

链式(2,7-咔唑)-金刚烷共聚物的合成及性能研究

柳滢春¹ 郭建维^{2*} 罗 涛² 王伟彬²

(1.中山火炬职业技术学院生物医药系,中山 528436;2.广东工业大学轻工化工学院,广州 510006)

摘 要 以 1,3-二溴金刚烷与 *N*-(2-乙基己基)-2,7-咔唑为主要原料,经 NiI_2 催化的 Suzuki 偶联反应合成了分子量(数均)在 2900~3600 的链式(2,7-咔唑)-金刚烷共聚物。采用红外光谱、核磁共振谱、热分析、紫外吸收光谱和荧光光谱等方法对聚合物进行结构表征与性能测试。结果表明:一定量的金刚烷基团引入聚咔唑,有助于抑制链间聚集,改善了共聚物的热稳定性,初始分解温度 406~415℃,玻璃化转变温度可升高 13℃。这种共聚物还具有较高的荧光量子效率(0.81~0.84)和良好的色纯度,是一种非常有应用前景的新型蓝光发射材料。

关键词 2,7-咔唑,金刚烷,蓝光共聚物,热稳定性,发光性能

Synthesis and property of chain (2,7-carbazole)-adamantane copolymer

Liu Yingchun¹ Guo Jianwei² Luo Tao² Wang Weibin²

(1.Department of Biomedicine,Zhongshan Torch Polytechnic,Zhongshan 528436;

2.School of Chemical Engineering and Light Industry,Guangdong University of Technology,
Guangzhou 510006)

Abstract By using 1,3-dibromoadamantane and *N*-(2-ethylhexyl)-2,7-carbazole as the main raw materials,the chain (2,7-carbazole)-adamantane copolymer was synthesized by NiI_2 -catalyzed Suzuki coupling reaction.The number average molecular weight of copolymer was in the range of 2900~3600.The structure and performance of polymer were tested by FT-IR,¹H-NMR,thermal analysis,UV absorption and fluorescence spectra.The results showed that the introduction of a certain amount of adamantane group into polycarbazole inhibited the interchain aggregation and improved the thermal stability of copolymer.The initial decomposition temperature of copolymer was 406~415℃,and the glass transition temperature was increased by 13℃.The copolymer also had a very high fluorescence quantum efficiency (0.81~0.84) and good color purity,and was a promising new type of blue emitting material.

Key words 2,7-carbazole,adamantane,blue copolymer,thermal stability,luminous property

近年来,在蓝光材料研究领域,主链型的咔唑共轭聚合物越来越引起了人们的兴趣。咔唑具有良好的空穴传输性、光化学稳定性、高载流子迁移度、带隙在 3.20eV 左右、对紫外光有很强的吸收以及发蓝光等优良特性,并且 N 原子易于化学修饰^[1-5],从而可以调节目标产物的光电性能。然而,大部分聚咔唑类蓝光材料的热稳定性稍差,致使发光不稳定,影响了其实际应用。改善聚咔唑蓝光材料的热稳定性及发光性能具有重要意义。

由于金刚烷具有独特的结构和物理化学性质,金刚烷改性共聚物普遍具有很高的热稳定性^[6-9],含金刚烷蓝光共聚物的研究已引起关注。Zheng 等^[10]第一次将金刚烷引入聚苯乙撑(PPV)主链中,

改善了聚合物的热稳定性。然而,PPV 聚合物熔点高、难溶于溶剂,因而不易加工处理。Li 等^[11-12]将金刚烷引入聚芴体系中,不仅改善了聚芴材料的热稳定性和绿光发射峰问题,而且提高了聚合物材料的蓝光纯度。此外,金刚烷的大体积结构能够将咔唑的共轭体系彼此孤立,建立共聚物中的“岛”式结构,使得共聚物能够吸收高的射线(紫外光)能量而发射出蓝光,并减少咔唑链单位之间相互作用而发生荧光猝灭的可能性,从而稳定材料在高温的发光性能^[13]。

本研究以 1,3-二溴金刚烷与 *N*-(2-乙基己基)-2,7-咔唑为主要原料,通过 NiI_2 催化的 Suzuki 偶联反应合成了一类低分子量的链式(2,7-咔唑)-金刚

基金项目:国家自然科学基金(21476051);广州市科技计划项目(201604010015)

