

含稀土聚合物的进展

汪联辉 章文贡

(福建师范大学高分子研究所, 福州, 350007)

摘要 本文综述了含稀土聚合物的合成、性质以及应用等方面的研究进展。

关键词 稀土金属, 含稀土聚合物, 功能高分子

早在60年代初, 人们就利用稀土离子特有的光、电、磁等性质开始将小分子稀土化合物以掺杂方式引入聚合物中, 并由此获得了一些具有特殊功能、有实际用途的高分子材料^[1~3]。从80年代起, 合成含稀土金属聚合物的研究开始引起注意^[4], 近10年来, 由于这类含稀土聚合物可望能作为荧光、激光、磁性和光学等材料而引起了人们极大的兴趣^[5~8]。

这类聚合物大体可分为以下3类: (1) 稀土离子与大分子链上官能基团反应; (2) 稀土离子与大分子链上含孤对电子的原子如氮、氧、磷等配位; (3) 含稀土金属的单体均聚或参与其他单体共聚、缩聚。本文按这类聚合物的性质, 概述近几年的主要研究结果。

1 荧光和激光性质

同小分子稀土配合物一样, 含稀土聚合物的荧光和激光性质也极为引人注目。Okamoto和Ueba等人在这方面做了许多有意义的探索。他们^[4,9]通过高分子化学反应, 制备了聚丙烯酸(PAA)、苯乙烯/丙烯酸共聚物(SAA)、1-乙烯基萘/丙烯酸共聚物(NAA)、甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物(MMMA)、苯乙烯/马来酸共聚物(SMA)等含 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 的离聚体(Ionomer)。在研究其荧光性质中发现, 聚合物粉末样品在紫外光照射下均发射出特征的稀土离子荧光, 且荧光波长不受基质影响。同时还发现, PAA和SMA稀土盐的荧光强度随稀土离子含量的增加呈线性增大, 而SAA、NAA、MMMA稀土盐在稀土离子

含量达4%~6%时荧光最强, 而后随稀土离子含量增加荧光强度急剧降低, 呈现典型荧光浓度猝灭行为。其原因解释为稀土离子浓度过大, 出现稀土离子聚集, 聚集体内金属离子间存在能量传递而导致荧光猝灭。

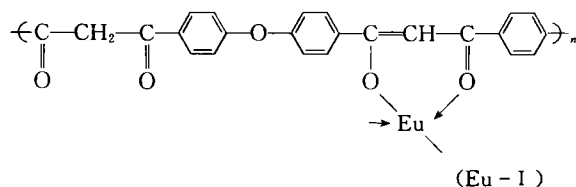
为了进一步剖析离聚体中金属离子间的存在形式, 弄清离聚体的荧光性质与微观结构的关系, Okamoto^[10]制备了PMA(聚甲基丙烯酸)、SAA、MMMA的 Eu^{3+} 和 UO_2^{2+} 复合盐。研究发现, SAA和MMMA盐在少量 UO_2^{2+} 存在下, Eu^{3+} 荧光强度急剧增大, 说明在其体系中存在 Eu^{3+} 和 UO_2^{2+} 的离子聚集, 并发生高效率的 UO_2^{2+} 向 Eu^{3+} 的能量传递。但PMA盐即使存在大量的 UO_2^{2+} 、 Eu^{3+} 荧光强度仍不变, 说明该体系未存在离子聚集, UO_2^{2+} 和 Eu^{3+} 是均匀分散在聚合物中, 致使 UO_2^{2+} 和 Eu^{3+} 离子间的距离超出了能发生能量传递所要求的范围。

可见, 利用稀土离子的荧光特性来研究离聚体中金属离子间的存在形式, 将有助于了解离聚体的微观结构。同样, 这种以稀土离子作荧光探针而建立起来的稀土荧光探测技术也很适



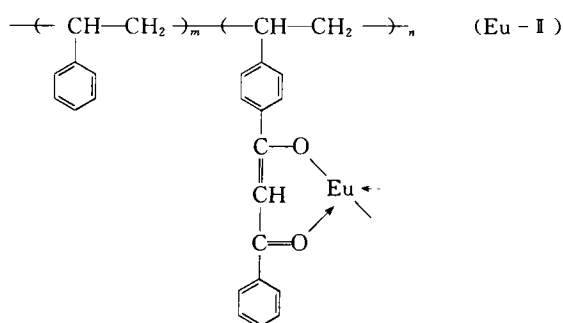
汪联辉 助理研究员。1964年生于福建省安溪县。1988年毕业于成都科技大学高分子合成专业, 后到福建师范大学高分子研究所工作。于1993年获理学硕士学位, 现为浙江大学高分子化学与物理专业博士生。主要从事金属有机高分子的研究, 已发表学术论文6篇。

