

• 研究论文 •

聚三芳胺/聚芴共混体系中的链构象研究

关意佳¹ 秦洁一¹ 张钰华¹ 李涛^{1*} 程东阳¹ 刘龙辉¹ 陆丹^{2*}

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000; 2. 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130000)

摘要: 聚(9,9-二辛基芴)(PFO)是一类经典蓝光共轭高分子,因其特殊的有序性平面化 β 构象而广受关注,该构象有助于提高薄膜器件的载流子迁移率等性能。近期有研究发现将PFO与其他类型高分子共混有助于提高薄膜中 β 构象含量。基于此,本文研究了共混物聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)质量比例及共混后溶质浓度对溶液和薄膜中 β 构象的影响。结果表明:浓度一定时,溶液、薄膜中 β 构象含量均随PTAA质量的增加而先呈现增加后降低的趋势;而当PTAA/PFO比例一定时,溶液、薄膜中的 β 构象和有序结构含量均随浓度的增加先增加后降低。分析认为:PTAA可能起到了一定的交联作用,适量PTAA及混合浓度有助于PFO分子链的自折叠,克服空间位阻作用及减少链缠结,从而形成更多 β 构象。
关键词: β 构象; 聚(9,9-二辛基芴)(PFO); 聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA); 浓度; 共混

Study on Chain Conformation in Polytriarylamine/ Polyfluorene Blend System

GUAN Yi-jia¹, QIN Jie-yi¹, ZHANG Yu-hua¹, LI Tao^{1*}, CHENG Dong-yang¹, LIU Long-hui¹, LU Dan^{2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130000, China)

Abstract: Poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) is a type of classic blue-light conjugated polymer that has attracted widespread attention due to its specially ordered planarized β conformation. Increasing the content of β conformation in the film will help improve device performance such as carrier mobility. Recent studies have found that blending PFO with other types of polymers can help increase the β conformation content in films. Based on this, this paper studied the effects of the content of poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (PTAA) and the solute concentration of the blend on the β conformation in solutions and films. The results show that: when the concentration is constant, the β conformation content in the solution and film first increases and then decreases with the increases of PTAA content; when the content of PTAA ratio is constant, the β conformation and ordered structure content in the solution and film first increase and then decrease with the increase of concentration. We analyzed that this is related to the self-folding and steric hindrance of the PFO molecular chain in the blend system.

Keywords: β Conformation; Poly(9,9-dioctylfluorene); Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (PTAA); Concentration; Blend

2024-01-10 收稿, 2024-02-19 录用, 2024-04-02 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金项目 (基金号 21905078, 21907024), 中国博士后科学基金面上项目 (基金号 2023M730987), 河南省博士后科研项目 (项目号 HN2022035), 河南理工大学博士基金 (基金号 B2018-47, B2019-37), 河南省高校基本科研业务费专项资金 (项目号 NSFRF230407)

本文附有电子支持材料, 与本文一并刊登在 www.gfztb.com

* 通信联系人: 李涛, E-mail: taoli17@hpu.edu.cn; 陆丹, E-mail: lud@jlu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.013

引用: 关意佳, 秦洁一, 张钰华, 李涛, 程东阳, 刘龙辉, 陆丹. 聚三芳胺/聚芴共混体系中的链构象研究. 高分子通报, 2024, 37(7), 934–943

Citation: Guan, Y. J.; Qin, J. Y.; Zhang, Y. H.; Li, T.; Cheng, D. Y.; Liu, L. H.; Lu, D. Study on chain conformation in polytriarylamine/polyfluorene blend system. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(7), 934–943

共轭聚合物具有独特的光电性能、良好的机械和加工性能, 可用于聚合物发光二极管^[1]、有机场效应晶体管^[2]、有机太阳能电池^[3]和化学传感器^[4]等多个光电领域。尽管应用潜力巨大, 如何提高共轭聚合物器件的效率和稳定性仍面临巨大挑战。薄膜中的链堆积方式、形貌特征、局部有序性结构含量及分布都会影响器件的效率、稳定性等性能。因此, 针对共轭聚合物薄膜中链构象、凝聚态结构的变化进行深入研究很有必要。

聚芴是一类经典的蓝光材料, 具有较高的荧光效率和良好的热稳定性^[5]。聚(9,9-二辛基)芴(PFO)是聚芴中的明星分子, 因其具有一种特殊的亚稳态构象(β 构象)而广受关注^[6]。PFO通常存在两种构象, 一种是链内扭转角约为 135° 的 α 构象(图1(a))^[7], 另一种是链内扭转角约为 165° 的 β 构象(图1(b))^[8]。与 α 构象相比, β 构象平面化程度大大提高, 从而增加了分子链的相对共轭长度, 理论上有利于载流子的传输, 从而提升器件效率。而大量研究也证明: 通过调控提升溶液和薄膜中 β 构象含量确实有助于提高器件的迁移率和效率^[9,10]。

溶液和薄膜中 β 构象的形成会受到诸如内部因素(如分子量)、外场因素(如浓度、温度、溶剂等)^[11,12]及处理方式(如退火、溶剂熏蒸等)^[13]的影响。目前此类研究繁多, 但大多数集中于对PFO单组分的研究, 人们通过改变PFO的分子量、浓度和制备薄膜手段等调控溶液和薄膜中的 β 构象含量。有少部分研究发现, 也可以通过将PFO与其他材料进行混合来调控PFO的 β 构象含量。如Sato等^[14]将PFO与聚苯乙烯(PS)共混, 发现溶液中可产生高含量的 β 构象, 且对应薄膜器件的电导率和荧光效率也大大提升。因此, 利用共混法调控PFO

的 β 构象含量, 制备高光电效率的PFO薄膜器件, 并获得具有独特性能的共混材料是具有重大研究前景的新方法。然而, 筛选合适的聚合物材料与PFO共混是制备高性能、高 β 构象含量的PFO光电薄膜器件的关键一步。聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)是共轭聚合物中的优秀代表(图1c), 其具有良好的透光性、稳定性以及较高的空穴传输迁移率^[15,16], 近年来已在大量研究中被用作太阳能电池及场效应晶体管的空穴传输层材料^[17–21]。但由于分子结构限制, 其结晶性较差。若与PFO进行共混, 易引入较多有自掺杂能力的平面化 β 构象, 理论上有助于改善薄膜形貌、结构特征从而进一步提高器件性能。

