

含羧基侧基聚芳醚酮-钐配位聚合物的制备 及其荧光性能研究*

刘 丹 王忠刚**

(大连理工大学化工学院高分子材料系 大连 116012)

摘 要 分别采用自制的3种含羧基侧基的聚芳醚酮(PEK-1、PEK-2和PEK-3)作为高分子配体,1,10-邻菲罗啉(Phen)作为协同配体,钐(Sm^{3+})作为中心离子,制备了一系列新型的含羧基聚芳醚酮-钐配位聚合物($\text{PEK-Sm}^{3+}\text{-Phen}$).通过红外光谱和紫外-可见吸收光谱分析表明钐离子同时与高分子配体和小分子配体发生了配位,且由X-射线衍射分析证实钐离子通过配位的方式能够均匀地分布于配位聚合物体系中.采用荧光激发和发射光谱对制备的配位聚合物荧光性能进行了研究,结果表明这些配位聚合物在紫外光激发下均能够发射出较强的 Sm^{3+} 的特征荧光,且因刚性PEK高分子链的引入配位体系的结构更加稳定,并使 Sm^{3+} 配位环境的对称性降低,从而其荧光强度远高于相应的小分子配合物.同时讨论了不同高分子配体对配位聚合物荧光强度的影响,带有较多烷基取代基的PEK-1使 $\text{PEK-1-Sm}^{3+}\text{-Phen}$ 显示出最高的荧光强度.进一步研究了 $\text{PEK-1-Sm}^{3+}\text{-Phen}$ 的荧光发射强度与 Sm^{3+} 含量之间的关系,其荧光强度随着 Sm^{3+} 含量的增加而逐渐增大,当 Sm^{3+} 的含量达到15.73 wt%时,荧光强度出现最大值.

关键词 含羧基聚芳醚酮, 配位聚合物, 钐, 荧光性能

稀土有机配合物因其独特的发光特性而备受关注,然而其本身的稳定性差、加工成型困难等缺点严重地限制了其广泛应用.稀土聚合物则不仅具有稀土离子独特的发光性能而且还拥有聚合物优异的材料特性,是一类极具有应用潜力的功能性材料^[1~5].尤其键合型稀土聚合物由于稀土离子与聚合物以配位键结合,稀土离子能够均匀地分布于聚合物体系中,从而克服了稀土离子简单掺杂于聚合物中发生聚集而导致材料性能和荧光性能下降的缺点,因此具有更加优异的综合性能,在光致发光、激光材料、太阳能转换以及光学通讯等领域显示出巨大的应用潜力^[6~10].

文献中制备的键合型稀土聚合物绝大多数均采用丙烯酸类均聚物或与其与苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯的共聚物作为聚合物基体材料^[11,12].而本文则选用一类自制的含羧基侧基的聚芳醚酮(PEK,包括PEK-1、PEK-2和PEK-3)作为新型的高分子配体,与上述传统的丙烯酸类聚合物相比,该类聚合物不仅具有羧基可配位基团,而且其庞大的刚性芳香骨架结构使其具有更加优异的热性能(如玻璃化转变温度均超过210℃,5%热失重温度均高于402℃),同时还具有较好的溶解性及成膜性,因而是一类综合性能优异的聚合物材料.

同时,选用1,10-邻菲罗啉(Phen)作为协同配体,以钐(Sm^{3+})作为中心稀土离子,制备了一系列新型含羧基聚芳醚酮-钐配位聚合物($\text{PEK-Sm}^{3+}\text{-Phen}$),详细研究了这些配位聚合物的荧光性能,将其与相应的小分子配合物($\text{Sm}^{3+}\text{-Phen}$)进行了荧光对比分析,并分别讨论了配位聚合物体系中高分子配体(PEK-1、PEK-2和PEK-3)的结构以及 Sm^{3+} 的含量对配位聚合物荧光性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

含羧基聚芳醚酮(PEK-1、PEK-2和PEK-3),结构如示意图1所示,本实验室自制^[13],数均分子量分别为 6.64×10^4 、 4.61×10^4 和 4.56×10^4 ,分子量分布分别为3.00、2.56和1.80.

硝酸钐($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),化学纯,山东鱼台县清达精细化工厂;1,10-邻菲罗啉(Phen),分析纯,沈阳市试剂三厂;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市博迪化工有限公司,分子筛除水,使用前重蒸.

