

# 金刚烷改性咔唑系列蓝光聚合物的合成与性能对比分析

柳滢春<sup>1</sup>, 郭建维<sup>2\*</sup>, 罗涛<sup>2</sup>, 王伟彬<sup>2</sup>

(1. 中山火炬职业技术学院生物医药系, 广东 中山 528436;

2. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006)

**摘要:**将不同金刚烷衍生物与3,6-咔唑、2,7-咔唑、*N*-乙烯基咔唑共聚制备出5个系列蓝光聚合物材料。对共聚物的分子质量、热稳定性、发光性能进行了测试。以10%摩尔分数的金刚烷的共聚物为基准,对不同类型的咔唑-金刚烷共聚物进行对比,以分析咔唑与金刚烷单体结构对共聚物性能的影响。结果表明,侧链型金刚烷-咔唑聚合物聚合度较高,热稳定性较好,但发光性能较主链型共聚物差,波长范围偏蓝紫光区。主链型金刚烷-咔唑共聚物数均分子质量偏低,薄膜态时的最大荧光发射波长均处于蓝光波长范围内。同时,不同金刚烷衍生物引入咔唑主链均能较显著改善其热稳定性,其中二苯基金刚烷引入到咔唑主链形成的共聚物综合性能最好,且低摩尔分数金刚烷的引入可改善共聚物的发光性能。2,7-咔唑与金刚烷聚合获得的主链型共聚物性能比3,6-位咔唑好,是一种非常有应用前景的新型蓝光材料。

**关键词:** 咔唑; 金刚烷; 蓝光; 聚合物; 稳定性; 发光性能

**中图分类号:** TQ311

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)02-0130-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.029

## Synthesis of adamantane-modified carbazole series blue luminescent polymers and comparison of their performances

LIU Ying-chun<sup>1</sup>, GUO Jian-wei<sup>2\*</sup>, LUO Tao<sup>2</sup>, WANG Wei-bin<sup>2</sup>

(1. Department of Biomedicine, Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436, China; 2. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Five series of novel blue luminescent materials are successfully prepared through copolymerization between various adamantane derivatives and 3,6-carbazole, 2,7-carbazole and *N*-vinyl carbazole respectively. The molecular weight, thermal stability and luminous properties of the materials are determined. In order to investigate in depth the effects of structure of carbazole and adamantane monomers on the properties of the materials, the different types of carbazole-adamantane copolymers are compared based on the copolymers contained 10% mol of adamantane. It is found that side chain type adamantane-carbazole copolymers have a higher degree of polymerization, better thermal stability, poorer luminescent properties than main chain type adamantane-carbazole copolymers. The emission wavelength of side chain type adamantane-carbazole copolymers locates within the blue-violet light wavelength range. The main chain type adamantane-carbazole copolymers owns lower number average molecular weight and their maximum fluorescence emission wavelengths in the copolymer film state all locate within the blue light wavelength range. The addition of any adamantane derivatives into carbazole main chain can improve significantly the thermal stability of the copolymer, of which, diphenyladamantane exhibits the best. Furthermore, the addition of low content of adamantane can improve the luminescence properties of the copolymer. The main chain copolymer made by 2,7-carbazole has better thermal stability and luminous efficiency than that by 3,6-carbazole. The diphenyladamantane-modified 2,7-carbazole backbone copolymers is expected to have a good application prospect in the preparation of broad absorption spectra and high photoelectric conversion efficiency blue materials.

**Key words:** carbazole; adamantane; blue light; polymer; stability; luminous properties

目前,广泛应用于有机电致发光器件的高分子发光共轭体系材料主要包括聚苯撑乙烯类 (PPVs)<sup>[1-2]</sup>、聚乙炔类 (PAs)<sup>[3-4]</sup>、聚对苯类 (PPPs)<sup>[5-6]</sup>、聚噻吩类 (PTs)<sup>[7-8]</sup>、聚烷基苄类 (PFs)<sup>[9-10]</sup>、聚乙烯基咔唑类 (PVKs)<sup>[11-12]</sup>等。其中

有机电致发光材料中蓝光材料比较缺乏。聚咔唑具有高荧光量子效率、宽能隙和强空穴传输能力,是一种理想的有机电致蓝光发射材料<sup>[13-14]</sup>。然而,大多数咔唑类发光材料玻璃化转变温度较低、热稳定性差,严重限制了其实际应用。因此研发高稳定性聚

收稿日期:2018-10-25;修回日期:2018-12-20

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,研究方向为功能材料,634335386@qq.com;郭建维(1968-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为高分子材料,通讯联系人,020-39322232, guojw@gdut.edu.cn。

