

荧光性的二(邻苯二甲酸异丙酯酰氧基)-丙烯酸酰氧基铝及其聚合物的合成、表征与性质*

章永化 章文贡

(福建师范大学高分子研究所,福州,邮政编码: 350007)

摘 要

合成了螯合物二(邻苯二甲酸异丙酯酰氧基)-丙烯酸酰氧基铝(DIAA);以DIAA为单体进行游离基聚合合成了聚合物PDIAA。用元素分析、VPO、MS、ICP、IR、¹H-NMR和²⁷Al-NMR对其结构进行了表征,主要研究了它们在空气中的水解稳定性、热稳定性及其在溶剂中的荧光性质。

关键词 二(邻苯二甲酸异丙酯酰氧基)-丙烯酸酰氧基铝、游离基聚合、结构表征、水解稳定性、热稳定性、荧光性质

烷氧基铝可以和羧酸及酸酐反应,生成水解稳定性良好的化合物^[1]。用Al(OPr-i)₃与马来酸酐或醋酸乙烯酯反应制得的化合物进行游离基聚合或共聚,可以得到线型的或交联的含铝聚合物^[2,3]。聚醋酸乙酯或聚乙酰乙酸丙烯酯的共聚物与Al(OR)₃反应也可以得到有机铝聚合物^[3,4]。这些聚合物耐热性较高,但都不溶于一般的有机溶剂。

已经知道某些有机化合物与铝的螯合物会发生荧光^[5]。但迄今报道较少。我们在合成新型铝体系偶联剂时发现邻苯二甲酸酐与烷氧基铝的反应产物具有荧光性质,据此,我们以Al(OPr-i)₃与邻苯二甲酸酐和丙烯酸反应,合成了荧光性螯合物DIAA,并以它进行游离基聚合合成了溶解性良好的、分子量较高的聚合物PDIAA。预期它们可作为聚合物材料的荧光增白剂或紫外吸收剂。

实 验 部 分

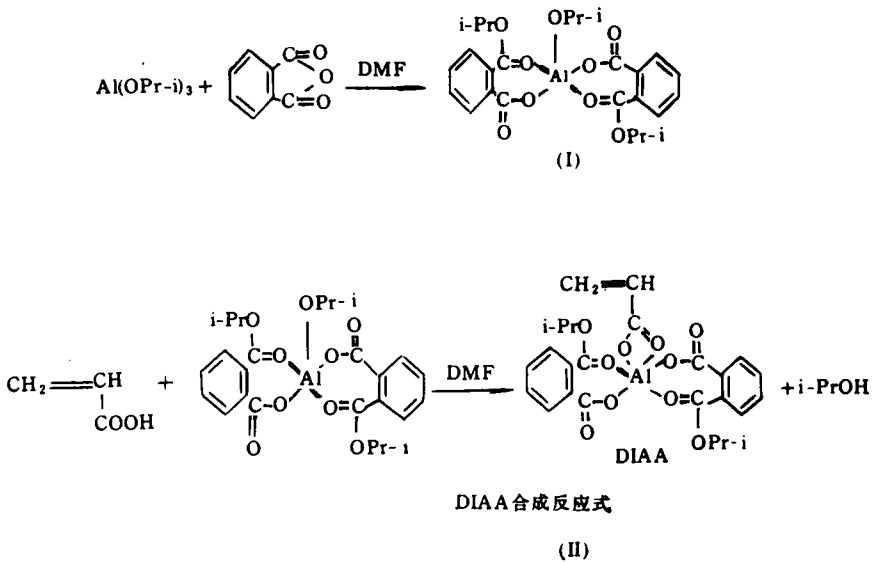
试剂

三异丙氧铝,按文献[1]方法自制, bp 140—150°C/2000Pa;其余试剂和溶剂为分析纯或化学纯,溶剂均用CaO干燥重蒸。

DIAA的合成

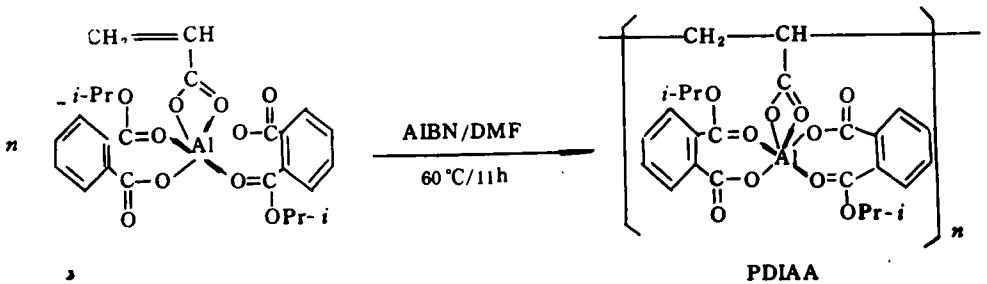
在DMF中,Al(OPr-i)₃与邻苯二甲酸酐反应合成二取代化合物,然后用丙烯酸取代剩下的异丙氧基,异丙醇的回收率95.0%。用1:1的乙醚-正己烷作沉淀剂,用正己烷洗涤,得浅黄色固体,得率91.3%。反应方程式表示如下:

* 1991年2月12日收到



PDIAA 的合成

在氮气保护下,以 AIBN 为引发剂,60℃ 下聚合 11 小时以上,用 CCl_4 作沉淀剂并洗涤,得白色固体,得率 73.4%。聚合反应式表示如下:



结构表征与性质测定

对单体 DIAA 和聚合物 PDIAA 的结构表征采用分子量测定 (MS 和 VPO)、元素分析、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{27}\text{Al-NMR}$ 等;热稳定性由岛津 DT-40 型差热分析仪测定;荧光光谱用 RF-540 型荧光分光光度计测定。

结果与讨论

1. DIAA 和 PDIAA 的结构表征

(1) 分子量 根据质谱图中分子离子峰推算 DIAA 的分子量为 512;以 PEO-10000 作参比, VPO 法测得 PDIAA 的平均分子量为 7900。

(2) 元素分析 DIAA 和 PDIAA 的元素组成列于表 1 中。

根据分子量与元素分析结果,推断出 DIAA 的分子式和 PDIAA 链节的化学式是

表 1 DIAA 和 PDIAA 的元素组成

测试结果 试样		项目	Al (%)	C (%)	H (%)	O (%)
DIAA	实测值		5.23	58.99	4.74	31.04
	理论值		5.27	58.59	4.88	31.25
PDIAA	实测值		5.25	58.52	4.34	31.89
	理论值		5.27	58.59	4.88	31.25

$C_{25}H_{25}O_{10}Al$.

(3) 红外光谱 单体 DIAA 和聚合物 PDIAA 的红外光谱如图 1 所示。红外光谱表明,邻苯二甲酸酐的特征 $C=O$ 强吸收峰 (1850 、 1760cm^{-1}), 丙烯酸的羧羟基宽吸收峰 ($2500-3200\text{cm}^{-1}$) 及 $C=O$ 吸收峰 (1695cm^{-1}) 和羧酸都具有的 $995-980\text{cm}^{-1}$ 的强吸收峰均消失了, 在 $1610-1560\text{cm}^{-1}$ 产生 $C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ 的不对称伸缩振动的强峰, 1715cm^{-1} 产生酯的 $C=O$ 的吸收峰, 3450cm^{-1} 处产生酯的 $C=O$ 的倍频峰, 都说明酸酐和羧酸与 $Al(OPr-i)_3$ 反应后, 异丙氧基移到酸酐的一个羰基上生成异丙酯, 并形成 $C=O$ 氧原子向 Al 配位的螯合结构。DIAA 的不饱和双键上的 $C-H$ 变形振动 (990 、 835cm^{-1}) 在聚合后全部消失。

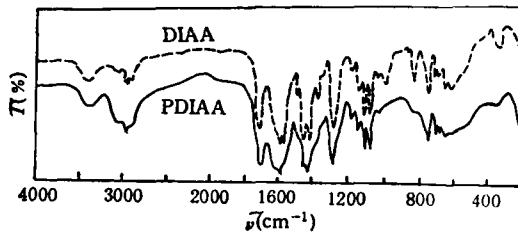


图 1 DIAA 和 PDIAA 的红外光谱图

(4) $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{27}\text{Al-NMR}$

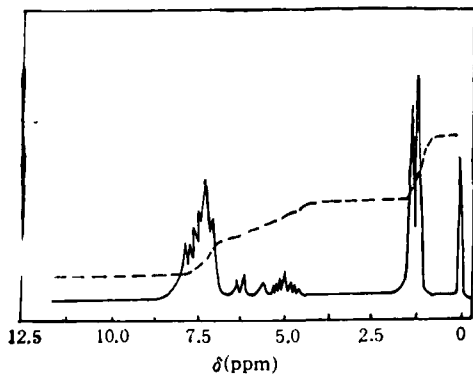
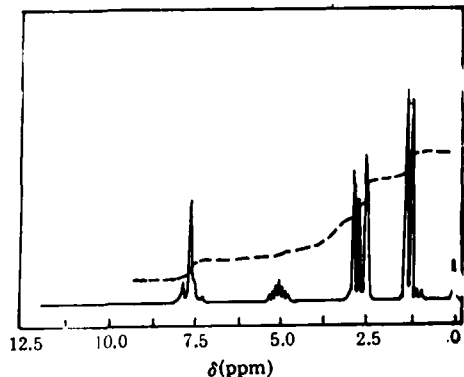
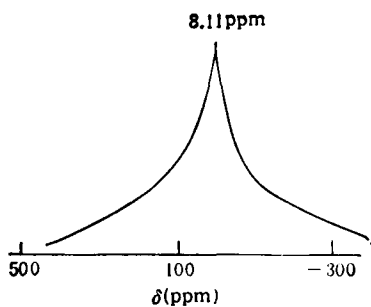
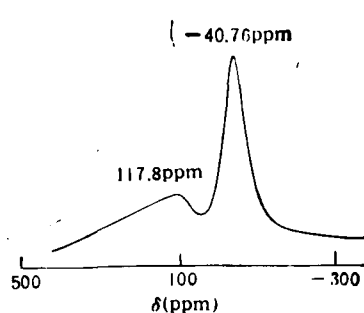
DIAA 和 PDIAA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图 2 和 3 所示。

