

甲基丙烯酸甲酯与稀土配合物单体的共聚合研究*

汪联辉 凌启淡** 章文贡 王文

(福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

杨慕杰 沈之荃

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 稀土异丙醇盐与 β -二酮、丙烯酸、1,10-邻菲罗啉或2,2'-联吡啶反应,生成的稀土配合物单体与甲基丙烯酸甲酯共聚合得32种稀土金属有机高分子.共聚物用元素分析、FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、XPS、UV、GPC、DTA、TG等技术进行表征.

关键词 稀土金属有机高分子,共聚合

稀土金属有机高分子具有稀土离子独特的光、电、磁特性和有机高分子优良的材料性能,是一类具有潜在应用价值的荧光、激光和磁性材料^[1].稀土金属有机高分子大多是通过稀土离子与高分子链上的配位基团反应来获得,但存在聚合物中稀土含量受限制、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,不利于作光、磁材料.然而通过稀土配合物单体与其它单体聚合的方法所制备的稀土金属有机高分子能较好地解决上述问题^[2].为此,我们在先前研究稀土配合物发光特性的基础上,设计合成了具有聚合活性和高效发光的稀土多元配合物单体^[3],并将它们与甲基丙烯酸甲酯共聚,制得一系列稀土金属有机高分子.这类材料具有许多优异的功能,我们将另作报道.本文主要研究稀土多元配合物单体与甲基丙烯酸甲酯的共聚反应及制备共聚物的表征.

1 实验部分

1.1 试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA),CP试剂,经碱洗、干燥后蒸馏纯化.偶氮二异丁,腈(AIBN)和过氧化二苯甲酰(BPO),CP试剂,用乙醇重结晶.稀土多元配合物单体, $\text{RE}(\beta)_2(\text{AA})(\text{L})_n$,自制^[3],其中 $\text{RE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ 或 Y ; $\beta =$ 乙酰丙酮基(acac)、苯甲酰丙酮基(BA)、二苯甲酰甲烷基(DBM)或噻吩甲酰三氟丙酮基(TTA); $\text{L} = 1, 10$ -邻菲罗啉(phen)或2,2'-联吡啶(bipy); $\text{AA} =$ 丙

烯酸.

苯、甲醇、四氢呋喃(THF)、 N, N' -二甲基甲酰胺(DMF)等有机溶剂为AR试剂,除水精制.

1.2 仪器与测试方法

稀土含量采用灰分法和EDTA容量法测定;分子量及其分布用日本岛津LC-6A型高效液相色谱仪测定,聚苯乙烯作参比,THF作溶剂;紫外与可见光吸收光谱用Shimadzu UV-2201型紫外与可见光分光光度计测定,用薄膜测定;红外光谱用Nicolet Co. Magna 750 FT-IR光谱仪测定,采用KBr压片法;X-射线光电子能谱仪XPS用VG Scientific Co. ESCALAB 220i-XL型电子能谱仪测定,以 C_{1s} (284.6eV)作结合能校正;热分析用Shimadzu DT-40型热分析系统测定,参比物空坩锅,气氛 N_2 ,升温速度 $8^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.3 稀土金属有机高分子的合成与纯化

在氮气氛围保护下,往聚合管加入稀土配合物单体、MMA、AIBN和溶剂,摇匀,抽真空1~2min,充氮后密封.将聚合管放入恒温水浴中聚合,一定时间后中止反应,加入甲醇进行沉淀,离心分离出沉淀物并用少量苯溶解,再用甲醇沉淀,聚合物如此纯化2~3次,然后在 50°C 真空烘箱中干燥至恒重,得到粉末状共聚物.

共聚物能溶解于苯、氯仿、丙酮、四氢呋喃等溶剂.

1.4 掺杂稀土配合物的聚甲基丙烯酸甲酯薄膜的制备

将在上述相同聚合条件下制得的聚甲基丙烯

酸甲酯溶于 THF, 加入计量稀土配合物, 混合均匀, 然后浇注在一定厚度的玻璃模腔中, 膜干后移入 50℃ 真空烘箱中干燥至恒重, 最后得到半透明至透明薄膜。

2 结果与讨论

2.1 共聚合反应特征

32 种稀土金属有机高分子(表 1)是通过稀土配合物单体与 MMA 共聚合获得的, 其材料性能和光、磁性能与聚合方法有关。本节以 $\text{Sm}(\text{BA})_2(\text{AA})$ 为例, 讨论在 $\text{Sm}(\text{BA})_2(\text{AA})$ -MMA 共聚合体系中聚合条件对共聚合的影响, 研究自由基聚合动力学和测定共聚合单体的竞聚率。从而为制备材料性能和光、磁性能优良的稀土金属有机高分子

