

稀土高分子荧光材料研究综述*

凌启淡** 章文贡

(福建师范大学高分子研究所,福州,350007)

提要 本文从稀土荧光理论基础出发,对几十年来含稀土高分子荧光的研究成果进行分析归纳,讨论如何制得荧光强度大的含稀土高分子功能材料。同时综合评述了国内外有关研究的最新进展,展望了稀土高分子荧光材料研究的发展趋势。

关键词 稀土,荧光,高分子

前言

受紫外光、X射线和电子射线等照射后而发光、在照射停止后发光也很快停止的物质称为荧光物质。由稀土离子的4f电子跃迁引起的荧光性能在60年代就引起了人们的兴趣,小分子稀土化合物的荧光性质得到了广泛的研究,并开发出一系列的稀土荧光材料,有些已在彩色电视显像管、荧光灯、X射线增感屏等方面获得了实际应用,它们大都是无机粉末或晶体。

合成高分子是划时代的材料,与无机材料相比,它具有原料丰富、合成方便、成型加工容易、抗冲击能力强、重量轻和成本低等许多优点,若能把稀土引入到高分子基质中,可获得一类高稀土含量的新型荧光材料,其应用前景将比无机小分子荧光材料来得广阔。可喜的是,科研工作者已于1963年开始了这方面的探索,并取得了一系列成果。例如,大阪大学足立吟也教授研究室及李文连分别研究了二价铕(Eu^{2+})及三价铈(Ce^{3+})的高分子发光材料,前者发蓝光,后者发紫外光,配体为含冠醚基的聚甲基丙烯酸甲酯,由于含 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 及 Eu^{2+} 的高分子配合物在紫外光激发下分别发出红、绿及蓝3个色调的荧光,因而有可能把它们作为三基色研制高分子塑料式三基色荧光照明灯或彩色显示器件,这正是人们努力探求的目标^[1]。再如,Okamoto等人研制的 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 及 Sm^{3+} 的苯乙烯/丙烯酸共聚物发光材料,作为荧光探

针在检测生物大分子及合成高分子结构上,在电子能量转移过程的研究及激光方面的应用开拓上都有良好的应用前景^[2]。

关于稀土有机高分子的研究已有详细的综述报道^[1~3]。本文将从稀土荧光基础理论出发,对几十年来稀土高分子荧光材料的研究成果进行分析归纳,讨论如何制得荧光强度大的含稀土高分子功能材料。

1 稀土荧光的产生

稀土离子吸收了来自紫外光、电子射线等的辐射能后,可通过3种跃迁之一由基态变为相应的激发态,再以非辐射衰变至 $4f^n$ 组态的激发态(亚稳态),此能态再向低能态以辐射跃迁时便产生稀土荧光。这3种跃迁是^[4]:(1)来自 f^n 组态内能级间的跃迁($f \rightarrow f$ 跃迁);(2)组态间能级的跃迁($f \rightarrow d$ 跃迁);(3)配体向稀土离子的电



凌启淡 男,1970年出生,1996年福建师范大学高分子所高分子化学与物理专业毕业,获理学硕士学位,导师章文贡教授、许国强副教授。发表论文1篇,获1995年福建省化学学会优秀论文二等奖。目前主要从事含稀土金属有机聚合物的合成及其性质研究。

* 福建省自然科学基金资助项目

** 联系人。

要求发射的能量谱带和吸收带相重叠,在稀土离子间这种方式不是主要的,因为 f-f 跃迁较弱,无论是发射和吸收都不会太强。在多极矩(电偶极、磁偶极、电四极等)作用下的无辐射传递过程是稀土离子能量转移的主要过程^[15]。

由于稀土离子未充满的 4f 壳层和它们的自由离子体系的 4f 电子不可忽略的自旋-轨道耦合作用,加上这些离子的 4f、5d、6s 电子有相近的能量,形成不同的组态就产生了众多的能级^[4]。这么丰富的能级,使能级匹配的机会多,所以稀土离子之间的能量传递显得尤为重要。下面分金属离子之间和配体与稀土离子之间两类讨论能量转移的情况。