1.2 仪器与测试

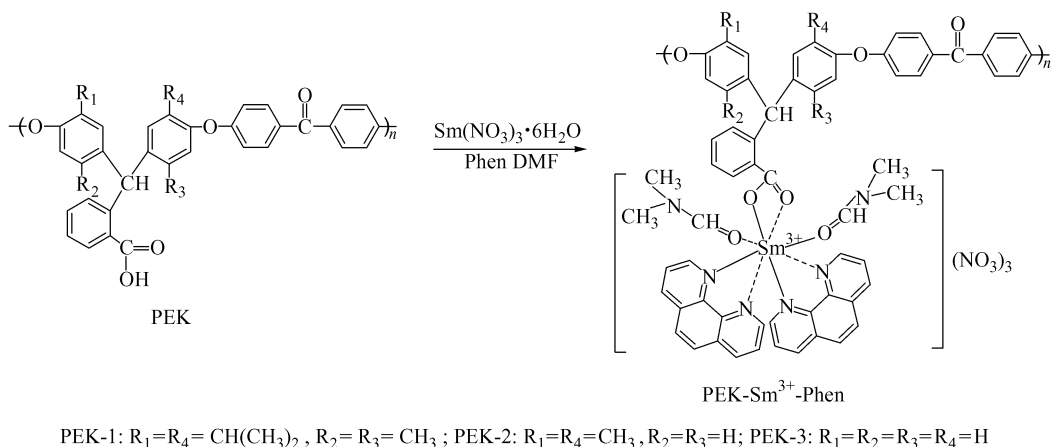
红外光谱(FTIR)(4000~400 cm^{-1})采用美国Nicolet 20XB型傅立叶变换红外光谱仪测定,

* 2009-05-26 收稿,2009-07-23 修稿;教育部“新世纪优秀人才支持计划”(项目号 NCET-06-0280)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zgwang@dlut.edu.cn

固体样品,溴化钾压片;紫外-可见吸收光谱(UV-Vis) (190 ~ 800 nm)采用日本 UV-550 型紫外-可见分光光度计测定,固体样品;X-射线衍射谱(XRD)采用日本 D/Max-2400 全自动 X-射线衍射仪测定, $\text{CuK}\alpha_1$ 射线源, $2\theta = 4^\circ \sim 60^\circ$; 荧光激发和发射光谱采用日本 FP-6500 型荧光光谱仪测定,扫描速度为 500 nm/min,狭缝为 5 nm,溶液样品,溶剂为 DMF,浓度为 1×10^{-3} mol/L.

1.3 含羧基聚芳醚酮-钐配位聚合物的制备

含羧基聚芳醚酮-钐配位聚合物的制备如示



Scheme 1 Synthesis of PEK-Sm³⁺-Phen

2 结果与讨论

2.1 含羧基聚芳醚酮-钐配位聚合物的红外光谱分析

图 1 分别给出了 PEK-1-Sm³⁺-Phen、PEK-1、Phen 和 DMF 的红外光谱图. 在配位聚合物 PEK-1-Sm³⁺-Phen 的谱图中, PEK-1 在 1725 cm⁻¹ 处羧基(COOH)的羰基伸缩振动峰 $\nu_{\text{C=O}}$ 消失了, 而在 1384 cm⁻¹ 处出现一新的吸收峰, 归属于羧酸根(COO⁻)的对称伸缩振动峰, 表明高分子配体 PEK-1 的羧基氧原子与 Sm³⁺ 发生了配位, 然而, PEK-1 在 1655 cm⁻¹ 处归属于芳香酮(Ar—CO—Ar)的羰基伸缩振动的吸收峰位置几乎没有改变(1654 cm⁻¹), 说明高分子骨架上 Ar—CO—Ar 中的羰基并没有参与配位, 这主要是由于这些羰基在刚性的大分子主链上, 具有较大的空间位阻, 且刚性结构的大分子链的运动能力较低, 因而稀土离子很难接近与其发生配位反应; 另一方面, Phen 的骨架伸缩振动峰 $\nu_{\text{C=C+C=N}}$ 由 1561 cm⁻¹ 红移到了 1517 cm⁻¹, 面外弯曲振动 $\delta_{\text{C-H}}$ 由 854 和 739 cm⁻¹ 分别红移至 842 和 731 cm⁻¹, 说明 Phen 中

意图 1 所示. 以 PEK-1-Sm³⁺-Phen 为例, 分别称取 0.1800 g PEK-1、0.1310 g Sm(NO₃)₃·6H₂O 和 0.1753 g Phen, 并分别溶解在适量的 DMF 溶剂中, 将上述溶液加入到反应瓶内, 室温搅拌下反应 2 h, 得到均一透明的液体, 不断搅拌下在乙醇中沉淀, 得到絮状的固体产物, 采用乙醇多次洗涤后, 真空干燥至恒重, 产率为 87%. 同时, 按照同样的方法制备了钐的小分子配合物(Sm³⁺-Phen), 将其与配位聚合物进行紫外-可见吸收光谱和荧光性能的对比较分析.