Table 1 32 Copolymers containing rare earth metal

PMMA-co-AA $\text{Sm}(\text{acac})_2$	PMMA-co-AAEu(TTA) ₂
PMMA-co-AAEu(acac) ₂	PMMA-co-AATb(TTA) ₂
PMMA-co-AATb(acac) ₂	PMMA-co-AAHo(TTA) ₂
PMMA-co-AAHo(acac) ₂	PMMA-co-AAY(TTA) ₂
PMMA-co-AAY(acac) ₂	PMMA-co-AA $\text{Sm}(\text{BA})_2(\text{phen})$
PMMA-co-AA $\text{Sm}(\text{BA})_2$	PMMA-co-AA $\text{Sm}(\text{BA})_2(\text{phen})_2$
PMMA-co-AAEu(BA) ₂	PMMA-co-AA $\text{Sm}(\text{BA})_2(\text{bipy})$
PMMA-co-AATb(BA) ₂	PMMA-co-AA $\text{Sm}(\text{BA})_2(\text{bipy})_2$
PMMA-co-AAHo(BA) ₂	PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (phen)
PMMA-co-AAY(BA) ₂	PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (phen) ₂
PMMA-co-AA $\text{Sm}(\text{DBM})_2$	PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (bipy)
PMMA-co-AAEu(DBM) ₂	PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (bipy) ₂
PMMA-co-AATb(DBM) ₂	PMMA-co-AATb(acac) ₂ (phen)
PMMA-co-AAHo(DBM) ₂	PMMA-co-AATb(acac) ₂ (phen) ₂
PMMA-co-AAY(DBM) ₂	PMMA-co-AATb(acac) ₂ (bipy)
PMMA-co-AA $\text{Sm}(\text{TTA})_2$	PMMA-co-AATb(acac) ₂ (bipy) ₂

Table 3 Effect of solvent on copolymerization

Solvent	Benzene	Chloroform	DMF	THF	Acetone	Methanol
Conversion in %	68.8	79.1	79.3	44.2	35.9	0
Sm-content in %	2.19(2.71)	2.25(2.71)	2.27(2.71)	1.98(2.71)	1.87(2.71)	
$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	2.38	2.20	3.18			
α	2.91	2.67	3.05			

Notes sm-content of monomer in parentheses; conditions: $[M] = 1.84 \text{ mol/L}$, $[\text{MMA}]/[\text{Sm}] = 50$, $[\text{AIBN}] = 6.09 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, at 60℃ for 50h

2.1.3 引发剂种类对共聚合的影响 从表 4 可知, 在 60℃ 和 70℃ 下, AIBN 引发效率均明显高于 BPO, BPO 因半衰期长而引发效率低。为此选用 AIBN 作共聚合体系的引发剂。

确定最适宜的聚合条件。
2.1.1 共聚单体组成对共聚合的影响 不同共聚物单体组成的共聚合实验结果列于表 2 中。可见, MMA 与 $\text{Sm}(\text{BA})_2(\text{AA})$ 浓度比 $[\text{MMA}]/[\text{Sm}]$ 越大, 共聚合转化率越高, 共聚物 Sm 含量越接近于共聚单体 Sm 含量, 共聚物成膜性也越好。而当 $[\text{MMA}]/[\text{Sm}] < 5$ 时, 共聚合转化率低, 共聚物成膜性差。这可能是由于相对于 MMA, $\text{Sm}(\text{BA})_2(\text{AA})$ 单体侧基大, 聚合活性较低的缘故, 因为实验已证实在此聚合条件下, $\text{Sm}(\text{BA})_2(\text{AA})$ 难以自聚。

Table 2 Effect of $[\text{MMA}]/[\text{Sm}]$ mole ratio on copolymerization

$[\text{MMA}]/[\text{Sm}]$	1	2	5	10	50
Conversion(%)	39.5	51.3	65.7	72.8	79.3
Sm-content(%)	4.42 (23.35)	8.51 (20.21)	11.03 (14.40)	7.75 (9.76)	2.27 (2.71)
Forming film properties	bad	bad	good	excellent	excellent

Notes sm-content of monomer in parentheses; polymerization conditions: $[M] = 1.84 \text{ mol/L}$, $[\text{AIBN}] = 6.09 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, DMF as solvent, at 60℃, for 50h.

2.1.2 溶剂对共聚合的影响 $\text{Sm}(\text{BA})_2(\text{AA})$ 与 MMA 自由基共聚受溶剂影响较大, 如表 3 所示, 在 DMF、苯、氯仿溶剂中共聚合转化率较高, 共聚物中 Sm 含量达到理论加入量 80% 以上, 表明共聚合效果较好, 而在 THF、丙酮、甲醇中聚合转化率低, 甚至不聚合。考虑不同稀土配合物单体溶解性差异, 选择 DMF 作共聚合体系溶剂最适宜, 而甲醇则作共聚物的沉淀剂。

Table 4 Effect of Initiator on Polymerization

Polymerization Temperature(℃)	60		70	
	AIBN	BPO	AIBN	BPO
Initiator				
Conversion (%)	79.3	28.7	84.3	47.9

Notes DMF as solvent, other conditions are the same as those in Table 3

2.1.4 引发剂用量对共聚的影响 从表 5 数据可看出,随 AIBN 浓度增大,聚合转化率起初显著提高,而后趋缓;而聚合物分子量却逐渐减小,分子量分布增宽.因此应控制好 AIBN 用量.在本共聚体系,AIBN 用量以 6.09mol/L 为宜,即约为单体摩尔含量的 0.3%.