咔唑蓝光材料是光电材料领域的重要研究课题。金刚烷( $C_{10}H_{16}$ )为环状四面体碳氢化合物,有周正对称、高度稳定的结构特征,已被证明可以提高聚合物的热稳定性能<sup>[15-21]</sup>。笔者结合咔唑类聚合物优良的蓝色发光性能和金刚烷的刚性结构、高热稳定性,将不同金刚烷衍生物引入咔唑聚合物的主链或侧链中成功制备了5个系列新型蓝色发光材料,以期改善咔唑聚合物的热稳定性。并通过热重分析、差热扫描量热测试、紫外可见吸收光谱、荧光光谱等对共聚物的发光性能等进行测试和分析研究。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

溴苯、*N,N*-二甲基甲酰胺、四氢呋喃,均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产,使用前均需无水处理;金刚烷、咔唑、*N*-溴代丁二酰亚胺、2-乙基己基溴、四(三苯基膦)钯催化剂、 $NiI_2$  催化剂,均为分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司生产;其他试剂均为市售分析纯,直接使用。

共聚物分子质量由美国 Waters 公司生产的 Waters 1525/2414 凝胶渗透色谱仪测得,THF 为流动相,聚苯乙烯为标准样;热重分析采用德国 Netzsch 公司生产的 STA 409 PC 综合热分析仪进行测试,升温速率为  $10^{\circ}C/min$ ;玻璃化转变温度采用美国 TA 公司 DSC Q2000 型差示扫描量热仪进行测试,升温速率为  $10^{\circ}C/min$ ;荧光光谱(PL)采用日立公司生产的 F7000 荧光分光光度计进行测试;共聚物液相 PL 光谱采用共聚物  $10^{-5} g/mL$  的三氯甲烷稀溶液测定;薄膜 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[22]中所述的方法。

### 1.2 各金刚烷改性咔唑共聚物的合成路线及方法

#### 1.2.1 二苯基金刚烷改性 3,6-咔唑共聚物——聚(3,6-咔唑<sub>p</sub>-二苯基金刚烷<sub>q</sub>)的合成

聚合物聚(3,6-咔唑<sub>p</sub>-二苯基金刚烷<sub>q</sub>)的合成以 *N*-(2-乙基己基)-3,6-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊烷-2-基)咔唑(c)、3,6-二溴-9-(2-乙基己基)-9*H*-咔唑(b)<sup>[23-24]</sup>和 1,3-二(4-溴苯基)金刚烷(e)为原料<sup>[15]</sup>,经 Suzuki 偶联反应共聚而制备,合成路线如图 1 所示。该主链型 3,6-咔唑均聚物命名为 P36Cz,加入摩尔分数为 10% 二苯基金刚烷的主链型共聚物命名为 P36-BBA10。

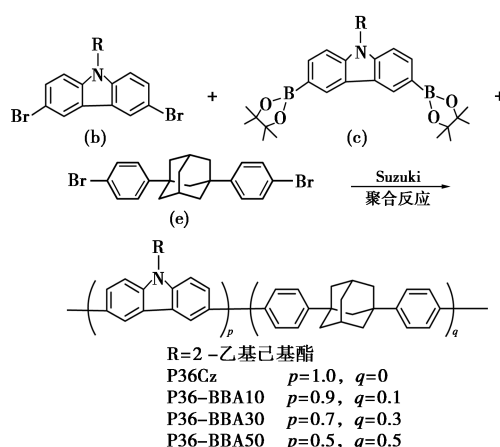


图 1 聚(3,6-咔唑<sub>p</sub>-二苯基金刚烷<sub>q</sub>)的合成

#### 1.2.2 二苯基金刚烷改性 2,7-咔唑共聚物——聚(2,7-咔唑<sub>m</sub>-二苯基金刚烷<sub>n</sub>)的合成

聚合物聚(2,7-咔唑<sub>m</sub>-二苯基金刚烷<sub>n</sub>)的合成以 *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)咔唑(i)、2,7-二溴-9-(2-乙基己基)-9*H*-咔唑(h)<sup>[14,25-26]</sup>和 1,3-二(4-溴苯基)金刚烷(e)为原料,经 Suzuki 偶联反应共聚而制备,合成路线如图 2 所示。该主链型 2,7-咔唑均聚物命名为 P27Cz,加入摩尔分数为 10% 的二苯基金刚烷的主链型共聚物命名为 P27-BBA10。

