

## 含磷酰杂菲侧基聚苯乙烯的合成及其荧光性质\*

申进波<sup>1</sup> 佟 斌<sup>1</sup> 石建兵<sup>1</sup> 孙 书<sup>1</sup> 支俊格<sup>2</sup> 董宇平<sup>1\*\*</sup>

(北京理工大学<sup>1</sup> 材料学院<sup>2</sup> 理学院 北京 100081)

**摘 要** 以2-(6-氧化-6-氢-二苯基(c,e) <1,2> 氧杂磷酰基)-1,4-二羟基苯(ODOPB)结构单元为中心,在两侧通过酯化反应分别引入4-乙炔基苯甲酰基和4-戊氧基苯甲酰基,并作为苯乙烯衍生物单体(MED),在AIBN引发下,聚合得到了含9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酰杂菲-10-氧化物(简称磷酰杂菲,DOPO)基团的聚苯乙烯衍生物(PED). 因侧链之间具有较强的相互作用以及聚苯乙烯主链的刚性而易形成聚集形态,使分子量超出GPC的正常检测范围;同时表现出良好的热稳定性,MED和PED失重5%时的对应温度分别为339℃和345℃. 也正是这两种作用同时存在,并相互制约,侧基之间产生了一定程度的规整排列,限制了磷酰杂菲基团的转动,降低了其非辐射能量转移,从而相对于MED,使PED在THF溶液中荧光强度得到了明显增强. 由于PED在沉淀聚集过程中受到THF和沉淀剂(水或正己烷)的共同影响,在沉淀剂含量达到70%之前,侧基之间难以形成规整排列,其分子链内转动很大程度引起非辐射能量转移,所以随着沉淀剂含量的增加,荧光强度不断降低;然而当沉淀剂含量达到70%以上时,由于水分子能够与两个相互靠近的侧基共同形成基于氢键作用的复合超分子结构,这不仅抑制了磷酰杂菲基团的转动能力,增强了荧光强度,在一定程度上表现出AIEE特性,而且会在450 nm处出现新的肩峰,以显示该结构有别于侧基自身的密聚集;但以正己烷为沉淀剂时,因不能形成氢键超分子结构,PED分子链只是无序密聚集,所以表现为只是随着正己烷加入荧光强度不断降低,没有出现荧光红移的现象.

**关键词** 聚苯乙烯, 磷酰杂菲, 氢键, 荧光

磷元素的引入,能够有效提高高分子材料的阻燃性、热稳定性、生物相容性等<sup>[1~5]</sup>,目前含磷共轭高分子的光电性能也正受到重视<sup>[6,7]</sup>. 据我们所知,在各种含磷高分子结构中,只有在DOPO中间体结构中,磷酸酯是作为芳香环的组成部分形成磷酰内酯,而不是存在于芳香环取代基上,这就在保持或提高热稳定性的同时,能够有效增强高分子的其它性能,如力学性能、加工性能等,所以DOPO已在阻燃材料中得到广泛的使用<sup>[8~10]</sup>. 我们曾以2-(6-氧化-6-氢-二苯基(c,e) <1,2> 氧杂磷酰基)-1,4-二羟基苯(ODOPB)结构单元为中心,在两侧通过酯化反应分别引入4-乙炔基苯甲酰基和4-烷氧基苯甲酰基,并作为乙炔单体,在[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>催化下,室温聚合得到了含DOPO基团的聚乙炔. 由于DOPO存在较大 $\pi$ 共轭结构和较强极性效应,诱导聚乙炔主链采取高反式构型,有利于增强分子链之间的相互作用,从而有助于提高热稳定性<sup>[11]</sup>.

在研究DOPO对聚合物性能影响规律的同时,我们发现小分子模型化合物具有聚集诱导荧

光增强特性(aggregation-induced emission enhancement, AIEE)<sup>[12,13]</sup>. AIEE连同聚集诱导发光现象(aggregation-induced emission, AIE)特性是由唐本忠首先发现的<sup>[14~18]</sup>,其特征是在溶液中不发光或发比较弱的光,一旦形成规整聚集就会产生更强的荧光,原因是分子之间的规整聚集增强彼此相互作用,限制了芳香环的内旋转,降低了其非辐射能量转移<sup>[18,19]</sup>. 这一特性的发现为进一步研究、开发新型发光材料开辟了途径<sup>[20~26]</sup>. 在前期的研究中,证明了含有ODOPB基团的苯乙炔和苯乙烯衍生物单体(MED,结构式如图1所示)在达到一定聚集程度时,荧光强度会成倍增加,呈现出AIEE特性,并且只有Pt<sup>4+</sup>、Ru<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>会对MED有差异性的淬灭效果,其它如Cu<sup>2+</sup>、In<sup>3+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>等基本没有淬灭能力. 这一部分工作将另文发表.