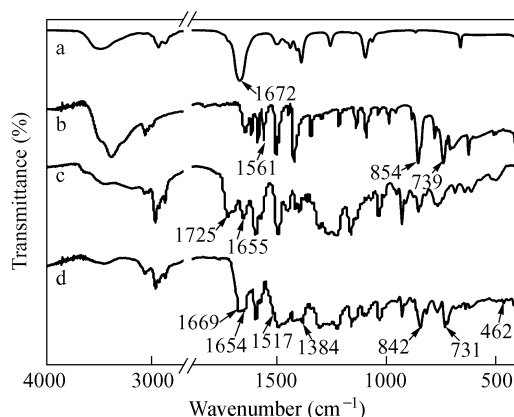


Fig. 1 FTIR spectra of coordination polymer and its ligands

a) DMF; b) Phen; c) PEK-1; d) PEK-1-Sm³⁺-Phen

的氮原子参与了配位; 另外, DMF 的羰基伸缩振动峰 $\nu_{\text{C=O}}$ 由 1672 cm⁻¹ 红移到了 1669 cm⁻¹, 同时在 462 cm⁻¹ 处出现了 Sm³⁺-O 的伸缩振动吸收峰, 表明 DMF 也与 Sm³⁺ 发生了配位. 因此, 上述分析证实 PEK-1、Phen 和 DMF 均与 Sm³⁺ 发生了配位, 得到了新型的键合型配位聚合物. 同时在表 1 中给出了具有不同高分子配体的配位聚合物(PEK-

1- Sm^{3+} -Phen、PEK-2- Sm^{3+} -Phen 和 PEK-3- Sm^{3+} -Phen)的主要红外光谱数据.

Table 1 Main FTIR spectra data of PEK- Sm^{3+} -Phen^a

PEK- Sm^{3+} -Phen	Coordinated COOH	Coordinated Phen		Coordinated DMF	
	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ and $\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\delta_{\text{C}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{Sm}^{3+}-\text{O}}$
PEK-1- Sm^{3+} -Phen	1384	1517	842, 731	1669	462
PEK-2- Sm^{3+} -Phen	1384	1518	841, 730	1669	462
PEK-3- Sm^{3+} -Phen	1384	1518	844, 731	1668	463

^aThe unit is cm^{-1} .

2.2 含羧基聚芳醚酮-钐配位聚合物的紫外-可见吸收光谱分析

图2分别为配位聚合物 PEK-1- Sm^{3+} -Phen、小分子配合物 Sm^{3+} -Phen 以及相应的配体 PEK-1 和 Phen 的紫外-可见吸收光谱图. 聚合物 PEK-1 在 200 ~ 390 nm 具有相当强且宽的紫外吸收, 归属于 PEK-1 分子结构中的苯环和羰基的电子跃迁. Phen 在 200 ~ 350 nm 的紫外吸收则归属于 Phen 环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[14]. 与 Phen 相比, 小分子配合物 Sm^{3+} -Phen 的吸收发生了微小红移, 这是由于 Phen 的 N 原子与 Sm^{3+} 发生配位后, N 原子周围的电子云密度偏向 Sm^{3+} , 共轭体系增大, 电子离域增加, 跃迁能量降低, 从而产生红移现象, 同时, 在 377、406、419、466 和 483 nm 处出现了一些新的较弱的吸收峰(标识星号处), 可归属于 Sm^{3+} 的 4f-4f 跃迁. 通过谱图对比发现, 配位聚合物 PEK-1- Sm^{3+} -Phen 的吸收谱图明显不同于相应的高分子配体 PEK-1 和小分子配合物 Sm^{3+} -Phen, 且并非是这两个吸收谱图的简单叠加, 这表明 PEK-1 与 Sm^{3+} 之间发生了配位反应, 并且由于 PEK-1 和 Phen 同时与 Sm^{3+} 发生配位而形成了多个螯合环(如示意图1所示), 体系的共轭程度增加, 因而相对于 PEK-1 和 Sm^{3+} -Phen, 配位聚合物 PEK-1- Sm^{3+} -Phen 的吸收峰发生了红移. 另外, 上述小分子配合物 Sm^{3+} -Phen 谱图中对应于 Sm^{3+} 的 4f-4f 跃迁的吸收峰被 PEK-1- Sm^{3+} -Phen 的非常强而且宽的吸收峰所覆盖, 因而很难被观察到.

