

含铽-水杨酸端基聚苯乙烯的合成及荧光性能研究*

杨 珍^{1,2**} 路建美¹

(¹ 苏州大学化学化工学院 苏州 215006) (² 镇江高等专科学校 镇江 212003)

摘 要 利用原子转移自由基聚合能对聚合物进行设计的优点,以水杨酸为原料,通过氯磺化制得 5-氯磺酰基水杨酸,以此为引发剂, $\text{CuCl}/2,2'$ -联吡啶(Bpy)为催化体系,对苯乙烯(St)的聚合进行了研究,并且将制得的聚苯乙烯与铽离子配位.结果表明,聚合反应符合对单体浓度为一级动力学关系.聚合物分子量随转化率呈线性增加.分子量分布较窄, M_w/M_n 都在 1.4 以下.通过 $^1\text{H-NMR}$ 的端基分析,扩链反应都证明了聚合具有可控性.所有结果显示该聚合反应符合原子转移自由基聚合(ATRP)的特性. IR, UV-Vis 和荧光光谱表明 $\text{Tb}(\text{III})$ 与含水杨酸端基的聚苯乙烯配位成功,当用 $\lambda = 305 \text{ nm}$ 光激发,此配合物发射 $\text{Tb}(\text{III})$ 的特征荧光.讨论了引发剂的浓度对聚合体系自由基活性特征的影响以及聚合物的分子量、配位条件对荧光强度的影响.

关键词 5-氯磺酰基水杨酸,原子转移自由基聚合, $\text{Tb}(\text{III})$ 配合物,荧光性能,微波

稀土有机配合物由于具有荧光强度高、颜色纯正、发光效率高等优点,近年来越来越为人们所重视.其中稀土水杨酸配合物就是一类很好的发光材料^[1,2].但稀土有机配合物的光物理性能很不稳定,在作为发光材料时受到限制,因此大都通过掺杂^[3~5]或将稀土离子与高分子链上的配位基团反应获得的稀土高分子配合物^[6,7],因稀土含量不易定量控制、稀土离子聚集及不同稀土离子配位结构有较大差异等问题,不利于作为光学材料.而通过稀土配合物单体与其他单体共聚合的方法能较好地克服上述缺陷^[8],但反应对单体的要求比较高,合成上有一定难度,且聚合物的分子量不可控.

本文利用原子转移自由基聚合(ATRP)能对聚合物进行设计的优点,以水杨酸为原料,通过氯磺化制得 5-氯磺酰基水杨酸,以此为引发剂, $\text{CuCl}/\text{联吡啶}(\text{Bpy})$ 为催化体系,进行苯乙烯(St)聚合,制备出分子量和分子量分布都可控的聚合物,与 $\text{Tb}(\text{III})$ 配位,将金属配合物发色团通过配位反应与聚合物的端基相连接.用这种方法制得的荧光材料中,稀土离子分布均匀,结构明确,溶解性、成膜性、透明度均好.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

水杨酸、氯磺酸(化学纯,上海试剂公司).二氯甲烷、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、环己酮(分析

纯)干燥重蒸. $2,2'$ -联吡啶(分析纯,国药集团化学试剂有限公司). CuCl 用 Na_2SO_3 还原精制,得到白色粉末,密封备用.苯乙烯,用 5% 的氢氧化钠除去阻聚剂,干燥重蒸,冷藏备用.氧化铽(分析纯,上海试剂公司).其它试剂及药品均为分析纯,直接使用.

IR 使用美国 Perkin-Elmer 577 型红外光谱仪测定(KBr 压片法); $^1\text{H-NMR}$ 使用 INOVA 400 MHz NMR 仪(TMS 为内标物), CDCl_3 为溶剂.元素分析用 Carlo Erba-MOD1106 元素分析仪.纯度用 Waters 515 型高效液相色谱仪测定.称重法求单体反应的转化率,分子量和分子量分布用 Waters-1515 型 GPC 仪测定(流动相为四氢呋喃). UV-Vis 使用美国 Perkin-Elmer 公司的 $\lambda-17$ 型紫外可见光度计测定.荧光光谱用 Edinburgh-920 荧光光谱仪测定.

1.2 实验步骤

1.2.1 5-氯磺酰基水杨酸的制备 在装有搅拌机、温度计和干燥管的三颈烧瓶中,加入 125 mL 氯磺酸,冷却到 0°C .将 25 g (0.38 mol) 水杨酸分批逐步加入到氯磺酸中, 75°C 加热 1 h,冷却,倒入 500 g 碎冰中.抽滤得到白色粉末,用二氯甲烷重结晶得到无色针状晶体,产率 51%^[9].

