

无皂乳液聚合制备含镧荧光共聚物乳液的研究及其表征^{*}

周英杰¹ 朱海娥¹ 张 俊³ 易昌凤^{1,2} 徐祖顺^{1,2**}

(湖北大学¹材料科学与工程学院²功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室³生命科学学院 武汉 430062)

摘 要 以丙烯酸(AA)为第一配体、邻菲罗啉(Phen)为第二配体、 Eu^{3+} 为中心离子,合成了一种可聚合的稀土镧配合物.以配合物单体、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺和对苯乙烯磺酸钠为共聚单体,通过无皂乳液聚合的方法,制备了含镧荧光共聚物乳液.采用红外光谱对共聚物的结构进行了表征,并探讨了配合物单体含量对共聚物乳液性能的影响.透射电子显微镜(TEM)和激光光散射粒度仪(PCS)测试结果表明,共聚物乳液形成了相对均一的球状结构,但随着配合物单体含量增加,共聚物微球粒径逐渐增大、分散性变差.采用荧光分光光度计测试了共聚物乳液的荧光性能,在 594 和 619 nm 处出现 Eu^{3+} 的特征发射光谱,且荧光强度随着配合物单体含量增加而增强.

关键词 稀土, 荧光, 无皂乳液聚合, 荧光共聚物

荧光高分子材料由于其独特的光学性能以及在生物医学和信息技术等方面的潜在应用价值而日益受到人们关注,一些稀土配合物因具备稀土离子荧光发射光谱窄、发光效率高、色纯度高等特点^[1-4]而倍受青睐,将这些配合物引入高分子材料可使材料同时具备稀土离子的荧光性能和高分子的易加工等性能^[5],在电致发光材料^[6,7]、光致发光材料^[8-10]、生物探针^[11]、pH 测试^[12]等方面^[13,14]具有广阔的应用前景.

稀土荧光高分子材料可通过掺杂法^[15-18]和键合法^[19-21]制备,其中掺杂法易出现稀土分布不均而导致荧光猝灭、机械性能下降、透光性变差等问题,而键合法则能够有效避免这些不足,可制备出荧光点分布均匀且强度可控制的荧光材料.键合型稀土荧光高分子材料多采用溶液聚合、乳液聚合制备,但存在溶剂毒性大且不易除净和乳化剂残留影响材料性能等问题,限制其在生物、医学检测等方面的应用,无皂乳液聚合可制备出单分散、表面洁净、生物相容性好的聚合物微球.若采用无皂乳液聚合制备含稀土荧光高分子材料,将拓展稀土荧光材料在生物、医学等领域的应用,对稀土高新技术和高附加值产品研发具有重要的意义.然而目前采用无皂乳液聚合方法制备键合型稀土荧光高分子材料鲜有报道,为此我们利用

EuCl_3 、丙烯酸、邻菲罗啉制备出一种可聚合配合物单体,用元素分析、FTIR、¹H-NMR 和荧光分光光度计对该配合物结构性能表征,再通过无皂乳液聚合将其与甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺、对苯乙烯磺酸钠共聚,用 FTIR 表征共聚物结构,采用 PCS、TEM、荧光分光光度计研究配合物单体用量对共聚物乳液的影响.

1 实验部分

1.1 主要试剂

三氧化二镧(Eu_2O_3)为 Sigma-Aldrich 公司产品,优级纯;1,10-菲罗啉(Phen)为国药集团化学试剂有限公司产品,分析纯;丙烯酸(AA)为 Sigma-Aldrich 公司产品,优级纯;甲基丙烯酸甲酯(MMA)为国药集团化学试剂有限公司产品,分析纯,重蒸;丙烯酰胺(AM)为国药集团化学试剂有限公司产品,分析纯;对苯乙烯磺酸钠(NaSS)为 Sigma-Aldrich 公司产品,分析纯;过硫酸钾(KPS)为国药集团化学试剂有限公司产品,分析纯;浓盐酸、NaOH、无水乙醇均为分析纯,未作进一步纯化处理.