2.3 含羧基聚芳醚酮-钐配位聚合物的 X-射线衍射分析

图3分别给出了配位聚合物 PEK-1- Sm^{3+} -Phen、小分子配合物 Sm^{3+} -Phen 以及高分子配体 PEK-1 的 XRD 曲线. 从图中可以看出, 聚合物 PEK-1 的 XRD 曲线呈现弥散峰, 说明为非晶结构; Sm^{3+} -Phen 则表现出尖锐的结晶峰; 而在配位聚合物 PEK-1- Sm^{3+} -Phen 的 XRD 曲线中尖锐的

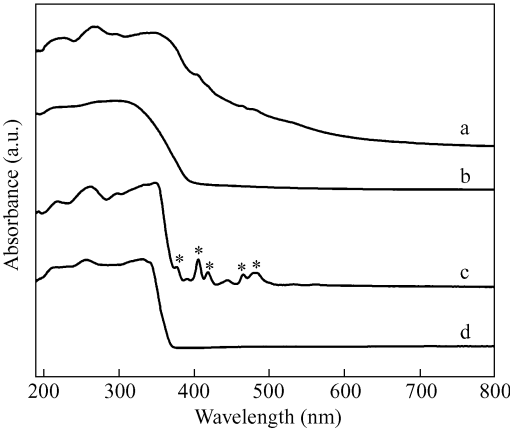


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of Sm^{3+} -containing complexes and their corresponding ligands
a) PEK-1- Sm^{3+} -Phen; b) PEK-1; c) Sm^{3+} -Phen; d) Phen

结晶峰消失了, 只呈现出与基体聚合物相似的非晶弥散峰, 说明在配位聚合物体系中稀土在聚合物基体中并非简单掺杂, 而是以键合的方式均匀地分布于配位体系中.

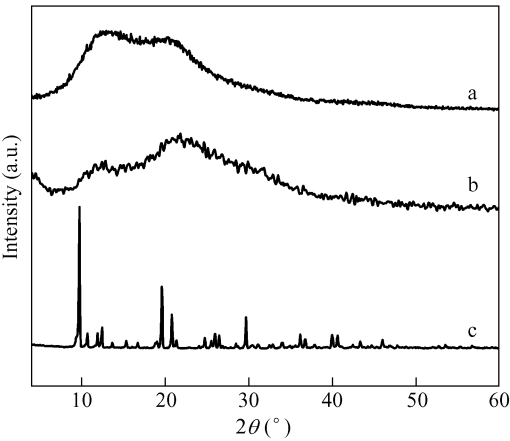


Fig. 3 XRD patterns of Sm^{3+} -containing complexes and macromolecular ligand
a) PEK-1; b) PEK-1- Sm^{3+} -Phen; c) Sm^{3+} -Phen

2.4 含羧基聚芳醚酮-钐配位聚合物的荧光性能分析

2.4.1 高分子配体的引入对配合物荧光性能的影响 为了研究高分子配体在配位聚合物中的作用,在相同的条件下同时测试了配位聚合物 PEK-1-Sm³⁺-Phen 和相应的小分子配合物 Sm³⁺-Phen 的荧光激发和发射谱图.由图 4 可知,Sm³⁺-Phen 的最大激发波长为 334 nm,可归属于配体 Phen 的吸收.与 Sm³⁺-Phen 的激发谱图相比,PEK-1-Sm³⁺-Phen 表现出更强更宽的激发峰,这是由于引入的高分子配体 PEK-1 与 Sm³⁺ 发生配位后体系的共轭程度进一步增加,电子离域性更大,故配位聚合物的激发峰发生红移且强度明显增大^[15,16],其最大的激发波长为 347 nm,这也再次证实 PEK-1 与 Sm³⁺ 之间配位键的形成.另外,在 Sm³⁺-Phen 和 PEK-1-Sm³⁺-Phen 的激发谱图中分别在 403 和 404 nm 处出现了一激发峰,归属于 Sm³⁺ 的⁶H_{5/2}→⁴L_{13/2}跃迁,该峰的强度非常弱,说明稀土离子 Sm³⁺ 本身的紫外吸收能力远低于配体的吸收,尤其对于 PEK-1 和 Phen 同时参与配位的配位聚合物 PEK-1-Sm³⁺-Phen 来说,稀土离子的吸收对配位聚合物的荧光发射所起的作用很小.

