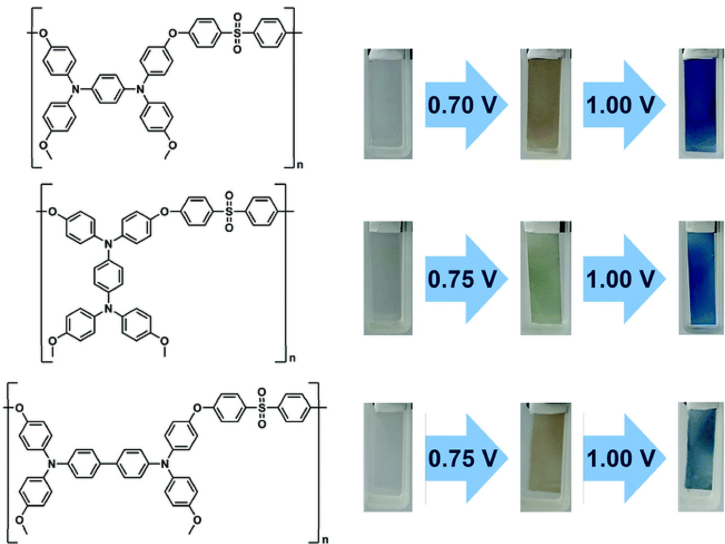


图 12 具有双甲氧基的聚芳砜聚合物的结构及其在不同电压下的颜色变化图^[25] (2018 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 12 The structure of sulfone-type polyether films with di-methoxy and its color change under different voltages (Reprinted with permission from Ref. [25]; Copyright 2018 The Royal Society of Chemistry)

表 2 二胺单体 M8~M10 对应聚合物的电致变色/电控荧光性能

Table 2 The electrochromic and electrofluorochromic properties of the polymer corresponding to M8—M10

二胺 单体	二酐/二酸单体	聚合物	最大吸光 波长(nm)	电致变色 对比度	着色/褪色 时间(s)	电致变色 循环(s)	荧光 对比度	荧光开/ 关时间(s)	荧光 循环(s)
M8	 (CHDA)	P-M8	900	/	4.8/2.1 4.6/2.0	20000	152	/	1000
M9	 (CHDA)	P-M9	314	64%	2.6/1.7	4000	304	1.3/1.4	4000
M10	 (CHDA)	P-M10	310	48%	2.8/2.4	4000	208	1.2/1.9	4000

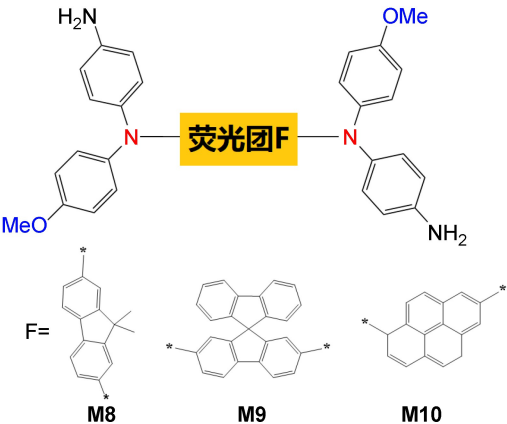


图 13 二胺单体 M8~M10 的结构示意图

Figure 13 Chemical structure of diamine monomer M8—M10

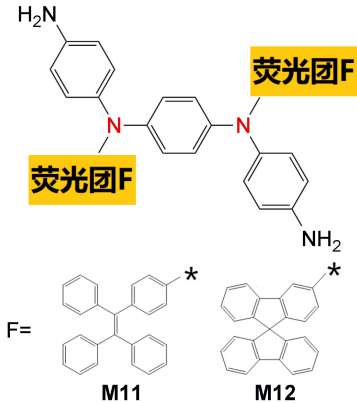


图 14 二胺单体 M11,M12 的结构示意图

Figure 14 Chemical structures of diamine monomers M11 and M12

表 3 二胺单体 M11,M12 对应聚合物的电致变色/电控荧光性能

Table 3 The electrochromic and electrofluorochromic properties of the polymer corresponding to M11, M12									
二胺 单体	二酐/二酸单体	聚合物	最大吸光 波长(nm)	电致变色 对比度	着色/褪色 时间(s)	电致变色 循环(s)	荧光 对比度	荧光开/ 关时间(s)	荧光 循环(s)
M11	 (CHDA)	P-M11	339	/	1.3/0.5	10000	252	2.1/0.7	10000
M12	 (CHDA)	P-M12	350	69.2%	2.9/1.8	10000	111	1.5/3.6	15000

