

稀土发光聚合物的研究进展

万 倩,王应席,徐祖顺,易昌凤

(湖北大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430062)

摘 要:稀土发光聚合物既有稀土金属优异的发光特性,又有聚合物良好的成型加工性能,是一类新型的发光材料。阐述了稀土发光聚合物的发光机理,归纳了稀土发光聚合物的制备方法。

关键词:稀土发光聚合物;发光特性;制备

中图分类号:O 631.5

文献标识码:A

文章编号:1672-5425(2009)02-0010-04

稀土元素独特的 $4f$ 电子构型使其具有光、电、磁、催化等特性,尤其是具有一般元素无法比拟的光谱性质,因此格外引人注目^[1]。稀土发光材料广泛应用于照明、显示和检测三大领域,并不断向其它新兴技术领域拓展^[2~5],稀土发光聚合物材料就是其中一个重要的方向。稀土发光聚合物材料在一定程度上保持了稀土发光材料的特性,又兼有高分子材料成型加工方便、质量轻和成本低等优点。

由于稀土离子的 $f-f$ 跃迁属于禁戒跃迁,因此在可见和紫外区域表现出很弱的吸收,单一稀土离子的发光相对较弱。但当稀土离子与有机配体配合得到稀土配合物时,由于有机配体在紫外区常常有较大的吸收,并通过有效的分子内能量传递过程,将其激发态的能量传递给稀土离子的发射能级,从而极大地促进了稀土离子的特征发射,即所谓的天线效应^[6]。具体发光过程(图 1)^[7,8]为:配合物分子内的有机配体吸收

激发光能量,引起配体分子由单重态 S_0 跃迁到单重激发态 S_n 中的一个振动能级,单重激发态的寿命很短,很快便窜跃到亚稳的三重态 T_1 ,再由最低激发三重态 T_1 将能量传递给稀土离子的各振动能级,此时,稀土离子的基态电子受激发跃迁到激发态,当电子从激发态回到基态时,便发射各离子的特征荧光。由此可知,稀土元素本身的发光效能是比较弱的,需要通过配位或化学键合的方式增强其发光效应。

制备稀土发光聚合物主要有两种方法:(1)稀土小分子配合物直接与高分子混合获得掺杂型稀土发光聚合物;(2)稀土化合物以单体形式参与聚合或缩合,获得以键合方式存在的稀土发光聚合物。

1 掺杂型稀土发光聚合物的制备与性能

掺杂型稀土发光聚合物,即直接将发光的稀土配合物作为添加成分掺入于高分子基质中,大多数稀土发光聚合物都是这样制备的。

孙婷等^[9]分别以噻吩甲酰三氟丙酮(TTFA)、六氟乙酰丙酮(HFA)和甲基联苯甲酰(DBM)为配体合成了 Eu^{3+} 的三种 β -二酮类配合物 $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ 、 $\text{Eu}(\text{HFA})_3$ 、 $\text{Eu}(\text{DBM})_3$,并掺杂这三种配合物到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中。结果表明,稀土配合物掺入 PMMA 后仍保持其发光特性,其中掺杂 $\text{Eu}(\text{TTFA})_3$ 发光聚合物的荧光强度最强,证明 TTFA 是 Eu^{3+} 发红色荧光的优良配体,而且掺杂配体的 PMMA 发光聚合物的荧光强度和荧光寿命随着配体掺杂浓度的增加而增大。

张国斌等^[10]合成了两种铈的有机配合物辛酸铈

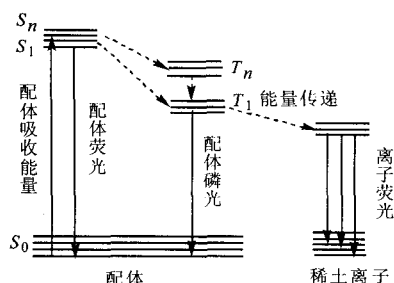


图 1 稀土配合物分子内能量传递过程示意图
Fig. 1 Scheme of intramolecular energy transfer process for rare earth complexes

收稿日期:2008-10-17

作者简介:万倩(1984-),女,湖北天门人,硕士研究生,主要从事稀土发光材料的研究;通讯联系人:徐祖顺,教授,博士生导师。E-mail: zushunxu@hubu.edu.cn.