分别以 347 和 334 nm 为激发波长,得到了 PEK-1-Sm³⁺-Phen 和 Sm³⁺-Phen 的荧光发射谱图,如图 5 所示.由图可以看出,PEK-1-Sm³⁺-Phen 能够发射出很强的 Sm³⁺ 的特征荧光,主要的发射峰位于 564、599 和 645 nm 处,分别归属于 Sm³⁺ 的⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}、⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}和⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2}的能级跃迁,其中 645 nm 处的发射强度最大.小分子配合物 Sm³⁺-Phen 同样能够发射出 Sm³⁺ 的特征荧光,然而其发射强度却远低于配位聚合物 PEK-1-Sm³⁺-Phen,表明高分子配体 PEK-1 的引入大大增强了配位聚合物的荧光强度,这是因为高分子配体 PEK-1 的引入不仅能够进一步满足 Sm³⁺ 的配位数,而且可与配位的小分子配体一起包围在 Sm³⁺ 周围,使稀土离子很难聚集,且其刚性的芳香结构使这种键合型的配位体系更加稳固,从而减少了非辐射跃迁的发生,因而 PEK-1-Sm³⁺-Phen 能够发射出相当强的荧光.

经进一步分析发现,与 Sm³⁺-Phen 相比,PEK-1-Sm³⁺-Phen 在不同能级跃迁处的荧光强度提高的幅度($I_2 - I_1$)并不相同(见表 2),这归因于 PEK-1 的引入不仅能够形成稳固的配位结构

同时还改变了配位体系中 Sm³⁺ 配位环境的对称性,因不同配体的同时配位使 Sm³⁺ 配位环境的对称性降低,而 Sm³⁺ 的电偶极跃迁⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2}对这种配位环境的变化非常敏感,其发射强度因此显著提高^[17],而属于磁偶极跃迁的⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}几乎不受配位环境的影响,Sm³⁺ 的⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}跃迁则介于二者之间,为部分电偶极跃迁和部分磁偶极跃迁^[18],其对应的发射峰强度随对称性的降低进一步增强.

因此,综合以上因素,相对于小分子配合物 Sm³⁺-Phen,配位聚合物 PEK-1-Sm³⁺-Phen 在 Sm³⁺ 的不同跃迁处发射强度增加的幅度分别为 $I_2 - I_1$ (⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2}) (83.73) > $I_2 - I_1$ (⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}) (50.99) > $I_2 - I_1$ (⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}) (27.05),如表 2 所示,从图 5 的发射谱图中也能清晰地观察到 Sm³⁺ 的各个特征峰的强度变化情况.

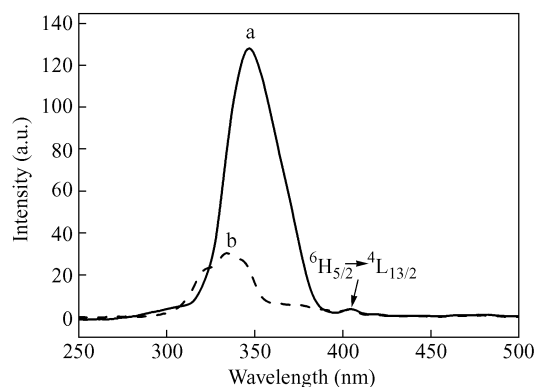


Fig. 4 Excitation spectra of coordination polymer and corresponding small molecular complex

a) PEK-1-Sm³⁺-Phen; b) Sm³⁺-Phen;

The excitation spectra were monitored at 645 and 598 nm, respectively.

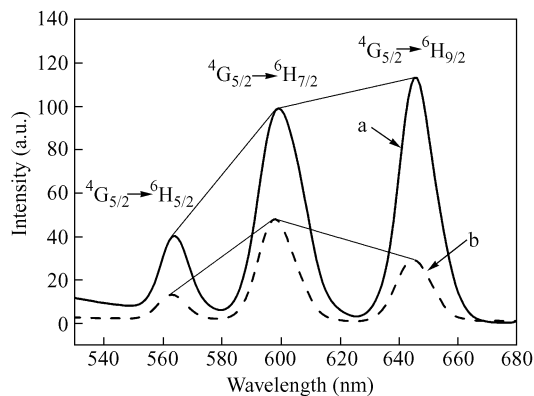


Fig. 5 Emission spectra of coordination polymer and corresponding small molecular complex

a) PEK-1-Sm³⁺-Phen; b) Sm³⁺-Phen

Table 2 Fluorescence emission data of Sm^{3+} -Phen and PEK-1- Sm^{3+} -Phen

Electronic transition	Sm^{3+} -Phen	PEK-1- Sm^{3+} -Phen	$I_2 - I_1$ (a. u.)
	I_1^a (a. u.)	I_2^a (a. u.)	
$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$	13.42	40.47	27.05
$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$	48.24	99.23	50.99
$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$	29.52	113.25	83.73

^a I_1 and I_2 are referred to the emission intensities of Sm^{3+} -Phen and PEK-1- Sm^{3+} -Phen, respectively.