2.1 金属离子之间的能量转移

2.1.1 同种稀土离子之间的能量转移 多极矩相互作用一般发生在离子间距为 2nm 附近,非辐射能量传递发生在很短的距离上,在宏观上体现为稀土离子浓度(或含量)。对于只含一种稀土离子的荧光材料,同种稀土离子之间的能量转移将使荧光出现所谓的“浓度猝灭”现象。这种现象极为普遍,在后继的合成方法中将详细讨论这种能量转移,这里先给出各稀土离子的匹配能级^[16]。

(1) Sm^{3+} 的最强发射是从 $^4\text{G}_{5/2}$ 到 $^6\text{H}_7$ 的发射,能量转移主要是 $^4\text{G}_{5/2}$ - $^6\text{F}_{9/2}$ 和 $^6\text{H}_{5/2}$ - $^6\text{F}_{9/2}$ 能级对间的交叉传递。

(2) Tb^{3+} 的发射主要来自 $^5\text{D}_3$ 和 $^5\text{D}_4$ 到 $^7\text{F}_1$ 能级的跃迁, $^5\text{D}_3$ 和 $^5\text{D}_4$ 的能级差等于 $^7\text{F}_0$ 和 $^7\text{F}_6$ 的能级差,这样也可以发生多极矩交叉传递过程。

(3) Eu^{3+} 的最强发射是从 $^5\text{D}_0$ 到 $^7\text{F}_1$ 的发射,没有相应的匹配能级,显然不属于多极矩作用下的转移过程,而是声子辅助传递。故 Eu^{3+} 的荧光猝灭浓度要比 Sm^{3+} 高出许多。

(4) 除上面提到的 3 种离子外,其它离子也存在着严重的浓度猝灭现象,因为稀土离子容易形成匹配的能级对,比如:

Dy^{3+} , ($^4\text{F}_{9/2}$ - $^6\text{F}_{3/2}$) 与 ($^6\text{H}_{15/2}$ - $^6\text{H}_{9/2}$)

Nd^{3+} , ($^4\text{F}_{3/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$) 与 ($^4\text{I}_9$ - $^4\text{I}_{15/2}$)

Pr^{3+} , ($^3\text{P}_0$ - $^3\text{D}_2$) 与 ($^3\text{H}_4$ - $^3\text{F}_2$) 等

这些区配能级对间可以产生很强的交叉弛豫导致浓度猝灭。

2.1.2 不同稀土离子间的能量传递 不同稀土离子之间的能级匹配情况也很多,如 Sm^{3+} , ($^4\text{G}_{5/2}$ - $^6\text{H}_{15/2}$) 到 Yb^{3+} , ($^2\text{F}_{7/2}$ - $^2\text{F}_{5/2}$) 的共振无辐射能量转移。其它匹配的能级对还有:

Nd^{3+} , ($^4\text{F}_{3/2}$ - $^4\text{I}_{11/2}$) 与 Yb^{3+} , ($^2\text{F}_{7/2}$ - $^2\text{F}_{5/2}$)

Tb^{3+} , ($^5\text{D}_3$ - $^5\text{D}_4$) 与 Dy^{3+} , ($^6\text{H}_{15/2}$ - $^6\text{H}_{11/2}$)

Pr^{3+} , ($^3\text{H}_4$ - $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$) 与 Gd^{3+} , ($^6\text{I}_{7/2}$ - $^6\text{P}_{7/2}$) 等

通过匹配能级对形成的能量传递过程,使离子的发光行为受到影响,有的发光可以增强或减弱,也有的改变了其发光强度的分配比例。例如在苯乙烯/丙烯酸共聚物(PSAA)的 Tb^{3+} , Eu^{3+} 复合盐中, Tb^{3+} 在 545nm 处的荧光强度随 Eu^{3+} 含量增大而急剧下降^[17],这正是由于 Tb^{3+} 吸收的激发能以无辐射形式转移到 Eu^{3+} 。

2.1.3 稀土离子与别的离子间的能量转移

由于稀土离子存在丰富的能级,当别的金属离子跃迁能级差与稀土荧光跃迁的能级差接近时,也会发生有效的能量转移。能量转移的方向不同对稀土荧光强度的影响也不同:

(1) 别的离子向稀土离子能量转移将使稀土荧光加强;