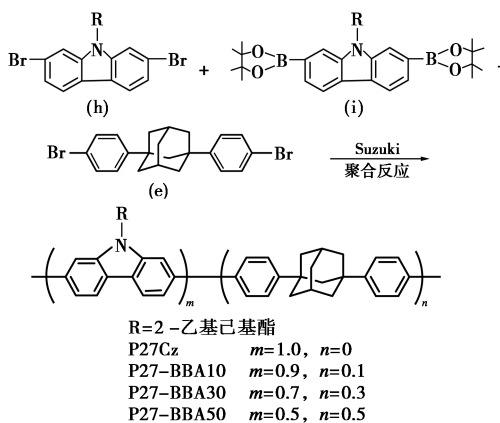


图 2 聚(2,7-咔唑<sub>m</sub>-二苯基金刚烷<sub>n</sub>)的合成

#### 1.2.3 金刚烷基改性 2,7-咔唑共聚物——聚(2,7-咔唑<sub>u</sub>-金刚烷<sub>v</sub>)的合成

聚合物聚(2,7-咔唑<sub>u</sub>-金刚烷<sub>v</sub>)的合成以 *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)咔唑(i)、2,7-二溴-9-(2-乙基己基)-9*H*-咔唑(h)和 1,3-二溴金刚烷(d)为原料,经 Suzuki 偶联反应共聚而制备,合成路线如图 3 所示。加入摩尔分数为 10% 的金刚烷基的主链型共聚物命名为 P27-DA10。

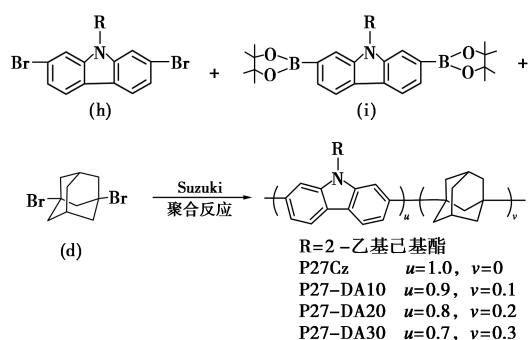


图 3 聚(2,7-咔唑<sub>u</sub>-金刚烷<sub>v</sub>)的合成路线

### 1.2.4 四苯基金刚烷改性 2,7-咔唑共聚物——聚(2,7-咔唑<sub>s</sub>-四苯基金刚烷<sub>t</sub>)的合成

用 2,7-二溴-9-(2-乙基己基)-9H-咔唑(h)、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)咔唑(i)和 1,3,5,7-四(4-溴苯基)金刚烷(1)为原料<sup>[27-28]</sup>,采用钯催化的 Suzuki 偶联聚合反应合成了一系列新型 2,7-咔唑与 1,3,5,7-四(4-溴苯基)金刚烷的共聚物。共聚物的合成路线如图 4 所示。加入摩尔分数为 10%的四苯基金刚烷的主链型共聚物命名为 P27-TBA10。

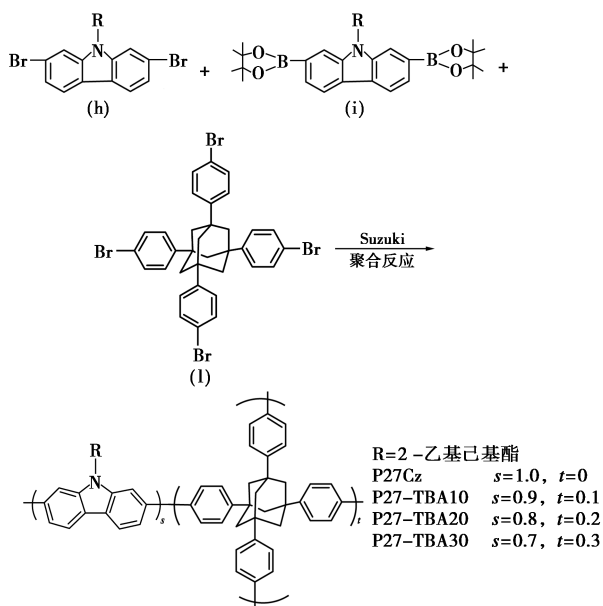


图 4 聚(2,7-咔唑<sub>s</sub>-四苯基金刚烷<sub>t</sub>)的合成路线

### 1.2.5 金刚烷改性侧链咔唑聚合物的合成

聚(乙烯基咔唑<sub>x</sub>-金刚烷<sub>y</sub>)的合成以质量分数为 0.5%的偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,N-乙基咔唑、4-(1-金刚烷基)苯乙烯(z)为原料<sup>[29-30]</sup>,在氮气氛围下共聚而成,合成路线如图 5 所示。该侧链型咔唑均聚物命名为 PN-AS0,加入摩尔分数为 10%的金刚烷的侧链型共聚物命名为 PN-AS10。