2.4.2 不同高分子配体对配位聚合物荧光强度的影响 考察了不同的高分子配体 (PEK-1、PEK-2 和 PEK-3) 对配位聚合物 (PEK- Sm^{3+} -Phen) 荧光强度的影响,图 6 给出了配位聚合物在 347 nm 紫外激发下的荧光发射谱图 (其中的插图为相应的激发谱图,最大激发波长均为 347 nm),PEK-2- Sm^{3+} -Phen 和 PEK-3- Sm^{3+} -Phen 的发射谱图的形状与 PEK-1- Sm^{3+} -Phen 相似,但发射强度明显不同.从聚合物的结构 (如示意图 1 所示)能够看出,与 PEK-3 相比,PEK-1 和 PEK-2 的

苯环上均带有较多的烷基取代基,尤其 PEK-1 还带有结构较大的异丙基,这些取代基的存在使体系的空间位阻更大,稀土离子更不易聚集,从而能够提高荧光强度.因此,在 3 种配位聚合物中 PEK-1- Sm^{3+} -Phen 具有最高的荧光强度,其次为 PEK-2- Sm^{3+} -Phen,PEK-3- Sm^{3+} -Phen 的荧光强度相对最低.同时,因 PEK-1、PEK-2 和 PEK-3 之间这些分子结构上的差异还导致了体系中 Sm^{3+} 周围配位环境对称性的不同.具有较多取代基的 PEK-1 和 PEK-2 可使 Sm^{3+} 的配位环境变得更加不对称,如前所述 Sm^{3+} 的不同能级跃迁受配位环境的影响不同,因而相对于 PEK-3- Sm^{3+} -Phen 来说,PEK-1- Sm^{3+} -Phen 和 PEK-2- Sm^{3+} -Phen 在 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁处的荧光强度提高的最大, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ 次之,而 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 跃迁处的荧光强度提高的最小,从谱图中可以直观地看出这些差异.这一结果与 2.4.1 节中发射谱图的分析结果一致.

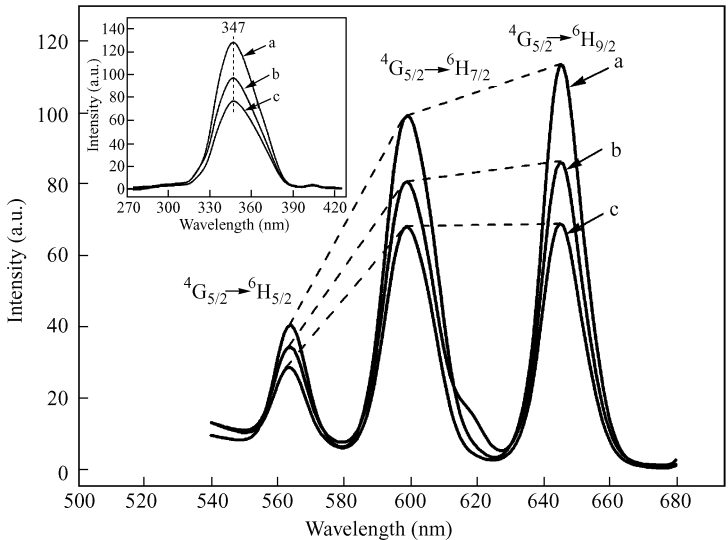


Fig. 6 Emission spectra of coordination polymers with different macromolecular ligands
a) PEK-1- Sm^{3+} -Phen; b) PEK-2- Sm^{3+} -Phen; c) PEK-3- Sm^{3+} -Phen;
The inset shows the excitation spectra of these coordination polymers.