既然单体MED具有良好的AIEE特性,本文将在此基础上,以AIBN为引发剂、THF为溶剂,实现MED在回流状态下的聚合反应,除了研究所得到的聚苯乙烯衍生物(PED,结构式如图1所

\* 2009-11-23 收稿,2009-12-23 修稿;国家自然科学基金重点基金(基金号 20634020)资助项目;\*\* 通讯联系人,E-mail:

chdongyp@bit.edu.cn

示) 热稳定性外, 侧重研究其光谱性质. 由于 PED 主链的刚性, 以及带有磷酰杂菲的侧基自身的大  $\pi$  共轭结构和较强极性特点, 彼此相互制约, 共同影响侧基之间的相互作用程度, 有可能在特定条件下形成规整排列, 从而限制侧基的转动和振动, 有望降低非辐射能量转移效率, 提高 PED 在聚集状态下的发光性能.

## 1 实验部分

### 1.1 单体合成

苯乙烯衍生物单体按照文献[11, 27]合成; 光谱纯四氢呋喃购自 Acros 公司; 2,2'-偶氮二异

丁腈(AIBN)购自北京化学试剂公司, 经过乙醇重结晶纯化. 其它分析纯试剂均购自北京化学试剂公司.

### 1.2 聚合反应

聚合反应式如图 1 所示. 单体 MED (0.193 g, 0.3 mmol) 和 AIBN (0.005 g, 0.03 mmol) 溶于经干燥处理重蒸过的 THF (30 mL) 中, 通氮气 5 min 后, 在氩气保护下回流 12 h. 停止反应, 反应溶液慢慢地倒入甲醇中进行沉淀, 过滤, 用甲醇洗 3 次. 再经氯仿溶解-正己烷沉淀过程进一步纯化产物, 50℃ 真空干燥 24 h, 得白色聚合物 PED 0.160 g, 产率 83%.

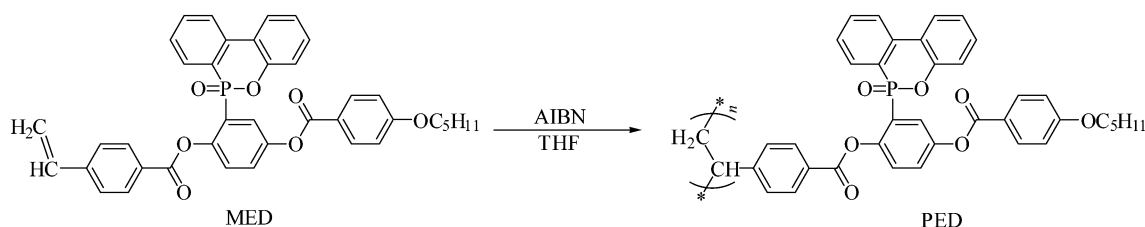


Fig. 1 Synthetic route of phosphaphenanthrene-containing polystyrene

### 1.3 聚合物表征

核磁共振谱(NMR)在德国 Bruker 公司产的 ARX 400 核磁共振波谱仪上测定, 以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, 四甲基硅烷为内标; 荧光光谱则在美国 Varian 公司产 Cary Eclipse 荧光光谱仪测定上测定; 紫外-可见光谱(UV-Vis)在北京产普析双光束紫外可见光谱仪 TU-1901 上测定, 溶液浓度  $1 \times 10^{-5}$  mol/L; 分子量采用美国 Waters 公司凝胶色谱仪测定, 流动相为 DMF, 柱温设定在 50℃, 流速为 1.0 mL/min, 以窄分布聚苯乙烯作标准曲线; TGA 则利用美国 TA 公司 TGA-2000 在 15 K/min

升温速度、氮气条件下测定.