作者简介:柳滢春(1979-),女,博士,副教授,主要从事功能材料的研究。

联系人:郭建维(1968-),男,教授,博士研究生导师,主要从事高分子材料的研究。

烷蓝光共聚物。通过优化金刚烷单体含量,明显改善了他唑聚合物的热稳定性和发光性能,获得了一类具有潜在应用前景的新型高性能蓝光发光材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

溴苯、异丙醇,均为分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司,使用前均需无水处理;1,3-二溴金刚烷、2,7-二溴他唑、脯氨酸、六甲基二硅基氨钾、NiI₂ 催化剂,均为分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;其他试剂均为市售分析纯,直接使用。

核磁共振仪(¹H-NMR, AVANCE III 400MHz 型),瑞士 Bruker 公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet380 型),美国 Thermofisher 公司,KBr 压片;元素分析仪(PerkinElmer SeriesII 2400 型),美国 PerkinElmer 公司;凝胶渗透色谱仪(Waters 1525/2414 型),美国 Waters 公司,四氢呋喃(THF)为流动相,聚苯乙烯为标准样;综合热分析仪(TG, STA 409 PC 型),德国 Netzsch 公司,升温速率 10℃/min;差示扫描量热仪(DSC, DSC Q2000 型),美国 TA 公司,升温速率 10℃/min;紫外可见分光光度计(UV-Vis, UV2450 型),日本岛津公司;荧光分光光度计(PL, F7000 型),日本日立公司。

1.2 链式(2,7-他唑)-金刚烷共聚物的合成路线及方法

1.2.1 合成路线

链式(2,7-他唑)-金刚烷共聚物采用 Suzuki 偶联反应来合成,以 *N*-(2-乙基己基)-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊烷-2-基)他唑(i)、2,7-二溴-9-(2-乙基己基)-9H-他唑(h)和 1,3-二溴金刚烷(d)为原料。单体 h、i 和 d 分别按照文献[6,14-17]方法合成,链式(2,7-他唑)-金刚烷共聚物按图 1 所示路线合成。

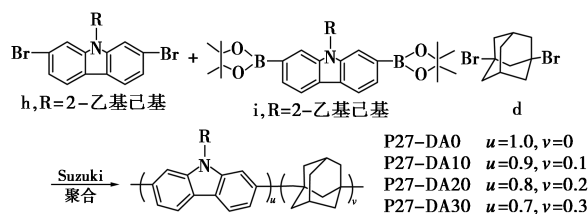


图 1 共聚物的合成路线图

1.2.2 链式(2,7-他唑)-金刚烷共聚物的合成方法

在 100mL 无水无氧反应瓶中,依次加入 212.5mg 0.4mmol 单体 i 和适量单体 h 和 d 的混合物,其中,单体 h 和单体 d 的总物质的量为

0.4mmol,具体比例可调。依次加入经无氧脱气处理的异丙醇(20mL)、配体脯氨酸(1mL)和六甲基二硅基氨钾(20mg);在氮气保护下,一次性加入 Suzuki 聚合反应催化剂 NiI₂(9mg)。油浴加热升温至 80℃,反应 72h 后结束反应。反应混合物滴入无水甲醇中,过滤,所得固体按无水甲醇、蒸馏水、无水甲醇的顺序洗涤。洗毕,用丙酮索式提取 72h,除去未反应的单体、低聚物和催化剂。真空干燥 72h 后得棕色粉末,产率≥80%。聚合物命名与不同配比情况见表 1。

表 1 聚合物命名与不同配比情况

编号	硼酸酯单体/ mmol	他唑单体/ mmol	金刚烷单体/ mmol	金刚烷 含量/%
P27-DA0	0.4	0.40	0	0
P27-DA10	0.4	0.32	0.08	10
P27-DA20	0.4	0.24	0.16	20
P27-DA30	0.4	0.16	0.24	30

注:(1)硼酸酯单体指 Suzuki 反应聚合单体 *N*-(2-乙基己基)-2,7-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊烷-2-基)他唑;(2)他唑单体指 Suzuki 反应聚合单体 2,7-二溴-9-(2-乙基己基)-9H-他唑;(3)金刚烷单体指 Suzuki 反应聚合单体 1,3-二溴金刚烷;(4)金刚烷含量指金刚烷的摩尔量占反应物总摩尔量的比值。

