

·研究简报·

含 C₆₀ 聚乙基乙烯基醚的合成及其荧光行为*

洪 瀚 刘向前 杜福胜 周 鹏 李福绵

(北京大学化学学院 北京 100871)

关键词 C₆₀, 乙基乙烯醚, Ziegler-Natta 催化剂, 荧光

C₆₀ 的高分子化一直被认为是 C₆₀ 材料化的一个重要途径^[1~5], 但含 C₆₀ 的高分子的制备及其性能表征却遇到很多困难. 迄今为止, 制备含 C₆₀ 的高分子的方法多采用自由基引发剂或阴离子引发剂引发 C₆₀ 与烯类单体共聚^[2,3,6], 这使共聚单体的范围受到限制, 特别是对于乙基乙烯醚类单体, 由于其双键的富电子特性, 用自由基引发剂或阴离子引发剂引发均难以聚合. 我们曾经报道用 Ziegler-Natta 催化剂催化配位聚合的方法方便地制得了含 C₆₀ 的聚苯乙烯^[7], 本文将报道用 Ziegler-Natta 催化剂催化配位聚合的方法制备含 C₆₀ 的聚乙基乙烯醚(C₆₀-PEVE), 并考察其室温下的荧光行为.

本文所采用的 Ziegler-Natta 催化剂在甲苯中制备, 其 AlEt₃/TiCl₄ 摩尔比为 3:1, 以充分还原 TiCl₄, 从而可避免由 TiCl₄ 单独引发的 EVE 的正离子聚合反应. 以甲苯为聚合反应介质, 在设定温度下, 将一定量的乙基乙烯醚和 C₆₀ 在甲苯中充分混合后, 加入适量的新制得的催化剂开始聚合, 聚合完成后用含盐酸的乙醇终止. 为便于比较, 本文在固定其他条件下, 只改变 C₆₀ 的加入量, 考察 C₆₀ 对聚合反应影响. 由于 C₆₀ 的溶解度的限制, C₆₀ 的用量最高只能到 C₆₀/Ti = 2.0 × 10⁻² (摩尔比). 表 1 是聚合反应转化率和催化效率随体系中 C₆₀ 的加入量的变化及所得聚合物的 GPC 表征结果, 可以看到, PEVE 的产率随 C₆₀ 用量的增加而增大, 且所得产物的分子量明显增大. 而在 C₆₀/苯乙烯配位聚合体系中, PSt 的产率随 C₆₀ 用量的增加呈现先增后减的趋势^[7], 这可能和乙基乙烯醚的双键有富电子特性而苯乙烯的双键则稍有缺电子特性有关.

Table 1 The effect of C₆₀ on the polymerization of EVE conducted by using Ziegler-Natta catalyst

C ₆₀ /Ti (10 ⁻² molar ratio)	Conv. (%)	Efficiency (Pg/Tig)	M _n	M _w	d	C ₆₀ content ^a (%)	Remark ^b
0.0	50.0	94	1100	5700	5.1	0	colorless
1.0	60.0	116	1400	7400	5.3	0.4	brown
5.0	80.0	154	1800	10000	5.2	1.7	dark-brown

Reaction condition: Al/Ti = 3; Ti = 0.2 mmol; monomer 2.0 mL; solvent, toluene 5.0 mL; Ar atmosphere; 60°C; 10h

a Detected by GPC with UV and RI dual detector; b The color of polymers obtained

从所得聚合物的颜色看, 加入 C₆₀ 体系所得聚合物为褐色, 且可溶于甲醇, 氯仿, 甲

* 1998-02-19 收稿, 1998-04-20 修稿; 自然科学基金资助项目(基金号 29671030)

苯, THF, 石油醚等有机溶剂, 溶液呈红褐色溶液, 说明 C_{60} 已进入 PEVE 链中. 用带有紫外和示差折光指数双检测器的 GPC 对不同体系所得聚合物的分析结果表明两检测器的流出曲线的出峰区间一致, 表明 C_{60} 进入不同聚合度的分子链中, 从两检测器的峰面积比可计算聚合物中 C_{60} 的含量. 结果表明 PEVE 中 C_{60} 的含量随体系中 C_{60} 用量的增大而增大. 图 1 为含 C_{60} 的 PEVE 的 UV-vis 吸收光谱. 可以看到, 体系中加入 C_{60} 后所得聚合物的紫外光谱在 283nm 处有明显吸收峰. 这是 C_{60} 的特征吸收, 而另一个 C_{60} 在 340nm 处的特征吸收峰消失, 说明 C_{60} 以共价键连入聚合产物.