核磁共振谱表明, DIAA 含有 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$ 结构的基团, 不存在联结在 Al 原子

上的异丙氧基, 产物全部是三取代的^[6]。PDIAA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上没有发现不饱和双键的 $C-H$ 信号, 说明 DIAA 确实发生了聚合。

为了考察 DIAA 螯合物分子中 Al 原子的配位结构及其聚合前后发生的变化, 我们研究了 DIAA 及 PDIAA 的 $^{27}\text{Al-NMR}$, 所得谱图如图 4 和 5 所示

当所用的参比为 $Al(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 时, 化学位移值小于 $+20\text{ppm}$ 的可以确定为八面体结

图 2 DIAA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图图 3 PDIAA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图图 4 DIAA 的 $^{27}\text{Al-NMR}$ 谱图图 5 PDIAA 的 $^{27}\text{Al-NMR}$ 谱图

构,大于 $+20\text{ppm}$ 的为四面体结构。DIAA 的 ^{27}Al 化学位移值为 $+8.11\text{ppm}$, 表明 DIAA 在 DMF 中 Al 原子是八面体六配位结构的,分子中存在羰基氧原子向中心铝原子配位的 $\text{O}\rightarrow\text{Al}$ 配位键,这和我们预计的结构是一致的。而聚合物 PDIAA 的 ^{27}Al 的核磁共振峰分裂为二:一部分在高场 $\delta = -40.76\text{ppm}$, 仍属八面体六配位结构;另一部分在低场 $\delta = 117.8\text{ppm}$, 属于四面体四配位结构。这是因为 DIAA 的侧基很大,聚合以后,侧基由于空间因素的影响,相互挤压,结果造成一部分 $\text{O}\rightarrow\text{Al}$ 配位键被破坏。

2. DIAA 和 PDIAA 在有机溶剂中的溶解性及在空气中的水解稳定性

DIAA 可溶于 DMF、DMSO、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、二氧六环、THF、醋酸乙酯、三氯甲烷、苯、甲苯和四氯化碳,不溶于乙醚和正己烷。PDIAA 可溶于 DMF、DMSO、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、二氧六环和 THF 等强极性有机溶剂中,不溶于醋酸乙酯、苯、甲苯、四氯化碳、乙醚和正己烷,加热可溶于三氯甲烷中。

把已知重量的试样粉末充分暴露在恒温恒湿 (14°C 、 4533.2Pa) 的空气中,其重量不随时间变化,在空气中无增重现象,说明 DIAA 和 PDIAA 不被空气中的水份所水解,这与其含稳定的螯合环有关。

3. PDIAA 的热稳定性

聚合物的差热分析谱图、热重分析和恒温热失重曲线如图 6、表 2 和图 7 所示。DTA 谱图表明,PDIAA 熔融温度 248.5°C 左右, TG 结果和恒温热失重曲线显示,聚合物在

熔融前即开始失重,热分解是逐步的.这可能是因为其侧基的相互紧密挤压造成O→Al键及O—Al键的削弱,使Al原子周围的配位体易发生分解.但PDIAA在分解的同时也引起交联,铝含量相对提高,耐热性提高,继续分解困难,所以PDIAA加热至400℃时仍未完全分解,在200℃空气中加热4小时后重量即不再变化.

