

水杨酸功能化聚苯乙烯的制备及其 与铕(Ⅲ)离子配合物荧光特性研究*

张 伟 高保娇** 代 新

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 以氯甲基聚苯乙烯(CMPS)为出发物质,通过两步改性反应,相转移催化的酯化反应(乙醛酸钠为反应试剂)与均相的 Schiff 碱反应,制备了侧链键合水杨酸(ASA)配基的聚苯乙烯 ASAPS,并使之与 Eu(Ⅲ)离子配位螯合,制备了高分子-稀土配合物 ASAPS-Eu(Ⅲ).重点研究了相转移催化的酯化反应,也初步考察了配合物 ASAPS-Eu(Ⅲ)的发光性能.研究表明,在季铵盐相转移催化剂作用下,溶解于有机溶剂中的 CMPS 可有效地与水相中的乙醛酸钠发生酯化反应,形成醛基(AL)化改性的聚苯乙烯 ALPS.相转移催化剂的结构与溶剂的极性对相转移催化反应有显著的影响;配合物 ASAPS-Eu(Ⅲ)具有 Eu(Ⅲ)的特征荧光发射,并产生显著的 Antenna 效应.

关键词 氯甲基聚苯乙烯,水杨酸,相转移催化, Schiff 碱反应,高分子-稀土配合物

稀土元素的 4f 电子构型,使其具有独特的光、电、磁、催化等性能,在众多高科技领域都具有重要的应用,其中,稀土发光材料在显示、检测、能量转换及激光材料等领域,都具有重要的应用前景^[1~4].键合型聚合物-稀土发光材料兼具有稀土离子优异的场致发光性能与高分子化合物易于加工成型的特点,还可使发光材料内部呈均相特性,是一种高性能稀土发光材料,尤其在电致发光器件的制备方面,键合型聚合物-稀土发光材料显示出明显的优点^[5,6].

在键合型聚合物-稀土发光材料的化学结构中,聚合物侧链上的配基与稀土离子配位,形成高分子-稀土配合物,通过配基的能量吸收和向稀土离子的能量转移,从而发射出高强度的稀土离子特征荧光(体系中也往往引入小分子配体协同配位,以促进能量吸收与转移机制).在已报道的高分子-稀土配合物发光体系中,聚合物侧链上的配基多为羧基(主要来自于单体丙烯酸或甲基丙烯酸)^[7,8].为增强聚合物配基与稀土离子之间的配位能力,强化聚合物配基向稀土离子的能量转移作用,研究者在聚合物侧链上引入了其它类型的配基^[9,10].

小分子水杨酸作为配基与发光稀土离子形成

的配合物,不但配位稳定(双齿配基的螯合效应),而且具有强的光吸收(芳环上的羧酸配基)与分子内能量转移作用^[11,12].本研究以氯甲基化的聚苯乙烯(CMPS)为出发物质,设计了独特的化学改性途径,实现了聚苯乙烯(PS)的功能化改性,制得了侧链键合水杨酸配基的聚苯乙烯,即实现了聚苯乙烯水杨酸功能化,并使之与 Eu(Ⅲ)离子配位螯合,制备了高分子-稀土配合物,初步考察了该高分子-稀土配合物的光致发光性能.本文重点研究了聚苯乙烯的功能化改性过程.研究表明,本文所设计的 CMPS 化学改性过程易于实现,侧链键合水杨酸配基的聚苯乙烯是制备高性能键合型聚合物-稀土发光材料的新型聚合物基质,类似的研究尚鲜见文献报道.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CMPS,按文献[13]所述的步骤自制,其氯含量为 15%(质量百分数);乙醛酸钠(广州伟伯化工有限公司),分析纯;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,天津市光复精细化工研究所),分析纯;四丁基溴化铵(TBAB,天津市光复精细化工研究所),分析纯;四乙基溴化铵(TEAB,北京兴福精