(2) 稀土离子向别的离子能量转移使稀土荧光强度减弱。

分别举例如下。

1981年 Okamoto 等人制备了苯乙烯/丙烯酸共聚物(PSAA)、甲基丙烯酸甲酸/甲基丙烯酸共聚物(PMM/MA)的 Eu^{3+} 和 UO_2^{2+} 复合盐^[18],在该体系中,由于 UO_2^{2+} 发射光谱从 480 到 570nm,范围较宽, Eu^{3+} 的 3 个吸收峰于室温下均处在此范围内^[19],因而容易发生 UO_2^{2+} 向 Eu^{3+} 的能量转移,使 Eu^{3+} 荧光强度增大了 30 倍。他们还制备了 Nafion 膜(即全氟磺化膜: Perfluorinated Sulfonate Polymer)的 Eu^{3+} 、 UO_2^{2+} 复合盐^[20],同样发现该体系中 UO_2^{2+} 的存在使得 Eu^{3+} 特征荧光强度急剧上升。早先 De Shange 等人也发现在硼硅酸玻璃中 UO_2^{2+}

体磷光,回到基态,或以非辐射方式将能量转移给稀土离子;

(3) 处于激发态的稀土离子的能量跃迁也有两种形式,以非辐射方式或以辐射方式跃迁到较低能态,再至基态。若以辐射方式从高能态跃迁到低能态时,就产生稀土荧光。当一些稀土离子的激发态与配体的三重态相当或在三重态以下时,才可能由配体的三重态将能量转移给稀土离子,稀土离子从基态跃迁到激发态,然后处在激发态的离子,以辐射方式跃迁到低能态而发出稀土荧光。

早在1963年,Wolff 和 Pressley 首次研究以高分子为基质的稀土荧光材料时就发现, Eu (TTA)₃[TTA:4,4,4-三氟-1-(2-噻吩基)-1,3-丁二酮]在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中发生从配体 TTA 到 Eu³⁺ 的能量转移,从而使 Eu³⁺ 发出强荧光(可望作为激光材料)^[36]。螯合物中 TTA 在 340nm 处吸收的能量作为发射源,摩尔吸光系数为 $\epsilon = 1.16 \times 10^6$ (mol⁻¹ · cm⁻¹),其三重态能级比 Eu³⁺ 的⁵D₀能级高,吸收的能量有效地转移到 Eu³⁺ 的⁵D₀,使 Eu³⁺ 发生⁵D₀→⁷F₂跃迁,在613nm 处发出强荧光。此后这方面的研究引起了广泛的兴趣^[37~40]。我国的李文连等制得 Ce³⁺-PMMA 膜,由 Ce³⁺ 的电子结构可知道,它属于弱荧光组,Ce³⁺ 的4f-5d 吸收太弱,在紫外区内几乎所有的激发能量都为基质 PMMA 所吸收。PMMA 的吸收源于 C=O 的 $\pi\pi^*$ 跃迁,通过 PMMA 中 C=O 与 Ce³⁺ 配体配位,PMMA 吸收的能量从其最低三重态转移到中心离子 Ce³⁺ (²F_{5/2}; ²F_{7/2}),从而可观察到 Ce³⁺ 的荧光^[41]。

从上面的实验事实可以得出结论,配体到稀土离子的能量转移,可以提高稀土的荧光强度。但是,如同金属离子之间的能量转移一样,配体到稀土离子的能量转移也是有条件的,这就是如前所述的^[42]:

(a) 有机配体的发射光谱会覆盖稀土离子的吸收光谱;

(b) 有机配体与稀土离子间的距离小于某

一阈值,否则配体本身将以辐射方式放出能量产生配体荧光或磷光。

例如:1980年 Banks 和 Okamoto^[43]等人精心挑选了苯乙烯、萘乙烯、蒽乙烯3个带芳基的单体,它们的发射光谱依次在 396nm 左右,400nm 左右和 400~460nm 左右,强烈地覆盖了 Eu³⁺ 的吸收光谱,具有很强的向 Eu³⁺ 能量转移的趋势。把它们分别与丙烯酸共聚,再以溶液法制得 PSAA-Eu, PNAA-Eu, PASA-Eu 离子聚合体,本来希望获得强荧光,结果却恰恰相反,这些共聚物的荧光强度甚至连甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸酯共聚物(HPMMA-Eu)都不如(HPMMA 无发生配体→稀土离子的能量转移)。这是因为在离子聚合体中,芳基离金属离子区域太远了,使芳基向 Eu³⁺ 的能量转移无法发生,而芳基在 400nm 左右照样要吸收能量,这样就与 Eu³⁺ 的吸收形成竞争,竞争能力大小依次为蒽基>萘基>苯基,芳基吸收得越多, Eu³⁺ 得到的激发能越少,荧光强度越弱,所以有上述的结果。