1.2 稀土配合物单体及共聚物乳液的制备

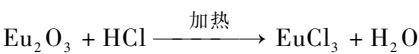
1.2.1 稀土配合物单体 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 的制备

称 1 mmol Eu_2O_3 加浓盐酸溶解并蒸至近干,

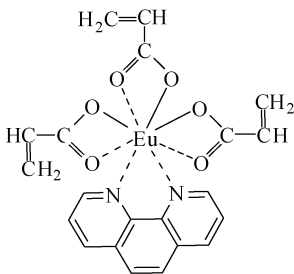
^{*} 2011-12-20 收稿,2012-02-20 修稿;国家自然科学基金(基金号 50973027)和教育部博士点基金(基金号 20094208110002)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: zushunxu@hubu.edu.cn

加 20 mL 无水乙醇溶解,配成 EuCl_3 乙醇溶液,反应式如下:



称量 6 mmol AA、2 mmol Phen 加 15 mL 无水乙醇溶解,用 NaOH 溶液 (1 mol/L) 调节 pH 至 8 左右,升温至 60℃,恒速搅拌下将 EuCl_3 (2 mmol) 的乙醇溶液逐滴加入上述溶液,保持溶液弱碱性.滴加完毕,恒温反应 6~8 h,静止、抽滤,用无水乙醇洗涤多次,真空干燥至恒重,得白色粉末状固体产物,产率为 70.9%. 其结构式如下:



1.2.2 含铕荧光共聚物乳液的制备

称取适量 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 单体、NaSS 于烧杯,用蒸馏水溶解完全备用,在 N_2 保护下,把 MMA、AM、NaSS、蒸馏水依次加入四口烧瓶,搅拌分散 30 min,加入 KPS,升至反应温度 80℃,一定时间后滴加 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 、NaSS 的水溶液,反应 3 h,得到乳白色荧光共聚物乳液.

1.3 仪器与表征

元素分析采用德国 Elementar 公司 Vario EL III 元素分析仪测定;红外光谱采用美国 Perkin-Elmer 公司 Spectrum One 型傅立叶红外光谱仪测定,KBr 压片; $^1\text{H-NMR}$ 由美国 Varian 公司 UNITY INVOA-600 型核磁共振仪测定,TMS 为内标,氘代二甲基亚砷 (DMSO-d_6) 为溶剂;粒径及分布采用英国 Malvern 公司 Autosize Loc-Fc-963 型激光光散射粒度仪测定;共聚物的形貌由美国 FEI 公司 Tecnai G20 型透射电子显微镜观察得到;荧光光谱采用日本日立公司 F-2500 型荧光分光光度计测定;离心稳定性采用凯达 TG18G 台式高速离心机测定.

2 结果与讨论

2.1 稀土配合物单体结构分析及荧光性能表征

2.1.1 配合物单体的元素分析

通过元素分析仪测定 C、H 和 N 的含量,铕含量通过 EDTA 滴定法测定,其结果如表 1 所示,结果表明实际值与理论值基本吻合,由此可以推断

出配合物单体的组成为 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$.

Table 1 The element analysis of complex

Sample		C (%)	N (%)	H (%)	Eu (%)
$\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$	Found	45.71	5.09	3.04	28.09
	Calc.	46.23	5.14	3.12	27.89

2.1.2 配合物单体的红外光谱分析

对于配合物单体 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 的红外光谱谱图 (如图 1 所示),1732 cm^{-1} 处丙烯酸的 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰消失,而在 1542 处和 1364 cm^{-1} 处出现了 2 个吸收峰,分别是 $-\text{OCO}-$ 的反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰, $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动峰偏移至 1642 cm^{-1} 处,说明丙烯酸与 Eu^{3+} 发生配位;在 1578 和 1430 cm^{-1} 处分别出现邻菲罗啉 $\text{C}=\text{N}$ 键的伸缩振动吸收峰和分子内苯环的碳骨架振动峰,同时在 849 和 673 cm^{-1} 处的指纹区内出现了分子内苯环中的 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动峰,表明邻菲罗啉与 Eu^{3+} 配位成键;此外,417 cm^{-1} 处出现的吸收峰为 $\text{Eu}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,也可证实配位键的生成.