根据以上研究思路, 本文中, 我们主要研究了PFO/PTAA共混比例及混合材料总浓度对溶液和薄膜中 β 构象的影响。首先通过紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)、荧光光谱(PL)和动态光散射(DLS)研究PTAA质量比例及溶质浓度变化对共混溶液和薄膜中分子链结构和 β 构象的影响情况。其次继续利用光谱、原子力显微镜(AFM)和偏光显微镜(POM)研究了溶质浓度变化对混合薄膜中 β 构象含量及形貌结构的影响。最后根据研究结果对相关机制进行了分析讨论。这为探究共混条件下 β 构象的形成机理、选择最佳配比及浓度等条件制备高 β 构象含量的溶液和薄膜, 从而制备高效率光电器件提供了理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 实验材料及样品制备

聚(9,9-二辛基芴)(PFO)购于American Dye Source公司, 批号为ADS329BE, 分子量约为 $1.17 \times$

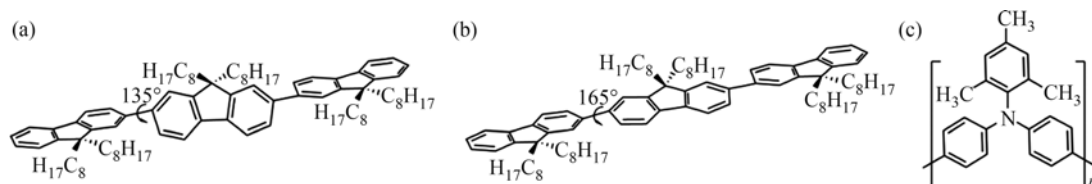


图1 PFO的分子结构:(a) α 构象和(b) β 构象;(c) PTAA的分子结构

Figure 1 Molecular structures of PFO: (a) α conformation and (b) β conformation; (c) Molecular structure of PTAA

10^5 , PDI为1.42。聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)购于百灵威科技公司,批号为976751,分子量约为 5.0×10^4 。甲苯溶剂的纯度 $\geq 99.7\%$,1,2-二氯乙烷(DCE)的纯度 $\geq 99.7\%$,均购于天津红岩试剂厂,使用过程中未作进一步纯化。

不同PTAA质量比例的溶液和薄膜制备过程:先将PFO和PTAA分别充分溶解于甲苯中,再添加不同质量比例的PTAA溶液到PFO溶液中,得到PTAA质量比例为0%~100%的溶液。所有溶液的最终浓度均为2 mg/mL。取以上溶液在室温下以1000 r/min速率旋涂30 s,得到不同PTAA质量比例溶液对应的旋涂薄膜。

不同溶质浓度的混合溶液和薄膜的制备:取同等质量的PTAA和PFO共同溶解在甲苯中,再将溶液分别稀释至所需浓度,得到PTAA质量比例为50%、混合溶质总浓度在1~10 mg/mL的混合溶液。取以上溶液在室温下以1000 r/min旋涂30 s,即得到不同溶质浓度溶液对应薄膜。再将薄膜同时浸泡在1,2-二氯乙烷(DCE)溶液中30 s后,取出自然干燥,即可得到均匀的薄膜。

1.2 测试方法

利用动静联用光散射仪(ALV-CGS3)进行溶液的动态光散射测试,测试所用石英瓶直径为2 cm。利用紫外-可见分光光度计(UV-1700)进行溶液和薄膜的紫外-可见光吸收光谱表征测试,溶液测试的石英池厚度为1 cm,测试范围在300~600 nm。薄膜则是通过将石英片放在特制样品台上测试,多角度测试然后取平均值,范围不变。利用英国爱丁堡仪器公司(Edinburgh Instruments, EI)的荧光光谱仪(Edinburgh FLS 1000)型测定溶液和薄膜的荧光光谱,激发波长为380 nm,测试范围为400~600 nm。利用蔡司Axio Image2 Po1型偏光显微镜和美国Bruker公司生产的原子力显微镜(Dimension ICON)进行薄膜的有序性和形貌测试。

2 结果与讨论

2.1 PTAA质量比例对混合溶液和薄膜中 β 构象形成及含量的影响

为系统研究PTAA对混合体系中 β 构象的影响,首先研究了混合溶液的光谱性质。据报道PFO溶液中 α 构象的紫外吸收特征峰出现在383 nm左右^[22], β 构象特征峰出现在433 nm左右^[23],PTAA在328和380 nm处都有吸收,与PFO的 α 构象峰有

一定的重叠^[24]。如图2(a)所示,当PTAA质量比例在0%~30%和60%~100%时,曲线在328 nm存在较低的PTAA特征肩峰,在385 nm附近有PFO的 α 构象和PTAA特征峰的重叠峰;当PTAA质量比例在40%~60%时,曲线还在约434 nm处出现了极为微弱的 β 构象特征峰。插图内放大结果显示:随着PTAA质量比例从40%增长到60%,虽然信号较为微弱,但 β 构象特征峰的高度还是出现了先升高后降低的趋势。通过分峰法(电子支持材料图S1)计算得到混合溶液中 β 构象占PFO的比例(电子支持材料表S1),及与PTAA质量比例关系的变化图(图2d),发现PTAA比例在0%~30%和70%~100%时 β 构象含量为0;PTAA质量比例在40%、50%和60%时, β 构象含量分别是1.0%、1.9%、0.8%,呈现先升高后降低的趋势。

通过观察溶液中的紫外光谱数据,我们可以发现:纯PFO溶液中没有 β 构象,但加入中等比例的PTAA可以促使PFO链结构发生转变形成微量的 β 构象。这与PTAA加入过程中分子链结构的变化应该有一定的关联。为了深入了解相关机制,利用动态光散射(DLS)研究了混合溶液中分子链的存在状态。图2(b)为以上溶液中的流体力学半径(R_h)分布。结果显示:混合溶液中平均粒径分布在2~6 nm之间,这属于单链区间^[25],并且随PTAA比例增加而增加,说明PTAA单链的 R_h 大于PFO。结果表明:混合溶液中分子链均为单链。加入较低和较高质量比例PTAA都不会改变混合溶液中PFO的单链状态。