## 2 结果与讨论

单体和聚合物的化学结构和性能利用核磁共振、紫外光谱、荧光光谱、凝胶色谱以及热失重等技术进行了表征. 对比聚合前后的 NMR 谱图(图 2)可以明显看出, MED 分子中乙烯双键 3 个氢所对应的 3 组化学位移( $\delta$ : b, 6.7, a2, 5.8 和 a1, 5.4)在 PED 中都消失了, 而 PED 出现新的饱和烷基峰( $\delta$ : b', 2.0, a', 1.6), 并且各化学位移峰也

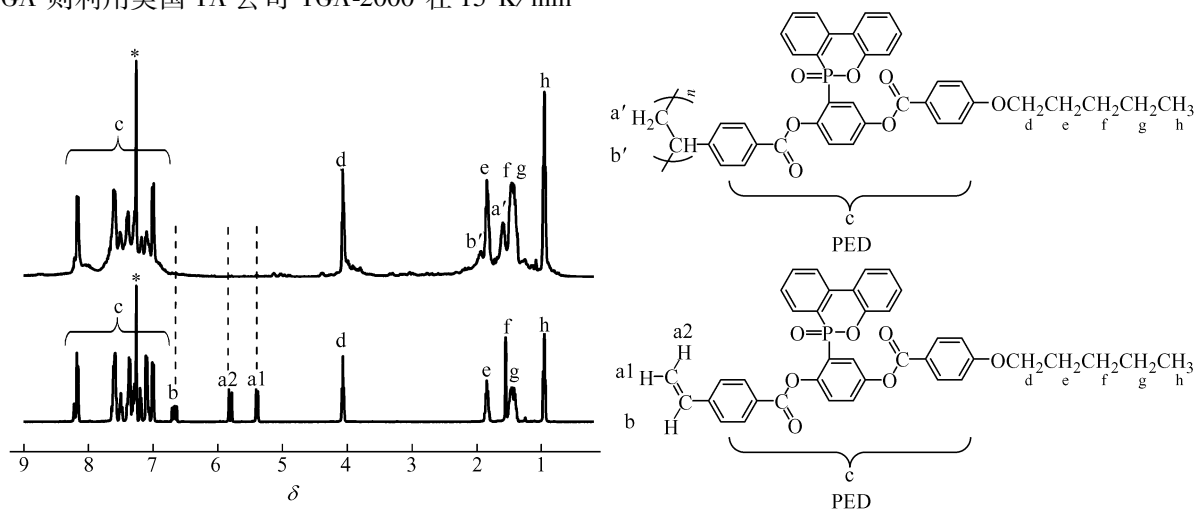


Fig. 2  $^1\text{H}$ -NMR spectra of MED and PED (\*:  $\text{CDCl}_3$ )

都明显变宽了. 这表明聚合反应成功进行,得到了聚合产物.

2.1 分子量及其分布

为了进一步证明产物是高分子, 又利用 GPC 对其分子量及其分布进行了测定. 图 3 是以 DMF 为淋洗剂, 50℃ 下 GPC 图. 可以发现, 产物的分子量很大, 开始出峰时间为 10.5 min, 超出了 GPC 分子量-淋洗时间标准曲线的范围 (峰值约  $1.46 \times 10^6$ ). 这一现象我们在研究含磷酰杂菲 (DOPO) 侧基的聚乙炔时也曾观察到<sup>[11]</sup>, 其原因是由于存在于同一 PED 分子链中的侧基因含有苯酯苯结构和磷酰杂菲芳香环之间具有较强的  $\pi$ - $\pi$  共轭和极性作用, 以及主链的刚性, 尽管末端引入了戊氧基, 也只能在一定程度上改善聚合产物在常用有机溶剂 (二氯甲烷, 氯仿, 四氢呋喃等) 中的溶解性, 不能完全使 PED 象标样聚苯乙烯那样消除分子间相互作用而解除聚集, 所以在 GPC 分离柱中停留的时间较短, 造成分子量很大的假象.