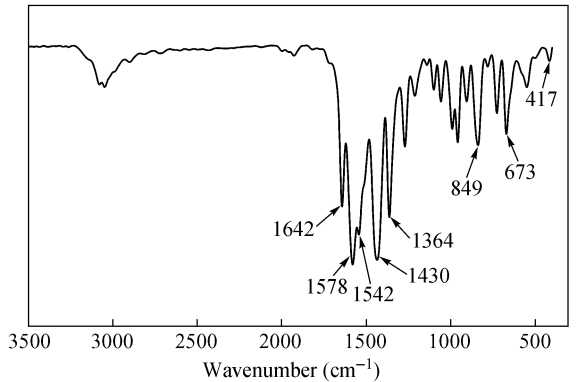


Fig. 1 FTIR spectrum of $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$

2.1.3 配合物单体的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 2 是配合物单体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, $\delta = 2.5$ 出现的强峰为溶剂 DMSO-d_6 的特征峰, $\delta = 3.3$ 的弱峰为溶剂中残留水份的特征峰, $\delta = 6.0$ 两侧的 2 个弱峰为丙烯酸上 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ 的质子峰, $\delta = 7.7 \sim 9.1$ 是邻菲罗啉中苯环上的质子峰,并且 $\delta = 12$ 的 $-\text{OH}$ 特征峰消失,表明 AA、Phen 参与 Eu^{3+} 配位成键.

2.1.4 配合物单体的荧光光谱分析

测试了配合物单体 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$) 及其发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$),如图 3 (a) 和 3 (b) 所示. 图 3 (a) 中,配合物主要

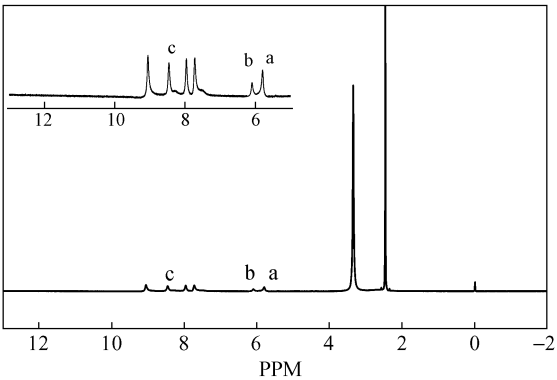


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$

有 305 和 326 nm 2 个激发带,而 305 nm 激发光的倍峰与发射光谱重合,取 $\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$. 如图 3 (b) 所示,594 和 619 nm 处有 2 个强的发射峰,两者分别属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁峰和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的受迫电偶极跃迁峰,这两类跃迁具有共同的低能级,可通过两者强度对比来研究 Eu^{3+} 所处的化学环境,图 3 (b) 中 619 nm 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁明显强于 594 nm 处 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁,说明 Eu^{3+} 处在配合物 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 中的非中心对称位置,配合物以 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁为主^[22].

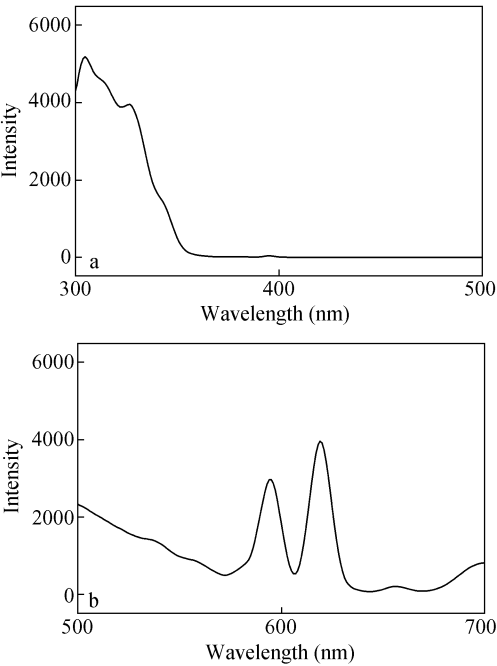


Fig. 3 Excitation and emission spectra of $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$: (a) excitation $\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$ and (b) emission $\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$