可见,PTAA质量比例会影响溶液中的 β 构象含量,那么对应薄膜中的 β 构象含量又会产生怎样的变化?我们同样通过光谱性质来研究这一过程。图2(c)是以上溶液旋涂所得薄膜的紫外-可见光吸收光谱。当PTAA质量比例在40%~60%时,根据放大插图, β 构象特征峰的信号较为明显,呈现先升高后降低的趋势。同样通过分峰法(电子支持材料图S1)计算得到混合薄膜中 β 构象含量(电子支持材料表S1)及随PTAA比例变化曲线(图2d)。发现PTAA质量比例在0%~30%和70%~100%时,混合薄膜中无 β 构象;而PTAA质量比例在40%、50%和60%时,混合薄膜中 β 构象含量分别是9.9%、10.6%和9.7%,这些结果与溶液中的 β 构象含量变化趋势一致,符合先升高后降低的结论,但在数值上有较大提高。

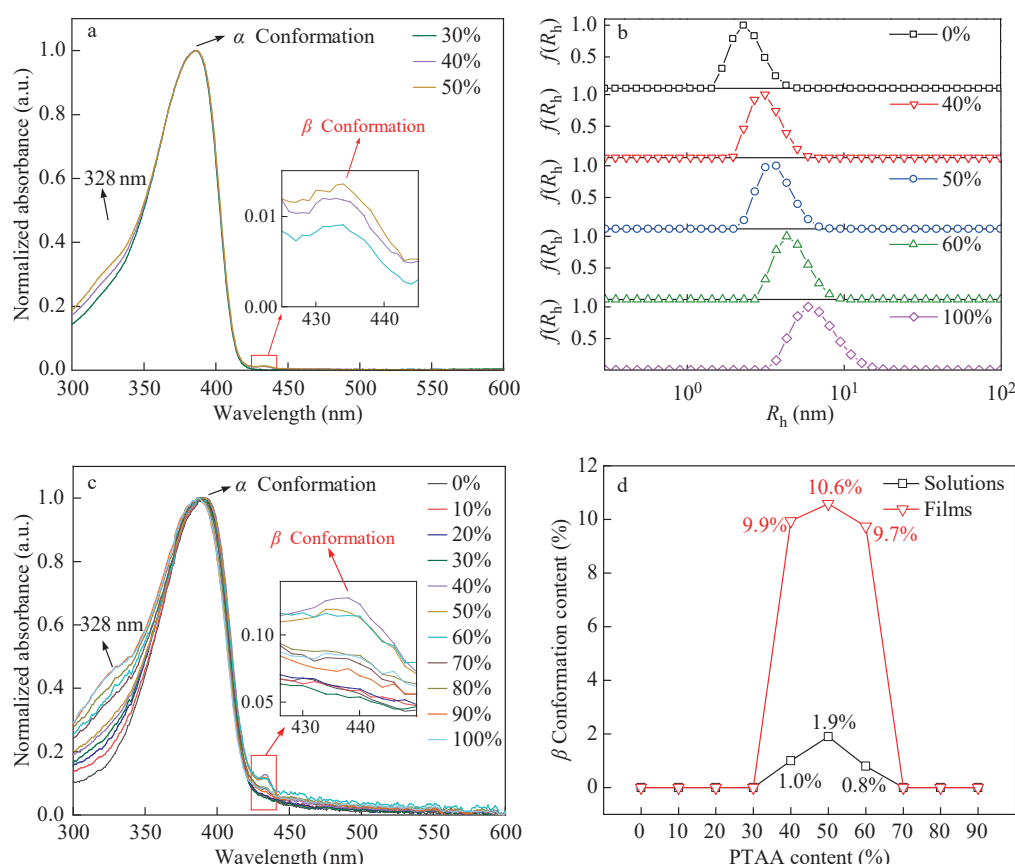


图2 (a) PTAA 含量为 0%~100% 的溶液的归一化紫外可见光谱; (b) 不同 PTAA 含量的溶液的水动力半径分布; (c) PTAA 含量为 0%~100% 的薄膜的归一化紫外可见光谱; (d) 溶液和薄膜中 β 构象含量与 PTAA 含量之间的相关性

Figure 2 (a) Normalized UV-Vis spectra of solutions with PTAA content from 0% to 100%; (b) Hydrodynamic radius distribution of solutions with different PTAA contents; (c) Normalized UV-Vis spectra of films with PTAA content from 0% to 100%; (d) Correlation between β conformation content and PTAA content in solutions and films

以上结果表明:由 PTAA/PFO 共混溶液旋涂所得薄膜中也存在 β 构象,其含量相比溶液中有一定提升。而随着 PTAA 质量比例的增加,薄膜中 β 构象的含量先升高后降低,与溶液中的规律一致。我们推断:中等质量比例(40%~60%)的 PTAA/PFO 混合溶液中的链结构分布可能有某种特殊性质,使得溶液中 PFO 少量单链发生链构象转变成 β 构象。这一结构变化规律可以传递到薄膜中,且更加明显。具体机理我们将在后面讨论。

2.2 混合溶质总浓度对溶液和薄膜中 β 构象的影响

根据上节研究结果,PTAA 质量比例在 50% 时,混合溶液和薄膜中 β 构象含量最多。因此,在之后继续采用这一比例,研究了该比例下溶质浓度变化对混合溶液和薄膜中 β 构象的影响。首先,测定了不同溶质浓度(1~10 mg/mL)时混合溶液的紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis),如图 3(a) 所示。

结果发现,所有曲线均在 388 nm 附近出现 α 构象和 PTAA 重叠峰,且在 433 nm 附近也出现 β 构象特征峰。在研究浓度范围内, β 构象特征峰高度随浓度增加先升高(1~6 mg/mL)后降低(6~10 mg/mL)。根据计算所得混合溶液中 β 构象百分比含量(电子支持材料表 S2)及随 PTAA 比例变化曲线(图 3d),发现随着混合溶液浓度从 1 mg/mL 增加到 6 mg/mL, β 构象含量从 2.5% 升高到 3.6%;随着溶液浓度从 6 mg/mL 升高到 10 mg/mL, β 构象含量从 3.6% 下降到 2.7%。可见,随溶质浓度增加,混合溶液中 β 构象含量呈现先增后降的趋势。

为了深入了解溶质浓度对混合溶液中链结构的影响机理,利用动态光散射(DLS)研究部分代表性混合溶液中分子链的流体力学半径(R_h)及分布,如图 3(b) 所示。在研究浓度范围内,分子链的流体力学半径分布均在 10 nm 左右,证明这些分子链仍呈现单链分布。这些结果表明,溶质浓度