2.1.5 聚合时间对共聚的影响 共聚转化率和共聚物分子量与聚合时间的关系曲线如图 1 所示.随聚合时间的延长,聚合转化率逐渐提高,50h 以后,转化率提高趋缓.而共聚物分子量在聚合前期(25h 内)变化不大,聚合后期(30h 后),则随转化率提高而增大.聚合后期,可能因体系粘度增大,出现自加速作用.

Table 5 Effect of initiator concentration on copolymerization

[AIBN] × 10 ³ (mol/L)	1.22	3.04	6.09	9.14	12.18
Conversion (%)	16.9	51.7	79.3	83.0	85.2
$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	/	4.16	3.18	2.83	1.78
α	/	3.40	3.05	4.27	4.08

Notes DMF as solvent, other conditions are the same as those in Table 3

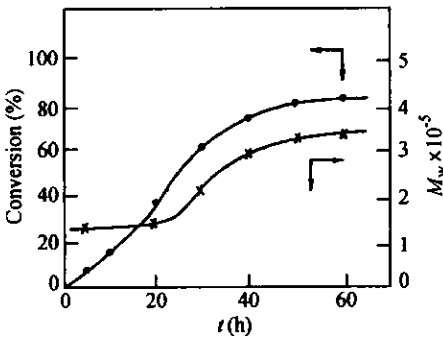


Fig. 1 Effect of reaction time on copolymerization
(Notes DMF as solvent, other conditions are the same as those in Table 3)

聚合时间对一定单体配比下共聚物稀土含量也有影响.如表 6 所示,增加聚合时间,共聚物中稀土含量明显提高,且越来越接近其理论加入量.这是因为稀土配合物单体聚合活性较低,聚合前期参与共聚合反应比例小,随着聚合时间和转化率的增加,共聚单体中稀土配合物单体比例增大,参与共聚合反应的比例也随之增大.

可见,通过增加共聚合反应时间,可提高共聚转化率和共聚物分子量,同时提高共聚物稀土含量.

Table 6 Effect of reaction time on sm-content of copolymer

Reaction time(h)	10	30	50	90
Sm-content (%)	1.79 (2.71)	2.03 (2.71)	2.27 (2.71)	2.52 (2.71)

Notes sm-content of monomer in parentheses; DMF as solvent, other conditions are the same as those in Table 3

2.1.6 聚合温度对共聚的影响 聚合温度对共聚合转化率和分子量影响较大(表 7).提高聚合温度,可提高聚合转化率和共聚物 Sm 含量,但降低了共聚物分子量.

2.1.7 单体浓度和引发剂浓度对聚合速率的影响 在转化率<10%下研究单体浓度和引发剂浓度对聚合速率的影响.聚合速率随单体总浓度的变化如

Table 7 Effect of reactin temperature on copolymerization

Reaction temperature(℃)	50	60	70	80
Conversion (%)	52.4	79.3	84.3	88.7
Sm-content (%)	1.84	2.27	2.36	2.44
$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	3.78	3.18	2.27	1.04
α	3.11	3.05	3.35	3.42

Notes DMF as solvent, other conditions are the same as those in Table 3

图 2 所示.可见在[MMA]/[Sm]=50 的共聚体系中,聚合总速率 R_p 随单体总浓度[M]增大偏离线性增加,呈大于 1 的指数增加,[M]越大,趋势越明显;而 $Sm(BA)_2(AA)$ 单体共聚速率 $R_{p(Sm)}$ 基本呈线性增加.因 R_p 大于 $R_{p(Sm)}$ 近 100 倍,因此 R_p 基本反映的是 MMA 单体共聚速率 $R_{p(MMA)}$,表明在 MMA-Sm(BA)₂(AA) 共聚合反应中,随 [M] 增大, MMA 单体自聚倾向增大,使 $R_{p(MMA)}$ 增大速率快于 $R_{p(Sm)}$. 因此,要合成链段分布均匀的共聚物,单体总浓度不宜过大.

如图 3 所示,共聚速率 R_p 随引发剂浓度 [AIBN] 增大,当 [AIBN] ≤ 6.1 × 10⁻³ mol/L 时,呈线性增加,[AIBN] 进一步增大,则偏离直线,增加缓慢.显然,引发剂浓度过大,引发效率下降.