1.2.2 聚合物的制备 分别向一个磨口试管中加入 CuCl 、Bpy、环己酮和苯乙烯,快速振荡后立即加入事先称好的引发剂,用涂有凡士林的磨口活塞密封,通过抽-冲氮气的方法除去体系中的

氧,放入设定好温度的油浴中聚合.至设定时间,取出倒入过量甲醇中析出,加入稀盐酸分解 Bpy 与 CuCl 的络合物,过滤出聚苯乙烯,烘干.

1.2.3 高分子稀土配合物的制备 用盐酸溶解氧化铈,蒸发析出含结晶水的氯化铈;15 mL DMF 溶解 0.1 g 聚合物并调节 pH = 7 ~ 8,再加入氯化铈,搅拌.反应分别在加热(80℃)和微波辐射条件下进行.反应结束后倒入甲醇中沉淀,抽滤,用去离子水和甲醇洗涤数次.

2 结果与讨论

2.1 引发剂的结构表征

引发剂 5-氯磺酰基水杨酸的熔点为 170 ~ 171℃(文献^[9]值为 169 ~ 171℃),元素分析结果,实验值(理论值)% :C 35.61 (35.52), H 2.26 (2.11).经高效液相色谱测定主成分为 99.74%,¹H-NMR(δ):6.89 ~ 8.06(苯环 H, 3H), 12.29 (—OH, 2H).文献曾报道 4-氯磺酰苯甲酸能作为原子转移自由基聚合的引发剂^[10],因此本文直接用 5-氯磺酰基水杨酸为引发剂.

2.2 5-氯磺酰基水杨酸引发苯乙烯原子转移自由基聚合的特征

2.2.1 活性特征 $\ln([M]_0/[M])$ 对 t 作图作为一条直线(图 1),说明聚合速率对单体浓度为一级反应,反应过程中自由基浓度保持不变,但 $\ln([M]_0/[M])$ 没有过原点,在聚合早期阶段存在一个明显的诱导期,可能是由于酚羟基存在造成的慢引发^[11,12].图 2 为分子量和转化率之间的关系图,可以看到分子量随转化率也基本呈线性增长,并接近于理论分子量,同时分子量分布指数较小,都在 1.40 以下.

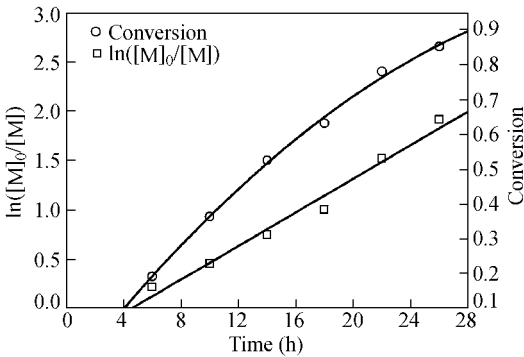


Fig. 1 Kinetic plot for the polymerization of St with 5-(chlorosulfonyl)-salicylic acid and CuCl/Bpy, in cyclohexanone solution ($V_{\text{MMA}}/V_{\text{cyclohexanone}} = 1:1$) at 120℃
[St]/[initiator]/[CuCl]/[Bpy] = 100:1:2:6

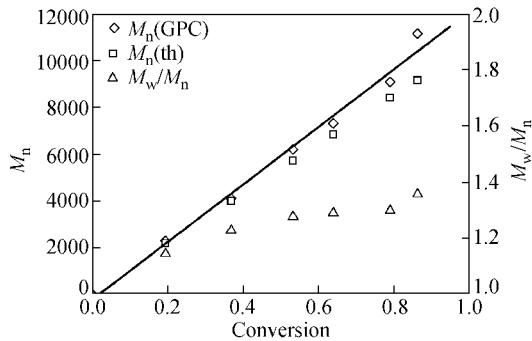


Fig. 2 Evolution of M_n with conversion for the polymerization of St in cyclohexanone solution ($V_{\text{MMA}}/V_{\text{cyclohexanone}} = 1:1$) at 120℃
[St]/[initiator]/[CuCl]/[Bpy] = 100:1:2:6

2.2.2 端基分析 图 3 是聚合物的¹H-NMR谱图,在 $\delta = 4.31 \sim 4.41$ 处有一吸收峰,归属于 ω 端的一 $\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})\text{H}-\text{Cl}$ 次甲基 H. 在 $\delta = 8.03, 7.56$ 和 7.44 处的吸收峰分别归属于水杨酸苯环上的 H. $\delta = 11.98$ 归属于水杨酸的羟基 H. 根据¹H-NMR谱图计算出聚合物的数均分子量为 3180,与 GPC 所测值 3590 相差不大,且分子量分布为 1.23.