2.4.3 配位聚合物的荧光发射强度与稀土离子含量之间的关系 稀土离子作为配合物的发光中心,其含量对配合物的荧光强度有着重要的影响,因此,为进一步分析配位聚合物的发射强度与 Sm^{3+} 含量之间的关系,测试了具有不同 Sm^{3+} 含量的 PEK-1- Sm^{3+} -Phen 的荧光发射谱图 (如图 7),从中可以获得 PEK-1- Sm^{3+} -Phen 在最大发射

波长处的荧光强度随 Sm^{3+} 含量变化的趋势曲线,如图 8 所示.由图可以看出,随着 Sm^{3+} 含量的增加 PEK-1- Sm^{3+} -Phen 的荧光强度逐渐增大,直到 Sm^{3+} 的含量超过 15.73 wt% 时荧光强度才出现下降趋势,说明 Sm^{3+} 在该键合型配位聚合物体系中并不容易聚集.这是由于在 PEK-1- Sm^{3+} -Phen 体系中不同配体以配位键与 Sm^{3+} 结合,不仅可以满

足 Sm^{3+} 的配位数, 而且能够在 Sm^{3+} 的周围形成保护层, 尤其是 PEK-1 刚性的高分子链结构能够产生较大的空间位阻, 使 Sm^{3+} 之间很难接近聚集, 因而 PEK-1- Sm^{3+} -Phen 在 Sm^{3+} 的含量较高 (15.73 wt%) 的情况下仍能发射出相当强的荧光. 然而, 当 Sm^{3+} 的含量过大 (>15.73 wt%) 时, 由于体系中 Sm^{3+} 的数目过多, 离子之间的距离太近而不可避免地发生了相互之间的能量传递, 故导致配位聚合物的荧光强度有所下降.

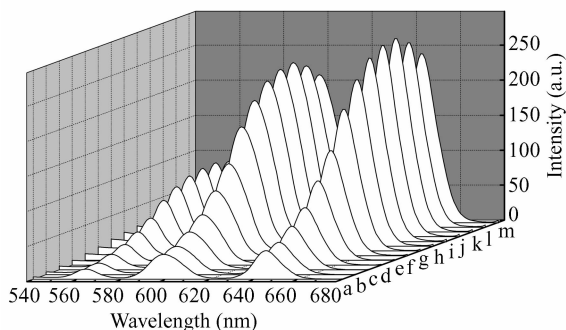


Fig. 7 Emission spectra of PEK-1- Sm^{3+} -Phen with different content of Sm^{3+} ion

a) 1.15 wt%; b) 3.81 wt%; c) 6.21 wt%; d) 7.86 wt%; e) 9.99 wt%; f) 11.29 wt%; g) 12.53 wt%; h) 13.69 wt%; i) 14.35 wt%; j) 15.08 wt%; k) 15.73 wt%; l) 16.07 wt%; m) 16.25 wt%

3 结论

以含羧基配位基的聚芳醚酮 (PEK-1、PEK-2 和 PEK-3) 为高分子配体, 制备了一系列新型的含羧基聚芳醚酮-钐配位聚合物 (PEK- Sm^{3+} -Phen). 通过红外光谱、紫外-可见吸收光谱以及 X 射线衍

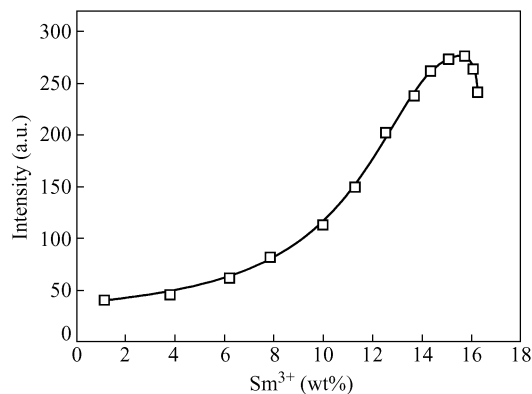


Fig. 8 Relationship between fluorescence intensity and Sm^{3+} ion content in the PEK-1- Sm^{3+} -Phen system

射分析证实含羧基侧基的聚芳醚酮与 Sm^{3+} 发生了配位, 成功地获得了键合型的稀土配位聚合物. 在紫外光激发下, 该系列配位聚合物能够发射出较强的 Sm^{3+} 的特征荧光, 且由于 PEK 刚性高分子链的引入使整个配位体系的结构更加稳定, 并使 Sm^{3+} 配位环境的对称性降低, 从而使其荧光发射强度远高于相应的小分子配合物. 另外, 高分子配体的结构也能够影响配位聚合物的荧光强度, 与 PEK-1 和 PEK-2 相比, 具有较多烷基取代基且其中包括体积较大的异丙基的 PEK-1 可产生更大的空间位阻并使体系中 Sm^{3+} 的配位环境的对称性进一步降低, 因而 PEK-1- Sm^{3+} -Phen 在获得的配位聚合物中具有最高的荧光强度. 同时, PEK-1- Sm^{3+} -Phen 在 Sm^{3+} 的含量较高 (15.73 wt%) 的情况下仍能发射出相当强的荧光. 上述这些优异的荧光性能表明获得的这些新型稀土配位聚合物是一类极具应用潜力的功能性材料.