2.1.8 共聚单体的竞聚率 根据如下共聚合方程求竞聚率.

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{d[M_2]}{d[M_1]} - 1 \right) = r_2 - \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \cdot r_1$$

在 MMA 与 Sm(BA)₂(AA) 共聚体系中,设 MMA 为 M₁, Sm(BA)₂(AA) 为 M₂. 它们在某一起始浓度 [M₁] 和 [M₂] 进行共聚合,通过共聚物

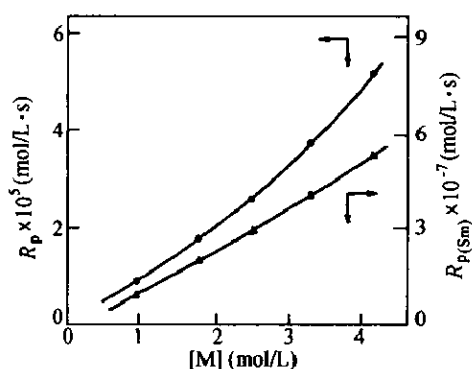


Fig. 2 Dependence of the rate of polymerization on monomer concentration

Notes DMF as solvent, other conditions are the same as those in Table 3

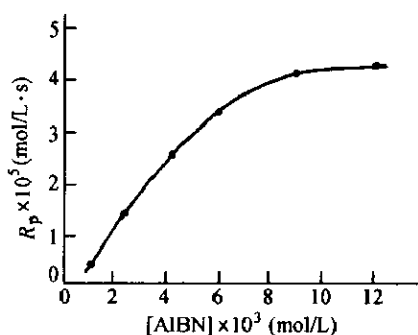


Fig. 3 Dependence of the rate of polymerization of initiator concentration

Notes DMF as solvent, other conditions are the same as those in Table 3

Sm 含量分析, 确定转化率 $\leq 10\%$ 时相应的共聚物组成 $d[M_2]/d[M_1]$, 再根据共聚物方程, 以不同 $[M_1]$ 、 $[M_2]$ 与 $d[M_2]/d[M_1]$ 值计算所得的 $\frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{d[M_2]}{d[M_1]} - 1 \right)$ 对 $-\frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2$ 作图, 得到的直线的斜率应为 r_1 , 而截距即为 r_2 . 本实验测定 6 组数据见表 8, 由此作图, 为了减少作图误差, 采取最小二乘法来拟合直线, 最后得到直线斜率为 1.62, 截距为 0.056, 相关系数为 0.9997, 即求得 MMA 与 Sm(BA)₂(AA) 的竞聚率分别为 $r_1 = 1.62$, $r_2 = 0.056$. 可见 Sm(BA)₂(AA) 单体竞聚率小, 自聚能力低, 与 MMA 共聚, 将制得稀土配合物镶嵌在 MMA 链上的嵌均共聚物. 这种发光中心被一定长度的链节分隔开, 将很有利于提高稀土离子发光效率, 减少发光猝灭.

Table 8 Composition analysis of copolymers

$[M_1]/[M_2]$	5	10	20	40	60	80
Sm-content (%)	10.69	6.79	3.86	2.14	1.47	1.10
$d[M_1]/d[M_2]$	8.58	16.68	33.47	67.74	96.74	131.10

Notes DMF as solvent, other conditions are the same as those in Table 3

2.2 共聚物表征

2.2.1 元素分析 在稀土配合物单体与 MMA 的共聚体系中, 稀土配合物单体可能是均聚、共聚、或不聚合. 通过试探多种稀土配合物单体的聚合活性, 已证实稀土配合物单体不发生均聚反应. 通过稀土含量分析, 可进一步判断稀土配合物单体是否参与共聚, 还是以掺杂形式存在于 PMMA 中.

表 9 列举 4 种掺杂稀土配合物的 PMMA 纯化前后游离稀土含量变化结果.

Table 9 Eu-content of PMMA doped with Eu complex

PMMA (doped with Eu complex)	Eu-content (%) (before purification)	Eu-content (%) (after purification)
PMMA- <i>d</i> -Eu(acac) ₂ (AA)	2.80	<0.1
PMMA- <i>d</i> -Eu(BA) ₂ (AA)	2.74	<0.1
PMMA- <i>d</i> -Eu(DBM) ₂ (AA)	2.68	<0.1
PMMA- <i>d</i> -Eu(TTA) ₂ (AA)	2.68	<0.1

可见, 经纯化处理后, PMMA 中掺杂的稀土配合物单体已基本洗脱, 其稀土含量均接近零. 而相应的共聚物, 经纯化后其稀土含量仍保持原来加入量的 80% 以上 (见表 10), 其他未列举的共聚物也大体如此. 考虑稀土配合物单体聚合活性低于 MMA (见 2.1.8), 共聚物组成中稀土配合物含量将低于单体配比含量, 因此可确信稀土配合物单体不是掺杂在 PMMA 中而是与 MMA 共聚合形成含稀土共聚物.