表 4 二胺单体 M13, M14 对应聚合物的电致变色/电控荧光性能

Table 4 The electrochromic and electrofluorochromic properties of the polymer corresponding to M13,M14									
二胺 单体	二酐/二酸单体	聚合物	最大吸光 波长(nm)	电致变色 对比度	着色/褪色 时间(s)	电致变色 循环(s)	荧光 对比度	荧光开/ 关时间(s)	荧光 循环(s)
M13	 (CHDA)	P-M13	330	/	2.0/1.7 1.6/1.2	6000	82	0.6/4.8	6000
M14	 (CHDA)	P-M14	850	65 % 85 %	2.3/1.6 1.9/3.2	4000 2000	500	0.3/2.3	4000

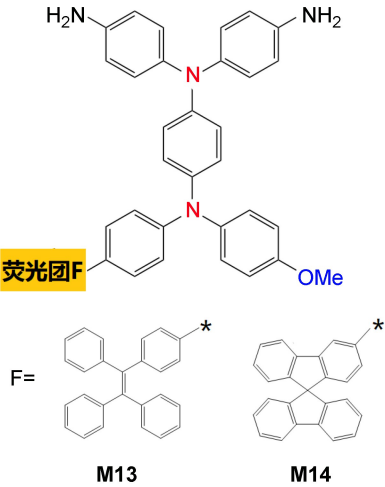


图 15 二胺单体 M13,M14 的结构示意图
Figure 15 Chemical structures of diamine monomers M13, M14

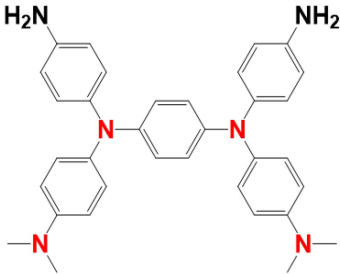


图 16 二胺单体 M15 的结构示意图

Figure 16 Chemical structure of diamine monomer M15

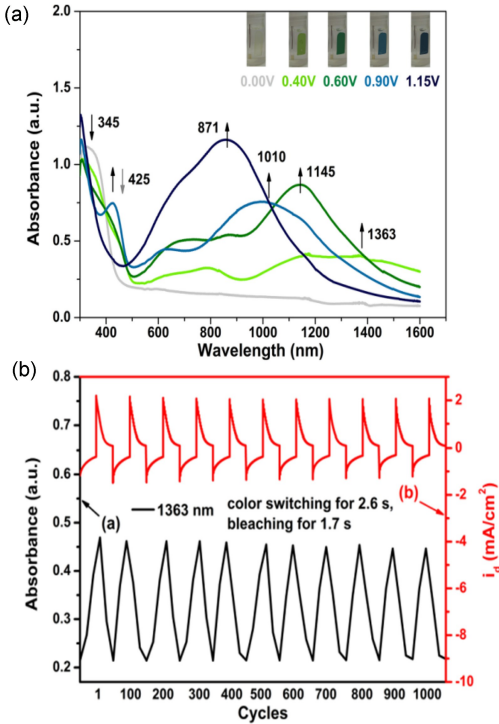


图 17 聚合物 P-M16 的电致变色性能:(a) P-M16 在不同电压下的吸收光谱;(b) 0~0.4 V 电压下,聚合物 P-M16 在 1363 nm 处的吸收光谱变化^[33](2016 SAGE Publications 版权许可)

Figure 17 Electrochromic properties of polymer P-M16. (a) Absorption spectra of P-M16 under different voltages; (b) The absorption spectrum of P-M16 at 1363 nm under 0–0.4 V (Reprinted with permission from Ref. [33]; Copyright 2016 SAGE Publications)