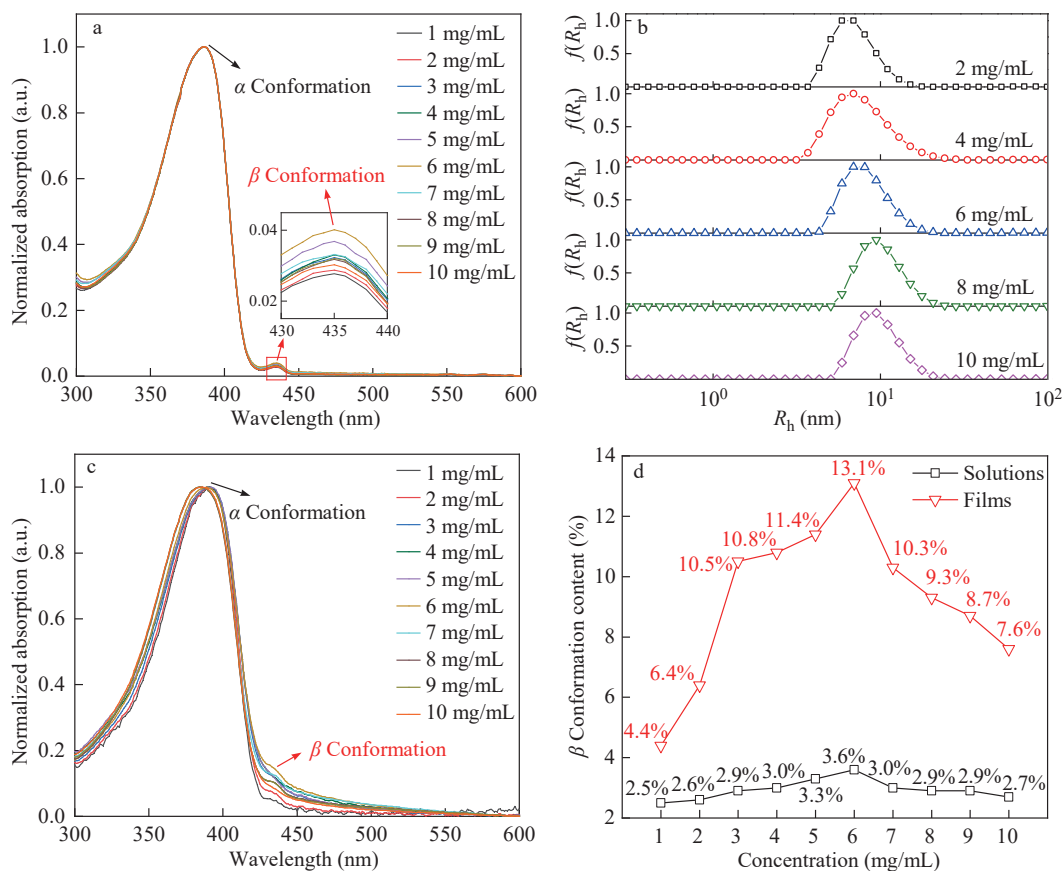


图3 (a)浓度为1~10 mg/mL的溶液的归一化紫外可见光谱;(b)不同浓度溶液的水动力半径分布;(c)浓度为1~10 mg/mL的薄膜的归一化紫外可见光谱;(d)溶液和薄膜中 β 构象含量与浓度的相关性

Figure 3 (a) Normalized UV-Vis spectra of solutions with concentrations from 1 mg/mL to 10 mg/mL; (b) Hydrodynamic radius distribution of solutions with different concentrations; (c) Normalized UV-Vis spectra of films with concentrations from 1 mg/mL to 10 mg/mL; (d) Correlation between β conformation content and concentration in solutions and films

的变化会影响混合溶液中 β 构象含量,但并不是以诱导分子链形成聚集,分子链均以单链形式存在,即 β 构象的形成发生在单链状态而非聚集状态。根据我们之前的研究,单组分的PFO溶液中, β 构象的形成发生在分子单链内部,由分子自折叠形成。因此,该DLS结果和我们之前的研究结果^[6]一致。

之后我们继续研究了溶质浓度对旋涂薄膜中 β 构象含量的影响情况。图3(c)给出了不同溶质浓度的PTAA/PFO混合溶液直接旋涂得到的薄膜紫外-可见吸收光谱图。结果发现,所有曲线均在433 nm出现 β 构象特征吸收峰。在研究浓度范围内, β 构象特征峰高度依然随浓度增加先升高(1~6 mg/mL)后降低(6~10 mg/mL)。通过分峰法(电子支持材料图S2)计算得到混合薄膜中 β 构象含量(电子支持材料表S2),及随PTAA质量比例变化曲线(图3d)。可见,薄膜浓度从1 mg/mL

增加到6 mg/mL时, β 构象含量从4.4%增加到13.1%;薄膜浓度从6 mg/mL增加到10 mg/mL时, β 构象含量从13.1%降低到7.6%。即随浓度增加,混合薄膜中 β 构象含量同样先增后降,这与溶液现象仍保持一致。这些结果进一步表明:混合溶液中溶质浓度变化会引起 β 构象含量变化,并且这一规律可以传递到薄膜中。

2.3 DCE浸泡处理后浓度对薄膜中 β 构象及链堆积结构的影响

根据相关报道:PFO薄膜中的分子链经过1,2-二氯乙烷(DCE)浸泡处理会发生重组聚集从而产生较多 β 构象^[26]。为了了解PTAA/PFO混合薄膜是否也能产生类似现象以及浓度的影响,对薄膜进行同样处理。图4(a)给出了经DCE浸泡后不同浓度对应薄膜的紫外-可见光吸收光谱图。结果发现,所有曲线均在433 nm出现较高的 β 构象特征峰。在研究浓度范围内, β 构象特征峰高度随浓度

