

·研究简报·

一种含噁二唑基甲壳型聚合物的合成与表征^{*}

范星河^{**} 董红晨 陈小芳 宛新华 周其凤^{**}

(北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

关键词 电子传输材料, 噁二唑衍生物, 甲壳型聚合物

电荷传输材料(空穴或电子传输)广泛应用于电致发光、有机光电池、非线性光学等领域. 有机电荷传输材料可分为有机小分子和聚合物两类. 有机小分子构建传输层时存在(1)与成膜性聚合物的相容性;(2)容易出现析出、结晶或团聚;(3)热稳定性差及机械强度欠佳. 克服这些不足的途径之一是制备有电荷传输性能的聚合物, 这种聚合物可以通过在主链或侧链接入含有电荷传输功能基来实现, 从而得到热稳定性高、与成膜剂相容性好、耐磨性耐疲劳性强的电荷传输层. 到目前为止, 虽然聚合物发光材料的发光效率还比不上小分子, 但其潜在的实用性仍然吸引了大批研究者的努力. 因此, 无论从加工, 还是从提高器件稳定性方面, 合成电荷传输基聚合物都具有重要意义.

至今, 在聚合物电荷传输材料方面, 主要研究集中在将有机小分子电子传输-空穴基团等引入到聚合物的侧/主链, 形成侧链型、主链型两类聚合物电荷传输材料. 这方面的研究已有很多文献报道, 其中最常见的是由传输电子的噁二唑基与传输空穴的咪唑或胺类等基团构成的聚合物^[1-16].

甲壳型聚合物是周其凤^[17,18]于20世纪80年代末最先设计和合成的不同于传统的侧链型聚合物和主链型聚合物的一类新型聚合物, 它是由棒状基元在腰部或重心位置与大分子主链直接相连而构成的. 由于刚性侧基的庞大空阻, 高分子被迫采取较伸展的主链构象. 因此, 尽管从化学结构上看它们属于侧链型聚合物, 但其物理性质却与主链型聚合物相似, 即具有明显的分子链刚性、较高的热稳定性、有特征的形态学结构等.

甲壳型电荷传输聚合物材料的设计与合成是在以往研究工作、学科交叉融合的基础上发展起来的一项新的研究工作, 至今鲜见文献报导, 它有别于传统的侧链型和主链型电荷传输聚合物的一类新型电荷传输聚合物材料. 其合成的聚合物, 将是一种耐热性良好的电子传输型电致发光材料. 研究这类新型电荷传输聚合物材料结构与性能的相关性, 不仅可以加深人们对电荷传输聚合物材料结构本质的认识, 同时也可以为该材料的分子设计提供理论指导.

据此, 本文设计、合成了2,5-二(5-对叔丁基苯基-1,3,4-噁二唑)乙烯基苯单体, 并用偶氮二异丁腈(AIBN)引发其进行自由基聚合得到带双噁二唑基的甲壳型聚合物(BBPOS).

1 试剂

对叔丁基苯甲酸为分析纯, 从Acros公司购得. 三氯氧磷经干燥、重蒸处理. 四氢呋喃使用前用金属钠处理, 其它试剂及溶剂为化学纯或分析纯, 由北京化工厂提供. 如未说明, 均未做其它处理.

2 测试方法

合成化合物的化学结构采用¹H-NMR用300 Varian NMR核磁共振仪测定, TMS为内标, 溶剂为CDCl₃; 元素分析用Elementar Vario EL元素分析仪测试.

聚合物的相对分子量采用凝胶渗透色谱法(GPC)法, 用Waters 150C仪进行测试, 以交联聚苯乙烯凝胶为固定相, 四氢呋喃为流动相.

紫外-可见吸收光谱测试采用JASCO Ubswl-30UV-VIS分光计, 样品溶于CHCl₃于室温下测试

^{*} 2003-12-16 收稿, 2004-02-10 修稿; 国家自然科学基金项目资助项目(基金号 20134010)和教育部科学研究重点项目资助项目(项目号 104005); ^{**} 通讯联系人

聚合物的光学特性.

DSC 和 TGA 测试分别采用 TA DSC 2010 和 Du Pont 1090B, N_2 下升温速度为 10K/min 时测试聚合物的热性能.