3 讨论

综上所述,要通过能量转移制得高稀土荧光的材料,首先应选准稀土元素,其次是选择适当的配体,最后是采取合适的制备方法。

对于有利的能量转移应加以利用,如别的离子向稀土离子、配体向稀土离子的能量转移。而对于只含一种稀土金属的荧光材料而言,则应尽量避免金属离子间的能量转移,也就是要防止离子团粒的形成,这就要求严格控制材料中稀土的百分含量,使离子间距大于 R_0 。但另一方面,稀土含量越高荧光强度越大,为制得高稀土含量而又不出现浓度猝灭的稀土荧光材料,我们把当前采取的几种制备方法作个比较。

3.1 无机稀土盐

无机稀土盐虽可以较好地解决这一矛盾,但无机材料存在难加工成型、价格高等缺点(见前言部分),所以不是我们努力的方向。

得不同 Eu^{3+} 含量的离聚体, 聚合物粉末样品在紫外光照射下均发出与相应自由离子位置相同 (CPS 略有偏移) 的荧光, 且荧光强度随稀土离子含量的增加呈线性增大。后来, 他们制备了聚甲基丙烯酸 (PMA) 的 Eu^{3+} 和 UO_2^{2+} 的复合盐^[49], 李文连也制得聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的铈离聚体^[41], 与上述结果一致, 无发生金属离子间的能量转移。这些都说明 PAA、SPS、CPS、PMA、PMMA 等均聚物的稀土盐中不存在离子团粒结构。刘文敏^[7]采取先合成含稀土离子的烷氧单体 $\text{Dy}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OCOCH}=\text{CHCOOC}_3\text{H}_7)$ 和 $\text{Dy}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{OCOCH}=\text{CHCOOC}_3\text{H}_7)_2$, 然后均聚, 发现均聚物荧光强度明显比单体的强 (Dy 在均聚物中含量是固定不变的, 可认为此法制得的聚合物稀土含量最高), 这是由于 Dy 牢固地接在聚合物的骨架上, 整个分子活动性小, 不易形成离子簇, 无荧光猝灭。

4 超敏跃迁

由第2部分“稀土荧光的产生”中讨论知道, 理论上 f-f 跃迁吸收强度要比 5d-4f 跃迁、电荷跃迁弱得多, 但某些 f-f 跃迁对环境极为敏感, 会产生很强的荧光, 有时可比一般跃迁 (溶液中) 强 200 倍以上^[16], 这些跃迁被称为超敏跃迁 (Hypersensitive transition)。例如, Nagata 等人^[50]发现聚电解质 (如: 聚丙烯酸钠、聚乙烯磺酸钠) 的存在会大大加强 Tb^{3+} 在水溶液中的荧光强度。这一事实被认为是加入聚电解质后, Tb^{3+} 的结合水分子 (水是一种高效的荧光猝灭剂^[51,52]) 为聚合物的羧酸根配体所取代, Tb^{3+} 不对称地接到聚合物阴离子中, 在 Tb^{3+} 周围形成一个独特的不对称环境, 加大了荧光跃迁的可能, 结果使 Tb^{3+} 荧光强度大大提高。超敏跃迁极大地刺激了研究者的兴趣, 甚至, 他们把 Tb^{3+} 或 Eu^{3+} 接到嗜热菌蛋白酶^[53]、核酸^[54]、多糖^[55]等生物大分子时, 也会使荧光强度大大提高。