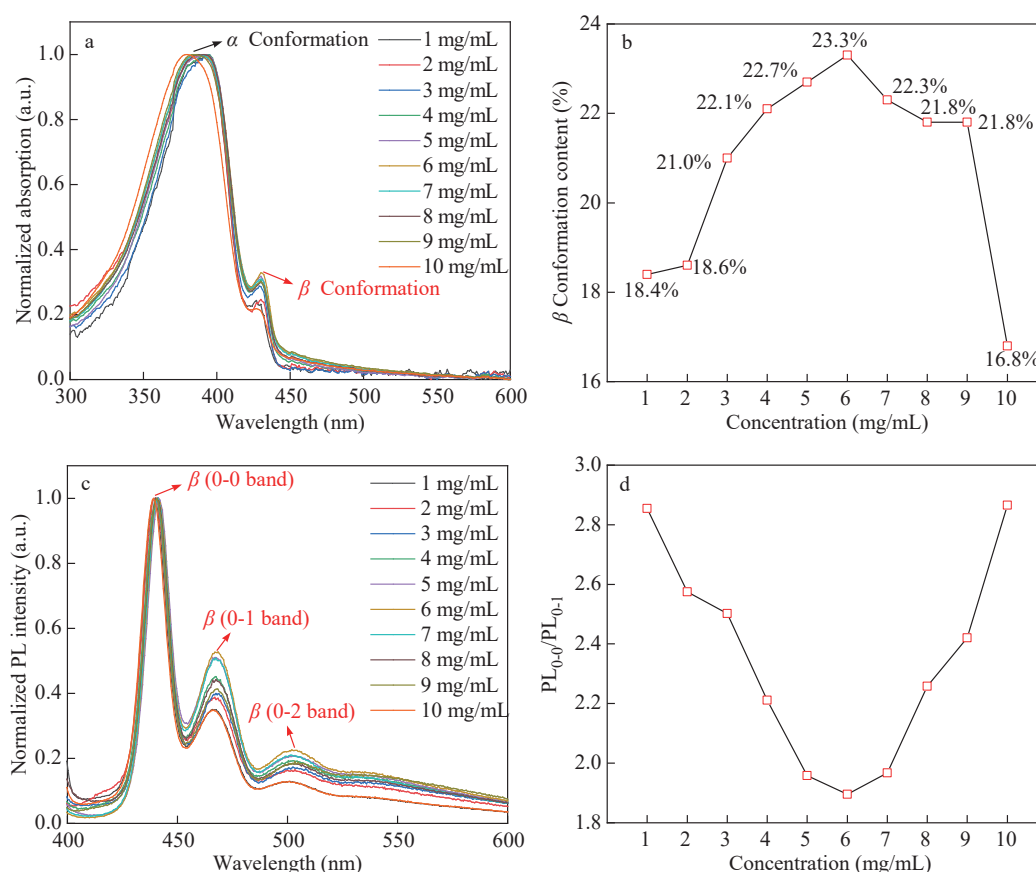


图4 (a)浓度为1~10 mg/mL的薄膜的归一化紫外可见光谱;(b)薄膜中 β 构象含量与浓度的相关性;(c)浓度为1~10 mg/mL的薄膜的归一化聚光光谱;(d)根据图4(c)中薄膜(1~10 mg/mL)聚光光谱计算得出的 PL_{0-0}/PL_{0-1} 比率

Figure 4 (a) Normalized UV-Vis spectra of films with concentrations from 1 mg/mL to 10 mg/mL; (b) Correlation between β conformation content and concentration in films; (c) Normalized PL spectra of films with concentrations from 1 mg/mL to 10 mg/mL; (d) PL_{0-0}/PL_{0-1} ratio calculated from the film (1–10 mg/mL) PL spectra in Fig. 4(c)

增加先升高(1~6 mg/mL)后降低(6~10 mg/mL)。通过计算薄膜中 β 构象百分比含量(电子支持材料表S3),得到其随共混物浓度变化的曲线图(图4b):随着浓度从1 mg/mL增加到6 mg/mL, β 构象百分比含量从18.4%增加到23.3%;随着溶液浓度从6 mg/mL升高到10 mg/mL, β 构象百分比含量从23.3%下降到16.8%。可见,所有薄膜在经DCE浸泡后,其 β 构象含量相比于直接旋涂均有较大提高;但随着浓度的增加,混合薄膜中 β 构象含量依然呈现先增后降的规律,这与未经DCE处理薄膜的现象一致。

图4(c)是经DCE浸泡后薄膜的荧光光谱图,所有曲线都在最高点归一化。PFO薄膜中 α 构象的荧光发射峰分别在416、440和470 nm左右,分别对应于 α 构象的0-0、0-1和0-2电子能级跃迁^[27]; β 构象的荧光发射峰分别在440、468和505 nm左右,分别对应于 β 构象的0-0、0-1和0-2电子能级

跃迁^[27]。而PTAA荧光发射峰分别在约420、445和475 nm左右,与PFO的 α 构象发射峰有一定的重合^[28]。结果发现,所有曲线均在440、468和505 nm出现 β 构象的特征发射峰。荧光光谱中0-0和0-1峰的相对强度变化可以反映薄膜中分子链有序性的变化, PL_{0-0}/PL_{0-1} 比值的降低代表PFO链有序性和 β 构象含量的增加^[11]。根据图4(c)计算 PL_{0-0}/PL_{0-1} 的比值并绘制折线图(图4d),随着浓度从1 mg/mL增加到10 mg/mL, PL_{0-0}/PL_{0-1} 的比值先降低后升高。结果表明,随浓度增加, β 构象含量变化情况与紫外光谱图中随浓度增加而先增加后降低的趋势一致。

为了进一步探究经DCE处理后薄膜的形貌及内部有序结构,根据光谱研究结果,选取了最具有代表性的三个浓度:1、6、10 mg/mL进行了形貌及内部有序性结构研究。图5(a)~5(c)为经DCE浸泡处理后薄膜的原子力显微镜(AFM)图像。 R_q