(EOA)和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{phen})$, 分别掺入 PMMA 后得到均匀透明的固体样品。PMMA- $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{phen})$ 体系的荧光光谱表明, 来自 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁中峰值在 613 nm 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁特别强, 其它跃迁相对很弱; 而 PMMA-EOA 体系中, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁的各条谱线都出现。PMMA- $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{phen})$ 体系的荧光强度比 PMMA-EOA 体系高一个量级, 并且发光集中在 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁, 具有较高的色纯度。该体系内部的能量传递比较复杂, 除了 Eu^{3+} 自身的激发外, 还存在着从有机物到稀土离子之间较强烈的能量传递, 这个能量传递过程进一步加强了 Eu^{3+} 的发光强度。

稀土配合物通过溶剂溶解或熔融共混的方式掺杂到高分子体系形成稀土发光聚合物, 一方面可提高配合物的稳定性, 另一方面也可改善稀土的荧光性能。掺杂确实是一种简便、适应性广和实用性强的方法, 但它毕竟是一种物理混合法, 存在许多的局限性^[11, 12], 大多数稀土化合物与树脂的亲性和性差, 高浓度掺杂很难使稀土化合物均匀地分散在高分子基质中, 树脂中稀土化合物粒径有的高达几微米, 不仅使材料的透明性变差, 也使材料的强度受损, 所以用这种方法很难得到高稀土含量、高透明度的稀土高分子发光材料, 有时由于掺杂的不均匀性, 还会导致荧光分子间的淬灭作用。

2 键合型稀土发光聚合物的制备与性能

键合型稀土发光聚合物既具有稀土配合物优异的场致发光特性, 又具有高分子物质良好的材料性能, 在一定程度上克服了掺杂型稀土发光聚合物材料透明性差、力学性能不优良等缺点, 大大拓宽了稀土发光聚合物的应用范围。20 世纪 80 年代开始, 键合型稀土发光聚合物的研究逐渐引起科研工作者的关注^[13, 14], 近年来, 相关的研究报道越来越多^[15~23]。

2.1 稀土离子与含配位基团的聚合物反应

朱德钦等^[24]研究了 Eu^{3+} 和二苯甲酰甲烷(HD-BM)形成的有机配体 $\text{NaEu}(\text{DBM})_4$ 与聚丙烯酸(PAA)、聚(苯乙烯-丙烯酸)(PSAA)发生配位反应, 得到聚合物 $\text{Eu}^{3+}\text{-DBM-PAA}$ 和 $\text{Eu}^{3+}\text{-DBM-PSAA}$, 产量分别为 89.7% 和 87.3%。研究表明, Eu^{3+} 分别与 PAA、PSAA 和 DBM 发生了配位, 配合物在紫外光下发出强的红光。

蔡彦等^[25]以偶氮二异丁腈为引发剂, 采用自由基聚合法合成了聚 *N*-乙基乙酰胺(PNVA), 通过加入不同质量的 EuCl_3 得到一系列不同质量比的 $\text{Eu}^{3+}\text{-PNVA}$ 高分子配合物, 通过紫外可见光谱、荧光光谱

等证明 Eu^{3+} 与羰基上氧原子配位, 并发现该配体吸收 275~280 nm 紫外光, 具有增强发射 613~657 nm 红外光的转光能力, 且荧光强度大于未配位前的 EuCl_3 和 PNVA。

以这种方式制备的稀土高分子, 随着 Eu^{3+} 含量的增加, 会出现“浓度淬灭”现象, 不可能获得荧光强度较高的发光材料, 这是因为稀土离子配位数较高, 以这种方式合成的配合物中稀土离子配位数得不到满足, 易发生离子聚集形成离子簇, 造成荧光淬灭。因此, 这方面的报道也逐渐减少。

2.2 稀土离子同时与高分子配体和小分子第二配体作用

为了解决上面提到的“荧光淬灭”问题, 人们采取了在稀土离子与高分子配体作用同时引入小分子配体的方法。

西鹏等^[26]以乙醇为溶剂、8-羟基喹啉为酸碱调节剂, 制备了稀土 Eu^{3+} 与 2,2-二羟甲基丙酸、1,10-邻菲罗啉的新型四元配合物, 通过元素分析、红外光谱、固相核磁谱对其组成和结构进行了确定与表征, 结果表明各配体与稀土配位形成了新的配合物; 荧光光谱分析表明, 配合物具有很好的荧光性能。该配合物由于分子单元中存在双羟基官能团, 可进一步进行聚合反应, 为合成稀土发光聚合物提供了新的途径。