* 2010-04-09 收稿,2010-05-08 修稿;山西省自然科学基金(基金号 2008021013)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: gaobaojiao@126.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10099

细化工研究所),分析纯;5-氨基水杨酸(ASA,新乡市天丰精细化工有限公司),分析纯;三氧化二钨(国药集团化学试剂有限公司),分析纯;其余试剂均为市售分析纯试剂。

1700 型傅立叶红外光谱仪 (FTIR, 美国 Perkin-Elmer 公司);湖南长沙仪器厂 WGR-1 氧弹式量热计;UV-2602 型紫外/可见分光光度计(上海尤尼柯公司);DRX300 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司);HITACHI-F-2500 荧光光度计(日本日立公司)。

1.2 聚苯乙烯的醛基化改性

采用相转移催化反应体系,制备侧链键合醛基的聚苯乙烯。在装有电动搅拌器、冷凝回流管及温度计的四口瓶中,加入 50 mL 的溶剂氯仿和 1 g CMPS,并使聚合物 CMPS 充分溶解,构成有机相;0.82 g 的乙醛酸钠溶解于 100 mL 的蒸馏水中,并加入 0.14 g 四丁基溴化铵,使之溶解,构成水相;将水相注入上述四口瓶中,充分搅拌使体系分散,于 55℃ 下,在相转移催化体系中使乙醛酸钠与 CMPS 中的氯甲基发生酯化反应,13 h 后结束反应。静置,使油-水两相分层,分离出有机相,以乙醇为沉淀剂,沉淀出改性聚合物,用乙醇和蒸馏水交替洗涤,真空干燥至恒重,即得醛基化(AL)改性的聚苯乙烯 ALPS。采用燃烧-佛尔哈德法测定改性聚合物 ALPS 中的剩余氯含量^[13],结合起始物质 CMPS 的氯含量数据,得到酯化反应的反应程度,即 CMPS 中氯甲基的转化率。

1.3 侧链键合水杨酸基团的聚苯乙烯的制备

通过 Schiff 碱反应,将水杨酸基团键合在聚苯乙烯的侧链。将 1 g 改性聚合物 ALPS 溶解于 50 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,转移到反应瓶中。将 0.39 g 的 5-氨基水杨酸(ASA)溶于 25 mL DMF 中,也转移至反应瓶中。在 45℃ 的恒定温度下,使 ASA 与 ALPS 大分子链上的醛基发生 Schiff 碱反应,9 h 后结束反应(醛基转化率可达 80%)。以乙醇(150 mL)为沉淀剂,沉淀出目标聚合物,用乙醇和蒸馏水交替洗涤,真空干燥至恒重,即得侧链键合水杨酸配基的聚苯乙烯 ASAPS。

1.4 高分子稀土配合物 ASAPS-Eu(III)的制备

用盐酸溶解三氧化二钨,蒸干后再加入丙酮,丙酮完全挥发后析出三氯化钨结晶。将 1 g 功能聚合物 ASAPS(ASA 的键合量为 1.88 mmol/1g)溶解于 50 mL DMF 中,再加入 0.16 g 三氯化钨,

在搅拌条件下使配合反应进行 6 h。反应结束后,以乙醇为沉淀剂,沉淀出聚合物,用乙醇和蒸馏水洗涤,真空干燥,即得高分子-稀土配合物 ASAPS-Eu(III)。将 0.1 g 高分子稀土配合物 ASAPS-Eu(III)溶解于 100 mL DMF 中,以 396 nm 为激发波长,测定溶液中高分子稀土配合物的荧光发射光谱。为了进行比较,配制 Eu(III)浓度相同的三氯化钨的 DMF 溶液,在相同条件下测定其荧光发射光谱。