1.3 测试

共聚物液相 UV-Vis 及 PL 光谱采用共聚物的 1×10^{-5} g/mL 三氯甲烷稀溶液测定;薄膜 UV-Vis 及 PL 光谱则采用旋转涂膜法制膜测定。共聚物液相的光致发光量子效率以 9,10-二苯基蒽为参比,计算过程采用文献[18]的方法。

2 结果与讨论

2.1 共聚物的结构表征及分子量测定

2.1.1 FT-IR 分析

P27-DA0、P27-DA10、P27-DA20 和 P27-DA30 的 FT-IR 谱图见图 2。由本课题组之前实验验证,1,3-二溴金刚烷在 2948cm⁻¹、2921cm⁻¹、2866cm⁻¹、1461cm⁻¹、1446cm⁻¹、1435cm⁻¹、1341cm⁻¹、1318cm⁻¹、1289cm⁻¹、1257cm⁻¹、1109cm⁻¹、1022cm⁻¹、988cm⁻¹、955cm⁻¹、937cm⁻¹、820cm⁻¹、776cm⁻¹ 和 698cm⁻¹ 处有特征吸收峰。由图 2 可知,在聚合物的 FT-IR 谱图中,815cm⁻¹ 附近为金刚烷亚甲基(—CH₂—)的碳氢变形振动吸收峰;799cm⁻¹ 附近为他唑长链基团(2-乙基己基)次甲基的碳氢变形振动吸收峰。对比发现,4 种聚合物均具有类似的特征吸收峰,微

小的差别仅体现于聚合物中金刚烷摩尔含量的不同。随着金刚烷摩尔含量的增加,815 cm^{-1} 处特征吸收峰逐渐加强,说明金刚烷成功与咔唑基团共聚,不同比例的聚合物均顺利合成。

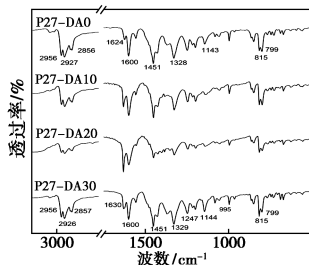


图2 4种聚合物的FT-IR谱图

2.1.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

共聚物的组成由 $^1\text{H-NMR}$ 进一步确认,P27-DA0和P27-DA30的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图3。由图可知,咔唑环质子的化学位移约在7.50~8.30范围,长链烷基基团中的甲基基团位于0.90~1.05范围。金刚烷叔碳氢质子峰出现于2.26附近。根据共聚物中明显的特征峰,可以计算出金刚烷在共聚物所占的摩尔比例,结果见表2。由表可知,P27-DA30的金刚烷摩尔比例计算值为26.1%,稍低于所对应的投料比30%。原因可能在于聚合反应的催化剂对烷基的催化取代活性较低,以致于咔唑基团的比例稍高。

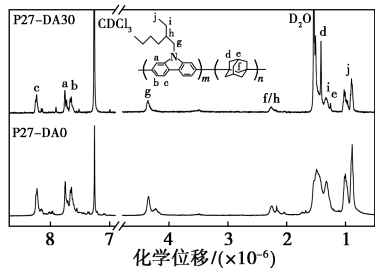


图3 P27-DA0与P27-DA30的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.1.3 聚合物分子量测定

聚合物分子量测定由凝胶色谱仪测定,结果见表2。由表可知,不同投料比例的共聚物,其数均分子量(M_n)比较接近,约为2900~3600。共聚物的分子量分散率PDI约为1.11~1.29。随着共聚物中金刚烷含量的增加,共聚物的数均分子量及重均分子量均有所降低,聚合物的分子量分布变窄。原因可能在于随着金刚烷含量的增加,催化剂取代烷基卤素和芳基卤素的选择性作用(催化剂对芳烃卤素的催化作用更明显),使得聚合物聚合反应速率有所降低,单位反应时间内共聚物的分子量降低。此

外,金刚烷基团的引入,可以降低聚合物主链中咔唑基团的排斥作用,使得分子量分布更窄。

表2 不同投料比聚合物凝胶色谱仪测试结果

聚合物	投料含量 ^① 金刚烷/%	实际含量 ^② 金刚烷/%	数均分 子量 M_n	重均分 子量 M_w	分散率 PDI
P27-DA0	0	0	3126	4025	1.29
P27-DA10	10	9.9	3585	4274	1.19
P27-DA20	20	18.3	3333	3895	1.17
P27-DA30	30	26.1	2972	3309	1.11