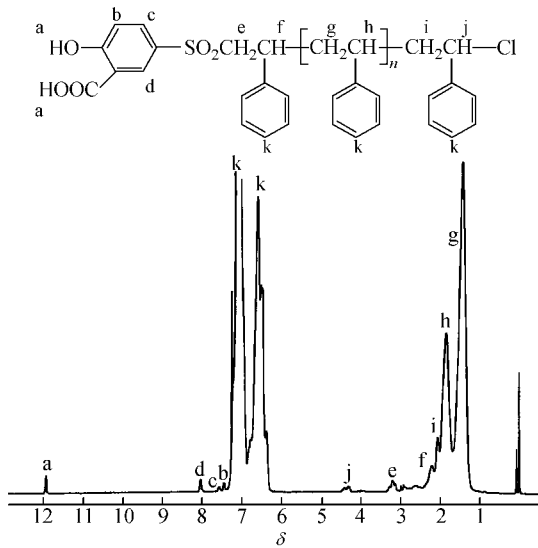


Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of PSt-Sal

2.2.3 嵌段共聚 为了进一步证明用 5-氯磺酰基水杨酸/CuCl/Bpy 引发 St 聚合反应是活性聚合过程,制备的 PSt 可作为大分子引发剂,在 CuCl/Bpy 催化作用下,加入 MMA 单体可以继续聚合.以 [MMA]/[initiator]/[CuCl]/[Bpy] = 100:1:1:1 在环己酮 ($V_{\text{MMA}}/V_{\text{环己酮}} = 1:1$) 溶液中 90℃ 反应 7 h, 收率 78.1%, GPC 测得扩链产物数均分子量从 3590 增加到 11240, 分子量分布从 1.23 变为 1.50. GPC 曲线(图 4)显示 PSt 作为大分子引发剂

引发了 MMA 聚合.

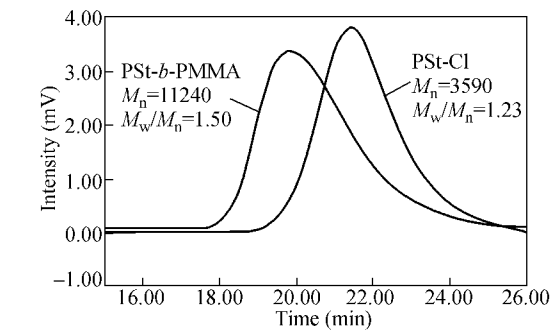


Fig. 4 GPC curves of PSt and block copolymer PSt-*b*-PMMA

Table 1 Effects of monomer to initiator mole ratio on percentage yield, molecular weight, initiation efficiency and polydispersity index of synthesized PSt

St/Initiator	Polymerization (h)	Conversion (%)	$M_{n,th}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	f (%)
300 :1	22	50.1	15890	19180	1.35	82.8
200 :1	22	55.3	11740	14130	1.31	83.0
150 :1	22	60.3	9640	11740	1.29	82.1
100 :1	22	68.8	7390	9430	1.22	78.4

* $[initiator]/[CuCl]/[Bpy] = 1:2:6$ at $120^{\circ}C$; $M_{n,th} = ([St]_0/[initiator]_0) \times M_w St \times Conversion$

图中可见,聚合物端基上 $\nu(COOH)$ 1683.4 cm^{-1} 吸收峰配位后消失,说明聚合物的羧基参与了配位. $\nu(Ar-OH)$ 1210.8 cm^{-1} 的吸收峰消失,说明酚羟基氧发生了配位. 因此水杨酸根以羧基和酚羟基与稀土离子配位,是双齿配体^[13].