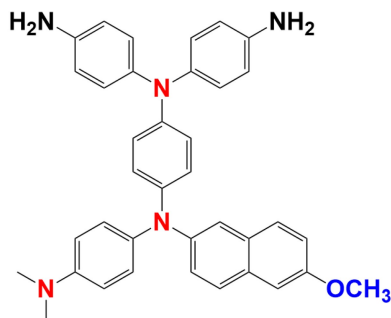


图 18 二胺单体 M16 的结构示意图

Figure 18 Chemical structure of diamine monomer M16

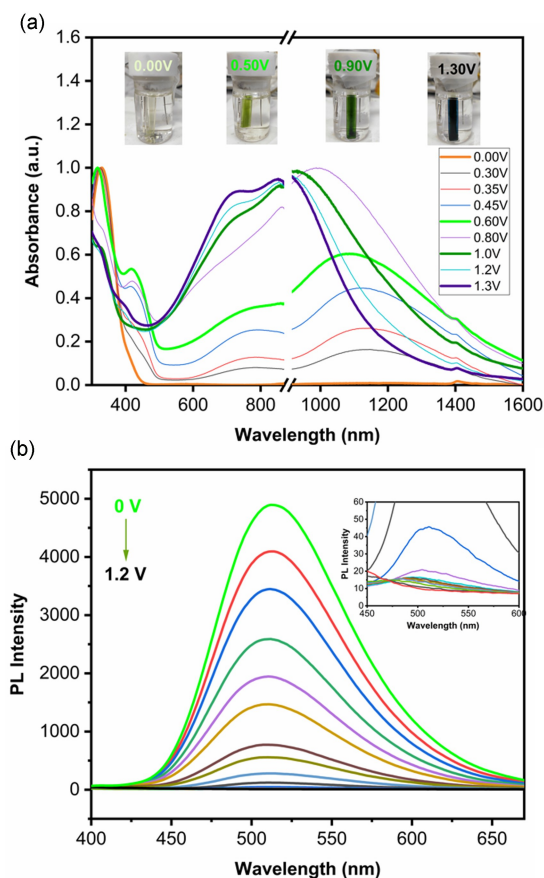


图 19 (a)P-M16 在不同电压下的吸收光谱;(b)P-M16 在不同电压下的荧光强度变化曲线

Figure 19 (a) Absorption spectra of P-M16 under different voltages;(b) Fluorescence intensity of P-M16 under different voltages

加了聚酰胺本身的固态荧光强度,强化了氧化过程中的荧光淬灭效果,使得 P-M16 具有高的荧光对比度,且经过 6000 s 循环后荧光对比度无明显衰减。

3 结论与展望

目前电致变色材料已经在建筑物外部涂层、

变色窗、防炫目后视镜、护目镜等方面有了广泛的应用,而电致变色/电控荧光双控材料仍处在发展阶段。大量研究已经证明,含有三苯胺及其衍生物结构的聚酰(亚)胺材料能够在氧化还原反应过程中表现出明显的颜色变化,是一种优异的电致变色材料,具有较大的实际应用前景。本文从结构与性能的角度出发,发现当在三苯胺结构中引入有空间位阻的基团或大体积荧光团后,可以赋予材料电控荧光特性,获得具有电致变色/电控荧光双功能的材料,极大拓展了电致变色材料的应用范围;相比于单价态体系,多价态体系在降低聚合物材料氧化还原电位的同时还能够赋予材料更加丰富的颜色变化和红外吸收特性,是一类更加具有发展前景的电致变色/电控荧光双功能材料。基于本文对三苯胺基聚酰(亚)胺材料结构与性能的分析 and 总结,期待开发出性能更优异的兼具有高颜色对比度和高荧光对比度的双功能材料,并发掘这些材料在光学显示、信息加密、可穿戴应用和荧光成像等方面的应用。

参考文献:

- [1] Yan, Y.; Sun, N. W.; Li, F. F.; Jia, X. T.; Wang, C.; Chao, D. M. Multiple stimuli-responsive fluorescence behavior of novel polyamic acid bearing oligoaniline, triphenylamine, and fluorene groups. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9 (7), 6497-6503.
- [2] Li, M. F.; Yassin, O. A.; Baczowski, M. L.; Zhang, X. Z.; Daniels, R.; Deshmukh, A. A.; Zhu, Y. M.; Otley, M. T.; Sotzing, G. A. Colorless to black electrochromic devices using subtractive color mixing of two electrochromes: a conjugated polymer with a small organic molecule. *Org. Electron.*, **2020**, 84, 105748.
- [3] Lu, S. J.; Wang, C.; Wang, H.; Liu, J. B.; Yan, H. Excellent electrochromic properties of tungsten oxide films with a mesoporous structure. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2017**, 28(14), 10049-10055.
- [4] Cai, G. F.; Wang, J. X.; Lee, P. S. Next-generation multifunctional electrochromic devices. *Acc. Chem. Res.*, **2016**, 49(8), 1469-1476.
- [5] Wang, J. L.; Sheng, S. Z.; He, Z.; Wang, R.; Pan, Z.; Zhao, H. Y.; Liu, J. W.; Yu, S. H.

- Self-powered flexible electrochromic smart window. *Nano Lett.*, **2021**, 21(23), 9976-9982.
- [6] Jeong, C. Y.; Kubota, T.; Chotsuwan, C.; Wungpornpaiboon, V.; Tajima, K. All-solid-state electrochromic device using polymer electrolytes with a wet-coated electrochromic layer. *J. Electroanal. Chem.*, **2021**, 897, 115614.
- [7] Li, Y. Y.; Zhou, Y.; Jia, X. T.; Chao, D. M. Synthesis and characterization of a dual electrochromic and electrofluorochromic crosslinked polymer. *Eur. Polym. J.*, **2018**, 106, 169-174.
- [8] Sun, J. W.; Liang, Z. Q. Swift electrofluorochromism of donor-acceptor conjugated polytriphenylamines. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(28), 18301-18308.
- [9] Su, K. X.; Sun, N. W.; Yan, Z. H.; Jin, S. Z.; Li, X. Q.; Wang, D. M.; Zhou, H. W.; Yao, J. N.; Chen, C. H. Dual-switching electrochromism and electrofluorochromism derived from diphenylamine-based polyamides with spirobifluorene/pyrene as bridged fluorescence units. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(19), 22099-22107.
- [10] Liu, J.; Li, M.; Wu, J. C.; Shi, Y. C.; Zheng, J. M.; Xu, C. Y. Electrochromic polymer achieving synchronous electrofluorochromic switching for optoelectronic application. *Org. Electron.*, **2017**, 51, 295-303.
- [11] Xu, G. P.; Zhang, L. P.; Wang, B.; Ren, Z. C.; Chen, X.; Dou, S. L.; Ren, F. F.; Wei, H.; Li, X. B.; Li, Y. Doping engineering of the flexible polyaniline electrochromic material through $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ multiple acids for the radiation regulation in snow environment. *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8(38), 13336-13341.
- [12] Lee, K. R.; Sotzing, G. A. Color tuning of black for electrochromic polymers using precursor blends. *Chem. Commun.*, **2013**, 49(45), 5192-5194.
- [13] Zhang, Q.; Tsai, C. Y.; Li, L. J.; Liaw, D. J. Colorless-to-colorful switching electrochromic polyimides with very high contrast ratio. *Nat. Commun.*, **2019**, 10(1), 1239.
- [14] Cai, W. N.; Lu, Q. Y.; Wang, S. Z.; Xiao, T. D.; Niu, H. J.; Wang, W. Synthesis and characterization of stable electrochromic polyimides with quinolin-8-yloxy-substituted triphenylamine units. *J. Electroanal. Chem.*, **2017**, 801, 388-394.
- [15] Rusu, R. D.; Damaceanu, M. D.; Ursache, S.; Constantin, C. P. Tuning the main electrochromic features by polymer backbone variation of triphenylamine-based polyamides. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2023**, 435, 114272.
- [16] Yen, H. J.; Liou, G. S. Design and preparation of triphenylamine-based polymeric materials towards emergent optoelectronic applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, 89, 250-287.
- [17] Kim, K. W.; Lee, J. K.; Tang, X. W.; Lee, Y.; Yeo, J.; Moon, H. C.; Lee, S. W.; Kim, S. H. Novel triphenylamine containing poly-viologen for voltage-tunable multi-color electrochromic device. *Dyes Pigment.*, **2021**, 190, 109321.
- [18] Santra, D. C.; Nad, S.; Malik, S. Electrochemical polymerization of triphenylamine end-capped dendron: electrochromic and electrofluorochromic switching behaviors. *J. Electroanal. Chem.*, **2018**, 823, 203-212.
- [19] Cheng, S. H.; Hsiao, S. H.; Su, T. H.; Liu, G. S. Novel aromatic poly(amine-imide)s bearing a pendent triphenylamine group: synthesis, thermal, photophysical, electrochemical, and electrochromic characteristics. *Macromolecules*, **2005**, 38, 307-316.
- [20] Shao, Y. J.; Liou, G. S. Triarylamine-based wholly aromatic polyimide with simultaneously unprecedented photoluminescence efficiency and high glass-transition temperature. *Adv. Opt. Mater.*, **2022**, 10(3), 2101949.
- [21] Sun, N. W.; Zhou, Z. W.; Chao, D. M.; Chu, X. J.; Du, Y. L.; Zhao, X. G.; Wang, D. M.; Chen, C. H. Novel aromatic polyamides containing 2-diphenylamino-(9,9-dimethylamine) units as multicolored electrochromic and high-contrast electrofluorescent materials. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2017**, 55(2), 213-222.
- [22] Sun, N. W.; Feng, F.; Wang, D. M.; Zhou, Z. W.; Guan, Y.; Dang, G. D.; Zhou, H. W.; Chen, C. H.; Zhao, X. G. Novel polyamides with fluorene-based triphenylamine: electrofluorescence and electrochromic properties. *RSC Adv.*, **2015**,