2 结果与讨论

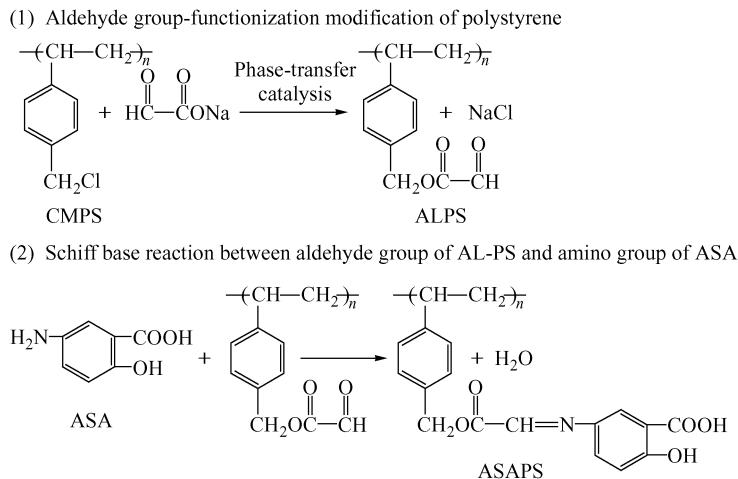
2.1 侧链键合水杨酸配基的聚苯乙烯 ASAPS 的制备过程

氯甲基聚苯乙烯 CMPS 侧链上的氯甲基具有很高的化学活性,通过不同的改性反应,氯甲基可以转变为各种功能基团。但是,在我们长期的研究中发现,改性反应若在通常的均相反应条件下进行,CMPS 往往会发生 Friedel-Crafts 交联反应,形成交联聚合物。本研究将 CMPS 溶解于有机溶剂中,将乙醛酸钠溶解在水中,通过季铵盐相转移催化剂的作用,使水相中的乙醛酸根负离子被转移至有机相,与 CMPS 侧链上的氯甲基发生酯化反应,形成了线型的、醛基化改性的聚苯乙烯 ALPS;醛基与伯胺基之间的 Schiff 碱反应是很容易进行的,故本研究在溶液体系中,使改性聚合物 ALPS 大分子链中的醛基与 ASA 的伯氨基之间发生 Schiff 碱反应,从而使水杨酸配基键合在聚苯乙烯的侧链,形成了功能聚合物 ASAPS,制备 ASAPS 的化学过程如示意图 1 所示。

2.2 功能聚合物 ASAPS 的表征

2.2.1 红外光谱 图 1 给出了 CMPS、ALPS 及 ASAPS 3 种聚合物的红外光谱。

在 CMPS 的谱图中,除显示出聚苯乙烯所有特征吸收峰外,在 1419 和 670 cm^{-1} 处出现了 2 个氯甲基的特征吸收峰,前者为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中 $-\text{CH}_2$ 的面内弯曲振动吸收,后者为 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的伸缩振动吸收。在改性聚合物 ALPS 的谱图中,在 1670 cm^{-1} 处出现羰基 $\text{C}=\text{O}$ 键的特征吸收峰,酯羰基与醛羰基共轭效应的结果使羰基吸收峰发生红移;在 2825 和 2765 cm^{-1} 处出现了醛基上 $\text{C}-\text{H}$ 键伸缩振动吸收峰和倍频的费米共振吸收峰;另外,氯甲基 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的特征吸收峰明显减弱。上述谱峰的变化表明,通过相转移催化作用,CMPS 中的氯甲基与乙醛酸钠已经发生了酯化反应,形



Scheme 1 Schematic expression of chemical process of preparing functional polymer ASAPS