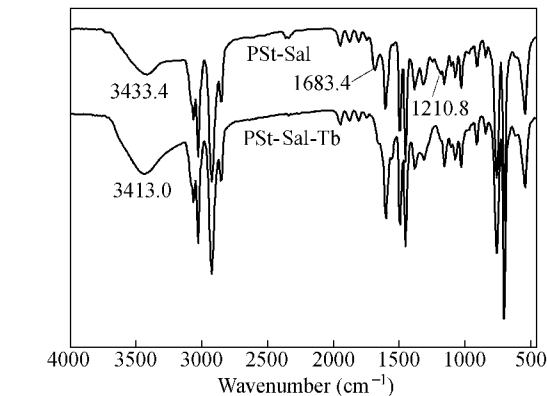


Fig. 5 IR spectra of PSt-Sal and PSt-Sal-Tb

2.3.2 紫外-可见光谱 由紫外-可见光谱(图6)可知,高分子配体存在聚苯乙烯的吸收宽峰和水杨酸端基的吸收峰(300 nm). 与 Tb(III) 反应后,高分子配合物端基的吸收峰略有红移,强度有所降低,说明端基配位成功. 而整个谱峰的形状与未配位时相似,表明水杨酸与稀土离子之间的能量传递是主要过程,受金属离子配位能力影响较小^[14].

2.4 荧光性能

由图 7 可知,聚合物溶解于 DMF 中,在 $\lambda_{ex} =$

2.2.4 引发剂的浓度对聚合反应的影响 从表 1 可见,随单体/引发剂的比例减少,理论分子量减少,实际分子量也在减少,引发效率保持比较高,分子量分布变化不大,反应的可控性很强. 由此说明 5-氯磺酰基水杨酸是一个高效的 ATRP 引发剂,官能团对聚合反应的影响很小.

以上结果都证明了 5-氯磺酰基水杨酸是一个典型的 ATRP 引发剂.

2.3 高分子配合物的结构表征

2.3.1 红外光谱 图 5 是含水杨酸端基聚苯乙烯(PSt-Sal)与 Tb(III) 反应前后的红外光谱. 从

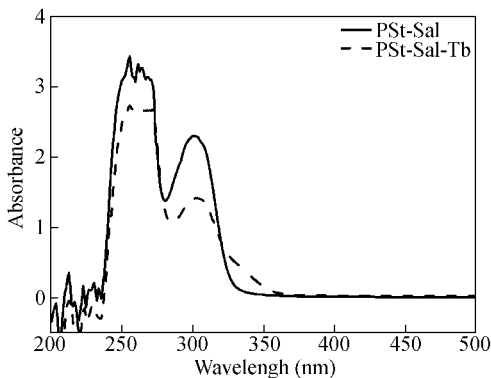


Fig. 6 UV-Vis spectra of PSt-Sal and PSt-Sal-Tb

305 nm 激发波长下,由苄氯引发苯乙烯 ATRP 所得聚苯乙烯(a)的荧光强度很弱,而含有水杨酸端基的聚苯乙烯(b)则可在 $\lambda_{em} = 380\text{ nm}$ 左右发光,当 PSt-Sal 与 Tb(III) 配位后(c),发射 Tb(III) 的特征峰,在 489.6,543.2,583.2,620.4 nm 处分别对应⁵D₄-⁷F₆、⁵D₄-⁷F₅、⁵D₄-⁷F₄、⁵D₄-⁷F₃的特征发射,且强度很大. 这表明配体的三重激发态能量与 Tb³⁺ 的最低激发态能级匹配程度很高,两者之间的分子内能量传递效率很高,并且存在稀土配合物发光的必要条件‘Antenna’效应,即配体的三重激发态能量和稀土离子的激发态能量必须匹配^[15].

2.5 工艺条件对高分子配合物荧光强度的影响

2.5.1 聚合物配体的分子量对配合物荧光强度的影响 由图 8 可知,在相同的质量浓度下,聚合物的数均分子量越大,其配位后所含有的稀土

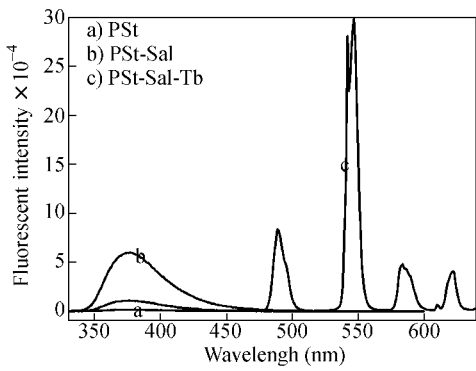


Fig. 7 Comparison of fluorescent emission spectra of PSt, PSt-Sal and PSt-Sal-Tb with $\lambda = 305$ nm exciting $M_{n,GPC} = 3177$, PDI = 1.23

配合物的含量就越低,在荧光发射光谱上表现 Tb(Ⅲ)特征峰的发射强度越弱.这是因为在相同的质量浓度下分子量越大,聚合物端基的浓度就越低,而且聚合物链的缠绕和端基的包埋就越严重,端基与稀土离子的配位越困难.

