

本体聚合制备 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 光致发光材料*

林美娟** 王 文 章文贡

(福建师范大学化学与材料学院 福州 350007)

摘 要 合成了(异丙氧基)二(α -噻吩甲酰三氟丙酮基)钐 $[\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2]$ 配合物,并通过本体聚合制备 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 光致发光材料,采用 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、XRD、DMTA、FS、ESEM 对其进行表征.结果表明, $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 在 396 nm 波长激发下在 562、598、644 nm 处发射很强的 Sm^{3+} 离子 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁的特征荧光,其发光强度与 $\text{Sm}(\text{TTA})_3/\text{PMMA}$ 相当;其储能模量 E' 、玻璃化温度 T_g 和粘流温度 T_f 均比 PMMA 有所提高; $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3/\text{PMMA}$ 形成类似交联结构聚合物,而 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 为线型无定型结构聚合物.

关键词 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2$ 配合物,本体聚合,光致发光,PMMA

稀土具有特殊的外层电子结构而使其具有独特的光、电、磁等性能尤其是发光性能.但因三价稀土离子在紫外光区的吸光系数很小,发光效率低,因此常引入与稀土具有能量相匹配的配体如 α -噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)形成稀土配合物,通过配体与稀土间的能量转移来提高材料的发光性能^[1~4].由于稀土的配位数大,1 个稀土原子要结合 3 个 HTTA 分子以及第二配体,才使其配位数得到满足,从而使其发光强度达到最大.但将这种稀土配合物直接掺入甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯等单体中聚合时,因其与基质间相容性差,易出现相分离,从而影响材料的透明性和力学性能.为此,本文以具有高反应活性而极性和空间位阻均较小的三异丙氧基稀土为原料,在惰性气氛及非水介质中用 2 个 HTTA 取代 2 个异丙氧基,得到 $\text{Re}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2$ 配合物,使稀土离子呈一定的缺配位状态,有利于稀土离子与含芳环、双键、或含孤对电子的氧、氮等原子单体进一步配位键合并使其配位数得到满足,同时在合成方法上排除了水分子的竞争配位,根本解决了以往稀土配合物合成中因水分子的作用而导致的荧光效率下降的问题,得到配位键合稀土的聚合物材料的发光性能好、透明且强度高.

目前,研究较多的是含 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 发光稀土配合物,对含 Sm^{3+} 发光配合物的研究^[5~7] 还不多

见,原因是很难找到适宜的有机配体^[1].本研究合成的 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2$ 配合物及其与 MMA 单体经本体聚合获得配位键合稀土钐的的聚合物材料的透明性及发光性能不亚于 $\text{Sm}(\text{TTA})_3/\text{PMMA}$,在紫外光激发下在 644 nm 处发出强的红色荧光,比 Eu^{3+} 在 613 nm 处的发射更接近于纯正红光,同时减少了价格昂贵的 HTTA 用量,降低了材料的成本.获得的稀土配合物及聚合物最大发射波长位于 644 nm 处,与叶绿素吸收波长(643 nm)相匹配,利用这一特点,可用作光转换剂(膜)等材料.

1 实验部分

1.1 试剂

氧化钐,纯度 99.99%,上海跃龙有色金属有限公司;异丙醇,分析纯,福建师范大学附属试剂厂,经除水后重蒸;甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,中国医药(集团)上海试剂公司,经碱洗、干燥后重蒸;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,用乙醇重结晶; α -噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA),Fluka 公司产品;三异丙氧基钐($\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3$),按文献[8]制备.

1.2 仪器与测试方法

红外光谱(IR)采用美国 Perkin elmer 2000 型傅利叶变换红外光谱仪测定,KBr 压片法;C、H 含量用 Carlo Erba 1106 型元素分析仪测定,稀土钐含量用 EDTA 络合滴定法,二甲酚橙为指示剂测

* 2005-08-01 收稿,2005-12-26 修稿;福建省科技厅资助项目(项目号 2005K014)和福建省自然科学基金(基金号 E0510017)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: linnmj65@sina.com

定;¹H-NMR 用 Varian Unity-500 型核磁共振仪(500 MHz), CD₃OD 作溶剂, TMS 为内标; X-射线衍射(XRD)采用日本理学 D/max-3C X-射线多晶衍射仪测定; 动态机械热分析(DMTA)采用美国 Rheometric Scientific Co DMTA-IV 测定, 试样规格 25 mm × 4 mm × 2 mm, 弯曲方法测试, 频率 1.0 Hz, 升温速度 2 Kmin⁻¹; 荧光光谱(FS)采用 Edinburgh F900 型瞬态稳态荧光光谱仪, 固体试样测试; ESEM 扫描电镜采用 Philips 公司 XL-30 环境扫描电镜测定, 取样品自然断面, 表面喷镀金。