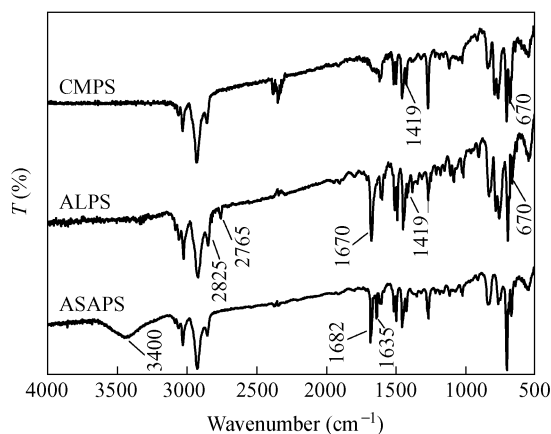
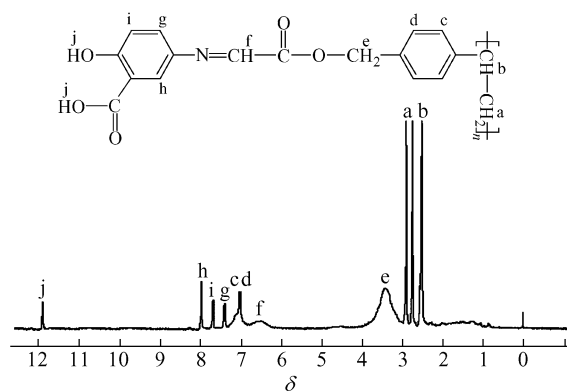


Fig. 1 FTIR spectra of three kinds of polymers

成了醛基化改性聚合物 ALPS. 在功能聚合物 ASAPS 的谱图中,在 1682 与 3400 cm^{-1} 出现了两个新峰,前者为羧基 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收,后者为羧羟基的特征吸收. 另外,在 1635 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{N}$ 键的伸缩振动吸收. 上述谱峰数据的变化证实,改性聚合物 ALPS 侧链上的醛基与 5-氨基水杨酸已发生了 Schiff 碱反应,水杨酸配基已键合在聚苯乙烯侧链,形成了功能聚合物 ASAPS.

2.2.2 氢谱 图 2 为功能聚合物 ASAPS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 由于功能聚合物 ASAPS 是氯甲基聚苯乙烯经过 2 个大分子反应步骤(酯化反应与 Schiff 碱反应)的所得产物,故在 ASAPS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中除显示出聚苯乙烯的各种氢质子的化学位移外,也清楚地显示出反应试剂(乙醛酸钠与 5-氨基水杨酸)与大分子反应后键合部分的各种氢质子的化学位移.

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of functional polymer ASAPS

$\delta = 2.40 \sim 2.90$ (a、b) 处的峰为聚苯乙烯主链上亚甲基($-\text{CH}_2-$)及次甲基($-\text{CH}-$)氢质子的特征共振信号; $\delta = 7.03$ 和 7.00 (c、d) 处的峰归属于聚苯乙烯苯环上氢质子的特征共振吸收; $\delta = 3.40$ (e) 处的峰,为聚苯乙烯苯环 4 号位亚甲基氢质子的特征共振吸收. $\delta = 6.50$ (f) 处的峰,归属于 Schiff 碱基团 $\text{CH}=\text{N}$ 中氢质子的特征共振信号. $\delta = 7.409$ 、 7.688 和 7.9597 (g、h、i) 处的峰分别归属于水杨酸苯环上的 3 种氢质子的特征共振吸收; $\delta = 11.925$ 处的峰为水杨酸羟基氢质子的特征共振吸收. 上述 $^1\text{H-NMR}$ 谱数据进一步证实了通过酯化反应与 Schiff 碱反应,水杨酸已键合于聚苯乙烯的侧链,即已制得了功能大分子 ASAPS.

2.3 相转移催化法制备 ALPS 的机理及主要因素对反应的影响

2.3.1 制备 ALPS 的相转移催化机理 如 1.2 节所述,聚合物 CMPS 溶解在有机相中,乙醛酸钠溶解在含有四丁基溴化铵的水溶液中,季铵盐正

离子与水相中的乙醛酸根负离子相结合,形成活性离子对,活性离子对进入油相,即季铵正离子将乙醛酸根负离子携带至有机相,该负离子作为亲核进攻试剂与 CMPS 侧链上的氯甲基发生酯化反应,形成醛基化改性的聚苯乙烯 ALPS,然后季铵正离子再回到水相,循环不断地发挥相转移催化作用。