2.2 荧光共聚物乳液性能

2.2.1 共聚物的红外光谱分析

不同含量配合物单体的共聚物红外谱图基本相似(如图 4 所示),图 4 中 a 为未加入配合物单体的共聚物谱图,b 为含有 0.075 g 配合物单体的共聚物谱图.图中 2997,2952 和 2844 cm^{-1} 处为共聚物中 CH_3 、 CH_2 、 CH 的伸缩振动吸收峰,1730 cm^{-1} 处为酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,1037,1193 cm^{-1} 处为 NaSS 中磺酸基的特征吸收峰,1670 cm^{-1} 处为酰胺基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰.谱图 b 中,配合物单体 417 cm^{-1} 处的 $\text{Eu}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰移向高频至 426 cm^{-1} ,这些谱带的出现表明 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$, MMA, AM 和 NaSS 参与共聚,同时没有出现 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰,表明单体聚合完全.

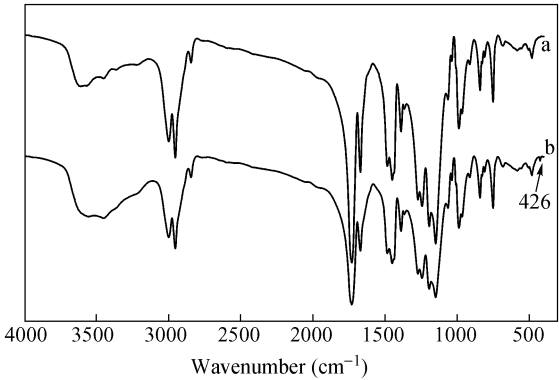


Fig. 4 FTIR spectra of copolymer containing different contents of $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$: (a) 0 g and (b) 0.075 g

2.2.2 共聚物乳液粒子大小及其分布和乳液稳定性

改变稀土配合物单体 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 含量,制得一系列含铈荧光共聚物乳液,通过 PCS 分析仪测试共聚物乳液粒子大小及其分布,结果如表 2、图 5 所示.

由表 2、图 5 可见,在配合物单体加入量低于 0.075 g 时,随其含量增加,乳胶粒粒径增大和粒径分布变化并不明显;但加入量大于 0.075 g 时,随着配合物单体含量的增加,粒径增大及粒径分布变宽明显.这是因为配合物单体 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 中含有 3 个双键,具备交联作用,当其含量较低时,交联主要发生在胶粒内,胶粒间聚并较少,粒径及其分布变化不大;而随着 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 含量增加,游离于胶粒表面配合物单体浓度较高,导致胶粒间聚并增加,乳胶粒粒径增大、粒径分布变

宽.

Table 2 Properties of different copolymer emulsions ^a			
Latex	Eu(AA) ₃ Phen (g)	D _H (nm)	PDI
1	0	114	0.061
2	0.025	119	0.082
3	0.050	125	0.113
4	0.075	143	0.126
5	0.100	181	0.117
6	0.125	224	0.172

^aThe copolymer emulsions contained 2.4 g of MMA, 0.3 g of AM, 0.2 g of NaSS

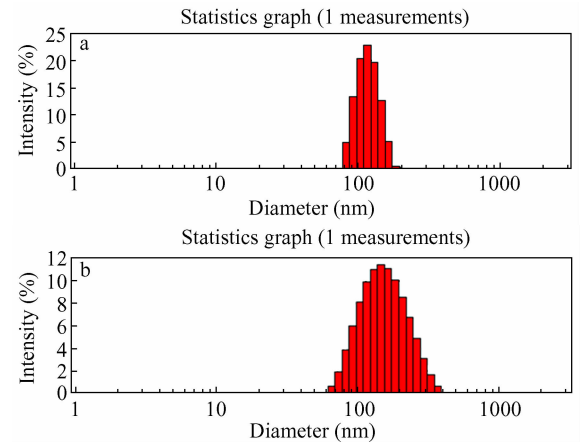


Fig. 5 Hydrodynamic diameters and distribution of copolymer emulsions containing different contents of Eu(AA)₃Phen: (a) 0 g and (b) 0.075 g