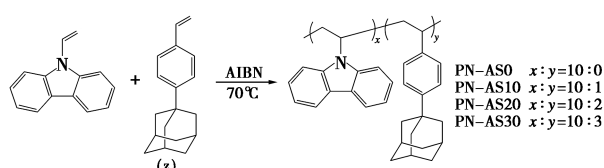


图 5 金刚烷改性侧链咔唑聚合物的合成路线

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子质量及分子质量分布对比及分析

咔唑与金刚烷系列聚合物的数均分子质量( $M_n$ )、重均分子质量( $M_w$ )及分散率(PDI)如表 1 和图 6 所示。

表 1 不同共聚物的分子质量及分散率

聚合物	金刚烷 摩尔分数/ %	数均 分子质量/ $M_n \times 10^3$	重均 分子质量/ $M_w \times 10^3$	分散率 PDI
P27Cz(1)	0	3.13	4.02	1.29
P27-DA10(2)	10	3.58	4.27	1.19
P27-BBA10(3)	10	3.56	4.55	1.28
P27-TBA10(4)	10	4.79	8.14	1.70
P36Cz(5)	0	3.48	4.66	1.34
P36-BBA10(6)	10	3.87	4.88	1.26
PN-AS0(7)	0	10.10	24.08	2.37
PN-AS10(8)	10	9.20	20.64	2.29

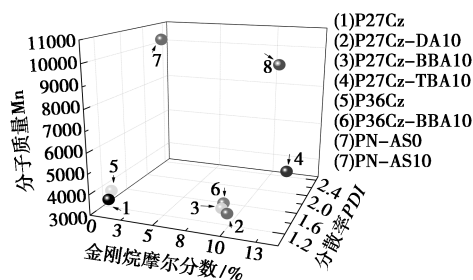


图 6 聚合物金刚烷摩尔分数、分子质量与分子质量分布关系图

由表 1 可以看出,金刚烷主链型聚合物数均分子质量( $M_n$ )均在 3 000~5 000 范围内,侧链型聚合物数均分子质量较高,约为 9 000~12 000 左右,聚合物的分子质量分布(PDI)则随着咔唑和金刚烷单体结构的不同而有所波动。相较于均聚物(1)和(5),脂溶性良好的不同金刚烷衍生物引入咔唑主链后,建立聚合物中的“岛”式结构,降低了聚合物分子链间的排斥作用,提高聚合物的溶解性能,因而主链共聚物(2)、(3)、(4)、(6)的分子质量都比对应的均聚物大。聚合物(4)拥有 4 个苯基金刚烷反应活性位点,咔唑能最大程度的与四苯基金刚烷进

行反应,聚合物结构出现更多的支链结构,降低了咔唑及金刚烷自聚的几率,因而分子质量较大,同时,四苯基金刚烷单体与咔唑单体的竞聚导致取代的不对称性,因而分子质量分布稍高,达到 1.70 左右。侧链聚合物(7)和(8)经自由基聚合反应合成,聚合物的分子质量较主链型聚合物高,原因在于侧链型分子链无明显刚性结构,自由基易于进攻,溶解性好,因而分子质量高。但由于自由基聚合物反应副产物多,分子链长度不均匀,分子质量分布较大。将金刚烷引入(7)制备侧链共聚物(8)后,金刚烷的刚性结构加快链终止反应的进行,因而分子质量有所降低。

由图 6 可以看出,投料相同摩尔分数的金刚烷时,聚合物(2)、(3)和(6)具有类似的分子质量分布和数均分子质量。金刚烷单体插入咔唑主链后,咔唑 *N*-烷基长链间排斥减小,使得聚合反应更能平稳的进行,分子质量分布较窄,分布于 1.2 附近。经元素分析,聚合物中实际金刚烷摩尔分数的大小为(3)<(6)<(2)。咔唑基团 3,6-位被氮原子活化,在聚合反应过程中,3,6-位的取代反应更易于发生。同时,金刚烷大体积结构受 *N* 原子上烷基长链的影响,易于进攻咔唑基团的 3,6 位。因此,在相同反应的聚合条件下,3,6-位咔唑共聚物(6)的分子质量比 2,7-位的共聚物(3)高,分子质量分布也更窄。对于共聚物(2),Suzuki 反应对于烷基卤素反应活性较低,通过改变反应条件才成功制备了分子质量符合预期的共聚物。因此,推测若在同等聚合反应条件下,聚合物实际金刚烷的摩尔分数和共聚物分子质量应该是按(2)<(3)<(6)进行排列。

## 2.2 热稳定性对比及分析

咔唑与金刚烷系列聚合物的 5%失重热分解温度和玻璃化转变温度如表 2 所示。

表 2 不同聚合物的热分解温度和玻璃化转变温度

聚合物	金刚烷 摩尔分数/%	热分解温度 (5% $T_d$ )/°C	玻璃化转变 温度( $T_g$ )/°C
P27Cz(1)	0	402	68
P27-DA10(2)	10	406	73
P27-BBA10(3)	10	409	83
P27-TBA10(4)	10	410	88
P36Cz(5)	0	380	66
P36-BBA10(6)	10	384	78
PN-AS0(7)	0	394	227
PN-AS10(8)	10	390	147