高保娇等^[27]以 4-乙烯基吡啶与甲基丙烯酸甲酯的共聚物为配体, 并以邻菲罗啉及 2,2-联吡啶小分子配体协同反应与 Eu^{3+} 配位, 合成了稀土发光聚合物。结果表明, 4-乙烯基吡啶共聚物通过吡啶环上的氮原子与稀土离子直接配位, 小分子配体的协同配位使稀土离子配位趋于满足, 且有效地加强了能量吸收和分子内能量传递, 大大增强了稀土发光聚合物的荧光强度。

由于小分子第二配体可以使稀土离子配位数趋于满足, 用这种方法合成稀土高分子配合物不致出现“浓度淬灭”现象, 而且如果使用的第二配体的三重能级与稀土离子最低激发态能级具有良好匹配, 可以获得比较理想的发光效果。但是这类反应难以定量进行。首先, 反应过程中高分子配体与稀土离子作用的概率要比小分子配体小得多, 反应体系中大量存在的是小分子配体与稀土离子的二元配合物; 其次, 产物的组成难以控制在预期的比例, 尤其是对发光起主要作用的小分子第二配体与稀土离子之间的比例, 因此不一定能获得最佳发光效果。

2.3 小分子稀土配合物单体与其它单体共聚

Zhao 等^[28]用对苯二甲酸(TPA)与 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 合成有机配体, 这种有机配体再与乙二醇缩聚, 得到稀

土发光聚合物 PET-Eu(图 2)、PET-Tb。通过红外光谱、紫外吸收光谱、扫描电子显微镜对聚合物的结构进行表征,用磷光和荧光光谱对聚合物的光学性能进行分析。结果表明,聚合物与稀土离子之间存在着分子内的能量传递,稀土发光聚合物 PET-Eu、PET-Tb 具有很高的荧光性能,这种稀土发光聚合物在光物理传感器领域具有潜在的应用前景。

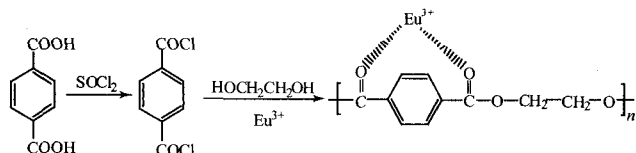


图 2 稀土发光聚合物 PET-Eu 的合成方法

Fig. 2 Synthetic method of rare earth luminescence polymer PET-Eu

孙照勇等^[29]合成了含丙烯酸(AA)的小分子配合物 Eu^{3+} -DBM-PSAA,然后与甲基丙烯酸甲酯共聚制备稀土高分子配合物。所制得的高分子配合物在较高含量的 Eu^{3+} 下仍能加工成透明且柔韧的薄膜。与相应的小分子配合物相比,其荧光强度明显提高,荧光寿命大大延长。

汪联辉等^[30]以稀土离子 RE^{3+} (Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Hb^{3+})、配体 β -二酮[六氟乙酰丙酮(HFA)、噻吩甲酰三氟丙酮(TTFA)]、协同配体 X(Phen、Bipy)和丙烯酸,制备多种具有聚合活性和高效发光的稀土多元配合物单体(图 3),将它们与甲基丙烯酸甲酯共聚,合成了一系列稀土发光聚合物。

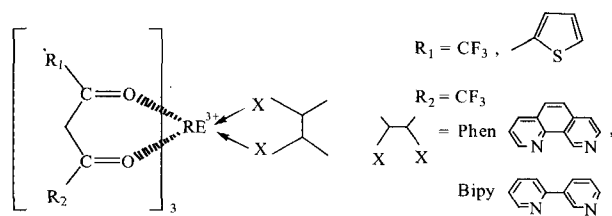


图 3 稀土与 β -二酮、协同配体 X 配位的通式

Fig. 3 General expression for coordination of rare earth and β -dione, synergistic ligand X