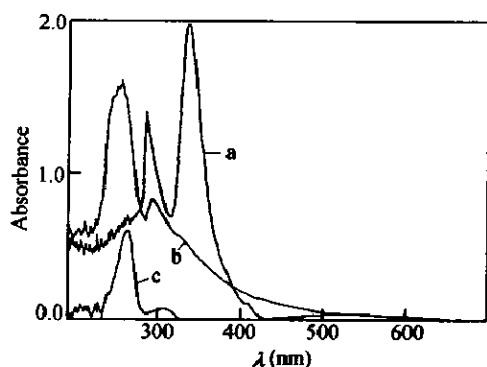


Fig. 1 The UV-Vis spectra of C_{60} (a), C_{60} -PEVE (b) and PEVE (c)

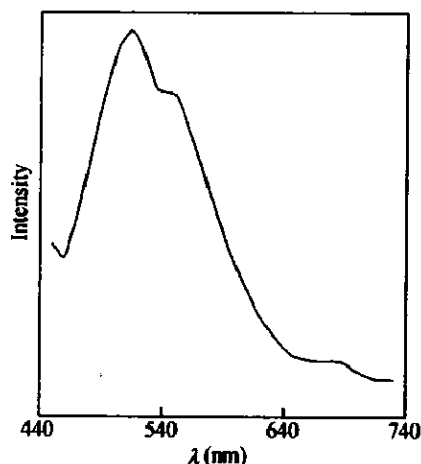


Fig. 2 Fluorescence spectrum of C_{60} -PEVE with C_{60} weight percent of ~ 1.7 in CH_2Cl_2 at room temperature, $\lambda_{ex} = 501nm$

由于 C_{60} 高度的球状分子结构 (I_h 点群), 其分子轨道能级为多重简并, 室温下很难观测到其荧光现象^[8]. 我们曾报道过 C_{60} 与小分子脂肪胺的加成物以及 C_{60} 与含氨基侧链的高分子的加成物室温下均呈现荧光^[9], 但导致 C_{60} 加成物出现荧光的原因究竟是 C_{60} 与 $-NH_2$ 基发生加成反应而失去结构上的对称性, 还是由于 C_{60} 表面引入了杂原子的问题一直未曾揭示. Sun 等^[2]报道了含 C_{60} 的聚苯乙烯的荧光, 但荧光源于聚合物中的 C_{60} 对称性的降低还是聚苯乙烯中苯环的干扰所致也难以定论. 而在 C_{60} -PEVE 中, C_{60} 以共价键与聚合物链相联, 其表面没有引入杂原子, 且分子中无其他生色基团的干扰. 为了确证 C_{60} 自身结构的变化是导致其室温下呈现荧光的原因, 我们考察了 C_{60} -PEVE 的荧光行为. 本文的荧光光谱用 Hitachi-850 型荧光光谱仪在室温下测定, 入射及出射狭缝均为 5nm, 以纯化的二氯乙烷为溶剂.

不含 C_{60} 的 PEVE 自身不呈现荧光, C_{60} -PEVE 的荧光光谱如图 2 所示. 在 440nm 光激发下, C_{60} -PEVE 在 525nm 附近呈现出明显的荧光发射峰. 这为确证 C_{60} 的对称性降低是导致其室温下呈现荧光的原因提供了一个有力的证据.

REFERENCES

- 1 Hawker C J. *Macromolecules*, 1994, 27: 4836 ~ 4838
- 2 Bunker C E, Lawason G E, Sun Y P. *Macromolecules*, 1995, 28: 3374 ~ 3375
- 3 Cao T, Webber S E. *Macromolecules*, 1996, 29: 3826 ~ 3841
- 4 Camp A G, Lary A, Ford W T. *Macromolecules*, 1995, 28: 7959 ~ 7960
- 5 Wang C, He J, Fu S. *Polym Bull*, 1996, 37: 305 ~ 307
- 6 Ederle Y, Mathis C. *Macromolecules*, 1997, 30: 2546 ~ 2555
- 7 Hong Han(洪瀚), Zhou Xihuang(周锡煌), Li Fumian(李福绵). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1997, (4): 504 ~ 507
- 8 Yu F Y(俞凤银), Zhou X H(周锡煌), Li F M(李福绵). Preprints, China-U S Bilateral Workshop of Photoinduced Charge Transfer and Related Phenomena(Beijing). 1992. 31
- 9 Tian Huijie(田慧洁), Chen Liwei(陈立巍), Yao Guangqing(姚光庆). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1996, (3): 357 ~ 360

SYNTHESES OF POLY(ETHYL VINYL ETHER) CONTAINING C_{60} AND FLUORESCENCE BEHAVIOR THEREOF

HONG Han, LIU Xiangqian, DU Fusheng, ZHOU Peng, LI Fumian

(College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The coordination polymerization of ethyl vinyl ether conducted by using Ziegler-Natta catalyst in the presence of C_{60} has been studied under certain conditions, i. e. $Al/Ti = 3$. It has been found that the polymerization conversion increased with the increase of C_{60} added in the polymerization system. GPC results of the polymers obtained show that the molecular weight increased with the increase of C_{60} . The solubility and UV-vis spectra of polymers indicate that C_{60} was covalently incorporated into the PEVE chains. C_{60} -PEVE displays the fluorescence emission at 525nm with the exciting wavelength of 440nm at room temperature. Since C_{60} does not process fluorescence emission at room temperature, and there is no hetero-atoms on C_{60} and no chromophore other than C_{60} in C_{60} -PEVE, it is reasonable to assign that the lessening of the high symmetry of C_{60} bonded to PEVE leads to the exhibition of fluorescence.

Key words C_{60} , Ethyl vinyl ether, Ziegler-Natta catalyst, Fluorescence