注:①投料含量指金刚烷在反应物中所占的摩尔含量;②实际含量指通过 $^1\text{H-NMR}$ 确定的金刚烷在聚合产物中的摩尔含量。

2.2 TG/DSC 分析

P27-DA0、P27-DA10、P27-DA20和P27-DA30的TG/DSC曲线见图4。

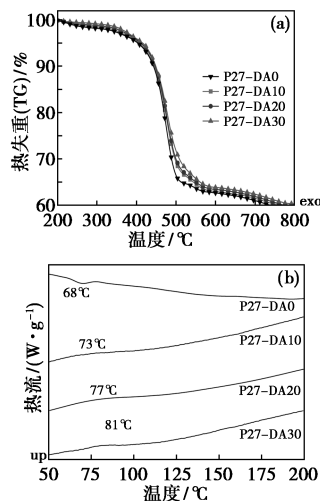


图4 4种聚合物的TG/DSC曲线图

[(a) TG; (b) DSC]

由图4(a)可知,各聚合物在350 $^{\circ}\text{C}$ 以前,分解速度较慢;P27-DA10、P27-DA20和P27-DA30的5%失重热分解温度(T_d 5%)分别为406 $^{\circ}\text{C}$ 、411 $^{\circ}\text{C}$ 和415 $^{\circ}\text{C}$,高于P27-DA0(T_d 5%约为402 $^{\circ}\text{C}$,这与文献一致^[19-20])。其后随着温度升高,分解速率明显加快;加热温度升至600 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,约剩余60%的残余质量。相较于P27-DA0,金刚烷本身的热氧稳定性赋予了聚合物更好的热氧稳定性;随着金刚烷含量的增加,共聚物的热分解温度越来越高。

由图4(b)可知,P27-DA10、P27-DA20和P27-DA30的玻璃化转变温度分别为73 $^{\circ}\text{C}$ 、77 $^{\circ}\text{C}$ 和81 $^{\circ}\text{C}$,比P27-DA0(68 $^{\circ}\text{C}$)最高可升高13 $^{\circ}\text{C}$ 。相较于P27-DA0,金刚烷基团的引入可以提高聚合物的玻璃化转变温度;且随着金刚烷含量的提高,玻璃化转

变温度也相应提高。这可能与金刚烷环状结构有关。大体积基团,有助于抑制链间聚集,缓和了主链分子间的排斥力,在升温过程中,聚合物不再需要分子链重排,因而玻璃化转变温度有所提高。

2.3 聚合物光物理性质

2.3.1 液相 UV-Vis 与 PL 分析

液相情况下,P27-DA0、P27-DA10、P27-DA20 和 P27-DA30 的 UV-Vis 与 PL 按发射峰强度归一化处理后的结果见图 5。P27-DA10、P27-DA20 和 P27-DA30 在氯仿稀溶液中的最大吸收/发射波长见表 3。由图表可知,P27-DA10、P27-DA20 和 P27-DA30 在最大吸收波长的激发下,均发射出蓝色波长范围的荧光,最大荧光发射波长范围为 415~418nm,肩峰为 438nm。三者发射光谱与 P27-DA0 类似,最大吸收波长位移值($\Delta\lambda$)为 2nm,最大发射波长位移值为 3nm,说明金刚烷的引入仍然保持了咪唑聚合物的蓝色发光波长。

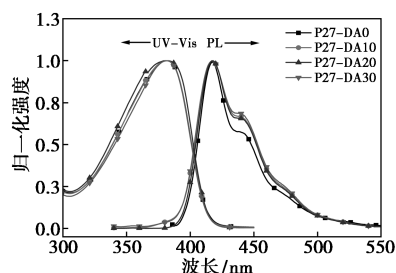


图 5 聚合物在氯仿溶液(1×10^{-5} g/mL)中的 UV-Vis 与 PL 谱图

表 3 聚合物在氯仿溶液(1×10^{-5} g/mL)中最大吸收/发射波长

聚合物液相	最大吸收波长 $\lambda_{\max}/\text{nm}$	最大发射波长 $\lambda_{\max}/\text{nm}$
P27-DA0	380	418(438)
P27-DA10	381	417(438)
P27-DA20	381	416(438)
P27-DA30	382	415(438)