总结实验规律, 发现这种跃迁的选择定则是: $|\Delta J| \leq 2$, $|\Delta L| \leq 2$, $|\Delta S| = 0$, 这个选择定则和电四极跃迁的选择定则相同。除了有电四极作用外, 还与配位极化、对称性格位、电子振动、共价性等有关^[16]。人们对这种特殊的跃迁进行了仔细的研究, 发现这种跃迁强烈地依赖于稀土离子所处环境的局部不对称性^[56], 当稀土离子处于对称中心位置时, 这种跃迁就不复存在了^[57]。例如: Nagata 等人往 Tb^{3+} 溶液分别加入 EDTA (乙二胺四乙酸)、醋酸, 结果不象加入聚丙烯酸钠, Tb^{3+} 的荧光强度无明显提高, 这是因为 EDTA- Tb^{3+} 或醋酸铽是一个配位对称的络合物^[50], Laporte 选择定则无法解除、 Tb^{3+} 的超敏荧光跃迁禁阻, 所以 Tb^{3+} 的荧光强度无法提高。

进一步的研究发现, 超敏跃迁与 3 个方面的因素有关: (1) 配体的性质; (2) 配体与金属离子间的距离; (3) 配体数目^[2,58,59]。

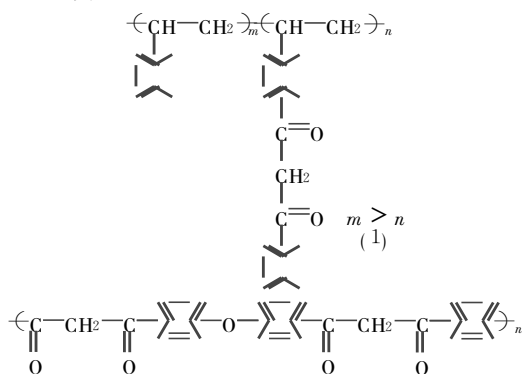
4.1 配体的性质

Nagata 等人在发现往 Tb^{3+} 溶液加入聚丙烯酸 (PAA) 钠或聚乙烯磺酸 (PVS) 钠使 Tb^{3+} 荧光加强的同时, 也发现当把聚丙烯酸钠改为聚甲基丙烯酸 (PMA) 钠, 或把聚乙烯磺酸钠改为聚苯乙烯磺酸钠时, Tb^{3+} 荧光并无相应地明显加强^[50], 这是因为高分子阴离子与稀土离子形成络合物时常常会分子内配位使高分子链收缩^[60], 而当甲基或苯基接到聚合物链中时, 聚合物链柔韧性下降^[61], 使 Tb^{3+} 与羧酸根、磺酸根形成多齿配合物不那么容易^[50]。

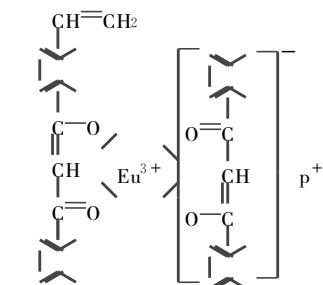
为进一步研究稀土荧光强度与高分子链结构的关系, 他们采用了超声波辐射技术^[14], 众所周知, 超声波会影响大分子的某些化学行为^[62], 如当 Tb^{3+} 的聚丙烯酸钠水溶液在 10℃ 用超声波 (55Hz, 100W) 照射 10~20min 后, 溶液的粘度下降等, 同时 310nm 的吸收峰及 545nm 荧光强度戏剧性提高, 且照射时间越长增强得越多, 停止照射, 在室温下又慢慢地恢复到照射前的水平。出现这一现象是由于在超声波的作用下, 聚丙烯酸钠大分子链被扰乱而收

在水溶液中无与 Tb^{3+} 形成络合物, PSS 与 Tb^{3+} 有络合但很弱,即使它们产生了发色基也无法使 Tb^{3+} 敏化,故荧光强度没有提高。PMA 和 PAA 与 Tb^{3+} 的键接方式相似, Tb^{3+} 通过配位缩到聚合物中并带了 3~4 个水合分子^[65], $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对二种溶液的作用明显不同是因为 PMA 与 PAA 在结构上存在差异, PAA 主链有 αH , 而 PMA 的 α 位为甲基, 众所周知, 主链上的 αH 容易吸引表面的自由基, 通过链转移机理, 在那个位置上产生一个自由基, 发色基估计便由此产生, 所以, 可以认为发色基的形成与主链上存在 αH 有关^[64]。他们还制备了一些可