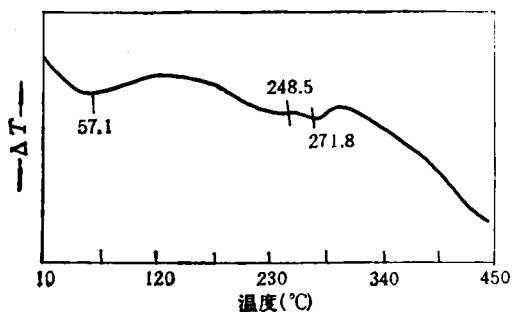


图 6 PDIAA 的 DTA 谱图

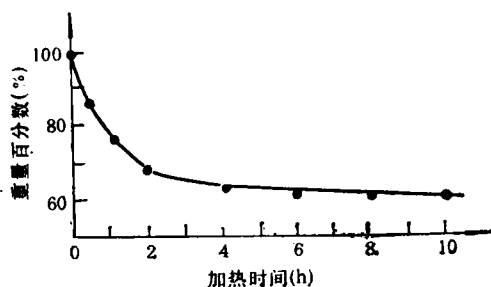
图 7 PDIAA 的恒温失重曲线 ($T = 200^{\circ}\text{C}$)

表 2 不同温度下 PDIAA 的热失重

温度(°C)	150	200	250	300	350	400
失重(%)	7.0	13.0	29.0	41.0	46.0	50.0

4. DIAA 和 PDIAA 的荧光性质

Al 原子的价电子 $3s^23p^1$ 逸去以后,只有一种稳定的氧化态,其离子的电子构型与惰性气体 Ne 相同,因而是抗磁性的,能够形成 $L^* \rightarrow L$ 型发光的络合物^[5]. 测试结果表明,异丙氧基铝是非荧光物质,但邻苯二甲酸与其形成螯合物后,使分子的共轭程度大大提高,使非定域的 π 电子容易被激发,而且整个分子变成刚性结构,因此发生强烈的荧光. 反过来,从荧光的产生也证实了配位体中的 $\text{C}=\text{O}$ 氧原子确实与 Al 形成配位键. 从荧

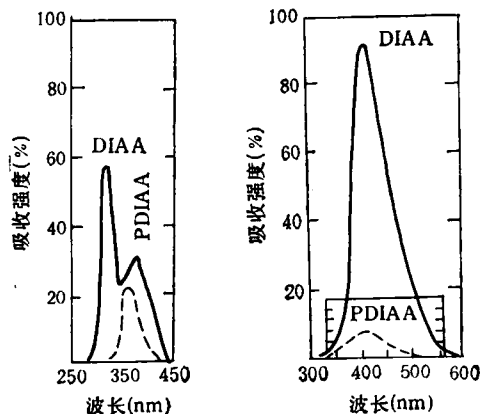


图 8 DIAA 和 PDIAA 的荧光激发光谱(左)与荧光发射光谱图(右)

光谱图(如图 8)中还发现, 聚合物 PDIAA 的荧光吸收强度比单体 DIAA 的弱。这可能有两方面的原因, 一是 PDIAA 上有一部分 Al 原子变成四面体四配位结构, 使共轭程度减小, π 电子的离域程度亦减小, 非定域 π 电子的激发变得困难, 表现在荧光激发波长和发射波长都变短 (DIAA 分别为 368 和 416nm, PDIAA 分别为 350 和 410nm) 而且荧光强度变弱; 再者可能是因为在 PDIAA 中, 荧光基团彼此靠得很近, 浓度较高, 产生自淬灭的缘故, 也使荧光强度变弱。

我们合成的 PDIAA 分子量不很高、耐热性也较差, 这可以通过与其他单体共聚而得到改善。这方面的工作以及它们作为聚合物材料添加剂等方面的工作有待今后继续探讨。

参 考 文 献

- [1] Bradley, D. C., Mehrotra, R. C., Gour, D. P., *Metal Alkoxides*, London, Academic Press Inc. Ltd., 1978, 12
- [2] Rinse, J., *Chem. Abstr.*, 1958, 54, 962
- [3] Lane, E. S., *U. S. Pat.*, 1961, 907775
- [4] 陈义镛, 功能高分子, 上海科学技术出版社, 1988, 293
- [5] 陈国珍, 荧光分析法, 科学出版社, 1975, 151
- [6] Mehrotra, R. C., *J. Indian Chem. Soc.*, 1953, 30, 585

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF FLUORESCENT DI (ISOPROPYL PHTHALATE- OYLOXYL)-ACRYLOYLOXYL ALUMINIUM AND ITS POLYMER

ZHANG Yonghua, ZHANG Wengong

(*Institute of Polymer Science, Fujian Normal University, Fuzhou, Post code: 350007*)

ABSTRACT

Chelate compound di(isopropyl phthalate-oyloxyl)-acryloyloxyl aluminium(DIAA) and its polymer were synthesized. Their structure were characterized by elemental analysis, VPO, MS, IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{27}\text{Al-NMR}$. Their hydrolytic stability in the air, heat-stability and fluorescent property in solution were reported.

Key words Di(isopropyl phthalate-oyloxyl)-acryloyloxyl aluminium, Radical polymerization, Structure characterization, Hydrolytic stability, Heat-stability, Fluorescence