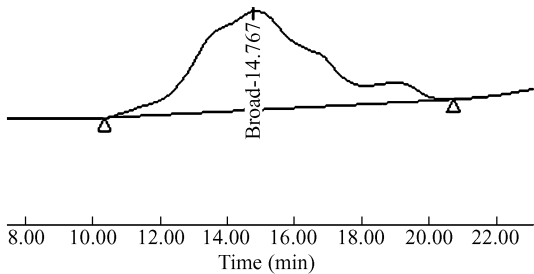


Fig. 3 GPC curve of PED

2.2 热稳定性分析

图 4 是 MED 和 PED 的热失重曲线. 结果显示两者都呈现良好的热稳定性. 热失重 5% 时的温度分别是 339℃ 和 345℃, 只相差 6℃. MED 能够具有较高的热稳定性是由于单体分子间的相互作用较强, 聚集程度较大, 更有利于在加热时发生自聚现象; 而 PED 更因聚集状态下的分子链间和链内的相互作用均高于单体, 相应表现为更高的热稳定性. 另外, 高分子和单体在 600℃ 时残炭量分别为 19% 和 11%, 也证明了前述分析.

2.3 高分子的紫外吸收光谱和荧光光谱

图 5 是 MED 和 PED 浓度均为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 时的紫外吸收光谱和荧光发射光谱. 从图中可以看出, 聚合前后紫外最大吸收波长会由 MED 的 269 nm 蓝移到 PED 的 263 nm, 相应吸光值降低 53%. 这是由于 MED 聚合之后, 侧基之间距离进

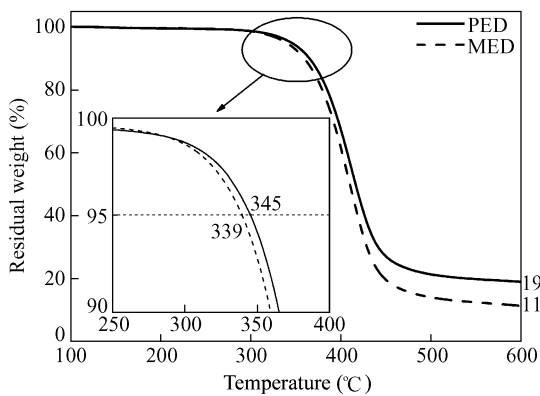


Fig. 4 TGA curves of PED and MED

一步缩小, 相互作用进一步增强, 由基态向激发态的跃迁更加困难, 从而表现为紫外吸收峰发生蓝移, 且吸光值相应减少. 对于荧光光谱, MED 和 PED 的发射波长均为 355 nm, 但 PED 的荧光强度是 MED 的 4.2 倍. 这是由于侧基的转动在 PED 结构中要比 MED 受到更大的限制, 降低了其非辐射能量转移, 使得 MED 聚合得到的 PED 的荧光强度得到了增强.

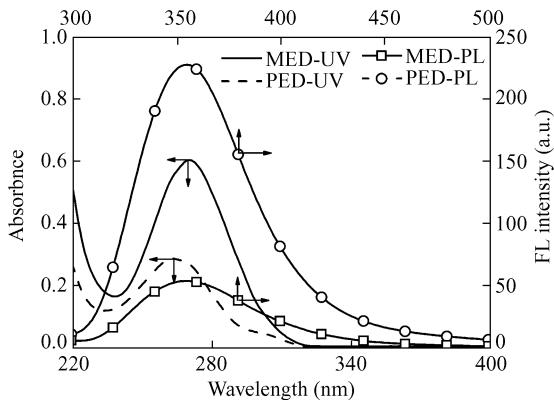


Fig. 5 UV-Vis and PL spectra of PED and MED in THF  
Concentration:  $1 \times 10^{-5}$  mol/L

在前期的研究中, 已经显示 MED 具有 AIEE 特性. 本文对相应的 PED 是否具有 AIEE 特性进行了研究. 图 6(a) 是 PED 在 THF 和水混合溶剂下的荧光发射光谱. 可以看到, 当水含量在 70% 以下时, 随着水的加入, PED 荧光强度随之减小; 但当水含量超过 70% 时, 在 355 nm 处荧光强度继续减小的同时, 在 450 nm 左右出现了新的肩峰, 并随水含量增加而不断增强. 如果以正己烷为沉淀剂, 则 PED 荧光强度只是单纯随正己烷的比例增加而逐渐降低, 没有新的峰出现 (图 6b). 这些结果表明, 在沉淀剂的含量低于 70% 时, 分子