聚合物的电化学性能采用循环伏安法于典型的三电极系统中进行测试. 用 Pt 辅助电极, Ag/

AgCl 参比电极, 聚合物薄膜包覆于 Pt 工作电极于室温下测试, 电解液为 0.1 mol/L 含 Bu_4NClO_4 的乙腈溶液.

3 合成

聚 2,5-二(5-对叔丁基苯基-1,3,4-噁二唑)乙烯基苯的合成路线如图 1 所示.

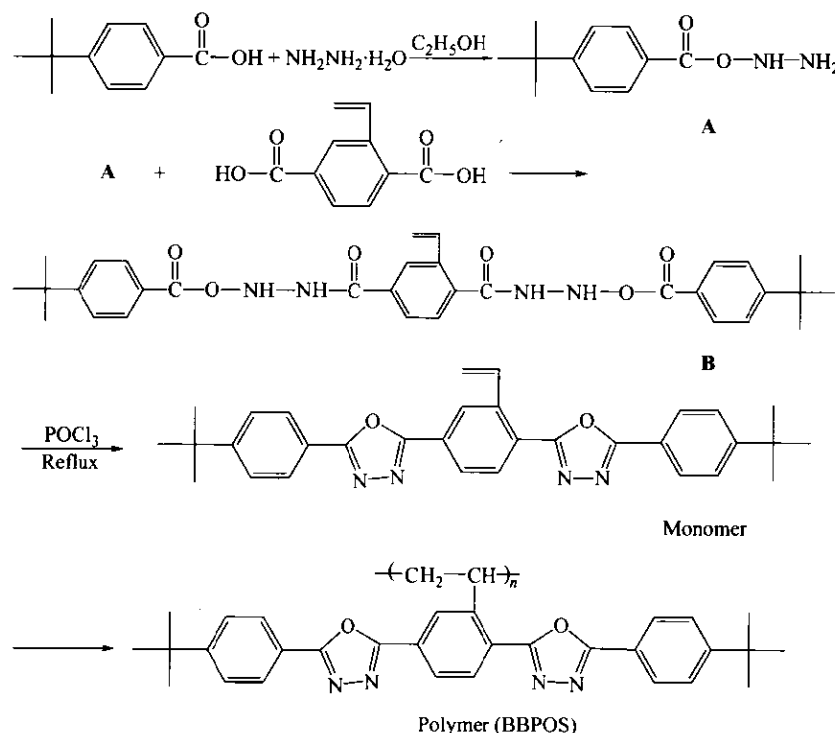


Fig. 1 The synthesis route of the polymer

3.1 单体合成

3.1.1 对叔丁基苯甲酰肼的合成 2.67 g 对叔丁基苯甲酸(15 mmol)溶于 50 mL 已回流处理过的二氯亚砷中,并滴入 4~5 滴新蒸的二甲基甲酰胺做催化剂,室温下搅拌反应 2 h.反应后,减压蒸去过量二氯亚砷,并用石油醚洗涤两次,除去石油醚,得白色对叔丁基苯甲酰肼固体.此固体不需纯化,溶于干燥的 30 mL 四氢呋喃中慢慢滴入冰浴中的 30 mL 无水乙醇与 5 mL 三乙胺的混合溶液中,室温搅拌反应 20 h 后,反应溶液用蒸馏水洗涤 3 遍,得无色对叔丁基苯甲酸乙酯液体.

将所得对叔丁基苯甲酸乙酯溶于 20 mL 水合肼中,加热回流 24 h.冷却、减压蒸去大部分水合肼后,此溶液析出大量白色固体,过滤、并用少量蒸馏水洗涤三次,再用石油醚洗涤三次,得到洁白片状晶体,真空干燥.得中间体 A 1.76 g,产率约 60%.

3.1.2 乙烯基对苯二甲酸的酰肼化 0.96 g

(5 mmol)乙烯基对苯二甲酸溶于 20 mL 已回流处理过的二氯亚砷中,滴入 3 滴新蒸的二甲基甲酰胺,加入适量阻聚剂(2,6-二叔丁基对甲氧基苯酚),室温搅拌反应 2 h 后,减压蒸去过量二氯亚砷,并用石油醚洗涤两次,除去石油醚后,溶于 40 mL 四氢呋喃中(1).

1.782 g(15 mmol)对叔丁基苯甲酰肼溶于 30 mL 四氢呋喃中,加入 5 mL 已回流处理过的三乙胺和少量阻聚剂,冰浴.将(1)溶液缓慢滴入以上冰浴溶液中,室温搅拌反应 20 h 后,在水中沉析,滤出固体真空干燥,用四氢呋喃中洗涤 3 遍,得白色中间体 B.