- 5(107), 88181-88190.
- [23] Sun, N. W.; Meng, S. Y.; Zhou, Z. W.; Yao, J. N.; Du, Y. L.; Wang, D. M.; Zhao, X. G.; Zhou, H. W.; Chen, C. H. High-contrast electrochromic and electrofluorescent dual-switching materials based on 2-diphenylamine-(9, 9-diphenylfluorene)-functionalized semi-aromatic polymers. *RSC Adv.*, **2016**, 6(70), 66288-66296.
- [24] Sun, N. W.; Su, K. X.; Zhou, Z. W.; Yu, Y.; Tian, X. Z.; Wang, D. M.; Zhao, X. G.; Zhou, H. W.; Chen, C. H. AIE-active polyamide containing diphenylamine-TPE moiety with superior electrofluorochromic performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(18), 16105-16112.
- [25] Meng, S. Y.; Sun, N. W.; Su, K. X.; Feng, F.; Wang, S. L.; Wang, D. M.; Zhao, X. G.; Zhou, H. W.; Chen, C. H. Optically transparent polyamides bearing phenoxy, diphenylamine and fluorene units with high-contrast of electrochromic and electrofluorescent behaviors. *Polymer*, **2017**, 116, 89-98.
- [26] Huang, Z. J.; Mou, H. R.; Xie, J. P.; Li, F.; Gong, C. B.; Tang, Q.; Fu, X. K. AIE-active electrochromic materials based on tetraphenylethylene cored benzoates with high optical contrast and coloration efficiency. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2020**, 206, 110293.
- [27] Sadowski, B.; Su, S. H.; Lin, T. C.; Lohrey, T. D.; Deperasińska, I.; Chou, P. T.; Gryko, D. T. The influence of tetraphenylethylene moieties on the emissive properties of dipyrrolonaphthiridinediones. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(45), 12306-12313.
- [28] Kang, Z. Z.; Zhang, Z.; Zhang, Y.; Chen, S. Y.; Wang, J. Y.; Yuan, M. S. Di-(2-picoyl)amine functionalized tetraphenylethylene as multifunctional chemosensor. *Anal. Chim. Acta*, **2022**, 1196, 339543.
- [29] Sun, N. W.; Tian, X. Z.; Hong, L. H.; Su, K. X.; Zhou, Z. W.; Jin, S. Z.; Wang, D. M.; Zhao, X. G.; Zhou, H. W.; Chen, C. H. Highly stable and fast blue color/fluorescence dual-switching polymer realized through the introduction of ether linkage between tetraphenylethylene and triphenylamine units. *Electrochimica Acta*, **2018**, 284, 655-661.
- [30] Cheng, S. W.; Han, T.; Huang, T. Y.; Tang, B. Z.; Liou, G. S. High-performance electrofluorochromic devices based on aromatic polyamides with AIE-active tetraphenylethylene and electro-active triphenylamine moieties. *Polym. Chem.*, **2018**, 9(33), 4364-4373.
- [31] Capodilupo, A. L.; Manni, F.; Corrente, G. A.; Accorsi, G.; Fabiano, E.; Cardone, A.; Gianuzzi, R.; Beneduci, A.; Gigli, G. Arylamino-fluorene derivatives: optically induced electron transfer investigation, redox-controlled modulation of absorption and fluorescence. *Dyes Pigment.*, **2020**, 177, 108325.
- [32] Corrente, G. A.; González, D. A.; Aktas, E.; Capodilupo, A. L.; Mazzone, G.; Ruighi, F.; Accorsi, G.; Imbardelli, D.; Rodriguez-Seco, C.; Martinez-Ferrero, E.; Palomares, E.; Beneduci, A. Vis-NIR electrochromism and NIR-green electroluminescence in dual functional benzothiadiazole-arylamino mixed-valence compounds. *Adv. Opt. Mater.*, **2023**, 11(1), 2201506.
- [33] Feng, F.; Sun, N. W.; Wang, D. M.; Zhou, H. W.; Chen, C. H. A series of organosoluble polyamides with 4-(dimethylamino)triphenylamine. *High Perform. Polym.*, **2017**, 29(8), 922-930.
- [34] Wu, J. T.; Fan, Y. Z.; Liou, G. S. Synthesis, characterization and electrochromic properties of novel redox triarylamino-based aromatic polyethers with methoxy protecting groups. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(3), 345-350.
- [35] Sun, N. W.; Meng, S. Y.; Chao, D. M.; Zhou, Z. W.; Du, Y. L.; Wang, D. M.; Zhao, X. G.; Zhou, H. W.; Chen, C. H. Highly stable electrochromic and electrofluorescent dual-switching polyamide containing bis(diphenylamino)-fluorene moieties. *Polym. Chem.*, **2016**, 7(39), 6055-6063.
- [36] Li, X. Q.; Su, K. X.; Zeng, Q.; Wang, D. M.; Zhao, X. G.; Chen, C. H. Highly stable electrochromism and electrofluorochromism derived from a bi-functional polyamide containing conjugated bis(diphenylamine-spirodifluorene) moieties. *Dyes Pigment.*, **2022**, 199, 110072.
- [37] Sun, N. W.; Su, K. X.; Zhou, Z. W.; Tian, X. Z.; Wang, D. M.; Vilbrandt, N.; Fery, A.;