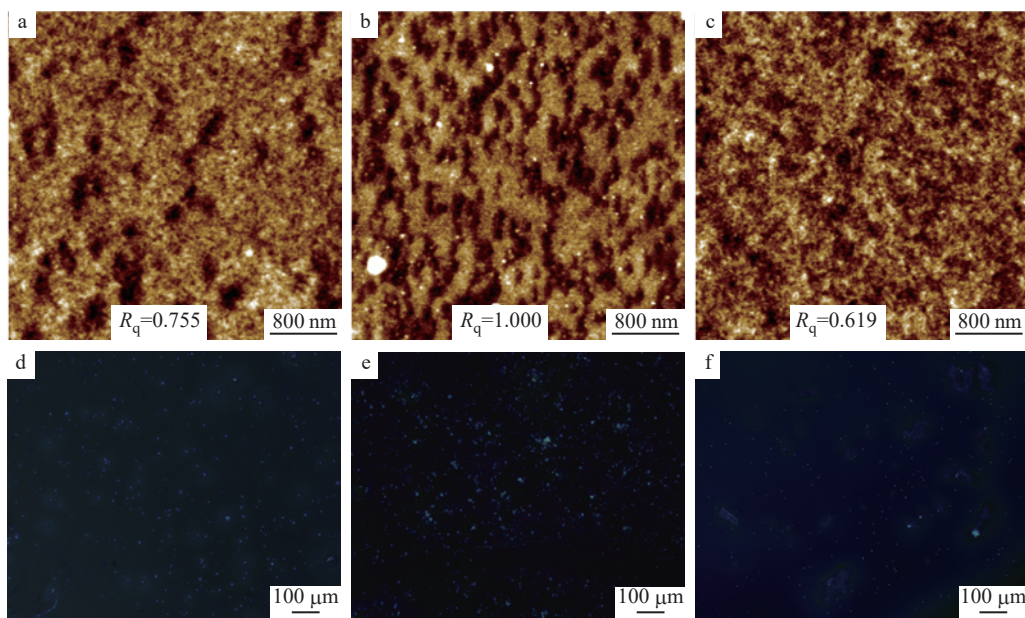


图5 不同浓度薄膜的原子力显微镜图像:(a) 1 mg/mL, (b) 6 mg/mL, (c) 10 mg/mL; 不同浓度薄膜的 POM 图像:(d) 1 mg/mL, (e) 6 mg/mL, (f) 10 mg/mL

Figure 5 AFM images of films with different concentrations: (a) 1 mg/mL, (b) 6 mg/mL, (c) 10 mg/mL; POM images of films with different concentrations: (d) 1 mg/mL, (e) 6 mg/mL, (f) 10 mg/mL

代表的是共混物薄膜的均方根粗糙度, R_q 值越大, 代表薄膜粗糙度越大^[12]。可以看到: 浓度为 1 mg/mL ($R_q=0.755$ nm) 和 10 mg/mL ($R_q=0.619$ nm) 的薄膜表面形状较为平滑, 而浓度为 6 mg/mL ($R_q=1.000$ nm) 的薄膜中出现了区域块状结构。因此薄膜粗糙度的变化与浓度相关, 随着浓度增加呈现先增大后减小的现象。图 5(d)~5(f) 给出了 DCE 浸泡处理后薄膜的偏光显微镜 (POM) 图像。可以看到: 1 和 10 mg/mL 薄膜中有离散的小面积蓝色亮光, 说明存在较少的有序结晶区域; 6 mg/mL 薄膜中有更大面积的蓝色亮光, 说明有序性结构或者结晶区域更多, 证明 DCE 浸泡后的混合薄膜中出现了较多的有序结晶性区域。这些结晶结构随浓度的增加先增加后降低, 进而影响到薄膜形貌, 使薄膜的粗糙度也呈现先增加后降低趋势。虽然以往有报道称这些结晶区域不一定是 β 相, 因为 α 相也有明显的布拉格衍射峰, 可以形成结晶结构^[29], 但结合以上现象, 我们认为这些有序区域可能与 β 构象之间存在一定的联系。 β 构象可能存在于这些结晶区域中, 影响到结晶的面积及分布。

2.4 浓度对 PTAA/PFO 混合溶液和薄膜中 β 构象的影响及相关机理

总结以上研究结果: 固定浓度 2.0 mg/mL 时 (图 6a), 随着 PTAA 质量比例的增加, PFO 中逐渐

有微量的 α 构象转变成成为 β 构象, 但转化比率却是先升高后降低, 在 50% 时能达到最大。DLS 结果证明在所有质量比例时溶液中分子都以单链形式存在。我们之前的研究^[6]发现 β 构象形成主要是由于分子单链自折叠。因此, 我们认为: 在 PTAA 质量比例较低时, PFO 单链之间距离较近, 彼此之间有微弱的作用力, 但此时溶解性良好, 链呈伸展状态, 难以形成 β 构象。当 PTAA 比例升高时, 适量比例的 PTAA 链可能与 PFO 链之间产生芳环的堆叠作用, 会诱导极少量 PFO 链产生自折叠和扭曲, 从而使得 α 构象形成 β 构象。而若 PTAA 比例过高, PFO 比例下降, PTAA 的作用下 PFO 链保持均匀受力状态, 链反而不容易产生自折叠, β 构象的含量也随之急剧降低直至消失。当溶液经旋涂作用挥发成为薄膜时, 随着溶剂挥发, 分子链之间距离减小, 排斥作用下分子链更容易进行自折叠, 从而使 PTAA 质量比例适中的薄膜中形成更多的 β 构象。而在固定 PTAA/PFO 比例条件下 (图 6b), 随着溶质浓度的增加, 没有形成聚集的同时, β 构象的含量也是先增加后降低。推测低浓度时, 链间距离相对较远, 由 PTAA 诱导产生的 PFO 自折叠作用不足, 导致只有少量 α 链转变成 β 构象。浓度升高时, 链间距离减小, 链折叠能力增强, 使得更多 α 链转变成 β 构象。若浓度进一步升高, 链浓