这种方法制备聚合物不致出现“浓度淬灭”,反应可以定量控制。而且,能够根据需要进行设计,按预期的结构合成配合物单体,其聚合产物的荧光效果比较理想。

3 结语

稀土发光聚合物因其特殊性能而被广泛应用,为人们打开了又一扇稀土理论与应用的大门,在实践中越来越受到人们的重视,具有广阔的发展前景。随着

研究的深入,寻找高吸光系数的配体、合成新的稀土发光聚合物、改善发光材料的性能,仍是研究者今后努力的方向。

参考文献:

- [1] 李建宇,张颂培,曾红. 稀土配合物光转换研究的现状与展望[J]. 现代化工, 1998, 18(12):10-12.
- [2] 洪广言. 稀土纳米材料的制备与组装[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(6):641-646.
- [3] Xu H T, Li Z H. Microporous rare-earth coordination polymers constructed by 1,4-cyclohexanedicarboxylate [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 115(3):522-526.
- [4] Hilder M, Junk P C, Lezhnina M M, et al. Rare earth functionalized polymers [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 451(1-2):530-533.
- [5] 杨迟,杨燕生. 发光镧系超分子的设计及应用[J]. 大学化学, 1995, 10(1):6-10.
- [6] 刘红梅,贾丹丹,宋爱君,等. 稀土金属配合物发光性能研究进展及应用[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(S):10-14.
- [7] Crosby G A, Whan R E. Extreme variations of the emission spectra of Dy chelates [J]. Naturwissenschaften, 1960, 47:276.
- [8] Crosby G A, Whan R E. Selective excitation of trivalent Tm via intramolecular energy transfer [J]. Journal of Chemical Physics, 1962, 36(4):863.
- [9] 孙婷,王耀祥,黄昌清,等. Eu^{3+} 配合物掺杂聚合物的制备与光谱性能研究[J]. 光学报, 2006, 35(11):1721-1724.
- [10] 张国斌,陈彪,戚泽明,等. Eu^{3+} 掺杂的 PMMA 络合物体系的发光性能[J]. 发光学报, 2003, 24(6):617-619.
- [11] 江涛,曾繁涂. 聚 8,8'-二羟基-5,5'-偶氮苯二噻吩金属螯合物的合成及荧光性质[J]. 应用化学, 2000, 17(3):334-336.
- [12] 李建宇. 稀土高分子配合物发光材料的合成[J]. 现代化工, 2001, 21(4):13-16.
- [13] Okamoto Y, Ueba Y, Dzhaniybekov N F, et al. Characterization of ion-containing polymer structures using rare earth metal fluorescence probes [J]. Macromolecules, 1981, 14(1):17-43.
- [14] Banks E, Okamoto Y, Ueba Y. Rare metal containing polymers. Fluorescent properties of ionomers containing Dy^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} and Sm^{3+} [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1980, 25(2):359-368.
- [15] Wang Y P, Lei Z Q, Feng H Y, et al. Synthesis and fluorescence properties of rare earth metal ion-polymer ligand-low molecular weight ligand ternary complexes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 45(9):1641-1648.
- [16] Zhu W P, Ling J, Xu H, et al. Copolymerization of trimethylene carbonate and 2,2-dimethyltrimethylene carbonate by rare earth calixarene complexes [J]. Polymer, 2005, 46(19):8376-8385.
- [17] Ling Q D, Kang E T, Neon K G, et al. Synthesis and nearly monochromatic photoluminescence properties of conjugated copolymers containing fluorine and rare earth complexes [J]. Macromolecules, 2003, 36(19):6995-7003.
- [18] 周新木,谈宏宇,余文娟,等. $\text{Tb}(\text{p-ABA})_2(\text{acac})\text{phen-TDI-MDA}$ 共聚物合成及其性质[J]. 稀有金属, 2006, 30(4):475-479.