于研究高分子电解质的离子键性质^[11,12]和生物大分子的结构。例如,利用 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 离子作为生物大分子中碱金属或碱土金属结合位置的探针,现已对酶^[13]、蛋白质^[14]、多糖^[15]、DNA 和 RNA^[16] 等生物大分子的结构、对称性、金属离子位置之间的距离等方面进行了研究。



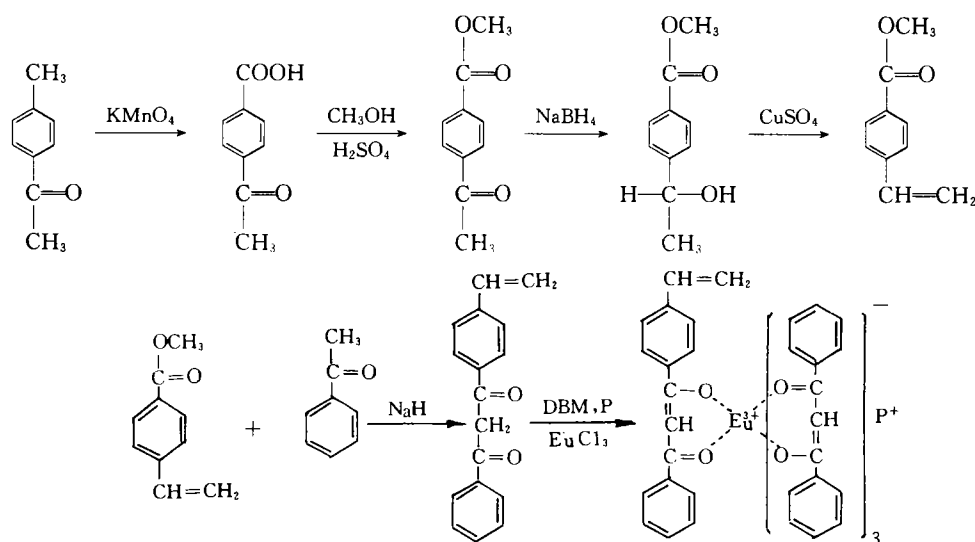
研究它们的荧光性质指出:与 $\text{Eu}(\text{DBM})_4\text{P}^+$ (DBM 为二苯甲酰甲烷; P^+ 为呱啶鎓离子) 掺杂聚苯乙烯 (Eu - III) 相比,在 Eu - III 中,荧光强度随 Eu 的含量增加而线性增大;而在 Eu - II 和 Eu - I 中,只要 Eu 含量达 1.0%, 其荧光强度就达到最大值,且在相同 Eu 含量下,发现 Eu^{3+} 荧光强度依次为: $\text{Eu} - \text{III} > \text{Eu} - \text{II} > \text{Eu} - \text{I}$ 。因为金属有机配合物中存在有机配体的电子能量传递给金属离子的过程,因此它们这种

β -二酮类稀土配合物是人们研究较多的一类稀土金属配合物,以它们为活性物质的液体,已成功地实现了激光输出。为此,Okamoto 等人^[17]将 β -二酮引入聚合物链中也制得了 β -二酮类高分子稀土配合物,其结构为:



荧光强度的差别被认为是 Eu^{3+} 离子配位满足程度不同所致。由于位阻增加和键旋转自由度减少,导致 Eu - III、Eu - II 和 Eu - I 中 Eu^{3+} 的配位程度依次减少。相似的结论也从其他文章里得到证实^[18,19]。

为了获得最大荧光效率,Okamoto 等^[6]合成了一种四配位的 β -二酮类含铕单体,其合成路线为:



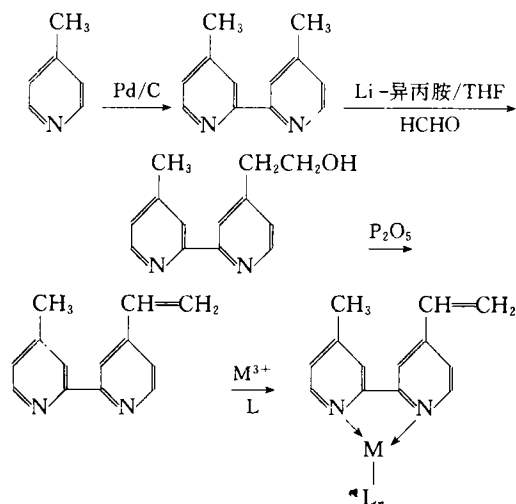
在二氯甲烷溶液中,含铕单体与甲基丙烯酸甲酯共聚制得含铕共聚物。该含铕共聚物在 613 nm 的荧光强度下随铕含量增加呈线性增大。

为了证实这种含铕共聚物可能产生的激光作用,制备了一根两端磨光的棒状试样,在氮气流冷却下,测量氙灯激发下试样的荧光寿命。

虽然经几次脉冲后,产生的热使聚合物开始降解,然而,当达到激发能量的阈值时,观测到寿命极其短的荧光,这是一种典型的超荧光现象,通常是产生激光的先兆。

尽管这种含铈聚合物由于耐热性差而未实现激光辐射,但其创造性尝试是很有意义的,因为从机理上讲固体高分子稀土配合物有可能产生激光。因此若根据分子设计原理,合成具有优良的耐热性、导热性、光稳定性以及高透光率的含稀土聚合物,可望能作为固体激光材料。

近年来,Okamoto 等^[20]通过引入不同的配体,又合成了一系列含 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的双吡啶高分子稀土配合物。其方法是首先合成含 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 的双吡啶配位体(见下式),然后,于甲醇溶液中在 AIBN 引发下,与甲基丙烯酸甲酯进行共聚合反应,生成含铈或铽的共聚物。研究表明该共聚物是产生红光或绿光的荧光物质。

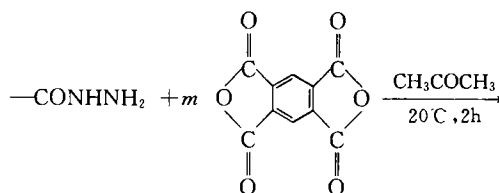
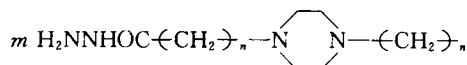


式中 $M = \text{Eu, Tb}$;

$n = 1, 2, 3$;

L ——配位基: 2, 2'-双吡啶, 二苯甲酰甲烷, 噻吩甲酰基三氟丙酮等。

小寺正子^[21]也制备了一类可作荧光材料的高分子稀土配合物,具体做法是:



含多种配位基的聚合物

生成的多配位基聚合物再与 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 作用,制得含稀土聚合物,它是一类透明性良好的荧光树脂,可广泛用于发光材料、显示用材料、照明照相用材料等。

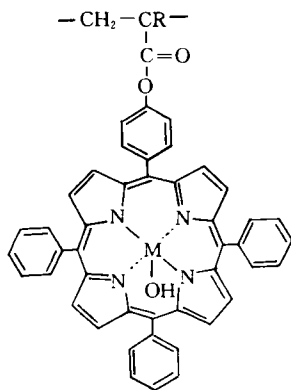
此外,某些含双键的稀土单体与有机单体共聚获得的含稀土聚合物,不仅具有良好的机械强度、热稳定性和透明性^[22],而且还具有优异的发光特性。如已报道了可做光学元件的含钕透明树脂^[7]、可作选择性光吸收材料或放射线防护材料的稀土共聚物^[23,24],用于石版印刷的含稀土光致抗蚀剂和感光树脂^[25,26]。

低价态稀土离子的发光性能也已开始引起人们注意^[27]。1988年 Adachi^[28]研究了二价态 Eu^{2+} 与含 15-C-5冠醚基的聚甲基丙烯酸甲酯配合物的荧光性质,发现该配合物是产生强蓝色荧光的物质,这使其有可能在发光材料上获得应用。

2 磁学性质

大多数稀土金属是顺磁性的,且具有较高的磁矩和有价值的磁学性质。已有的研究表明,某些含稀土的聚合物也具有优良的磁性。1987年 Cheng^[6]从含稀土金属四苯基卟啉的单体出发制备了在侧链上含稀土金属卟啉的聚合物。其结构为:

通过 ESR(电子自旋共振)谱和磁化率研究其磁性表明:6 种聚合物都具有磁性,它们的磁行为取决于金属的种类和聚合物的结构;PAOTPPErOH 在低温下呈铁磁性行为,其余 5 种则呈反铁磁性行为。Nishide^[29]也详细研究了丙烯酸类共聚物与稀土离子的配合物的磁性,指出含钆配合物具有强顺磁性。这些研究表



R 为 H, M 为 Er; PAOTPPeOH

R 为 H, M 为 Ho; PAOTPPHoOH

R 为 H, M 为 Yb; PAOTPPYbOH

R 为 CH₃, M 为 Er; PMAOTPPeOH

R 为 CH₃, M 为 Ho; PMAOTPPHoOH

R 为 CH₃, M 为 Yb; PMAOTPPYbOH

明,含稀土聚合物可能是一类潜在的磁性材料。

3 催化性质

小分子稀土催化剂催化聚合烯烃、双烯烃和其他单体的特性早为人们所知。近年来发现大分子稀土盐或稀土配合物也具有催化聚合特性。Li 和 Bergbreiter 等^[30~32] 报告了由聚合物载体-稀土金属配合物与有机铝组成的新型 Ziegler-Natta 催化体系能立体有规聚合丁二烯、异戊二烯等共轭双烯,不仅催化活性和立体规整度高,而且还可重复使用。这类聚合物载体-稀土金属配合物主要有:

苯乙烯/丙烯酸共聚物的钕盐(SAA·Nd)

乙烯/丙烯酸共聚物的钕盐(EAA·Nd)

丙烯/丙烯酸接枝共聚物的钕盐(PP-g-PAA·Nd)

羧基化的聚乙烯的钕盐

$[(PE-COO)_nNdCl_{3-n}]$

羧基化的交联聚苯乙烯的钕或铈盐

$[(PS-COO)_3M]$

4 其他

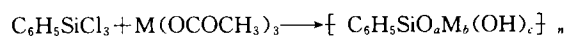
Nishide 等^[33,34] 用电位滴定法研究了稀土

离子(Eu³⁺、Gd³⁺、Tb³⁺)与聚甲基丙烯酸和它的共聚物的配位情况。其共聚物是甲基丙烯酸/丙烯酰胺共聚物(MAA)和甲基丙烯酸/甲基丙烯酸聚乙二醇酯共聚物(MAE)。研究指出,MAA、MAE 与稀土离子形成的配合物是具有大配位常数的三配位配合物,而聚甲基丙烯酸和含高甲基丙烯酸含量的共聚物与稀土离子只能形成二配位配合物。这是由于共聚物中共聚单体的存在使大分子链柔性增加和位阻减少,从而提高配位程度。热力学研究发现,与甲基丙烯酸稀土配合物相比,聚甲基丙烯酸及其共聚物的稀土配合物的熵变、焓变等热力学常数都增大(变为正值)。这是由于大分子与稀土离子形成配合物大大降低了与溶剂水作用的结果。

Dong 等^[35] 制备了 4-乙烯基吡啶/甲基丙烯酸丁酯共聚物(I)和它的稀土配合物(II),并研究其膜的透气性。对共聚物(I),O₂渗透能力小于 CO₂;而对配合物(II),O₂渗透能力大于 CO₂。

稀土离子与聚乙二醇和直链聚醚作用,可生成高分子稀土配合物^[36,37]。X 射线结构分析表明生成的配合物有类似于冠醚的环状结构,说明其作用方式与冠醚相似。该配合物有特定的选择性,其配位稳定性随稀土金属原子序数增大而降低,而其溶解性随稀土金属原子序数增大而增大。因此可利用聚乙二醇和直链聚醚来分离和提纯稀土离子。

对主链上含稀土金属的聚合物的研究尚不多。Крепкоб 等^[38] 制备了主链上含—M—O—Si—的聚合物,其制法为:



式中 M 为 La、Eu、Gd、Ho、Yb

获得的聚合物分子量为 2000~5000,能溶于苯、甲苯、丙酮和四氯化碳,红外光谱表明聚合物含有环状结构,DTA(差示热分析法)分析表明它是一种耐热型高分子。Дамеба^[39] 也制备了主链上含不同稀土金属的硅氧烷聚合物,并讨论了不同金属对聚合物结构和性质的影响。