1.3 Sm(OPrⁱ)(TTA)₂ 配合物的合成

在氮气保护下将 5.0 mmol 三异丙氧基钐的苯-异丙醇溶液注入到干燥的反应器中, 于回流温度下加入 10 mmol HTTA, 保持回流 2 h 后, 蒸出溶剂苯和异丙醇, 得到淡黄色粉末固体, 于 40℃ 真空干燥 24 h, 即得到 Sm(OPrⁱ)(TTA)₂ 配合物。元素分析, 实测值(%): C 35.15, H 2.25, Sm 22.21; 计算值(%): C 34.98, H 2.30, Sm 23.07。 ¹H-NMR (CD₃OD, δ_H): 1.32 (s, 6H, 2CH₃), 2.73 (s, H, CH), 3.50 (s, 2H, 2COCHCO), 7.36 ~ 8.59 (m, 6H, 2C₄H₃S)。

1.4 Sm(OPrⁱ)(TTA)₂/PMMA、Sm(TTA)₃/PMMA 和 Sm(OPrⁱ)₃/PMMA 的制备

在氮气保护下, 往聚合管中加入一定比例稀土配合物 Sm(OPrⁱ)(TTA)₂、Sm(TTA)₃ 或 Sm(OPrⁱ)₃、MMA 单体、AIBN 引发剂, 混合均匀, 抽真空 1 ~ 2 min, 充氮后密封。将聚合管置于 75℃ 下预聚 2 h, 至一定稠度后, 调温至 50℃ 下聚合一周, 最后再升温到 110℃ 聚合 2 ~ 3 h 使聚合完全, 即

制得 Sm(OPrⁱ)(TTA)₂/PMMA、Sm(TTA)₃/PMMA 和 Sm(OPrⁱ)₃/PMMA 固体透明材料。

2 结果与讨论

2.1 聚合物红外光谱分析

PMMA、Sm(OPrⁱ)₃/PMMA 和 Sm(OPrⁱ)(TTA)₂/PMMA 的主要红外光谱数据及其归属见表 1。由表 1 可见, Sm(OPrⁱ)(TTA)₂/PMMA 和 Sm(OPrⁱ)₃/PMMA 的大多吸收峰与 PMMA 相对应, 表明 Sm(OPrⁱ)(TTA)₂/PMMA 和 Sm(OPrⁱ)₃/PMMA 谱图主要反映 PMMA 的结构特征峰。与 PMMA 相比, Sm(OPrⁱ)₃/PMMA 中一些吸收峰发生迁移。如酯羰基的倍频由 3448.9 cm⁻¹ 迁移到 3442.5 cm⁻¹, 2998.7 cm⁻¹ 处 CH₃—O 和 CH₂ 的反对称伸缩振动迁移到 2996.8 cm⁻¹, 1484.3 cm⁻¹ 处 α-CH₃ 的反对称变形振动迁移到 1487.2 cm⁻¹[9]。这些迁移是由于 Sm(OPrⁱ)₃ 中 Sm 原子还呈较高的缺电子状态, 能与 MMA 中的含孤对电子的羰基氧发生强烈的配位作用, 使一些基团的电子云密度发生变化, 导致其吸收峰位置迁移。而 Sm(OPrⁱ)(TTA)₂ 中 Sm 原子的配位数大多已得到满足, 使 Sm(OPrⁱ)-(TTA)₂ 与 MMA 中羰基氧配位作用减弱, 因此, 与 Sm(OPrⁱ)₃/PMMA 相比, Sm(OPrⁱ)(TTA)₂/PMMA 中相应的这些吸收峰迁移很小, 同时由于引入 HTTA 分子, 在谱图中还出现了许多与 β 二酮相关的吸收峰, 如 C=O 不对称伸缩振动峰、C=C 伸缩峰以及与 CF₃ 相关的特征吸收峰[4, 10]。

Table 1 IR spectra data and their assignments for PMMA, Sm(OPrⁱ)₃/PMMA and Sm(OPrⁱ)(TTA)₂/PMMA