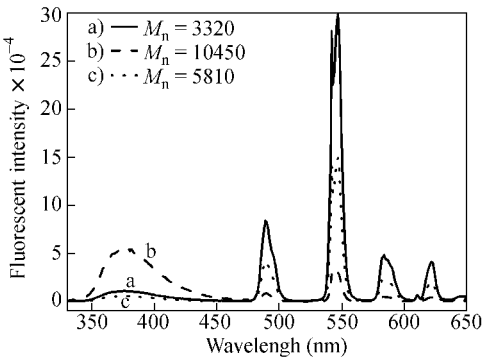


Fig. 8 The fluorescence intensity spectra of different molecular weight of the PSt-Sal-Tb with $\lambda = 305$ nm exciting in the same mass concentration

2.5.2 反应条件对聚合物配位的影响 图 9 和图 10 反映了在加热和微波辐射条件下对高分子配体和 Tb(Ⅲ)配位的影响.在微波辐射条件下制备的 PSt-Sal-Tb,最大发射波长为 543.2 nm 的发射峰的强度随时间先上升后下降(图 10),这可能是由于配位化合物不够稳定,在长时间的微波辐射下分解造成的.微波辐射能大幅度的提高反应速度,反应 2 min 荧光强度就达最大值,而在常规

加热条件下反应要 2.5 h 才达到平衡,平衡后荧光强度不再改变.

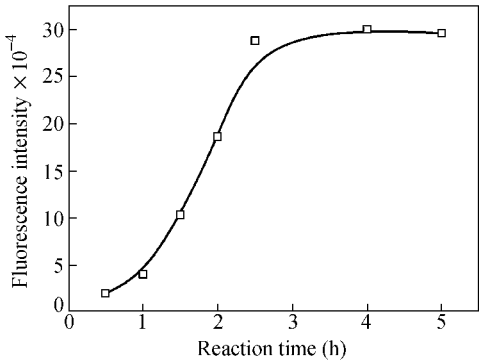


Fig. 9 Evolution of Intensity of emission band at 543.2 nm of PSt-Sal-Tb prepared under conventional heating (80°C)

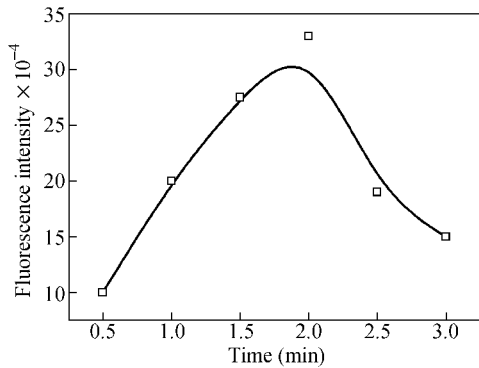


Fig. 10 Evolution of Intensity of emission band at 543.2 nm of PSt-Sal-Tb prepared under microwave irradiation

3 结论

以 5-氯磺酰基水杨酸为引发剂, CuCl/Bpy 为催化体系,对苯乙烯可以实行原子转移自由基聚合,其引发效率高,官能团的影响小,并且得到的聚苯乙烯具有水杨酸端基,可与 Tb(Ⅲ)配位,紫外、红外、荧光光谱都显示配位成功.当用 $\lambda = 305$ nm 的光激发,此高分子配合物发出很强的铽离子特有的绿色荧光.分子量较小的聚合物可提高荧光强度,微波辐射可加快配位速度.

REFERENCES

1 Shou H S, Ye J P, Yu Q. J Lumin, 1988, 42 (5) 29 ~ 34
2 Xu Cunjin(徐存进), Yang Hui(杨辉). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2005, 23 (1) 35 ~ 35
3 Wang J F, Wang R Y, Yang J, Zheng Z P, Carducci M D, Cayou T, Peyghambarian N, Jabbar G E. J Am Chem Soc, 2001, 123 6179 ~ 6180
4 Xin H, Li F Y, Shi M, Bian Z Q, Huang C H. J Am Chem Soc, 2003, 125 7166 ~ 7167