将乳液置于转速为 3000 r/min 的离心机上离心 30 min 考察乳液机械稳定性,1 至 6 号样均未出现分层,表明乳液机械稳定性良好,同时乳液存储稳定性优良,常温下存储 3 个月未出现分层.体系中加入引发剂 KPS 和离子型单体 NaSS 后乳胶粒表面带有负电荷,形成了双电层结构,同时乳胶粒表面的 NaSS 具有很强的亲水性,在水溶液中保持伸展状态,增强了体积阻效应,阻碍乳胶粒相互接近,进而提高了乳液的稳定性.

2.2.3 共聚物乳液粒子形态结构

通过 TEM 观察,共聚物乳液粒子的形态结构如图 6 所示,图 6(a)为未加入配合物单体的 TEM 图,可以看出共聚物具有规整的球形结构,且粒径分布均一,粒径大约为 84 nm;图 6(b)为加入 0.075 g 配合物单体的 TEM 图,与图 6(a)相比,共聚物可形成球形结构(粒径大约为 107 nm),但粒径有所增大、粒径分布变宽,这与 PCS 中测试结果相吻合.另外还可发现,两图中微球均出现一定程度的黏连,这可能是因为共聚体系加入柔性

单体 AM 后,共聚物链柔性增加,导致乳胶粒出现粘连现象. TEM 图中微球粒径相对于 PCS 测得粒径而言较小,这是因为在水溶液中共聚物微球处于溶胀状态,且在微球表面起稳定作用的亲水性单元 NaSS 保持伸展状态,使得微球粒径较大,而在透射电镜制样时随着溶剂水的蒸发微球收缩塌陷,伸展状态的亲水链段收缩卷曲,进而粒径变小.

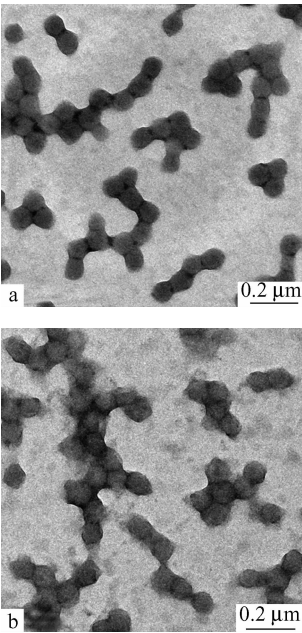


Fig. 6 The TEM micrographs of copolymer containing different contents of Eu(AA)₃Phen: (a) 0 g and (b) 0.075 g

2.2.4 共聚物乳液荧光光谱分析

图 7 是不同含量 Eu(AA)₃Phen 的共聚物乳液荧光发射光谱谱图($\lambda_{ex}=326\text{ nm}$). 共聚物乳液先在透析袋中预处理,透析 5 天、每隔 6 h 更换一次透析水. 由图 7 可见,加入 Eu(AA)₃Phen 后出现了铕离子 594 nm 处的⁵D₀→⁷F₁跃迁峰和 619 nm 处的⁵D₀→⁷F₂跃迁峰,图中 655 nm 处荧光峰为激发光的倍峰,由图 7 可见随着 Eu(AA)₃Phen 含量增加,荧光强度逐渐增大,而发射峰的峰形和波长并没有明显的改变.