不同金刚烷含量的共聚物肩峰强度有所不同。随着金刚烷含量的提高,肩峰强度依次增加。在液相状态时,P27-DA0 的长链烷基(2-乙基己基)相互排斥,共轭体系并不处于同一个平面,存在着一定程度的扭转角,聚合物链内的有序程度最低。金刚烷的引入,部分程度上缓和了这些空间位阻作用,增加了咪唑苯环共平面的几率,有序程度增加,相应的肩峰强度有所提高。

2.3.2 固相的 PL 分析

固相情况下,P27-DA0、P27-DA10、P27-DA20

和 P27-DA30 的 PL 按发光强度值归一化处理后的结果见图 6,最大发射波长及半高峰宽见表 4。由图表可知,P27-DA10、P27-DA20 和 P27-DA30 与 P27-DA0 具有类似的峰型结构。其中 P27-DA0 在 438nm 处出现最大发射波长,在 460nm 处出现肩峰。金刚烷基团的引入,提高了分子链内的有序程度,使得 460nm 处的肩峰值增加。当共聚物中金刚烷基团摩尔分数达到 30% 以上时,共聚物在 438nm 处的峰型完全消失,聚合物发光的色纯度得到提高,半高峰宽变窄。P27-DA30 的最大发射波长峰只有 454nm,半高峰宽为 54nm。此外,在固相时,聚合物分子链间排列更为紧密,均小幅度出现了红移现象。引入金刚烷基团,缓和了烷基长链的排斥作用,同时紧密排列的聚合物分子增大了聚合物的有效共轭长度,因此波长微微红移。P27-DA10、P27-DA20 和 P27-DA30 的最大发射波长分别为 438nm、439nm 和 454nm,符合蓝光材料所要求的波长范围(425~480nm)。

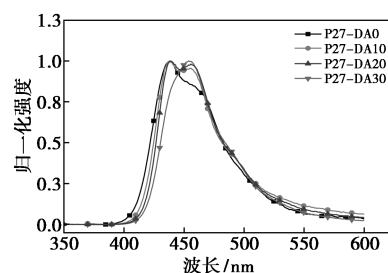


图 6 聚合物固态时的 PL 谱图

表 4 聚合物固态时的最大发射波长与半高峰宽

聚合物薄膜	P27-DA0	P27-DA10	P27-DA20	P27-DA30
最大发射波长 $\lambda_{\max}/\text{nm}$	438(460)	438	439	454
半高峰宽/nm	60	57	56	54

2.3.3 荧光量子产率分析

各聚合物在 376nm 处的紫外吸光度值、荧光发射光谱积分面积和荧光量子产率见表 5。共聚物荧

表 5 聚合物荧光量子产率测试数据

物质稀溶液	积分面积	有效积分面积	紫外吸光度值	荧光量子产率
9,10-二苯基蒽	15238.14	15238.14	0.020	0.83
P27-DA0	17148.79	16824.40	0.025	0.76
P27-DA10	36327.06	36002.68	0.044	0.84
P27-DA20	32261.60	31937.22	0.040	0.82
P27-DA30	38394.08	38069.69	0.048	0.81
氯仿(溶剂)	324.38	—	—	—

光量子产率均高于 P27DA0 (0.76), 最高可达 0.84, 表现出了更好的能量传递效率。因此, 金刚烷的引入能够明显提高共聚物的量子效率, 改善其发光性能。

3 结论

(1) 通过 NiI_2 催化 Suzuki 偶联聚合成功合成了一系列 2,7-咔唑与金刚烷基的共聚物 P27-DA10、P27-DA20 和 P27-DA30。共聚物的分子量较小, 数均分子量约在 2900~3600 左右, 分子量分布较窄。

(2) 金刚烷的引入改善了 2,7-咔唑聚合物的热稳定性。共聚物热分解温度可达 415℃, 玻璃化转变温度满足发光材料要求, 具有较好的热稳定性。

(3) 共聚物薄膜态最大荧光发射波长为 438~454nm, 处于蓝色发光材料的适宜范围。共聚物荧光量子产率可高达 0.84, 金刚烷的引入能够明显的提高共聚物的量子效率, 改善其发光性能。