链的无序聚集程度会随沉淀剂的含量增加而增强,所引起的辐射能量转移比较严重,相应荧光强度也就降低.但沉淀剂的含量达到 70% 以上时,进一步聚集会减少分子链之间的距离,就会引起一部分 PED 中的磷酸键、羰基与周围水分子相互作用,形成氢键,特别是两个侧基在同时与一个水分子形成双氢键时,会更加增强侧基内转动的限制,有效减少非辐射能量转移,从而也就增强了荧光强度,在一定程度上表现出 AIEE 的特性.而出现新的荧光肩峰也正是因为侧基和水分子基于氢

键作用形成了复合超分子结构所致.由于 PED 分子链中的侧基存在两种聚集形态:自身无序密聚集和与水分子通过氢键构成有序聚集,所以两种形态下的荧光发射波长就有所不同,前者在 355 nm 处荧光强度只是简单地不断下降,而后者则在 450 nm 左右新出现一个肩峰,并荧光强度逐渐增强.而以正己烷为沉淀剂时,因不能形成氢键超分子结构,PED 分子链只是无序密聚集,所以表现为只是随着正己烷加入荧光强度不断降低的现象,没有 AIEE 的特性.

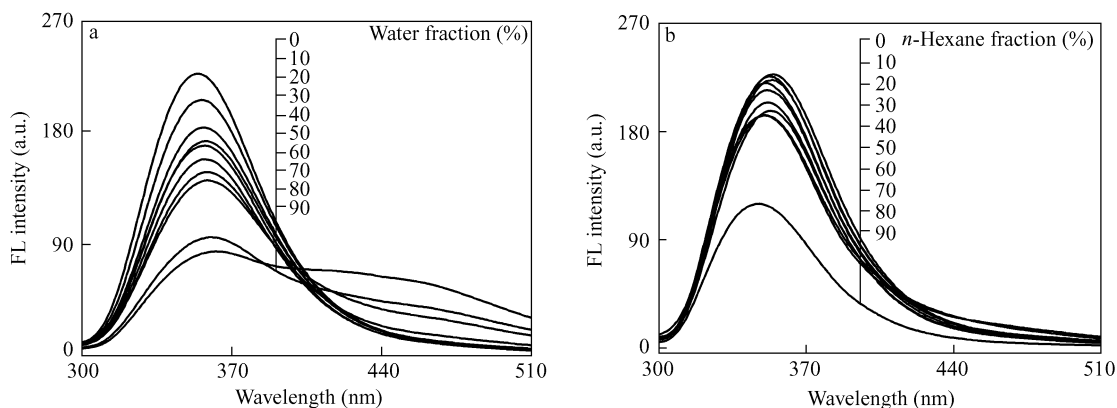


Fig. 6 Effect of water (a) and *n*-Hexane (b) fraction on PL spectra of PED in water/THF mixtures and *n*-Hexane/THF mixtures, respectively

Concentration:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; Excitation wavelength: 270 nm

### 3 结论

由于 DOPO 基团的引入,赋予 PED 侧链之间较强的相互作用,同时主链的刚性,诱导侧基之间形成聚集状态,使得分子量超出 GPC 的检测范围;同时表现出良好的热稳定性,MED 和 PED 失重 5% 时的对应温度分别为 339℃ 和 345℃.由于 DOPO 基团内转动要比在 MED 中受到更大的限制,进一步降低了其非辐射能量转移,使 PED 在 THF 溶液中荧光强度得到了成倍提高.由于 PED 在沉淀聚集过程中受到 THF 和沉淀剂的共同影响,在沉淀剂含量达到 70% 之前,侧基之间难以形成规整排列,DOPO 基团的转动很大程度引起

非辐射能量转移,所以随着沉淀剂含量的增加,荧光强度不断降低.由于部分 PED 中的磷酸键、羰基与周围水分子相互作用,形成氢键,特别是两个侧基当同时与一个水分子形成双氢键,构成复合超分子结构,会更加增强侧基内转动的限制,有效减少非辐射能量转移,在一定程度上表现出 AIEE 特性.在 450 nm 处出现新的肩峰,进一步证实该超分子结构有别于侧基自身的无序密聚集;但以正己烷替代水为沉淀剂时,因没有氢键超分子复合结构的形成,PED 分子链只是无序密聚集,所以表现为只是随着正己烷加入荧光强度不断降低,没有表现出 AIEE 特性.