- 5 Moon D G, Salata O V, Etchells M, Dobson R J, Christou V. *Synth Met*, 2001, 123 355 ~ 357
- 6 Tang Jieyuan(唐洁渊), Zhang Wengong(章文贡). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (4) 479 ~ 486
- 7 Zhang Wengong(章文贡), Tang Jieyuan(唐洁渊). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (4) 480 ~ 484
- 8 Wang L H, Wang W, Zhang W G, Kang E T, Hang W. *Chem Mater*, 2000, 12 2212 ~ 2218
- 9 Clark M T, Coburn R A, Evans R T, Genco R J. *J Med Chem*, 1986, 29 25 ~ 29
- 10 Percec V, Kim H J, Barboiu B. *Macromolecules*, 1997, 30 8526 ~ 8528
- 11 Yang Z, Lu J M, Yao S C, Wang L H. *J Macromol Sci Part A Pure Appl Chem*, 2004, 41(10) 1105 ~ 1114
- 12 Xu Q F, Lu J M, Yang Z, Xia X W, Wang L H. *Polym J*, 2007, 39(3) 213 ~ 219
- 13 Wanyan Hui(完颜辉), Li Xiaojing(李小静), Yang Rudong(杨汝栋). *Chinese Rare Earths(稀土)*, 1992, 13(1) 4 ~ 8
- 14 Zeng Haiyan(曾海燕), Yang Yansheng(杨燕生), Huang Shihua(黄世华). *Chinese Journal of Luminescence(发光学报)*, 1995, 15(4) 354 ~ 361
- 15 Sun Wujuan(孙妩娟), Yang Xuwu(杨旭武), Zhang Hangguo(张航国). *Acta Photonica Sinica(光子学报)*, 2006, 35(10) 1593 ~ 1596

SYNTHESIS AND FLUORESCENT PROPERTIES OF Tb(III) COMPLEX WITH FUNCTIONALIZED POLYSTYRENE CONTAINING SALICYLIC ACID END GROUPS

YANG Zhen^{1,2}, LU Jianmei¹

⁽¹⁾ Department of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

⁽²⁾ Department of Chemical Engineering, Zhenjiang College, Zhenjiang 212003)

Abstract Functionalized polystyrene containing salicylic acid end groups was prepared through atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene using 5-(chlorosulfonyl) salicylic acid as initiator, which was obtained by chlorosulfonation of salicylic acid, CuCl as catalyst and Bpy as ligand, then coordinated with Tb(III). The polymerization displayed living characters as evidenced by a linear increase of molecular weight with conversion and a relatively narrow distribution (M_w/M_n less than 1.40). PSt with an ω -chlorine atom in the chain end could be used as a macroinitiator to initiate MMA to form block copolymer (PSt-*b*-PMMA). With $[MMA]/[\text{macroinitiator}]/[\text{CuCl}]/[\text{Bpy}] = 100:1:1:1$, the polymerization was carried out in solution (cyclohexanone) at 90°C. After 7 h, the molecular weight measured by GPC increased from 3590 to 11240, and the polydispersity index ranged from 1.23 to 1.50 with the conversion up to 78.1%; The end structure of PSt was analyzed by ¹H-NMR, and PSt can be used as a macroinitiator for block copolymerization, which also proved that the polymerization could be controlled. At the same time, because of the existence of phenolic hydroxyl and carboxylic groups, the subsequent functionalization led to novel functional materials. The polystyrene ligand was applied to prepare Tb(III) complex. The polystyrene ligand and its complex were characterized through IR, UV-Vis and fluorescent spectra. The IR spectra of polystyrene ligand and its Tb(III) complex showed that the band at 1683.4 cm⁻¹ ($\nu(\text{COOH})$) disappeared, and the absorption band at 1210.8 cm⁻¹ ($\nu(\text{Ar-OH})$) also disappeared. These results indicate that the -COOH and Ar-OH are coordinated with the Tb(III) ion. From the UV-Vis spectrum when polystyrene ligand coordinated with Tb(III) the absorption band at 300 nm became small, which was assigned to the charge transfers between central terbium atom and coordinated atoms. According to the fluorescent emission spectra when excited at 305 nm, the complex emitted characteristic fluorescence of Tb(III). The effects of monomer to initiator mole ratio on the living polymerization characters and the effects of different molecular weights and reaction methods on fluorescent intensity were discussed here. Choosing small molecular weight of PSt could augment the fluorescent intensity, and microwave irradiation could accelerate the reaction rate. Compared with analogous Tb(III) complexes by doping, coordinating of Tb(III) ion and the polymer end group and copolymerization of Tb(III) metalorganic complexes and other monomers, the complex was soluble in common solvents, easy to form film and show intensive fluorescence.

Keywords 5-(Chlorosulfonyl) salicylic acid, ATRP, Tb(III) complex, Fluorescence, Microwave