β 二酮类



(3)



与 MMA 共聚
(P^+ 哌啶 离子)

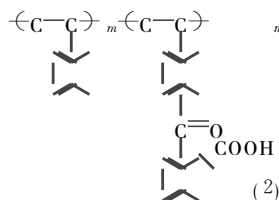
β 二酮, 邻苯甲酸结构单元可与 Eu^{3+} 形成四配位, 但被连接到聚合物主链或作为侧基时, 由于位阻增大, 链的旋转自由度下降, 不易形成多配位^[44,45]。(1) (2) 在 Eu^{3+} 含量小时与链中部分结构单元形成二、三配位, Eu^{3+} 含量增大, 形成的三配位越来越多, 荧光强度也越来越大, 等

能作为发色基分子的含羧基单体如丙酮二羧酸、半醛琥珀酸等, 这些单体与 Tb^{3+} 形成络合物后都会使 Tb^{3+} 敏化产生强荧光^[66~68]。典型的例子还有聚乙烯磺酸盐 (PVS, 有 αH) 和聚苯乙烯磺酸盐 (PSS, 无 αH)^[14]。

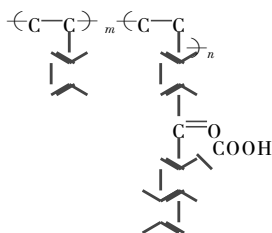
4.2 配位数

荧光强度通常随与稀土离子配位的配体数目改变而改变, 每个稀土离子拥有的配体越多, 荧光强度越大^[69]。Ueba 等人于 1980 年、1982 年研究了 β 二酮系列^[44]、邻苯甲酸系列^[45]含 Eu^{3+} 聚合物的荧光性质, 这们的结构简式如下。

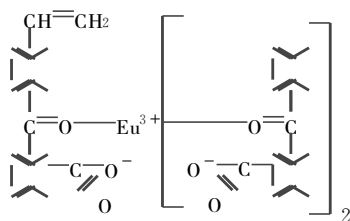
邻苯甲酸类



(2)



(4)



与苯乙烯共聚 (6)

到所有结构单元均与 Eu^{3+} 形成三配位后(最高只能达三配位), 荧光强度就无法再提高了。而 (3) (4) 的位阻更大, 至多只能形成二配位, 故荧光强度要比 (1) (2) 更弱。若先合成四配位的含 Eu 单体 (5) (6), 再与 MMA 或苯乙烯共聚, 由于配位数高, 随着 Eu 含量增大 (即共聚物链中

四配位单元增多), 荧光强度呈线性递增。

既然由于位阻, Ln^{3+} 与聚合物难形成高配位, 发出的荧光较弱, 那么, 如果往高分子体系中引入低分子量的有机配体, 满足稀土的配位数, 制得的多元高分子络合物可望成为一类强荧光材料。1991年 Lei 等在这方面作了探索^[13], 他们制得聚[N-苄基哌啶苯乙烯](简称PBPS), 与稀土 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 或 Gd^{3+} 及 TTA[4, 4-三氟-1-(2-噻吩基)-1, 3-丁二酮]等形成三元高分子络合物, 如 $\text{PBPS}-\text{Eu}^{3+}-\text{TTA}$, $\text{PBPS}-\text{Eu}^{3+}-\text{phen}$ 和 $\text{PBPS}-\text{Eu}^{3+}-\text{mal}$ (马来酰基)等, 与相应的二元高分子络合物 $\text{PBPS}-\text{Eu}^{3+}$ 相比荧光强度分别增强480倍, 50倍和10倍^[13]。由于 Gd^{3+} 电子结构为半充满稳定结构, $\text{PBPS}-\text{Gd}^{3+}$ 原本不发荧光, 但变为三元高分子络合物后也发出了弱荧光。对于不同稀土离子由于电子结构差异, 三元络合体系($\text{PBPS}-\text{Ln}^{3+}-\text{TTA}$) 在600~650nm 的荧光强度顺序为 $\text{Eu}(114) > \text{Sm}(6.7) > \text{Gd}(3.1)$ 。