2.3.2 催化剂种类的影响 图 3 给出了使用 3 种不同种类相转移催化剂时,酯化反应中 CMPS 的氯甲基转化率随反应时间的变化曲线。从图 3 可以发现,在不使用相转移催化剂时,由于 CMPS 与乙醛酸钠之间的反应仅在有限的油/水界面上进行,反应速率很慢,氯甲基转化率很低;当使用了相转移催化剂时,相转移催化剂的季铵正离子不断将乙醛酸根负离子携带进入油相,使油相中的酯化反应持续不断地进行,故反应的速率显著加快,转化率迅速提高。从图 3 中也清楚地看出,3 种催化剂催化效果的顺序为 TBAB > CTAB > TEAB,其可能的原因是, TBAB 正离子碳链的对称性好且碳链长,对正离子的屏蔽作用强,故其脂溶性强,将亲核试剂转移到有机相的能力强,导致具有最高的催化活性; CTAB 的对称性虽然较 TEAB 差,但其分子中有一条较长的烷基链(十六烷基),其季铵正离子的疏水性比 TEAB 季铵正离子的疏水性要强,更容易将负离子亲核试剂带进有机相,故 CTAB 的催化效果明显比 TEAB 强。

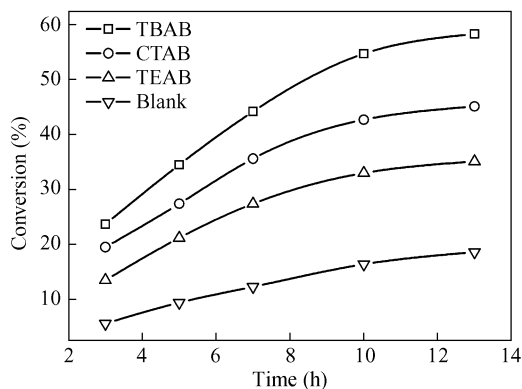


Fig. 3 Conversion variations with reaction time using different phase-transfer catalysts
Solvent: CHCl_3 ; Temperature: 55°C ; Volume ratio of O/W phases: 1:2

2.3.3 溶剂极性的影响 在其它反应条件相同的情况下,分别采用苯、甲苯、氯仿及四氯化碳 4 种极性不同的有机溶剂,进行了相转移催化反

应,结果如图 4 所示。各溶剂的介电常数 ϵ ^[14] 列于表 1,显然,4 种溶剂中氯仿的极性最强,四氯化碳的极性最弱。

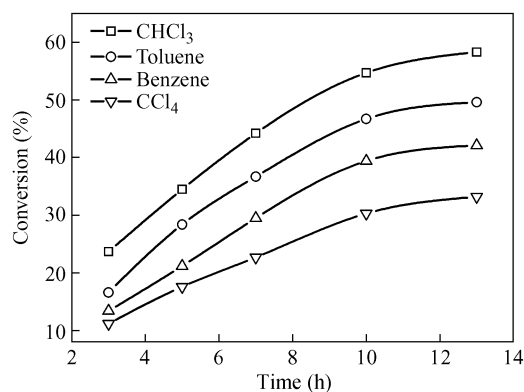


Fig. 4 Conversion variations with reaction time using different solvents

Catalysis: TBAB; Temperature: 55°C ; Volume ratio of O/W phases: 1:2

Table 1 Dielectric constants of different solvents

Solvent	CHCl_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	C_6H_6	CCl_4
ϵ	4.81	2.38	2.28	2.24