(4) 该共聚物有分子量低的特点, 因而有着更好的溶解能力和易改性, 且在分子量低的情况下还具有较高的量子效率和较好的热稳定性, 发光性能好, 能较好满足实际应用需求, 为非常有前景的蓝色发光材料。

参考文献

- [1] Tang W, Lin T, Ke L, et al. Synthesis, photophysics, theoretical modeling, and electroluminescence of novel 2,7-carbazole-based conjugated polymers with sterically hindered structures [J]. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 2008, 46(23): 7725-7738.
- [2] Blouin N, Lelerc M. Poly(2,7-carbazole)s: structure-property relationships [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(9SD): 1110-1119.
- [3] Hai T A P, Sugimoto R. Conjugated carbazole-thiophene copolymer: synthesis, characterization and applications [J]. *Synthetic Metals*, 2016, 220: 59-71.
- [4] Lin M, Li D, Wang X, et al. Synthesis and optical properties of white phosphorescent carbazole-iridium copolymers [J]. *Journal of Macromolecular Science: Part A-Chemistry*, 2016, 53(4): 222-226.
- [5] 朱小雪, 张青, 薛敏钊, 等. 聚亚苯基乙烯衍生物作为电致发光材料的研究进展 [J]. *化工进展*, 2008, 27(8): 1181-1191.
- [6] Hattori Y, Miyajima T, Sakai M, et al. Synthesis and thermal characterization of novel adamantane-based polysiloxane [J]. *Polymer*, 2008, 49(12): 2825-2831.
- [7] Gu Y, Zhu L, Li Y, et al. Adamantane-based wide-bandgap

host material: blue electrophosphorescence with high efficiency and very high brightness [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(22): 8250-8256.

- [8] Gu Y, Zhou X, Li Y, et al. Tetrasubstituted adamantane derivatives with arylamine groups: solution-processable hole-transporting and host materials with high triplet energy and good thermal stability for organic light-emitting devices [J]. *Organic Electronics*, 2015, 25: 193-199.
- [9] 朱华, 郭建维, 刘卅, 等. 金刚烷类化合物研究进展 (II) 制备与应用 [J]. *化工进展*, 2011, 30(4): 807-812.
- [10] Zheng S Y, Shi J M, Mateu R. Novel blue light emitting polymer containing an adamantane moiety [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(7): 1814.
- [11] Li J, Hirayama Y, Sano T, et al. Reduction of chain interactions in a class of blue fluorene copolymers with adamantane units [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 2686-2691.
- [12] Zhao Q, Wu W. Synthesis and photoluminescence properties of thermal-stable polyfluorenes modified with adamantane derivatives as inserted-backbone units or chain ends [J]. *Synthetic Metals*, 2009, 159(12): 1153-1157.
- [13] Li C, Bo Z. Three-dimensional conjugated macromolecules as light-emitting materials [J]. *Polymer*, 2010, 51(19): 4273-4294.
- [14] Dierschke F, Grimsdale A C, Mullen K. Efficient synthesis of 2,7-dibromocarbazoles as components for electroactive materials [J]. *Synthesis-Stuttgart*, 2003, 35(16): 2470-2472.
- [15] Freeman A W, Urvoy M, Criswell M E. Triphenylphosphine-mediated reductive cyclization of 2-nitrobiphenyls: a practical and convenient synthesis of carbazoles [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2005, 70(13): 5014-5019.
- [16] Dierschke F, Grimsdale A C, Mullen K. Novel carbazole-based ladder-type polymers for electronic applications [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2004, 205(9): 1147-1154.
- [17] MORI S, TAKEUCHI Y, TANATANI A, et al. Development of 1,3-diphenyladamantane derivatives as nonsteroidal progesterone receptor antagonists [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2015, 23(4): 803-809.
- [18] HAMAI S, HIRAYAMA F. Actinometric determination of absolute fluorescence quantum yields [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1983, 87(1): 83-89.
- [19] Zotti G, Schiavon G, Zecchin S, et al. Electrochemical, conductive, and magnetic properties of 2,7-carbazole-based conjugated polymers [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(6): 2122-2128.
- [20] Morin J F, Beaupre S, Leclerc M, et al. Blue light-emitting devices from new conjugated poly(N-substituted-2,7-carbazole) derivatives [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(3): 341-343.

收稿日期: 2018-08-12

修稿日期: 2018-12-05