REFERENCES

1 Alcon M J, Espinosa M A, Galia M, Cadiz V. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(15):1265 ~ 1271

2 Wang Y C, Li Y, Yang X Z, Yuan Y Y, Yan L F, Wang J. *Macromolecules*, 2009, 42(8):3026 ~ 3032

3 Liu Y L, Wu C S, Hsu K Y, Chang T C. *J Polym Sci Polym Chem*, 2002, 40(14):2329 ~ 2339

4 Chen Li(陈力), Huang Hengzhen(黄恒圳), Wang Yuzhong(王玉忠), Jow J, Su K. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2009, (5):493 ~ 498

5 Zhou Boxuan(周波轩), Zhang Xinghong(张兴宏), Sun Xueke(孙学科), Fu Zhisheng(傅智盛), Wang Qi(王齐), Fan Zhiqiang(范志强), Qi Guorong(戚国荣). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (8):735 ~ 740

6 Qin C J, Tong H, Wang L X. *Sci China Ser B(中国科学 B)*, 2009, 52(6):833 ~ 839

7 Yan Shilei(阎石磊), Chen Junwu(陈军武), Chao Yong(曹镛). *J Mol Sci(分子科学学报)*, 2008, 24(6):371 ~ 380

8 Wang C S, Shieh J Y. *Polymer*, 1998, 39(23):5819 ~ 5826

9 Shieh J Y, Wang C S. *J Polym Sci Polym Chem*, 2002, 40(3):369 ~ 378

10 Qian L, Zhi J, Tong B, Shi J, Yang F, Dong Y. *Polymer*, 2009, 50(20):4813 ~ 4820

11 Shen Jinbo(申进波), Tong Bin(佟斌), Zhao Wei(赵玮), Pan Yuexiu(潘月秀), Feng Xiao(冯萧), Shi Jianbing(石建兵), Zhi Junge(支俊格), Dong Yuping(董宇平). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2009, (8):769 ~ 774

12 Qian Lijun(钱立军), Tong Bin(佟斌), Zhi Junge(支俊格), Yang Fan(杨帆), Shen Jinbo(申进波), Shi Jianbing(石建兵), Dong Yuping(董宇平). *Acta Chim Sinica(化学学报)* 2008, 66(9):1134 ~ 1138

13 Qian L J, Tong B, Shen J B, Shi J B, Zhi J G, Dong Y Q, Yang F, Dong Y P, Lam J W Y, Liu Y, Tang B Z. *J Phys Chem B*, 2009, 113(27):9098 ~ 9103

14 Tong H, Dong Y Q, Haussler M, Lam J W Y, Sung H H Y, Williams I D, Sun J Z, Tang B Z. *Chem Commun*, 2006, (10):1133 ~ 1135

15 Dong Y Q, Lam J W Y, Qin A J, Li Z, Sun J Z, Sung H H Y, Williams I D, Tang B Z. *Chem Commun*, 2007, (1):40 ~ 42

16 Ou J X, Wang L, Ding X L, Du J Y, Zhang Y, Chen H P, Xu A L. *Biochem Biophys Res Commun*, 2004, 314(1):174 ~ 180

17 Chen J W, Law C C W, Lam J W Y, Dong Y P, Lo S M F, Williams I D, Zhu D B, Tang B Z. *Chem Mater*, 2003, 15(7):1535 ~ 1546

18 Luo J D, Xie Z L, Lam J W Y, Cheng L, Chen H Y, Qiu C F, Kwok H S, Zhan X W, Liu Y Q, Zhu D B, Tang B Z. *Chem Commun*, 2001, (18):1740 ~ 1741

19 Hong Y N, Lam J W Y, Tang B Z. *Chem Commun*, 2009, (29):4332 ~ 4353

20 Tong H, Hong Y N, Dong Y Q, Haussler M, Lam J W Y, Li Z, Guo Z F, Guo Z H, Tang B Z. *Chem Commun*, 2006, (35):3705 ~ 3707