Assignments	PMMA	Sm(OPr ⁱ) ₃ /PMMA	Sm(OPr ⁱ)(TTA) ₂ /PMMA
2 × ν (C=O)	3448.9	3442.5	3445.5
ν _a (CH ₃ —O) + ν _a (CH ₂)	2998.7	2996.8	2997.3
δ _a (α-CH ₃)	1484.3	1487.2	1484.3
δ(CH ₂)	1450.6	1452.2	1451.8, 1413.7
ν _a (C—C—O), ν _a (C—O)	1272.7, 1244.3	1273.0, 1244.8	1272.0, 1245.2
ν(CC), δ(CH)	1062.8	1063.1	1061.9
ν _a (C—O—C), ν _r (CH ₃ —O)	988.9	988.9	987.7
ν(CC), γ _r (CH ₂)	750.9	750.8	750.7
ν (C=O)	—	—	1614.9
ν (C=C)	—	—	1540.5
ν(CF ₃)	—	—	1358.1, 1306.6, 1145.3
γ(CF ₃)	—	—	785.9
ν(C—CF ₃)	—	—	642.8
δ _a (CF ₃)	—	—	580.6

2.2 聚合物的荧光性能

图 1 为 Sm 质量含量为 1% 的 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3/\text{PMMA}$ 、 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 与 $\text{Sm}(\text{TTA})_3/\text{PMMA}$ 荧光光谱图。由图 1 可见, $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 和 $\text{Sm}(\text{TTA})_3/\text{PMMA}$ 分别在 396、400 nm 最佳波长激发下主要呈现 Sm^{3+} 离子的特征荧光, 而 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3/\text{PMMA}$ 呈现 Sm^{3+} 离子的特征荧光非常弱。这是由于 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2$ 和 $\text{Sm}(\text{TTA})_3$ 中的 TTA 配体在紫外光区有较强的吸收, 且 TTA 配体的三重态能级与 Sm^{3+} 离子的最低激发态 $^4\text{G}_{5/2}$ 相匹配, TTA 配体能有效地将激发态能量通过无辐射跃迁转移给 Sm^{3+} 离子, 从而敏化

稀土离子的发光, 呈现出很强的 Sm^{3+} 离子特征荧光, 其中 562、598、644 nm 处荧光发射峰, 其归属分别为 Sm^{3+} 离子的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁^[7,11], 其中最强的 644 nm 处为窄带红光发射。比较 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 和 $\text{Sm}(\text{TTA})_3/\text{PMMA}$ 的荧光发射峰强度可见, $\text{Sm}(\text{TTA})_3/\text{PMMA}$ 644 nm 处发射峰强度为 8.2×10^4 , 而 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 强度为 8.4×10^4 , 略有提高, 说明 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 中 Sm 原子配位数可能已得到满足, 从而表现材料的强荧光特征, 其发光强度与 $\text{Sm}(\text{TTA})_3/\text{PMMA}$ 相当甚至超过。