由表 2 可以看出,各聚合物的热分解温度均较

高,可达 380°C 以上。玻璃化转变温度差异较大,主链型聚合物(1)~(6)玻璃化转变温度约为 66~88°C,侧链型聚合物(7)、(8)则明显较高,约为 147~227°C,主要原因为侧链型聚合物分子质量更高。

相较于未改性聚合物(1)和(5),金刚烷改性的主链型共聚物(2)、(3)、(4)和(6)的热分解温度及玻璃化转变温度均有较明显的提高。这是因为金刚烷作为笼状环烷烃,分子键固定,具有刚性、对称性、热稳定性结构特征。且聚合单体刚性程度越高,越利于共聚物热分解温度及玻璃化转变温度的提高,金刚烷单体的刚性程度的大小排列顺序为 1,3,5,7-四(4-溴苯基)金刚烷>1,3-二(4-溴苯基)金刚烷>1,3-二溴金刚烷,四取代金刚烷刚性程度较二取代高,且网状结构体系本身具有较好的热稳定性,1,3-二溴金刚烷不含苯环,刚性程度稍差,故共聚物的热稳定性排序为(4)>(3)>(2)。另外,3,6-位修饰的咔唑聚合物热稳定性要稍差于 2,7-位修饰的咔唑聚合物,原因在于 2,7-位进行修饰的咔唑基团拥有更大的共轭体系,咔唑分子连接成线型链状结构,而 3,6-位进行修饰的咔唑基团则存在一定程度的键角,咔唑分子交错波浪式排列,刚性程度降低。

不同金刚烷衍生物改性的咔唑共聚物在一定程度上均展示出了较好的耐热性和形态稳定性,在高温工作状态下不会发生形态转变而与其他部位脱离,符合 OLED 器件对材料的要求,具有潜在的研究价值。对比其他咔唑类衍生物发光材料,咔唑-金刚烷聚合体系具有一定的优势。

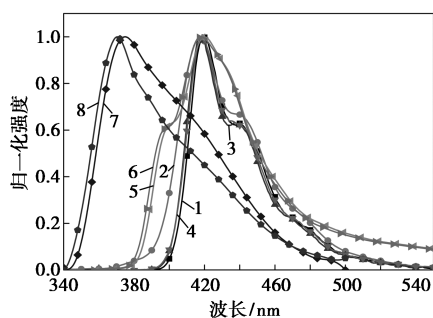
## 2.3 光物理性质对比及分析

### 2.3.1 共聚物的荧光最大发射波长

不同类型的金刚烷-咔唑共聚物的液相荧光最大发射波长、薄膜态荧光最大发射波长及其荧光光谱图分别如表 3、图 7 和图 8 所示。

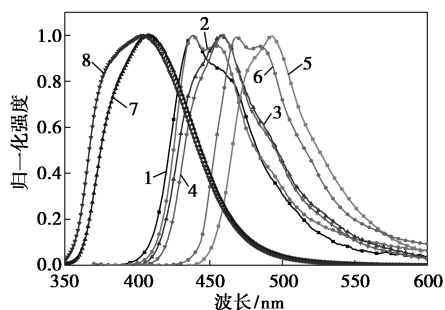
表 3 各聚合物的液相荧光最大发射波长及薄膜荧光最大发射波长

聚合物	金刚烷 摩尔分数/%	液相荧光最大 发射波长/nm	薄膜荧光最大 发射波长/nm
P27Cz(1)	0	418(438)	438(460)
P27-DA10(2)	10	417(438)	438
P27-BBA10(3)	10	416(435)	457(444)
P27-TBA10(4)	10	418(436)	459
P36Cz(5)	0	420	491
P36-BBA10(6)	10	418	468(485)
PN-AS0(7)	0	374	408
PN-AS10(8)	10	370	406



1—P27Cz(1); 2—P27-DA10(2); 3—P27-BBA10(3);  
4—P27-TBA10(4); 5—P36Cz(5); 6—P36-BBA10(6);  
7—PN-ASO(7); 8—PN-AS10(8)

图 7 聚合物液相荧光光谱图



1—P27Cz(1); 2—P27-DA10(2); 3—P27-BBA10(3);  
4—P27-TBA10(4); 5—P36Cz(5); 6—P36-BBA10(6);  
7—PN-ASO(7); 8—PN-AS10(8)