- [19] 王冬梅,杨柏. 原位复合法制备含铽(III)配合物光学树脂及其荧光性质的研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(5):939-942.
- [20] Wang L H, Wang W, Zhang W G, et al. Synthesis and luminescence properties of novel Eu-containing copolymers consisting of Eu(III)-acrylate- β -diketonate complex monomers and methyl methacrylate [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(8):2212-2218.
- [21] 陈仲清,郭栋才,傅仕福,等. 稀土高分子荧光配合物的制备及性能研究[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2006, 20(3):30-38.
- [22] 严长浩,王庭慰,张明,等. 羧酸稀土配合物共聚反应的研究[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(2):170-173.
- [23] 索全伶,肖焕明,王一兵,等. 稀土铈三元配合物-甲基丙烯酸甲酯共聚物的合成和荧光性能研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(6):654-658.
- [24] 朱德钦,生瑜,章文贡,等. 铈(III)-二苯甲酰甲烷-聚丙烯酸/聚(苯乙烯-丙烯酸)配合物及其性质研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(5):907-912.
- [25] 蔡彦,陈明清,吉红念,等. Eu(III)聚 N-乙烯基乙酰胺高分子配合物的合成及光谱性质研究[J]. 高分子学报, 2003,(4):599-602.
- [26] 西鹏,王连军,黄象安. 2,2-二羟甲基丙酸与稀土 Eu 四元配合物的合成及表征研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(1):1-5.
- [27] 高保娇,杨云峰,程原,等. 铈(III)-4-乙烯吡啶共聚物稀土高分子配合物的合成及光物理行为的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(3):371-374.
- [28] Zhao L M, Bing Y. Novel polymer-inorganic hybrid materials fabricated with in situ composition and luminescent properties [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2007, 353(52-54):4654-4659.
- [29] 孙照勇,王新峰,陈建新,等. 铈(III)-噻吩甲酰三氟丙酮-丙烯酸三元配合物及其配合物发光性质研究[J]. 发光学报, 1998, 19(2):146-149.
- [30] 汪联辉,凌启淡,章文贡,等. 甲基丙烯酸甲酯与稀土配合物单体的共聚研究[J]. 高分子学报, 2000,(1):19-26.

Study Advance of Rare Earth Luminescence Polymer

WAN Qian, WANG Ying-xi, XU Zu-shun, YI Chang-feng

(College of Material Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Rare earth luminescence polymer not only has excellent luminous property of rare earth metal, but also has fine processing behavior of polymer, which is a new style fluorescence material. This paper described the luminescence mechanism of rare earth luminescence polymer, mainly summarized its several synthetic strategies.

Keywords: rare earth luminescence polymer; luminous property; preparation

我国膜工业在三领域获重大突破

曾一度受制于国外技术封锁的中国膜工业,2008年以来在反渗透膜技术、PVC合金中空纤维膜生产应用、热致相分离(TIPS)法制聚偏氟乙烯(PVDF)中空膜三个领域取得了重大突破,令膜工业发展后劲十足。虽然面临国内外经济增速放缓的形势,但凭借先进的自主技术,2009年我国膜工业仍将以不低于20%的增速发展,在节能环保中担纲越来越重要的角色。

我国膜工业有三大创新亮点,主要体现在:

一是反渗透膜技术达到世界先进水平。该技术此前一直被国外垄断。2008年以来,国产反渗透膜脱盐率已达到国际最尖端水平的99.7%,且抗氧化、抗污染能力强。在品质达到世界先进水平的同时,成本也大大降低,加上服务大大提高,国产反渗透膜的国内市场占有率从2%~3%提高到近10%。大大加快了我国海水淡化、工业废水处理等领域的科技进步。

二是独创PVC合金中空纤维膜填补了国际空白。PVC成本低、原料丰富易得。我国在全球范围内首创的以PVC为原料制备中空纤维膜技术,具备抗污染、强度高等多种优势,节能环保,如今已成为饮用水深度处理的主流技术,实现了日产30万t净化水装置安全稳定运行近两年。与传统二次净化水技术相比,它不仅可彻底去除重金属、微生物、高分子污染物等,且避免了致癌物溴酸盐的产生,所产净化水水质完全符合国家106项水质安全卫生指标,将在国家强制执行的饮用水达标工程中扮演核心角色。

三是攻克了TIPS法PVDF中空制膜工艺。TIPS工艺简单、膜孔径分布窄、孔隙率高,所制得的膜产品品质均匀、强度高。由于国外实行技术封锁,此前我国一直沿用传统的非溶剂致相制膜工艺。如今我国已成功实现TIPS小试和中试,正在筹备工业化,不久将实现大规模生产。

(摘编)