Table 10 Eu-content of copolymer

Copolymer	Eu-content (%)	Copolymer	Eu-content (%)
PMMA-co-AAEu(acac) ₂	2.33(2.80)	PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (phen)	2.18(2.60)
PMMA-co-AAEu(BA) ₂	2.27(2.74)	PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (phen) ₂	2.03(2.52)
PMMA-co-AAEu(DBM) ₂	2.20(2.68)	PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (bipy)	2.22(2.61)
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂	2.16(2.68)	PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (bipy) ₂	2.08(2.54)

Notes Eu-content of monomer in parentheses; DMF as solvent, other conditions are the same as those in Table 3

此外, 通过对 PMMA-co-AAEu(TTA)₂(phen)₂ 和 PMMA-co-AAEu(TTA)₂(bipy)₂ 两种

共聚物的 Eu、S、N 元素分析,发现它们 Eu、S、N 摩尔比分别为:1:1.91:3.83 和 1:1.94:3.90,均接近于其理论比值 1:2:4,表明稀土多元配合物在聚合和纯化过程中基本不解离.

2.2.2 红外光谱分析 Eu 配合物单体与 MMA 共聚所得含 Eu 共聚物的红外光谱如图 4 所示.从图 4 可看出,与 PMMA 相比,含 Eu 共聚物谱图除有几个弱的 Eu 配合物特征吸收峰(见表 11)外,其余谱峰与 PMMA 的基本一致,表明在稀土配合物单体含量低时共聚物谱图主要反映 PMMA 结构的特征吸收峰.此外,共聚物和 PMMA 谱图在 1062.6cm^{-1} 处存在一个弱的对应于 C-C 伸缩振动与 C-H 变形振动吸收峰,这是 PMMA 间规立构的特征吸收峰,可见共聚物中 MMA 链段是由间规立构为主组成的.

从表 11 可知,当 $[\text{MMA}]/[\text{Eu}] = 50$ 时,PMMA-co-AAEu(TTA)₂、PMMA-co-AAEu(TTA)₂(phen)₂ 和 PMMA-co-AAEu(TTA)₂(bipy)₂ 共聚物均可观察到配体 TTA 和 AA 的 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 、 ν

$(\text{C}=\text{C}) + \nu_{\text{as}}(\text{COO}^{-1})$ 、 $\nu(\text{C}-\text{CF}_3)$ 等吸收峰,对 PMMA-co-AAEu(TTA)₂(phen)₂ 还观察到关于 phen 环的 $\gamma(\text{CH})$ 特征峰;当 $[\text{MMA}]/[\text{Eu}]$ 比值减至 10/1,即 Eu 单体含量增大时,PMMA-co-AAEu(TTA)₂ 还可观察到 $\gamma(\text{CF}_3)$ 和 $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ 特征峰.其他共聚物如 PMMA-co-AATb(acac)₂、PMMA-co-AASm(BA)₂、PMMA-co-AAEu(DBM)₂ 等谱图(见图 5)也有其相应的稀土配合物单体特征吸收峰.表明稀土配合物单体均参与聚合.

2.2.3 紫外与可见光吸收光谱分析 4 种含 Eu 共聚物和 PMMA 的紫外与可见光吸收光谱如图 6 所示.可以看出,4 种共聚物在可见光区没有明显吸收,而在 220~350nm 的紫外光区都有强烈、宽的紫外吸收,这吸收宽带是由 2~3 个重叠的吸收峰组成,其中中心在 230nm 附近的吸收峰与 PMMA 的吸收峰相似,系对应于 MMA 链段 $\text{C}=\text{O}$ 的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收,而中心分别在 270nm 和 340nm 附近的吸收峰,与其相应配合物单体的

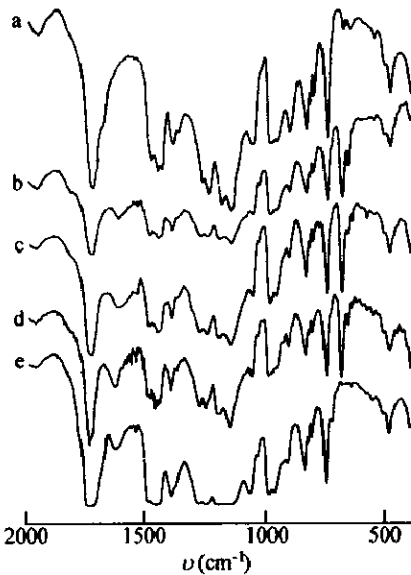


Fig. 4 IR spectra of copolymers containing Eu and PMMA
a) PMMA; b) PMMA-co-AAEu(TTA)₂(50/1); c) PMMA-co-AAEu(TTA)₂(10/1); d) PMMA-co-AAEu(TTA)₂(phen)₂(50/1); e) PMMA-co-AAEu(TTA)₂(bipy)₂(50/1)