21 Dong Y, Lam J W Y, Qin A, Li Z, Sun J, Dong Y, Tang B Z. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2007, 17(4):673 ~ 678

22 Dong Y Q, Lam J W Y, Qin A J, Liu J Z, Li Z, Tang B Z. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(1):1 ~ 3

23 Zhou T L, Li F, Fan Y, Song W F, Mu X Y, Zhang H Y, Wang Y. *Chem Commun*, 2009, (22):3199 ~ 3201

24 Qin A J, Tang L, Lam J W Y, Jim C K W, Yu Y, Zhao H, Sun J Z, Tang B Z. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(12):1891 ~ 1900

25 Qin A J, Lam J W Y, Tang L, Jim C K W, Zhao H, Sun J Z, Tang B Z. *Macromolecules*, 2009, 42(5):1421 ~ 1424

26 Yang Zhiyong(杨志涌), Yu Tao(于涛), Chen Meina(陈美娜), Zhang Xiqi(张锡奇), Wang Chengcheng(王程程), Xu Bingjia(许炳佳), Zhou Xie(周颢), Liu Siwei(刘四委), Zhang Yi(张艺), Chi Zhenguo(池振国), Xu Jiarui(许家瑞). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (6):560 ~ 565

27 Nilles K, Theato P. *Eur Polym J*, 2007, 43(7):2901 ~ 2912

## SYNTHESIS AND FLUORESCENT PROPERTYIES OF PHOSPHAPHENANTHRENE-CONTAINING POLYSTYRENE

SHEN Jinbo<sup>1</sup>, TONG Bin<sup>1</sup>, SHI Jianbing<sup>1</sup>, SUN Shu<sup>1</sup>, ZHI Junge<sup>2</sup>, DONG Yuping<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> College of Materials Science & Engineering, <sup>2</sup> College of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

**Abstract** The introduction of phosphorus can effectively improve the flame retardancy, thermal stability, biocompatibility and other properties of polymers. The novel styrene derivant (MED) with phosphaphenanthrene side-group was first synthesized by means of two-step esterification of 2-(6-oxide-6H-dibenz < c, e > < 1, 2 > oxaphos-phorin-6-yl) - 1,4-dihydroxyphenylenes (ODOPB) as the center unit with 4-pentyloxybenzoic acid and 4-ethenylbenzoic acid, respectively. The free-radical polymerization of MED initiated by AIBN was carried out for 12 h in THF solution. The yield of product (PED) is over 80%. Comparing with that of MED, the <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PED demonstrated that the polymerization of MED is realized successfully. Due to the strong  $\pi$ - $\pi$  stacking and polar interaction between phosphaphenanthrene-containing pendent groups, as well as the rigid main-chain of polystyrene, PED can easily form aggregation state in polar solvents, such as DMF and THF, as a result the molecular weights of PED are beyond the detection range of GPC. At the same time, the TGA results reveal the excellent thermal stability of MED and PED because the temperatures are 339°C for MED and 345°C for PED at the 5% weight loss, respectively. For the induction of main-chain on the ordered arrangement and the strong interaction between the side-groups, the intramolecular rotation of phosphaphenanthrene groups in PED is more difficult than that in MED. So that, the non-radiative deactivation is decreased and the fluorescence intensity of PED in the pure THF solution is remarkably enhanced. With the addition of water or *n*-hexane, the fluorescence intensity of PED is induced to decrease because of the disordered aggregation between chains. When the water content was over 70%, the complexes based on the hydrogen bond bridge among a water molecule and two phosphaphenanthrene groups enhanced the intramolecular rotation restriction of some phosphaphenanthrene groups. Therefore, new shoulder peak at 450 nm is shown and the PL intensity increases. Clearly, the light emission of PED is induced by aggregating formation; in other word, PED is aggregation-induced emission (AIE)-active. When *n*-hexane as precipitant instead of water, the above-mentioned phenomenon is not shown in the absence of the formation of hydrogen-bonded complex structure. The fluorescence intensity continuously reduced with increasing of the content of *n*-hexane in the THF/*n*-hexane mixtures. The results allow us to design new materials with higher performance for chemo- and bio-detection applications.

**Keywords** Polystyrene, Phosphaphenanthrene, Hydrogen bond, Fluorescence