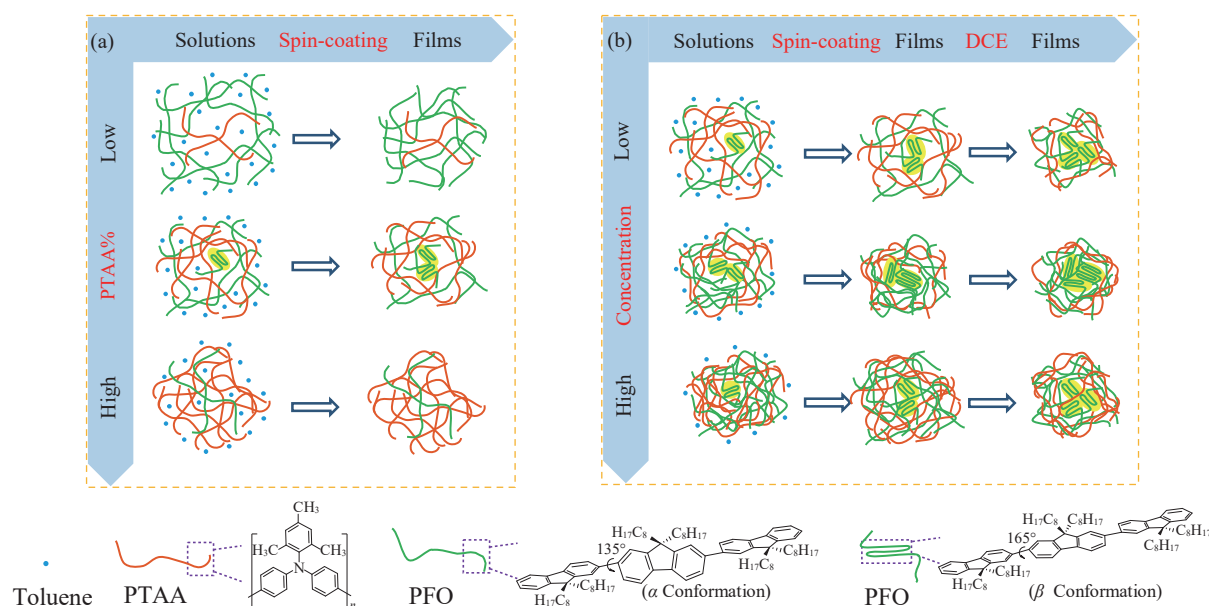


图 6 (a)不同 PTAA 含量下链结构从溶液到薄膜的转化过程机理;(b)不同浓度下链结构从溶液到薄膜的转化过程机理

Figure 6 (a) Mechanism of the transformation process of chain structure from solution to film with different PTAA contents;

(b) Mechanism of the transformation process of chain structure from solution to film with different concentrations

度过高反而容易产生缠结作用,干扰了分子链的自折叠以及 β 构象的形成。DCE 浸泡产生的效果和机理类似。在 DCE 这一劣溶剂浸泡作用下,分子链溶解性下降,链之间排斥作用迅速增强,分子链自折叠能力增强形成较多 β 构象,同时伴随较多的结晶区域,但浓度过低时链排斥作用较弱,过高时缠结作用增强,均阻碍了 β 构象含量和有序结晶区域的进一步增加。

3 结论

本文研究了 PTAA/PFO 共混比例及溶质浓度对混合溶液和薄膜中 β 构象、链结构的影响。研究发现:固定溶质浓度下,共混比例适中时可以促使溶液中微量 PFO 链发生构象转变形成 β 构象,但过低或过高质量比例时,此现象均不会发生。这可能是由于中等质量比例的 PTAA 会对 PFO 链造成挤压作用,使 PFO 单链发生自我折叠形成 β 构象;当混合比例固定,溶质浓度增加时,对应溶液和薄膜中 β 构象含量均呈现先增加后降低的现象。可能由于较低浓度溶液中分子链相距相对较远,链间作用较弱,可以发生自折叠 PFO 的单链较少;而较高浓度溶液中分子链相距相对较近,位阻干扰作用较强, PFO 单链没有足够的空间发生自我折叠;只有当溶液浓度适中时, PFO 单链可才能有足够的链间作用力以及空间发生自我折

叠,形成相对较多的 β 构象。本工作初步探索了 PTAA/PFO 共混体系中 β 构象与混合比例及溶质浓度之间的关系并揭示其相关机制,对于深刻理解溶液和薄膜在共混及浓度变化下链结构转变过程,选择合适的共混比例及溶质浓度,制备高载流子迁移率的光电器件具有重要意义。

参考文献

- Yan, L.; Lu, Q. Q.; Liu, X.; Zhao, H. C.; Wu, Y. L.; Li, J.; Miao, Y. Q.; Wang, H. Achieving ultra-narrowband deep blue emission by designing D- π -D molecular-structure with conjugated donors. *Tetrahedron*, **2023**, 140, 133475.
- Jo, G.; Jeong, J. W.; Choi, S.; Kim, H.; Park, J. J.; Jung, J.; Chang, M. Large-scale alignment of polymer semiconductor nanowires for efficient charge transport via controlled evaporation of confined fluids. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(1), 1135–1142.
- 张拨, 余永高, 刘治田, 刘熙, 段春晖, 黄飞. 基于 3,4-二氰基噻吩的宽带隙共轭聚合物的设计合成与光伏应用. *高分子学报*, **2020**, 51(6), 620–631.
- Guan, Y. J.; Yu, D. Q.; Sun, H. J.; Ren, J. S.; Qu, X. G. A β aggregation behavior at interfaces with switchable wettability: a bioinspired perspective to understand amyloid formation. *Chem. Commun.*, **2021**, 57(21), 2641–2644.
- Bai, Z. M.; Liu, Y.; Li, T.; Li, X. N.; Liu, B.; Liu, B.; Lu, D. Quantitative study on β -phase heredity based on poly(9,