REFERENCES

- 1 Lin Meijuan (林美娟), Wang Wen (王文), Zhang Wengong (章文贡). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, (8): 1013 ~ 1018
- 2 Seeta Rama Raju G, Buddhudu S. J Appl Polym Sci, 2008, 107: 2480 ~ 2485
- 3 Výprachtický D, Cimrová V, Kukla S, Pavlačková P. Macromol Chem Phys, 2006, 207: 318 ~ 326
- 4 Ling Qidan (凌启淡), Yang Mujie (杨慕杰), Zhang Wengong (章文贡), Wang Wen (王文), Lin Meijuan (林美娟). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (5): 698 ~ 703
- 5 Liu Li (刘力), Zhang Xiujuan (张秀娟), Jin Rigang (金日光), Yang Cheng (杨程), He Lei (贺磊), Zhang Wan (张婉), Zhang Liquan (张立群). Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报), 2004, 25(3): 570 ~ 574
- 6 Guo L, Wu S Z, Zeng F, Zhao J Q. Eur Polym J, 2006, 42: 1670 ~ 1675
- 7 Tang Jieyuan (唐洁渊), Zhang Wengong (章文贡). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (4): 479 ~ 486
- 8 Cong Y, Fu J, Cheng Z Y, Li J, Han Y C, Lin J. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2005, 43: 2181 ~ 2189
- 9 Zhao L M, Yan B. J Non-Cryst Solids, 2007, 353: 4654 ~ 4659
- 10 Shunmugam R, Tew G N. Polym Adv Technol, 2007, 18: 940 ~ 945
- 11 Lira C A, Flores M, Arroyo R, Caldiño U, Opt Mater, 2006, 28: 1171 ~ 1177

- 12 Lee C I, Lim J S, Kim S H, Suh D H. *Polymer*, 2006, 47: 5253 ~ 5258
- 13 Liu D, Wang Z G. *Polymer*, 2008, 49: 4960 ~ 4967
- 14 Yang Jing(杨静), He Qizhuang(何其庄), Yu Hui(郁慧), Feng Jie(封婕), Sun Jianjian(孙剑剑), *J Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报)*, 2006, 24(1): 103 ~ 109
- 15 Yin W Q, Chen M Q, Lu T H, Akashi M, Huang X H. *Eur Polym J*, 2006, 42: 1305 ~ 1312
- 16 Feng H Y, Jian S H, Wang Y P, Lei Z Q, Wang R M. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68: 1605 ~ 1611
- 17 Kirby A F, Richardson F S. *J Phys Chem*, 1983, 87: 2544 ~ 2556
- 18 Annapurna K, Dwivedi R N, Kundu P, Buddhudu S. *Mater Res Bull*, 2003, 38: 429 ~ 436

PREPARATION AND FLUORESCENCE PROPERTIES OF SAMARIUM COMPLEXES CONTAINING POLYARYLEETHERKETONES BEARING PENDANT CARBOXYL GROUPS

LIU Dan, WANG Zhonggang

(Department of Polymer Science and Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract The carboxyl-containing polyaryletherketones (PEK-1, PEK-2 and PEK-3) with excellent thermal properties and good film-formations prepared in our group were used as macromolecular ligands. Using 1,10-phenanthroline (Phen) as co-ligand and samarium (Sm^{3+}) as the central ion, a series of novel samarium coordination polymers (PEK- Sm^{3+} -Phen) were prepared. The FTIR and UV-Vis absorption spectra suggested that both the oxygen atoms of carboxyl groups of PEK and the nitrogen atoms of Phen were coordinated with Sm^{3+} ions. The XRD curves indicated Sm^{3+} ions could distribute homogeneously within the polymer matrix due to the formation of coordination bonds between Sm^{3+} and the carboxyl groups of PEK. The fluorescence spectra showed that all the coordination polymers obtained could exhibit the intense characteristic emission of Sm^{3+} ions under UV excitation. Moreover, their emission intensities were much higher than that of the corresponding small molecular complex (Sm^{3+} -Phen) due to the introduction of PEK with the rigid polymer chain, which could result in the stable coordination structure and the low coordination symmetry around Sm^{3+} ion in the PEK- Sm^{3+} -Phen system. In addition, among the three coordination polymers obtained, PEK-1- Sm^{3+} -Phen showed the highest fluorescence intensity. The emission intensity of PEK-1- Sm^{3+} -Phen could reach a maximum value at the Sm^{3+} content of 15.73 wt%.

Keywords Carboxyl-containing polyaryletherketone, Coordination polymer, Samarium, Fluorescence properties