从图 4 可以看出 4 种溶剂对相转移催化的影响顺序为:氯仿 > 甲苯 > 苯 > 四氯化碳。这与它们极性大小的顺序是一致的。显然,对于本研究的反应体系,以极性最强的氯仿为溶剂时,反应速率最快;而以极性最弱的四氯化碳为溶剂时,反应速率最慢。在相转移催化体系中,有机相溶剂的极性对催化反应具有很大的影响。在本研究体系中,使用极性强的溶剂时,溶剂与 CMPS 的氯甲基之间会产生较强的偶极-偶极相互作用,此相互作用会促进氯甲基中氯原子与烷基的分离;另一方面溶剂与活性离子对之间较强的离子-偶极相互作用,则会促进活性离子对的拆分,这两者都有利于负离子物种乙醛酸根与 CMPS 的氯甲基之间的反应。上述两种溶剂极性正性影响的结果,使得 CMPS 与乙醛酸钠之间的相转移催化的酯化反应,在极性最强的氯仿溶剂中进行时效果最好。

2.4 制备功能聚合物 ASAPS 的 Schiff 碱反应

在溶液体系中(DMF 为溶剂),使改性聚合物 ALPS 的醛基与 5-氨基水杨酸的伯胺基之间发生 Schiff 碱反应,图 5 给出 ALPS 的醛基转化率随时间的变化曲线。一般来说,醛基与伯胺基之间的 Schiff 碱反应是很容易进行的。在 45°C 的反应条件下,反应 9 h,醛基转化率即可达 80%。

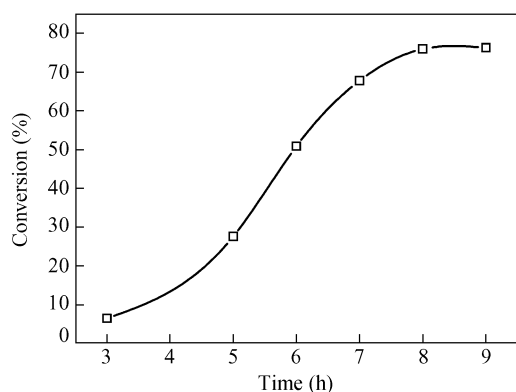


Fig. 5 Conversion variations with reaction time for Schiff base reaction

Solvent: DMF; Temperature: 45°C

2.5 高分子-稀土配合物 ASAPS-Eu(Ⅲ) 的发光性能

以 396 nm 为激发波长,测定高分子-稀土配合物 ASAPS-Eu(Ⅲ) 在 DMF 溶液中的荧光发射光谱,同时也测定 EuCl_3 在 DMF 溶液中的荧光发射光谱(在两种溶液中 Eu(Ⅲ) 离子的浓度相同),测定结果如图 6 所示.可以看出:(1)配合物 ASAPS-Eu(Ⅲ) 发射出 Eu(Ⅲ) 离子的特征荧光(图谱中主要显示出 595 nm 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁与 618 nm 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁所导致的发射);(2)配合物的荧光强度远比 EuCl_3 强,充分显示出侧链键合水杨酸配基的功能大分子 ASAPS,对稀土离子的荧光发射产生显著的 Antenna 效应,即

可有效地发生光吸收—分子内能量转移—荧光发射的过程.

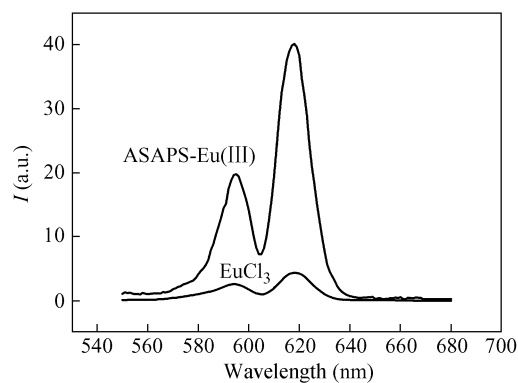


Fig. 6 Fluorescence spectra of ASAPS-Eu(Ⅲ) and EuCl_3
Concentration of EuCl_3 : 5.4×10^{-4} mol/L

3 结论

以氯甲基化的聚苯乙烯为出发物质,通过两步高分子反应,相转移催化的酯化反应(醛基化反应)与均相中的 Schiff 碱反应,实现了聚苯乙烯的功能化改性,制得了侧链键合水杨酸配基的聚苯乙烯 ASAPS,并使之与 Eu(Ⅲ) 离子配位螯合,制备了可产生显著 Antenna 效应的高分子-稀土配合物 ASAPS-Eu(Ⅲ). 两步高分子反应步骤中,相转移催化 PS 的醛基化反应是关键步骤,在相转移催化反应中,催化剂的结构与溶剂的极性是两个重要的影响因素.