图 8 共聚物薄膜态荧光发射光谱

由图 7 和表 3 可以看出,不同类型的主链型咪唑聚合物(1)~(6)具有相近的最大液相荧光发射波长,约为 416~418 nm 左右。原因是在液相状态时,聚合物链充分伸展,发光激子顺着聚合物主链依次传递,因而最大荧光发射波长差距不大。但侧链型聚合物(7)、(8)则不同,依靠咪唑分子的重叠或部分重叠,发光激子在咪唑环上跳跃迁移,因而有效共轭长度明显较主链型聚合物短,发光波长蓝移,液相最大荧光发射波长约为 370~374 nm。

由图 8 和表 3 可以看出,薄膜态时,不同金刚烷衍生物改性的咪唑主链共聚物均处于蓝光材料的最适波长范围内(425~480 nm)。不同聚合物因链段的规整性、链段的间距和基团的大小等影响,最大荧光发射波长差异较为明显。增强聚合物链段的规整性,最简单有效的方式即为增加聚合物主链的共平面性。在主链咪唑聚合物中直接引入金刚烷,可缓解烷基长链的位阻作用,获得更加理想的分子有序程度和规整性,发光色纯度增加。由表 3 可以看出,3,6-咪唑聚合物薄膜态最大荧光发射波长值约为 485~491 nm,较 2,7-咪唑聚合物红移明显。原因

在于 3,6-位连接的关系,分子 C—C 键长比 2,7-位连接稍长,因而有效共轭长度值较聚(2,7-咪唑)长。而侧链聚合物同液相时一致,依赖面面的共平面关系,有效共轭长度最短,薄膜态最大荧光发射波长也蓝移最明显,波长范围偏蓝紫光区。

### 2.3.2 共聚物的荧光量子效率

聚合物的发光效率可以通过荧光量子效率来进行量化评估。金刚烷引入聚合物后,能够影响发光聚合物  $\pi$ - $\pi$  共轭性能。将共轭体系以随机的方式孤立,建立聚合物链中的孤岛结构,使得聚合物能够尽可能传递紫外光(或载流子)的能量,降低荧光猝灭,改善材料的蓝光荧光性能和量子效率。不同聚合物的荧光量子效率如表 4 所示。

表 4 不同聚合物的荧光量子效率

聚合物	荧光量子效率	聚合物	荧光量子效率
P27Cz(1)	0.76	P27-TBA10(4)	0.71
P27-DA10(2)	0.84	P36Cz(5)	0.65
P27-BBA10(3)	0.85	P36-BBA10(6)	0.71

由表 4 可以看出,在用不同金刚烷衍生物改性 3,6-咪唑及 2,7-咪唑而制备的所有主链聚合物中,二苯基金刚烷改性的 2,7-咪唑共聚物荧光量子产率最高。少量金刚烷基和二苯基金刚烷基引入 2,7-咪唑均聚物(1)中,共聚物(2)和(3)的荧光量子产率均有明显提高,但当共聚物倾向于形成规整的立体网状结构时(聚合物(4)),溶解度降低,溶解度的降低和荧光组分的减少也使得量子产率仍然下降,明显偏低于聚合物(2)和(3)。3,6-咪唑分子衍生物可以通过转动的碳碳单键完成去活化的过程,因而在激发状态时,受激发的光子通过碳碳单键传递时会有一定的能量损失。而在 2,7-咪唑分子衍生物中,电子可完整地在分子内共振,使得碳碳单键在激发态时变得较刚硬而不易转动,可以完整的传递发光能量,因而 2,7-位咪唑的聚合物荧光量子产率均较 3,6-位聚合物高,发光性能更好。

## 3 结论

(1)以金刚烷衍生物与咪唑为原料制备出 5 种蓝光聚合物材料,侧链型金刚烷-咪唑聚合物聚合度较高,热稳定性较好,但发光性能较主链型共聚物稍差,波长范围偏蓝紫光区;主链型金刚烷-咪唑共聚物数均分子量偏低,分子量分布较窄,均发射蓝光。不同低摩尔分数的金刚烷衍生物引入主链能显著改善共聚物的热稳定性,且低摩尔分数金刚烷

的引入可改善共聚物的发光性能。

(2)相比四苯基金刚烷基和金刚烷基,二苯基金刚烷引入到咔唑主链形成的共聚物综合性能最好。

(3)2,7-位咔唑与金刚烷聚合获得的主链型共聚物热稳定性、发光效率均比3,6-位咔唑-金刚烷共聚物更好。2,7-位咔唑-二苯基金刚烷主链型共聚物在制备宽吸收光谱和高光电转换效率材料方面具有良好的应用前景。

(4)最大程度提高聚合物的共平面程度和规整程度,可以改善聚合物的热稳定性和发光性能。低摩尔分数的金刚烷可满足这2项要求,提高了聚合物的各项性能,因此后续发光聚合物的分子设计可遵循上述原则。