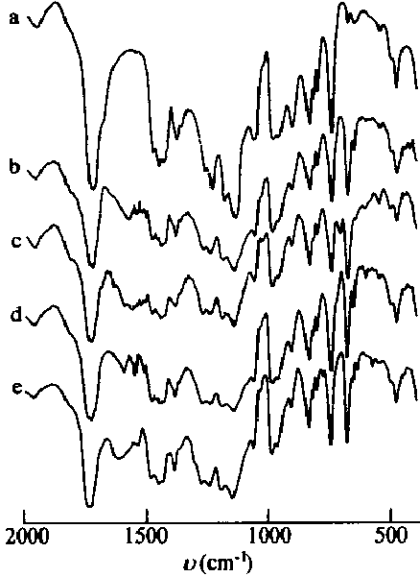


Fig. 5 IR spectra of some other copolymers containing rare earth and PMMA
a) PMMA; b) PMMA-co-AATb(acac)₂(20/1); c) PMMA-co-AATb(BA)₂(10/1); d) PMMA-co-AAEu(DBM)₂(20/1); e) PMMA-co-AAEu(TTA)₂(10/1)

Table 11 Some characteristic IR data of copolymers (cm⁻¹)

Copolymer	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu_{\text{as}}(\text{COO}^{-1})$	$\gamma(\text{CF}_3)$	$\nu(\text{C}-\text{CF}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$	$\gamma(\text{CH})(\text{phen})$
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (50/1)	1619.9(w)	1537.0(w)		642.2(w)		
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (10/1)	1619.9(w)	1537.0(w)	784.9(w)	642.2(w)	580.5(w)	
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (phen) ₂ (50/1)	1616.1(m)	1540.9(w)		642.2(w)		725.2(w)
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (bipy) ₂ (50/1)	1618.4(m)	1537.0(w)		642.2(w)		

吸收峰相近,可认为主要是 β 二酮配阴离子的紫外吸收峰.可见,只要引入少量的稀土配合物单体 ($[MMA]/[Eu] = 50$),共聚物就表现出配合物配体的强紫外吸收特性.这表明稀土配合物不仅参

与共聚合而且在聚合、纯化过程中不易解离. 上述分析表明,含稀土共聚物具有对紫外光强吸收而对可见光不吸收的特点它使稀土有机高分子材料实现高效光致发光成为可能.