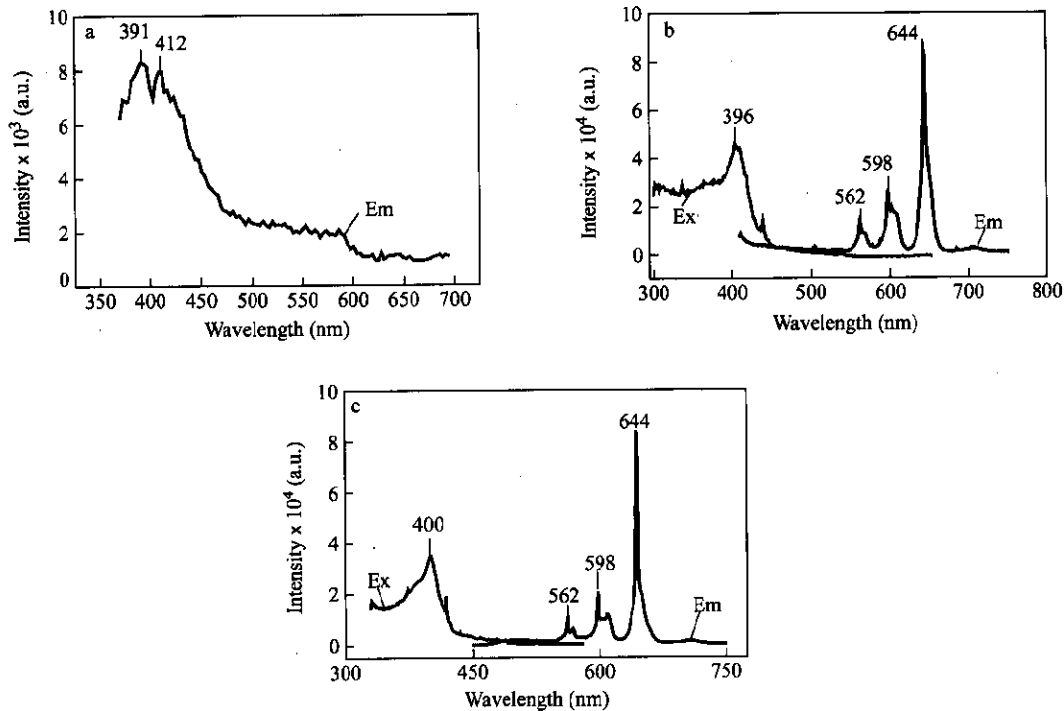


Fig. 1 The fluorescence emission spectra and excitation spectra of polymer
a) $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3/\text{PMMA}$; b) $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$; c) $\text{Sm}(\text{TTA})_3/\text{PMMA}$

2.3 聚合物 X-射线衍射分析

图 2 为 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 的 X-射线衍射图。由图 2 可见, 聚合物呈现弥散的“隆峰”, 说明聚合物呈非晶态, 为无定形聚合物。

2.4 聚合物动态机械热分析

图 3 为 PMMA 和 Sm 质量含量为 3% 的 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3/\text{PMMA}$ 与 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 的 DMTA 图, 其 DMTA 数据见表 2。由图 3 可见, $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 与 PMMA 的 DMTA 谱图相似, 均呈现线型高聚物的特征谱线, 即随着温度的

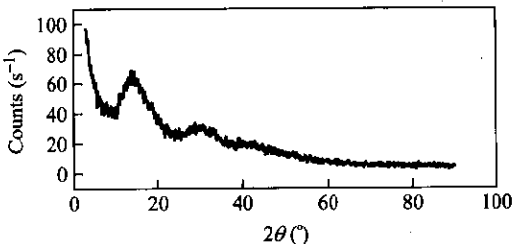


Fig. 2 The XRD pattern of $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$

提高, 聚合物经历两个转变, 玻璃态向高弹态转

变,继而又向粘流态转变.而 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3/\text{PMMA}$ 玻璃态向高弹态转变后,未出现粘流态,呈现交联高聚物的特征谱线.这是由于 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3$ 中 Sm 原子配位数未得到满足,与 MMA 中的羰基氧发生强烈的配位作用, $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3$ 相当为配位交联剂,经

原位聚合获得类似交联网状结构的聚合物^[12];而 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2$ 中 Sm 原子的配位数大多已得到满足,因此不形成交联结构的聚合物而呈现与 PMMA 一样的线型结构.