- 9-dioctylfluorene) from solutions to films and the effect on hole mobility. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120(49), 27820–27828.
- 6 Li, T.; He, Q. L.; Guan, Y. J.; Liao, J. G.; He, Y. Y.; Luo, X. L.; Cao, W. J.; Cui, Z. D.; Jia, S. K.; Liu, A. J.; Yao, S. Y.; Guan, X. M.; Zhang, H.; Lu, D. Influence of molecular weight and the change of solvent solubility on β conformation and chains condensed state structure for poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) in solution. *Polymer*, **2022**, 240, 124471.
- 7 Huang, L.; Li, T.; Liu, B.; Zhang, L. L.; Bai, Z. M.; Li, X. N.; Huang, X. N.; Lu, D. A transformation process and mechanism between the α -conformation and β -conformation of conjugated polymer PFO in precursor solution. *Soft Matter*, **2015**, 11(13), 2627–2638.
- 8 Liu, Y. D.; Zhang, Q.; Yu, X. H.; Liu, J. G.; Han, Y. C. Increasing the content of β phase of poly(9,9-dioctylfluorene) by synergistically controlling solution aggregation and extending film-forming time. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2019**, 37(7), 664–673.
- 9 Zhang, X. W.; Xu, Y. N.; Fan, L. X.; Zhang, X. L.; Qin, Y.; Chen, Y. H.; Wang, J.; Yu, M. N.; Lai, W. Y.; Huang, W. Facile brush-coated β -phase poly(9,9-dioctylfluorene) films for efficient and stable pure-blue polymer light-emitting diodes. *Org. Electron.*, **2019**, 75, 105380.
- 10 Liang, J. F.; Yu, L.; Zhao, S.; Ying, L.; Liu, F.; Yang, W.; Peng, J. B.; Cao, Y. Improving efficiency and color purity of poly(9,9-dioctylfluorene) through addition of a high boiling-point solvent of 1-chloronaphthalene. *Nanotechnology*, **2016**, 27(28), 284001.
- 11 Li, T.; He, Q. L.; Guo, Y. N.; Guan, Y. J.; Zhang, Y. H.; Cao, W. J.; Qin, J. Y.; Liao, J. G.; Guan, X. M.; Lu, D. Chain structure and β conformation of poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) with different molecular weights delivering from the solution to the film in a drop-casting process. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, 24(46), 28191–28204.
- 12 Liu, B.; Zhang, H.; Ren, J. X.; Ma, T. N.; Yu, M. N.; Xie, L. H.; Lu, D. Effect of solvent aromaticity on poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) chain solution behavior and film condensed state structure. *Polymer*, **2019**, 185, 121986.
- 13 Ma, T. N.; Song, N. N.; Qiu, J.; Zhang, H.; Lu, D. Synergistic effects of external electric field and solvent vapor annealing with different polarities to enhance β -phase and carrier mobility of the poly(9,9-dioctylfluorene) films. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2020**, 36(6), 1310–1319.
- 14 Sato, T.; Kobayashi, T.; Chichibu, K.; Kanai, K. Controlled formation of the β -phase in poly(9,9-dioctylfluorene) by blending with low-molecular-weight polystyrene. *Polymer*, **2023**, 285, 126375.
- 15 Rombach, F. M.; Haque, S. A.; MacDonald, T. J. Lessons learned from spiro-OMeTAD and PTAA in perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **2021**, 14(10), 5161–5190.
- 16 Heo, J. H.; Han, H. J.; Lee, M.; Song, M.; Kim, D. H.; Im, S. H. Stable semi-transparent $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ planar sandwich solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8(10), 2922–2927.
- 17 Zhao, Q.; Wu, R. S.; Zhang, Z. L.; Xiong, J.; He, Z.; Fan, B. J.; Dai, Z. J.; Yang, B. C.; Xue, X. G.; Cai, P.; Zhan, S. P.; Zhang, X. L.; Zhang, J. Achieving efficient inverted planar perovskite solar cells with nondoped PTAA as a hole transport layer. *Org. Electron.*, **2019**, 71, 106–112.
- 18 Kim, Y.; Jung, E. H.; Kim, G.; Kim, D.; Kim, B. J.; Seo, J. Sequentially fluorinated PTAA polymers for enhancing V_{OC} of high-performance perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8(29), 1801668.
- 19 Heo, J. H.; Im, S. H.; Noh, J. H.; Mandal, T. N.; Lim, C. S.; Chang, J. A.; Lee, Y. H.; Kim, H. J.; Sarkar, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Seok, S. I. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nat. Photonics*, **2013**, 7, 486–491.
- 20 Li, F. Z.; Deng, X.; Qi, F.; Li, Z.; Liu, D. J.; Shen, D.; Qin, M. C.; Wu, S. F.; Lin, F.; Jang, S. H.; Zhang, J.; Lu, X. H.; Lei, D. Y.; Lee, C. S.; Zhu, Z. L.; Jen, A. K. Y. Regulating surface termination for efficient inverted perovskite solar cells with greater than 23% efficiency. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(47), 20134–20142.
- 21 Wang, Q.; Dong, Q. F.; Li, T.; Gruverman, A.; Huang, J. S. Thin insulating tunneling contacts for efficient and water-resistant perovskite solar cells. *Adv. Mater.*, **2016**, 28(31), 6734–6739.
- 22 Knaapila, M.; Dias, F. B.; Garamus, V. M.; Almásy, L.; Torkkeli, M.; Leppänen, K.; Galbrecht, F.; Preis, E.; Burrows, H. D.; Scherf, U.; Monkman, A. P. Influence of side chain length on the self-assembly of hairy-rod poly(9,9-dialkylfluorene)s in the poor solvent methylcyclohexane. *Macromolecules*, **2007**, 40(26), 9398–9405.
- 23 Liu, B.; Lin, J. Y.; Lei, Z. F.; Sun, M. L.; Xie, L. H.; Xue, W.; Yin, C. R.; Zhang, X. W.; Huang, W. Solvent and steric hindrance effects of bulky poly(9,9-diarylfuorene)s on conformation, gelation, morphology, and electroluminescence. *Macromol. Chem. Phys.*, **2015**, 216(10), 1043–1054.
- 24 Xu, A.; Huang, Q. C.; Luo, K. Y.; Qin, D. H.; Xu, W.; Wang, D.; Hou, L. T. Efficient nanocrystal photovoltaics with PTAA as hole transport layer. *Nanomaterials*, **2022**,

- 12(17), 3067.
- 25 Li, T.; Huang, L.; Bai, Z. M.; Li, X. N.; Liu, B.; Lu, D. Study on the forming condition and mechanism of the β conformation in poly(9,9-dioctylfluorene) solution. *Polymer*, **2016**, 88, 71–78.
- 26 Zhang, X. W.; Lei, Z. F.; Hu, Q.; Lin, J. Y.; Chen, Y. H.; Xie, L. H.; Lai, W. Y.; Huang, W. Stable pure-blue polymer light-emitting devices based on β -phase poly(9,9-dioctylfluorene) induced by 1,2-dichloroethane. *Appl. Phys. Express*, **2014**, 7(10), 101601.
- 27 Liu, B.; Li, T.; Zhang, H.; Ma, T. N.; Ren, J. X.; Liu, B.; Liu, B.; Lin, J. Y.; Yu, M. N.; Xie, L. H.; Lu, D. Polyfluorene (PF) single-chain conformation, β conformation, and its stability and chain aggregation by side-chain length change in the solution dynamic process. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122(26), 14814–14826.
- 28 Klein, J. R.; Scholz, M.; Oum, K.; Lenzer, T. Intramolecular and interfacial dynamics of triarylamine-based hole transport materials. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2018**, 17(6), 722–733.
- 29 Kawamura, T.; Misaki, M.; Koshiba, Y.; Horie, S.; Kinashi, K.; Ishida, K.; Ueda, Y. Crystalline thin films of β -phase poly(9,9-dioctylfluorene). *Thin Solid Films*, **2011**, 519(7), 2247–2250.