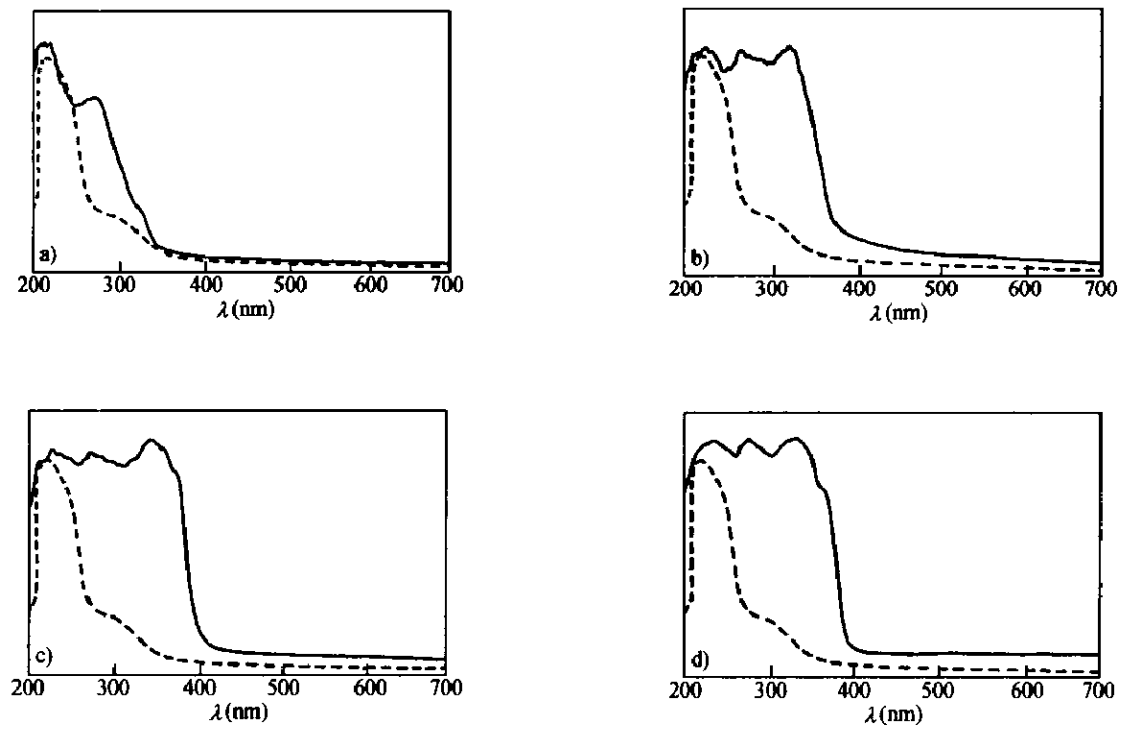


Fig. 6 UV Spectra of Copolymers Containing Eu and PMMA

a) PMMA-co-AAEu(acac)₂; b) PMMA-co-AAEu(BA)₂; c) PMMA-co-AAEu(DBM)₂; d) PMMA-co-AAEu(TTA)₂
—— Copolymer, ... PMMA

2.2.4 光电子能谱分析 比较表 12 中配合物 Eu(TTA)₂(AA)(phen)₂ 与其共聚物 PMMA-co-AAEu(TTA)₂(phen)₂ 的光电子能谱数据可知,共聚物中 Eu_{3d5/2} 和 O_{1s} 电子结合能不变, N_{1s} 结合能略有提高,表明共聚物中稀土配合物的配位键不仅得以保留,甚至有所加强,这进一步证明共聚物中 TTA、phen、bipy 等配体在聚合和纯化过程中基本不解离.

Table 12 12 XPS data of rare earth complex and polymer(ev)

Compound	O _{1s}	N _{1s}	Eu _{3d5/2}	
Eu(TTA) ₂ (AA)(phen) ₂	531.2	399.0	1134.5	
PMMA-co-AAEu (TTA) ₂ (phen) ₂	531.2	532.6	399.3	1134.6
PMMA	532.4			

2.2.5 分子量及其分布分析 共聚物分子量及其分布由 GPC 法测定.含 Eu 共聚物和 PMMA 的分子量及其分布宽度指数 α 列于表 13.可见在

$[MMA]/[Eu] = 50$ 共聚条件下,不同含 Eu 共聚物的分子量及其分布宽度指数均相近,其他共聚物的测定结果也是如此,说明在与 MMA 共聚合反应中不同稀土配合物单体的聚合活性基本相同.此外,共聚物分子量均略低于 PMMA,分布宽度指数大于 PMMA,这可能是稀土配合物聚合活性低于 MMA 所致.

Table 13 Molecular weight and its distribution of copolymer

Copolymer	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	α
PMMA-co-AAEu(acac) ₂	3.48	7.26	4.79
PMMA-co-AAEu(BA) ₂	3.20	5.37	5.96
PMMA-co-AAEu(DBM) ₂	4.88	7.07	6.90
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂	3.45	5.91	5.84
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (phen)	2.89	7.02	4.12
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (phen) ₂	2.66	5.91	4.50
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (bipy)	2.61	4.92	5.30
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (bipy) ₂	3.04	6.71	4.53
PMMA	4.35	13.72	3.17

Notes DMF as solvent, other conditions are the same the those in Table 3

因共聚单体聚合活性不同,不同单体配比下

共聚物分子量及其分布也有所不同(表 14). 共聚物 PMMA-co-AASm(BA)₂ 和 PMMA-co-AAEu(TTA)₂, 随稀土配合物单体比例下降, 数均分子量增大, 分布变窄.

Table 14 Effect of [MMA]/[RE] mole ratio on molecular weight and its distribution of copolymers containing rare earth metal

Copolymers	[MMA] /[RE]	$\bar{M}_w$ $\times 10^{-5}$	$\bar{M}_n$ $\times 10^{-4}$	α
PMMA-co-AASm(BA) ₂	10	3.19	4.54	7.03
	20	3.06	5.75	5.32
	50	3.88	9.40	4.13
	100	3.83	13.21	2.90
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂	10	4.12	4.85	8.49
	20	4.14	5.52	7.50
	50	3.45	5.91	5.84
	100	2.48	6.14	4.04

Notes DMF as solvent, other conditions are the same as those in Table 3

共聚物分子量及其分布还与聚合转化率、聚合时间、溶剂、引发剂用量等聚合条件有关, 这在上节已讨论过.