- Lissel, F. ; Zhao, X. G. ; Chen, C. H. Synergistic effect between electroactive tetraphenyl-*p*-phenylenediamine and AIE-active tetraphenylethylene for highly integrated electrochromic/electrofluorochromic performances. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7(30), 9308-9315.
- [38] Su, K. X. ; Sun, N. W. ; Tian, X. Z. ; Guo, S. ; Yan, Z. H. ; Wang, D. M. ; Zhou, H. W. ; Zhao, X. G. ; Chen, C. H. High-performance blue fluorescent/electroactive polyamide bearing *p*-phenylenediamine and asymmetrical SBF/TPA-based units for electrochromic and electrofluorochromic multifunctional applications. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7(16), 4644-4652.
- [39] Sun, N. W. ; Su, K. X. ; Zhou, Z. W. ; Tian, X. Z. ; Zhao, J. H. ; Chao, D. M. ; Wang, D. M. ; Lissel, F. ; Zhao, X. G. ; Chen, C. H. High-performance emission/color dual-switchable polymer-bearing pendant tetraphenylethylene (TPE) and triphenylamine (TPA) moieties. *Macromolecules*, **2019**, 52(14), 5131-5139.
- [40] 李晓倩. 基于含三苯胺结构和高效荧光团的聚酰胺的合成及其电控荧光/电致变色性能的研究. 长春: 吉林大学, **2022**.