^1H -NMR [$SO(CD_3)_2$] δ_H = 10.49 (m, 4H, —NH—NH—), 8.31 (s, 1H, Ar—H), 7.87, 7.57 (m, 10H, Ar—H), 7.22 (m, 1H, —CH=), 5.50, 6.00 (d, 2H, CH₂=), 1.24 (s, 18H, CH₃—).

3.1.3 2,5-二(5-对叔丁基苯基-1,3,4-噁二唑)乙

烯基苯单体合成 将中间体 **B** 3.0 g(5.5 mmol)溶于 20 mL 三氯氧磷中,加入适量的阻聚剂(2,6-二叔丁基对甲氧基苯酚),加热回流 14 h,蒸去过量三氯氧磷后倒入大量冰水中,30 min 后加入 NaOH 溶液至溶液成中性,产生浅绿色沉淀.过滤、水洗、真空干燥后,用 SiO_2 经层析谱柱分离提纯,洗脱剂为乙酸乙酯和石油醚的混合溶剂(体积比为 2:3).得单体 1.5 g,产率 55%.

$^1\text{H-NMR}[\text{SO}(\text{CD}_3)_2]$, $\delta_{\text{H}} = 8.48(\text{s}, 1\text{H}, \text{Ar}-\text{H}), 8.20, 8.10, 7.57(\text{m}, 10\text{H}, \text{Ar}-\text{H}), 7.83(\text{m}, 1\text{H}, -\text{CH}=\text{}), 5.65, 6.00(\text{d}, 2\text{H}, \text{CH}_2=\text{}), 1.39(\text{s}, 18\text{H}, \text{CH}_3-)$.元素分析: $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2$ 理论值(%), C 76.16; H 6.39; N 11.10.实测值(%), C 75.67; H 6.36; N 10.92. $m/z: 504(\text{M}^+)$.

3.2 聚合物合成(BBPOS)

将单体 0.15 g(0.3 mmol)与 AIBN(2% ~ 3% 重量)溶于 2.5 mL 氯苯中,配成 6% 溶液.用 N_2 交换 O_2 3 次后封管,于 65 ~ 70℃ 下、经 48 h 聚合完后,在石油醚中沉降 2 ~ 3 次,过滤、干燥,所得聚合物再用甲醇洗涤两遍、真空干燥.产率约 80%.由 $^1\text{H-NMR}$ 分析知,聚合物在 5.65, 6.00(d, 2H, $\text{CH}_2=\text{}$)处位移已全部消失,说明聚合已完全进行.

4 聚合物特性

我们合成了一种新的电荷传输材料 2,5-二(5-对叔丁基苯基-1,3,4-噁二唑)乙烯基苯.由于本聚合体系中聚合物结构与侧/主链型聚合物结构不同,需要注意的是在同一溶剂中聚合物的溶解度要比单体的溶解度要大.当聚合反应初始时,单体不能完全溶解,待反应 2 ~ 3 h 后,溶液逐步澄清,说明聚合反应已开始.引发剂 AIBN 用量与聚合物分子量关系见图 2.由图 2 可知,聚合物分子量与引发剂用量成反比.另外,GPC 测试结果表明虽然本单体具有庞大的侧基,但可以采用自由基聚合的方式合成高分子聚合物.

DSC 测试表明噁二唑基甲壳型聚合物(以 Polymer 5 为例,以下同)的玻璃化转变温度 T_g 为 117℃,比一般聚苯乙烯($T_g = 82^\circ\text{C}$)的玻璃化温度高 35℃,并且聚合物易溶于如三氯甲烷、四氢呋喃以及甲苯等溶剂,而且可通过采用旋涂法制得均一的薄膜.由图 3 知,聚合物在 N_2 下加热至 349℃ 时失重率不大于 5%,表明具有很好的热稳定性,较高的热稳性确保了它在应用中的独特优势.