另外还可发现,当配合物单体 Eu(AA)₃Phen 的加入量在 0.05 g 以下时,荧光增强幅度较小,而当其加入量超过 0.05 g,荧光增强幅度出现了明显的变大现象. 这可能是因为配合物单体 Eu(AA)₃Phen 水溶性较好,主要在胶粒表面参与共聚,当其加入量较少时,在胶粒内即可反应完全,不会引起胶粒间反应聚并,荧光强度随配合物

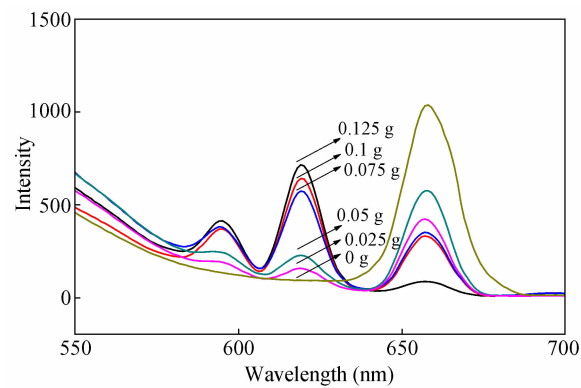


Fig. 7 Fluorescent emission spectra of copolymer containing different contents of $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$

浓度增大而线性增加;随着配合物单体加入量的增加,其在胶粒表面的浓度相应增大,不能完全反应的配合物单体将与其它胶粒聚合反应,形成小范围的聚并结构,这使得配合物由胶粒表面迁移至聚并结构的中心位置,减少了配合物同极性溶剂的接触,同时交联结构增大了极性溶剂的溶胀

阻力,进一步减少了胶粒中极性溶剂的含量,聚并结构的形成对配合物起到遮蔽和保护作用,避免了各种猝灭效应的产生,且减少了因碰撞造成能量损失以及其它非辐射去活化过程,荧光增强幅度增大.

3 结论

将合成的配合物单体 $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ 与 MMA,AM,NaSS 通过无皂乳液聚合得到了含铈荧光共聚物乳液,采用红外光谱对共聚物结构表征,结果表明配合物单体参与共聚.用 PCS、TEM、荧光分光光度计研究配合物单体用量对共聚物的水合粒径及分布、微球形貌、乳液荧光性能的影响. PCS 测试结果表明共聚物乳液的水合粒径随着配合物单体含量增加而逐渐增大、其分布逐渐变宽,TEM 观察结果同 PCS 结果相一致,且共聚物乳液粒子呈球形结构. 荧光光谱测试发现随配合物单体含量增加共聚物乳液的荧光强度逐渐增强.

REFERENCES

1 Petoud S, Cohen S M, Bünzli J C G, Raymond K N. J Am Chem Soc, 2003, 125: 13324 ~ 13325

2 Zhao Y L, Zhao F Y, Li Q, Gao D Q. J Rare Earths, 2006, 24: 18 ~ 22

3 Petoud S, Muller G, Moore E G, Xu J, Sokolnicki J, Riehl J P, Le U N, Cohen S M, Raymond K N. J Am Chem Soc, 2006, 129: 77 ~ 83

4 Mei Qunbo(梅群波), Ni Xianhua(倪现花), Zhang Qianfeng(张千峰), Tong Bihai(童碧海). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (5): 478 ~ 482

5 Tang Jieyuan(唐洁渊), Zhang Wengong(章文贡). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (4): 479 ~ 486

6 Male N A H, Salata O V, Christou V. Synth Met, 2002, 126: 7 ~ 10

7 Cheng B M, Deng Z B, Liang C J, Zhang Y Y, Hao J G, Xu D H, Xiao J, Wang R F. J Rare Earths, 2006, 24: 529 ~ 532

8 Tan S T, Feng X M, Zhao B, Zou Y P, Huang X W. Mater Lett, 2008, 62: 2419 ~ 2421

9 Yan B, Wang Q M. J Photochem Photobiol A, 2008, 197: 213 ~ 219

10 Garcia I T S, Ribeiro P V, Corrêa D S, da Cunha I M N, Carreão N L V, Moreira E C, Rodembusch F S. Appl Surf Sci, 2011, 258: 1437 ~ 1442