5 参考文献

- 1 Wolff N E, Pressley R J. Appl Phys Lett, 1963, 2: 152
- 2 山添腾彦等. 日本专利, 公开特许公报, 昭57-143354
- 3 井田浩三. 日本专利, 公开特许公报, 昭60-110756
- 4 Banks E, Okamoto Y, Ueba Y. J Appl Poly Sci, 1980, 25: 359
- 5 李文连. 化学通报, 1991, 8: 1
- 6 Okamoto Y. J Macromol Sci - Chem, 1987, A24(3&4): 455
- 7 Cheng X S. Doctor Thesis, Faculty of Science, Osaka University, 1987
- 8 门肋慎一郎. 日本专利, 公开特许公报, 平2-153301
- 9 Okamoto Y, Ueba Y, Dzhanibekov N F, Banks E. Macromolecules, 1981, 14: 17
- 10 Okamoto Y, Ueba Y, Nagata I, Banks E. Macromolecules, 1981, 14: 807
- 11 Nagata I, Okamoto Y. Macromolecules, 1983, 16: 749
- 12 Yoshino N, Paoletti S, Kido J, Okamoto Y. Macromolecules, 1985, 18: 1513
- 13 Horrocks Jr W D, Holmquist B, Vallee B L. Proc Natl Acad Sci USA, 1975, 72: 4764
- 14 Martin R B, Richardson F S. Q Rev Biophys, 1979, 12: 181
- 15 Crescenzi V, Brittain H G, Yoshino N, Okamoto Y. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1985, 23: 437
- 16 Wolfson J M, Kearns D R. Biochemistry, 1975, 14: 1436
- 17 Ueba Y, Banks E, Okamoto Y. J Appl Polym Sci, 1980, 25: 2007
- 18 Ueba Y, Zhu K J, Banks E, Okamoto Y. J Polym, Sci, Polym Chem Ed, 1982, 20: 1271
- 19 Lei Z Q. Chinese Chemical Letters, 1991, 2(11): 881
- 20 林展如. 金属有机聚合物. 成都: 成都科技大学出版社, 1987, 260~263
- 21 小寺正子. 日本专利, 公开特许公报, 昭52-5897
- 22 张其锦, 陈国栋, 汪月生, 罗筱烈. 材料科学进展, 1992, 6: 435
- 23 白川秀雄, 野口静雄, 上原浩. 日本专利, 公开特许公报, 昭60-149615
- 24 井田浩三. 日本专利, 公开特许公报, 昭60-99150
- 25 Rust J B. US. 1971, 3615627
- 26 Pastor A C, et al. Thin Solid Films, 1980, 67: 9
- 27 Adachi G, Sorita K, et al. Inorg Chim Acta, 1985, 109: 117
- 28 Adachi G, et al. Chem Abstr, 1988, 109: 179514q
- 29 Nishide H, Chem Abstr, 1986, 105: 43515a
- 30 Li Y L, Ouyang J. J Macromol Sci - Chem, 1987, A24(3&4): 227
- 31 于广谦, 李玉良. 催化学报, 1988, 9: 191
- 32 Bergbreiter D E, Chen L B, Chandran R. Macromolecules, 1985, 18: 1055
- 33 Nishide H, Izushi T, Yoshioka N, Tsuchida E. Polym Bull, 1985, 14: 387
- 34 Nishide H, Izushi T, Arai H, Yoshioka N, Tsuchida E. J Macromol Sci - Chem, 1987, A24(3&4): 343
- 35 Dong J H, Huang X, Huang C K, Jiang Y Y. J Appl Polym Sci, 1990, 40: 891
- 36 Hirashima Y, et al. Bull Chem Soc Jpn, 1983, 56: 738
- 37 Bunzli J - C G, Pilloud F. Inorg Chem, 1989, 28: 2638
- 38 Крешков А П, Кириченко З А, Дараева А Д. Высокомолек соед В, 1973, 551
- 39 Дараева А Д. Высокомолек соед А, 1982, 884

Development of Rare Earth Metal Containing Polymers

Wang Lianhui, Zhang Wengong

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

Summary The paper presents developments of synthesis, characterization, and applications of rare earth metal containing polymers.

Key words Rare earth metal, Rare earth metal containing polymers, Functional polymers