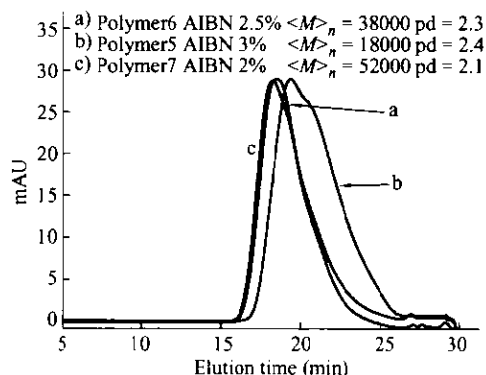


Fig. 2 Dependence of amount of AIBN and molecular weight of polymer by GPC

GPC curves of polymers prepared with different amount of AIBN

- a) Polymer 5 AIBN 3%, $\langle M \rangle_n = 18,000$ pd = 2.4
- b) Polymer 6 AIBN 2.5%, $\langle M \rangle_n = 38,000$ pd = 2.3
- c) Polymer 7 AIBN 2%, $\langle M \rangle_n = 52,000$ pd = 2.1

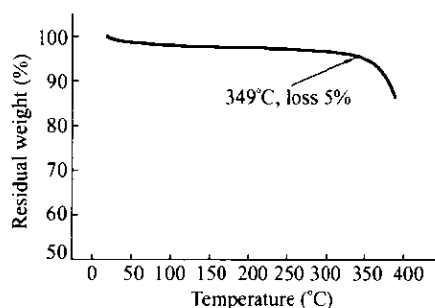


Fig. 3 TGA thermograms of polymer 5

5 紫外-可见吸收(UV-Vis)和荧光光谱

聚合物的紫外-可见吸收(UV-VIS)光谱如图 4 所示,其测试值分别为溶液、石英片上成膜和空白石英片上的结果.由图 4 知,聚合物在溶液中表现的最大吸收峰为 310 nm,而固体膜中表现的最大吸收峰为 312 nm.聚合物的荧光光谱如图 5 所示,

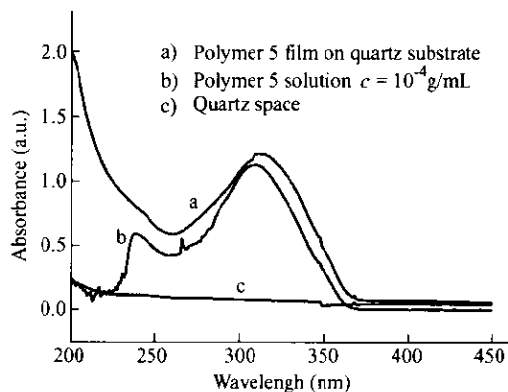


Fig. 4 The UV-Vis spectra of the polymer in solution and as film

聚合物的最大发光峰与溶液中表现的最大发光峰基本相同为 390 nm,这是共轭聚合物的典型特征。

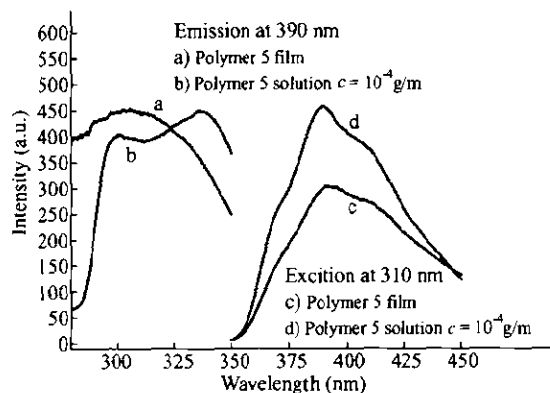


Fig. 5 The fluorescence spectra of the polymer 5 in solution and as film

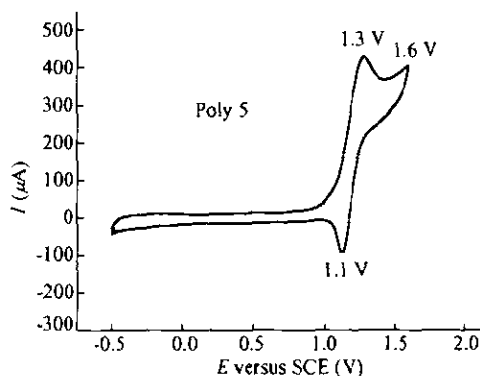


Fig. 6 Cyclic voltammograms for polymer 5 at a scan rate 50 mV/s

6 聚合物电化学性能

电荷传输过程实际上就是一个氧化-还原过程.采用循环伏安法以饱和甘汞电极为参比电极,扫描速度 50 mV/s,测定了此聚合物的氧化还原电位,如图 6 所示.从图可以看出,此聚合物存在两个单电子的还原过程,其还原电位分别在 1.3 V 和 1.6 V,其最大氧化电位在 1.1 V.总之,此聚合

物的电化学性质表明在有机光导体和电发光二极管器件应用方面,它有可能作为替代有机低分子电荷传输材料的可选聚合物之一.其它性能的测试正在进行中.