11 Wang Y J, Jiang H L. Mater Lett, 2007, 61: 2779 ~ 2782

12 Allard E, Larpent C. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46: 6206 ~ 6213

13 Wang B D, Yang Z Y, Zhang D W, Wang Y. Spectrochim Acta Part A, 2006, 63: 213 ~ 219

14 Jiang Y N, Li H, Meng X S, Zhao D F, Wang Y Y, Liu Q, Zheng J, Zhang J H, Lin Q, Yang B. J Rare Earths, 2008, 26: 932 ~ 934

15 Wang Dongmei(王冬梅), Lin Quan(林权), Xie Zhenguo(谢振国), Chu Zhenxing(储振兴), Zhang Junhu(张俊虎), Yang Bai(杨柏). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (3): 313 ~ 316

16 O'Riordan A, O'Connor E, Moynihan S, Llinares X, van Deun R, Fias P, Nockemann P, Binnemans K, Redmond G. Thin Solid Films, 2005, 491: 264 ~ 269

17 O'Riordan A, O'Conno E, Moynihan S, Nockemann P, Fias P, van Deun R, Cupertino D, Mackie P, Redmond G. Thin Solid Films, 2006, 497: 299 ~ 303

18 Xu L, Ma Y F, Tang K Z, Tang Y, Liu W S, Tan M Y. J Fluoresc, 2008, 18: 685 ~ 693

19 Wang Lianhui(汪联辉), Yang Mujie(杨慕杰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1): 19 ~ 26

20 Pan Y F, Zheng A N, Hu F Z, Xiao H N. J Appl Polym Sci, 2006, 100: 1506 ~ 1510

21 Yan H G, Wang H H, He P, Shi J X, Gong M L. Inorg Chem Commun, 2011, 14: 1065 ~ 1068

22 Hasegawa Y, Yamamuro M, Wada Y, Kanehisa N, Kai Y, Yanagida S. J Phys Chem A, 2003, 107: 1697 ~ 1702

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF FLUORESCENT COPOLYMER EMULSION CONTAINING EUROPIUM BY SOAP-FREE EMULSION POLYMERIZATION

Ying-jie Zhou¹, Hai-e Zhu¹, Jun Zhang³, Chang-feng Yi^{1, 2}, Zu-shun Xu^{1, 2}

(¹ College of Materials Science and Engineering,

² Ministry-of-Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials,

³ College of Life Sciences, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract A novel fluorescent complex was synthesized with Eu^{3+} , acrylic acid (AA) and 1, 10-phenanthroline (Phen), using absolute ethyl alcohol as solvent. The chemical structure and fluorescent property of the complex were characterized by elemental analysis, FTIR, ¹H-NMR spectroscopy and fluorescence spectroscopy. The results indicated that the fluorescent complex $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ was successfully prepared and had an excellent fluorescence property. Afterwards, a series of novel fluorescent copolymer emulsions were prepared *via* soap-free emulsion polymerization, with methyl methacrylate (MMA) and acrylamide (AM) as main monomers, $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ as functional monomer and 4-vinylbenzenesulfonic acid sodium salt (NaSS) as polymerizable emulsifier. The structures of the copolymers were characterized by FTIR. The results revealed that copolymerization occurred among MMA, AM, NaSS and $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$, and the copolymers were prepared successfully. The influences of the dosages of $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ on the stability of copolymer emulsions were studied by the technique of centrifugation, indicating that the emulsions had excellent stability. The average particle size and distribution were measured by photon correlation spectroscopy (PCS), and the result showed that the hydrodynamic diameters and distribution of micelles both increased gradually with the contents of $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$. The morphology of latex particles were examined by transmission electron microscopy (TEM), and the images showed that the particles were sphere-shaped, whose size was in good agreement with the measurement results from PCS. In addition, the emulsions were characterized by fluorescence spectroscopy, and it was found that copolymer emulsions exhibited marked luminescence at the wavelength of 594 and 619 nm. More importantly, the fluorescence intensity increased gradually with the contents of $\text{Eu}(\text{AA})_3\text{Phen}$ in the copolymers.

Keywords Rare earth, Luminescence, Soap-free emulsion polymerization, Fluorescent copolymer