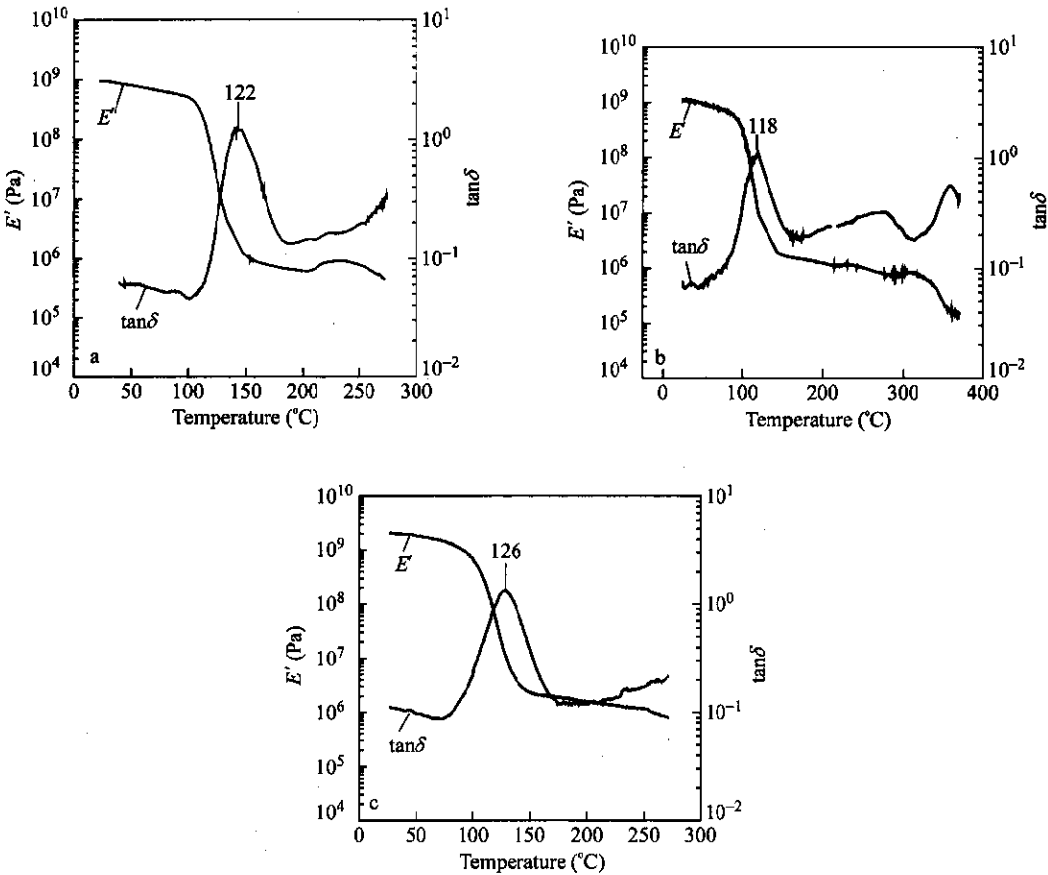


Fig. 3 The DMTA curves of polymers
a) PMMA; b) $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3/\text{PMMA}$; c) $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$

Table 2 The DMTA data of PMMA, $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3/\text{PMMA}$ and $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$

Polymer	PMMA	$\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3/\text{PMMA}$	$\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$
$T_g(^{\circ}\text{C})$	122	118	126
$T_f(^{\circ}\text{C})$	250	—	270
E' (glass state)(Pa)	$4.3 \times 10^8 \sim 1 \times 10^9$	$5.3 \times 10^8 \sim 1.1 \times 10^9$	$1 \times 10^9 \sim 2 \times 10^9$
E' (viscous flow state)(Pa)	$5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$	$1 \times 10^6 \sim 2 \times 10^6$	$1 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^6$

由表 2 可见, $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 玻璃态和高弹态时的储能模量 E' 均比 PMMA 的高,同时其玻璃化温度 T_g 和粘流温度 T_f 都略有提高.这可能是由于 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2$ 分子配位结合在 PMMA 链上,使 PMMA 分子主链上带有庞大的侧基,由于空间位阻使内旋转位垒增加,柔性降低,因此使 T_g 提高, T_f 也提高.

2.5 聚合物微观形貌

图 4 为 PMMA 、 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3/\text{PMMA}$ 、 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 的环境扫描电镜照片.由图 4 可见, PMMA 的断面较平整,呈脆性断裂特征; $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3/\text{PMMA}$ 的断面呈蜂窝网状结构,孔径大约为 100 纳米左右; $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 的断面呈海绵状多孔结构,孔径在几十纳米至 200 纳

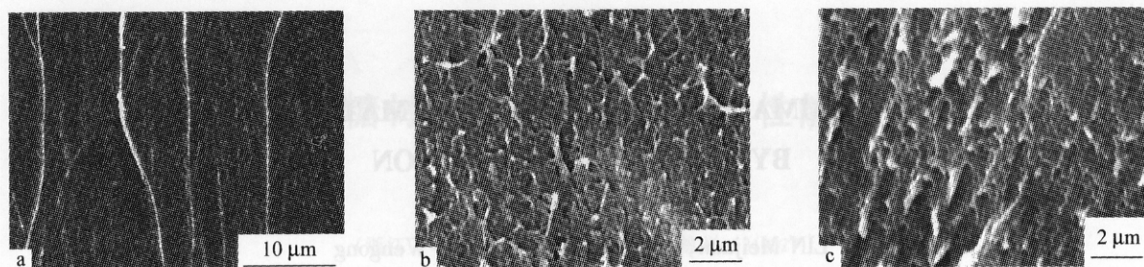
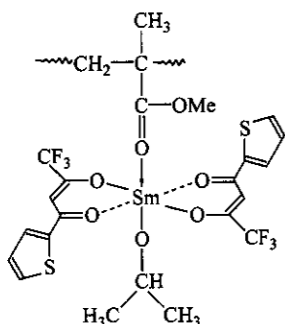


Fig. 4 The ESEM photos of polymers

a) PMMA; b) $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3/\text{PMMA}$; c) $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ Fig. 5 The Structure of $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$

米.说明在 PMMA 中加入 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3$ 或 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2$, 材料的微观形貌发生了变化, 其中 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)_3/\text{PMMA}$ 网状形貌的形成可能与形成的类似交联结构有关.