致谢 聚合物的电化学性能由北京大学化学学院邵元华教授组提供仪器、协助测定,在此表示感谢.

REFERENCES

- 1 Wu X (武霞), Liu Y Q (刘云圻), Zhou D B (朱道本). Polymer Bulletin (高分子通报), 2000, (2): 39 ~ 45
- 2 Liu Y F (刘宇芳), Chen Z B (陈兆斌), Bai F L (白凤莲). J Shanxi University (Nat Sci ed) (山西大学学报(自然科学版)), 2001, 24(1): 64 ~ 66
- 3 Chen Z B (陈兆斌), Liu Y F (刘宇芳). Chemistry (化学通报), 2001, (6): 345 ~ 352
- 4 Liu Y (刘煜), Lu Z Y (卢志云), Xing K Q (邢礼强), Huang Y (黄艳), Xie M G (谢明贵). Chem Res Appl (化学研究与应用), 2000, 12(6): 683 ~ 684
- 5 Zhuang J P (庄俊鹏), Wang S L (王淑丽), Zheng Y (郑艳), Zhao S N (赵抒娜), Zhang W Q (张文勤). Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程), 2001, 18(1): 1 ~ 7
- 6 Zhu W H (朱为宏), Tian H (田禾), Zhu S Q (朱世琴). Progress in Chemistry (化学进展), 2002, 14(1): 18 ~ 23
- 7 Chen Y, Liao C K, Wu T Y. Polymer, 2002, 43: 4545 ~ 4555
- 8 Chen Y, Huang C F. Synthetic Metals, 2002, 125: 379 ~ 387
- 9 Sun Y M. Polymer, 2001, 42: 9495 ~ 9504
- 10 Peng Z H, Zhang J H. Synthetic Metals, 1999, 105: 73 ~ 78
- 11 Song S Y, Ahn T, Shim H K, Song L S, Kim W H. Polymer, 2001, 42: 4803 ~ 4811
- 12 Kaminortz Y, Schulz B, Schrader S, Brehmer L. Synthetic Metals, 2001, 122: 115 ~ 118
- 13 Lee Nacy H S, Chen Z H, Chua S J, Lai Y H, Huang W. Thin Solid Films, 2000, 363: 106 ~ 109
- 14 Kim B G, Kim S and Soo Y P. Tetrahedron Letters, 2001, 42: 2697 ~ 2699
- 15 Gomes D, Borges C P, Pinto J C. Polymer, 2001, 42: 851 ~ 865
- 16 Kim Y J, Vanhelminck Frederik W M, Stern Charlotte L, Hupp Joseph T. Inorganica Chimica Acta, 2001, 318: 53 ~ 60
- 17 Zhou Q F, Li H M, Feng X D. Macromolecules, 1987, (20): 233 ~ 234
- 18 Zhou Q F, Zhu X L, Wen Z Q. Macromolecules, 1989, (22): 491 ~ 493

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW MESOGEN-JACKETED POLYMER CONTAINING OXADIAZOLE

FAN Xinghe, DONG Hongchen, CHEN Xiaofang, WAN Xinhua, ZHOU Qifeng

(*Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract It is reported herein the synthesis and characterization of a new mesogen-jacketed polymer containing an electron deficient oxadiazole unit — poly{2,5-bis[(5-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole]styrene} (BBPOS). BBPOS can be dissolved in THE, CHCl_3 , xylene, and DMSO. The structure of the monomer and the polymer was confirmed by elemental analysis, NMR, MS and GPC. The optical and electronic properties of the polymer were investigated by UV-Vis absorption spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. The results show that the polymer films emit greenish-blue light ($\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$) upon UV excitation. Thermo-analysis showed that the glass-transition temperature of the polymer is at 117°C . Moreover, its weight loss was less than 5% on heating to about 349°C under nitrogen atmosphere.

Key words Electron-transporting material, Oxadiazole derivatives (OXD), Mesogen-jacketed polymer