REFERENCES

- Yan B, Sheng K, Yao R F. J Non-Cryst Solids, 2009, 355: 1008 ~ 1011
- Sun C X, Wu X, Zhou H P, Wang F, Ding H H, Zhao L L, Yang J H. Talanta, 2008, 76: 1047 ~ 1052
- Kawano K, Hong B C, Sakamoto K, Tsuboi T, Seo H J. Opt Mater, 2009, 31: 1353 ~ 1356
- Setua S, Menon D, Asok A, Nair S, Koyakutty M. Biomaterials, 2010, 31: 714 ~ 729
- Liu D, Wang Z G. Polym J, 2008, 49: 4960 ~ 4967
- Liu D, Wang Z G, Yu H, You J. Eur Polym J, 2009, 45: 2260 ~ 2268
- Yana C H, Hua H H, Xua C J, Zhu W, Zhang M, Bu X R. J Photochem Photobiol, A, 2009, 204: 19 ~ 24
- Wen S P, Zhang X P, Hu S, Zhang L Q, Liu L. J Rare Earths, 2008, 26: 787 ~ 791
- Liu X Y, Hu Y L, Wang B-Y, Su Z X. Synth Met, 2009, 159: 1557 ~ 1562
- Guo L, Wu S Z, Zeng F, Zhao J Q. Eur Polym J, 2006, 42: 1670 ~ 1675
- Yang Zhen(杨珍), Lu Jianmei(路建美). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (9): 838 ~ 842
- Yang X W, Sun W J, Ke C Y, Zhang H G, Wang X Y, Gao S L. Thermochim Acta, 2007, 463: 60 ~ 64
- Shen Yanling(申艳玲), Yang Yunfeng(杨云峰), Gao Baojiao(高保娇), Zhu Yong(朱勇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (6): 559 ~ 565
- Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry. Beijing: Science Press, 1991. 10 ~ 100

PREPATION OF SALICYLIC ACID-FUNCTIONALIZED POLYSTYRENE AND PRELIMINARY EXPLORATION OF FLUORESCENCE CHARACTER OF ITS COMPLEX WITH Eu (III)

ZHANG Wei, GAO Baojiao, DAI Xin

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract Functional polystyrenes (ASAPS) with salicylic acid (ASA) ligands on side chains were prepared with chloromethylated polystyrene (CMPS) as starting substance *via* two-step polymer reactions, phase-transfer catalytic esterification with sodium glyoxylic acid as reagent and Schiff reaction with 5-aminosalicylic acid in a homogeneous system. The functional polymer ASAPS was allowed to be coordinated and chelated with Eu(III) ion, obtaining polymer-rare complex ASAPS-Eu (III). The luminescence property of this complex was preliminarily examined. The experimental results show that with the phase-transfer catalysis action of quaternary ammonium salts, the esterification reaction between the chloromethyl groups of CMPS in organic phase and sodium glyoxylate in water can be carried out effectively, forming a linear-type and aldehyde (AL) group-functionalization polystyrene ALPS. The structure of the phase-transfer catalysts and the polarity of the solvents affect the phase-transfer catalytic reaction greatly. The complex ASAPS-Eu (III) possesses the characteristic fluorescence emission, and a remarkable antenna effect can be produced.

Keywords Chloromethylated polystyrene, Salicylic acid, Phase-transfer catalysis, Schiff base reaction, Polymer-rare complex