2.6 $\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2/\text{PMMA}$ 的结构

$\text{Sm}(\text{OPr}^i)(\text{TTA})_2$ 掺入到 MMA 中, 由于 Sm 原子的配位数还未得到完全满足, Sm 原子可能与 MMA 中羰基氧进一步配位, 聚合后可能形成如图 5 所示的聚合物结构.

REFERENCES

- 1 Li Jianyu(李建宇). Rare Earth Luminescent Materials and their Applications(稀土发光材料及其应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003. 154 ~ 171; 203
- 2 Molina C, Dahmouche K, Messaddeq Y, Ribeiro S J L, Silva M A P, Bermudez V, Carlos L D. Journal of Luminescence, 2003, 104: 93 ~ 101
- 3 Yang Shengyi(杨盛谊), Wang Zhenjia(王振家), Xu Xurong(徐叙谔), Zhang Li(张莉), Yang Zhanlan(杨展澜), Wu Jinguang(吴瑾光). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(6): 872 ~ 874
- 4 Wang Lianhui(汪联辉), Ling Qidan(凌启淡), Zhang Wengong(章文贡), Wang Wen(王文), Yang Mujie(杨慕杰), Shen Zhiqian(沈之荃). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1): 19 ~ 26
- 5 Xu C J, Yang H. Journal of Rare Earths, 2005, 23(1): 99 ~ 102
- 6 Song Y S, Yan B. Inorganica Chimica Acta, 2005, 358(1): 191 ~ 195
- 7 Yu J B, Zhou L, Zhang H J, Zheng Y X, Li H R, Deng R P, Peng Z P, Li Z F. Inorganic Chemistry, 2005, 44(5): 1611 ~ 1618
- 8 Misra S N, Misra T N, Kapoor R N, Mehrotra R C. Chem & Ind, 1963, (3): 120 ~ 121
- 9 Yan Jiabin(闫家宾), Zhang Yukun(张玉琨). Handbook of Polymer Physical Chemistry, Vol. 3(聚合物物理化学手册, 第三卷). Beijing(北京): Petrochemical Press(石化出版社), 1995. 143
- 10 Yu Jiang(余江), Xu Zhenhua(许振华), Xu Guangxian(徐光宪), Han Mei(韩梅). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1997, 55: 153 ~ 159
- 11 Zhang Renjie(张人杰), Yang Kongzhang(杨孔章), Yu Anchi(于安池), Zhao Xinsheng(赵新生), Hu Jifan(胡季帆). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2001, 59(3): 413 ~ 416
- 12 Lin Meijuan(林美娟), Zhang Wengong(章文贡), Wang Wen(王文). Acta Phys-Chim Sin(物理化学学报), 2002, 18(8): 727 ~ 731

Sm(OPrⁱ)(TTA)₂/PMMA PHOTOLUMINESCENT MATERIALS PREPARED BY BULK POLYMERIZATION

LIN Meijuan, WANG Wen, ZHANG Wengong

(College of Chemistry and Materials, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract The complex Sm(OPrⁱ)(TTA)₂ was synthesized, and the Sm(OPrⁱ)(TTA)₂/PMMA photoluminescent polymer was prepared by coordination bulk polymerization of rare earth complex and methyl methacrylate (MMA). The complex and polymer have been characterized by FT-IR, ¹H-NMR, XRD, dynamical mechanical thermal analysis (DMTA), FS and ESEM *etc.* The results show that the Sm(OPrⁱ)(TTA)₂/PMMA exhibits strong characteristic luminescence of samarium ion ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2}, ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2}, ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} at 562, 598, 644 nm respectively under excitation with radiation of 396 nm and its luminescent strength is as high as that of Sm(TTA)₃/PMMA. Moreover the storage modulus (*E'*), glass transition temperature (*T_g*) and viscous flow temperature (*T_f*) of the polymer are higher than those of PMMA. DMTA indicates that Sm(OPrⁱ)(TTA)₂/PMMA shows a crosslinking structure, whereas Sm(OPrⁱ)(TTA)₂/PMMA shows a linear structure.

Key words Sm(OPrⁱ)(TTA)₂ complex, Bulk polymerization, Photoluminescence, PMMA