### 参考文献

- [1] Wang B, Yin J, Xue M Z, *et al.* Dibenzothiophene-5,5-dioxide-containing PPV based copolymer as green-blue electroluminescent material[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 132(2): 191-195.
- [2] Grisorio R, Piliago C, Cosma P, *et al.* Random poly(fluorenylene-vinylene)s containing 3,7-dibenzothiophene-5,5-dioxide units: Synthesis, photophysical, and electroluminescence properties [J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2009, 47(8): 2093-2104.
- [3] Yang S H, Huang C H, Chen C H, *et al.* Synthesis and electroluminescent properties of disubstituted polyacetylene derivatives containing multi-fluorophenyl and cyclohexylphenyl side groups[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2010, 210(1): 37-47.
- [4] Gal Y S, Jin S H, Shim S Y, *et al.* Photovoltaic properties of polyacetylene derivative for quasi-solid state dye-sensitized solar cell applications [J]. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 2017, 654(1): 83-89.
- [5] Lee Y Z, Chen X, Chem S, *et al.* Soluble electroluminescent poly(phenylene vinylene)s with balanced electron- and hole injections [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123: 2296-2307.
- [6] Wang H, Duan L, Qiu Y, *et al.* Synthesis and electroluminescence properties of a novel poly(paraphenylene vinylene)-based copolymer with tri(ethylene oxide) segments on the backbone[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83(10): 2195-2200.
- [7] Gordon K C, Macarthur A S, David G, *et al.* Experimental and computational studies of substituted terthiophene oligomers as electroluminescent materials[J]. *Synthetic Metals*, 2005, 153(1): 225-228.
- [8] Martinez F, Neculqueo G, Vasquez S O, *et al.* Synthesis, characterization and theoretical studies of thiophene/phenylene derivatives as electroluminescent materials[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 973(1): 56-61.
- [9] Chao T. Polyfluorene and its derivatives as electroluminescent materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(10): 1553-1561.
- [10] Park M J, Shim H K. Synthesis, characterization and electroluminescence of polyfluorene copolymers with phenothiazine derivatives; their application to white- and red-emitting LEDs [C]. *Advanced Photonics and Renewable Energy*. Karlsruhe: Optical Society of America, 2010: JAW7.
- [11] Wang P, Jin H, Liu W, *et al.* Bipolar copolymers comprised mesogen-jacketed polymer containing oxadiazole units and PVK as host materials for electroluminescent devices[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2010, 46(23): 7861-7867.
- [12] Lee J W, Kim J K, Yoon Y S. Performance Improvement of organic light emitting diodes using poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK) as a blocking layer [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2010, 28(1): 115-118.
- [13] 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*, 2010, 46(23): 7725-7738.
- [14] Blouin N, Leclerc M. Poly(2,7-carbazole)s: Structure-property relationships [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(9): 1110-1119.
- [15] Hattori Y, Miyajima T, Sasaki A, *et al.* Synthesis and thermal characterization of novel adamantane-based polysiloxane [J]. *Polymer*, 2008, 49(12): 2825-2831.
- [16] 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*, 2015, 21(22): 8250-8256.
- [17] 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.
- [18] Zheng S, Jianmin Shi A, Mateu R. Novel blue light emitting polymer containing an adamantane moiety [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(7): 1181-1814.
- [19] Jian L, 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.
- [20] 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.
- [21] Li C, Bo Z. Three-dimensional conjugated macromolecules as light-emitting materials [J]. *Polymer*, 2010, 51(19): 4273-4294.
- [22] Hamai S, Hirayama F. Actinometric determination of absolute fluorescence quantum yields [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1983, 87(1): 83-89.
- [23] Paliulis O, Ostrauskaite J, Gaidelis V, *et al.* Synthesis of conjugated carbazole trimers and pentamers by Suzuki coupling [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, 204(14): 1706-1712.

(下转第137页)

限公司生产;聚丙烯(PP)纺粘非织造布,面密度为 $25\text{ g/m}^2$ ,东莞市欣美纺织品有限公司生产。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 静电纺丝液的配制

将一定质量的二醋酸纤维素溶解于 $V(\text{丙酮})/V(N,N\text{-二甲基乙酰胺})=3:2$ 的混合溶液中,配制质量分数为15%的二醋酸纤维纺丝液(NO.1)。另外,将一定质量的二醋酸纤维素溶解于 $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{丙酮})=4:1$ 的混合溶液中,配制质量分数为4.5%的二醋酸纤维纺丝液(NO.2)。纺丝液均置于磁力搅拌器上搅拌6 h后取下备用。