2.2.6 热分析 共聚物的热性能基本相似, 现以

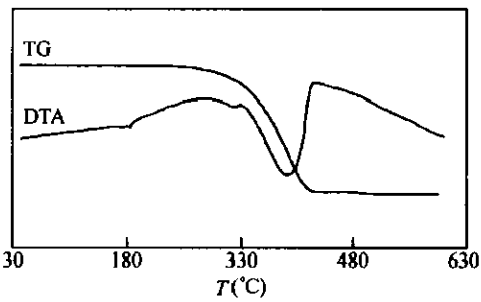


Fig. 7 DTA and TG curves of PMMA-co-AAEu(TTA)₂

含 Eu 共聚物为例进行讨论. 共聚物在氮气氛中测定的典型 DTA、TG 曲线见图 7. 有关 DTA、TG 数据见表 15 和 16. 可见, 不同含 Eu 共聚物的热稳定性基本相同, 其起始分解温度大多在 253℃ 附近, 在 380~410℃ 间, 共聚物均剧烈分解, 不仅失重显著, 且吸热也最大. 共聚物整个热分解过程也与 PMMA 相似, 但与 PMMA 相比, 共聚物热稳定性略高于 PMMA. 此外, 随稀土含量提高, 共聚物热稳定性也有所提高. 说明稀土配合物结构单元有助于提高共聚物热稳定性. 稀土配合物单体共聚后, 其起始分解温度提高了 50℃ 以上, 表明稀土配合物键合到大分子链后其结构单元热稳定性提高.

Table 15 DTA and TG data of copolymers containing Eu and PMMA

Polymer	Heat absorption peak (℃)			Range of decomposition temperature(℃)	Main range of decomposition temperature(℃)
PMMA-co-AAEu(acac) ₂	393.9	415.6		265~480	380~410
PMMA-co-AAEu(BA) ₂	389.9			259~485	380~410
PMMA-co-AAEu(DBM) ₂	393.0			248~480	380~410
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂	386.9			255~472	380~410
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (phen)	353.9	393.0		256~482	380~410
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (phen) ₂	291.1	387.0	441.3	253~481	380~410
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (bipy)	334.7	391.4	449.9	250~475	375~405
PMMA-co-AAEu(TTA) ₂ (bipy) ₂	321.8	389.6	437.6	251~480	380~410
PMMA	104.3	367.5		237~433	350~380

Notes DMF as solvent, other conditions are the same as those in Table 3

Table 16 DTA and TG data of PMMA-co-AAEu(TTA)₂ with different Eu-content

Eu-content(%)	Heat absorption peak (℃)		Range of decomposition temperature(℃)	Main range of decomposition temperature (℃)
1.24	372.3		247~480	360~390
2.16	386.9		255~472	380~410
3.76	391.4	431.0	252~485	380~410
5.53	394.3	434.6	257~485	385~415

REFERENCES

- 1 Okamoto Y, Wang S S, Zhu K J, Banks E, Garetz B, Murphy E K. Synthesis characterization and applications of rare earth metal ion chelating polymers. In: Sheats J E, Carraher C E Jr, Pittman C U Jr, eds. Metal-containing Polymeric Systems. New York: Plenum Press, 1985. 425 ~ 450
- 2 Wang Hongzuo(王洪祚), Li Zhian(李志安), Song Guizhen(宋桂珍), Wang Ying(王颖). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1994, (3): 27 ~ 30
- 3 Wang Lianhui(汪联辉). Studies on the Synthesis, Fluorescence and Magnetic Properties of Rare Earth Complexes and Their Polymer Complexes(稀土金属配合物及其高分子的合成与光、磁性质研究). [Dissertation], Hangzhou(杭州): Zhejiang University(浙江大学), 1997

STUDY ON THE COPOLYMERIZATION OF MMA WITH RARE EARTH COMPLEXES

WANG Lianhui, LING Qidan, ZHANG Wengong, WANG Wen

(Institute of Polymer Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

YANG Mujie, SHEN Zhiquan

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract 32 copolymers containing rare earth metal were prepared by the copolymerization of rare earth complexes with Methyl Methacrylate (MMA). The formula of rare earth complexes can be expressed as: $\text{RE}(\beta)_2(\text{AA})(\text{L})_n$, where $\text{RE} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$ or Y , $\beta = \text{acac}, \text{BA}, \text{DBM}$ or TTA , $\text{AA} = \text{acrylic acid}$, $\text{L} = 1, 10\text{-phenanthroline (phen)}$, or $2, 2'\text{-bipyridyl (bipy)}$, $n = 0, 1$ or 2 . These rare earth copolymers were characterized by elemental analysis, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, XPS, and UV. They are soluble in common organic solvents, such as benzene, chloroform, THF and acetone, which make them useful for forming films. Their molecular weights ($\bar{M}_w$) are in the range of 20,000 ~ 50,000 measured by GPC. Rare earth complex units in copolymers did not dissociate during polymerization and purification. Thermal analysis indicated that copolymers show higher thermal stability than PMMA. The effect of monomer concentration, initiator concentration, solvent, reaction time and temperature on copolymerization were discussed. The kinetic behavior of copolymerization was also investigated. The reactivity ratio of $\text{MMA}(\tau_1)$ and $\text{Sm}(\text{BA})_2(\text{AA})(\tau_2)$ were found to be 1.62 and 0.056, respectively.

Key words Rare earth metals, Organometallic polymer, Copolymerization