### 1.2.2 梯度孔隙结构复合滤料的制备

将纺丝液注入规格为20 mL的注射器中,安装在注射泵上。注射器针头(外径7 mm)与高压直流电源正极相连,用于接收纤维的滚筒与负极相连,滚筒上贴有PP纺粘非织造布。首先使用纺丝液2号进行静电纺丝,相应的工艺参数为:纺丝速度为2 mL/h,纺丝电压为18 kV,接收距离为15 cm,纺丝时间分别为15、30 min和60 min。完成后立即用纺丝液1号进行静电纺丝,工艺参数为:纺丝速度为1 mL/h,纺丝电压为18 kV,接收距离为15 cm,复合时间为60 min。得到的滤料置于 $65^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥6 h后备用。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 纺丝液性质测试

利用上海方瑞仪器有限公司生产的NDJ-1S型数显黏度计测试纺丝液的黏度;利用上海伟业仪器厂生产的DDS-11C型数字电导率仪测试纺丝液的电导率;利用DCAT-21型表/界面张力仪(德国Dataphysics公司生产)测试纺丝液的表面张力。

### 1.3.2 纤维膜外观形貌测试

利用日本HITACHI公司生产的SU-1510型扫描电子显微镜对纳米纤维膜的形貌进行观察。

### 1.3.3 纤维膜比表面积测试

利用美国Micromeritics公司生产的TriStar 3020型全自动比表面积分析仪测试纤维膜的比表面积。

### 1.3.4 滤料孔隙率测试

采用正丁醇吸收法测试滤料的孔隙率。将尺寸为 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的样品浸入正丁醇溶液中,1 h后取出,用滤纸吸干表面多余的溶液称其质量为 $m_2$ (初始质量为 $m_1$ )。计算滤料孔隙率:

$$\varepsilon(\%) = [(m_2 - m_1)/(m_2 - m_1 + SZ\rho)] \times 100\% \quad (1)$$

其中: $S$ 为样品的面积, $\text{cm}^2$ ; $Z$ 为样品的厚度, $\text{cm}$ ; $\rho$ 为正丁醇的密度, $0.809\text{ g/cm}^3$ 。

### 1.3.5 滤料孔径分布测试

利用美国施多威尔有限公司的GFP-1100A型多孔材料孔径分析仪测试滤料的孔径分布。

### 1.3.6 滤料过滤性能测试

将无孔醋酸纤维层作为迎尘面,利用苏州华达仪器设备有限公司的LZC-H型滤料综合性能测试台测试滤料的过滤效率和过滤阻力,测试空气流量为 $84\text{ L/min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纺丝液体系对纤维形貌的影响

不同纺丝液体系下得到的纤维的表面形貌与直径分布如图1所示。由图1可以看出,纺丝液的性质会对纤维形貌造成重要的影响。由图1(a)中可以看出,纤维表面光滑、没有孔洞,平均直径为 $450\text{ nm}$ ;由图1(b)中可以看出,纤维表面出现沿纤维轴向分布的细长椭圆形孔洞,孔洞沿纤维轴向的长度可达 $100\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ,孔洞大小深浅不一,纤维平均直径为 $2.95\text{ }\mu\text{m}$ 。同时,比表面积测试数据显示,多孔醋酸纤维的比表面积为 $15.130\text{ m}^2/\text{g}$ ,远大于无孔醋酸纤维的比表面积( $2.2264\text{ m}^2/\text{g}$ )。

(上接第135页)

- [24] Beginn C, Gražulevičius J V, Strohriegl P, *et al.* Synthesis of poly(9-hexyl-3,6-carbazolyleneethynylene) and its model compounds[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2010, 195(7): 236-239.
- [25] Freeman A W, Urvoy M, Criswell M E. Triphenylphosphine-mediated reductive cyclization of 2-nitrobiphenyls: A practical and convenient synthesis of carbazoles[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2005, 70(13): 5014-5019.
- [26] Dierschke F, Grimsdale A C, Muellen K. Efficient synthesis of 2,7-dibromocarbazoles as components for electroactive materials[J]. *Cheminform*, 2004, 35(10): 2470-2472.
- [27] Newman H. Facile syntheses of 1,3-diphenyl, 1,3,5-triphenyl, and

1,3,5,7-tetraphenyladamantane from 1-bromoadamantane[J]. *Synthesis*, 1972, 1972(12): 692-693.

- [28] Rathore R, Burns C, Guzei I. Synthesis and isolation of polytrityl cations by utilizing hexaphenylbenzene and tetraphenylmethane scaffolds[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69(5): 1524-1530.
- [29] Harris R, Newman R. Effect of solvents on carbon-13 spin-lattice relaxation in 1-phenyladamantane[J]. *Molecular Physics*, 1981, 43(5): 1069-1081.
- [30] Kobayashi S, Matsuzawa T, Matsuoka S, *et al.* Living anionic polymerizations of 4-(1-adamantyl) styrene and 3-(4-vinylphenyl)-1,1'-biadamantane[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(18): 5979-5986. ■