5 小结

含稀土高分子荧光材料的研究是无机发光和有机高分子合成的交叉, 有着重要的理论意义, 也具有广阔的应用前景。例如: 利用有机配体对紫外光的高吸收及稀土的高发光效率, 把稀土有机配合物分散到高分子薄膜中研制出了荧光转换发光功能农用高分子材料并已获得农田增产达20%的效果^[70]。此外, 这类材料还可制成发光涂料、透明塑料显示材料等, 当然这些应用尚须在工艺技术上进行考究, 最近几年已倍受重视^[71~74]。

通过对上述大量材料的分析归纳, 可以清楚地看到, 欲制得高荧光强度的稀土高分子荧光材料, 应从以下几个方面考虑。

- (1) 选择荧光可能较强的稀土元素(如: Sm 、 Eu 、 Tb 、 Dy) ;
- (2) 稀土离子配位数要高(如用有机小分子饱和之和);
- (3) 合成具有特定结构(如: 有 αH , 较稳

- 定, 易聚合等) 的含稀土元素的单体;
- (4) 为防止离子团粒结构的形成, 得选择一定的聚合方式(如均聚、共聚等) 以制得高稀土含量的有机高分子;
- (5) 也可选择极性较小的含稀土有机小分子对合成的高分子进行掺杂;
- 基于此, 近年来, 我们实验组选择了极性较小的稀土金属烷氧化合物, 在掺杂、共聚、均聚等方面进行了大量的研究工作并取得了一定的成果^[3,7,9,11,12]。

6 参考文献

- 1 李文连 .化学通报, 1991, 8;1
- 2 Okamoto Y. J Macromol Sci Chem. 1987, A 24(3 &4) :455
- 3 汪联辉 .1993年福建师范大学高分子研究所硕士论文
- 4 张若桦 .稀土元素化学 .天津: 天津科技出版社, 1987, Chapt 3
- 5 Dicke G H, Crosswhite H M . Appl Optics, 1963, 2:675
- 6 Blasse G. Handbook in the Physics and Chemistry of Rare Earths. North-Holland Publishing Company, 1979, 4:237
- 7 刘文敏 .1994年福建师范大学高分子研究所硕士论文
- 8 凌启淡 .1996年福建师范大学高分子研究所硕士论文
- 9 生瑜 .1994年福建师范大学高分子研究所硕士论文
- 10 王洪祚, 李志安, 宋桂珍, 王颖, 高分子材料与工程, 1994, 3:27
- 11 王文等 .福建师大首届青年教师科讨会论文汇编, 第四分册(理工科)
- 12 唐洁渊等 .福建师大首届青年教师科讨会论文汇编, 第四分册(理工科)
- 13 Lei Ziqiang, Wang Yunpu. Chinese Chemical Letters, 1991, (2) 11:881
- 14 Yoshino N, Paoletti S, Kido J. Macromolecules, 1985, 18: 1513
- 15 Van Viter L G. Johnson L F. J Chem Phys, 1966, 44: 3514
- 16 张思远, 毕宪章 .稀土光谱理论, 吉林科技出版社, 1991, Chapt 7
- 17 Nakazawa E. Shionoya S. J Chem Phys. 1967, 47:3211
- 18 Okamoto Y, Ueba Y, Nagata I. Macromolecules, 1981, 14:807
- 19 Sinha S P. Europium, Springer-Verlag, New York, 1967, 123
- 20 Nagata I, Li R, Banks E, Okamoto Y. Macromolecules, 1983, 16:903
- 21 De Shagen L G, Cabeza A. Y. Proc IEEE, 1964, 52:1355

- 22 Kropp J L · J Chem Phys, 1967, 46, 843
- 23 Eisenberg A · Polym Prepr Am Chem Soc Div Polym Chem, 1979, 20(1) : 286
- 24 Eisenberg A · King M · Ion-Containing Polymers, Academic Press, New York, 1977, 23
- 25 Yeo S · Eisenberg A · J Appl Polym Sci, 1977, 21, 875
- 26 Yaeger H L · Eisenberg A · Eds · Perfluorinated Ionomer Membranes · American Chemical Society, Washington D C, 1981, Adv Chem Ser, 180, 195
- 27 Roche E J · Pineri M · Duplessix R · Levelut A M · J Polym Sci Polym Phys Ed, 1981, 19, 1
- 28 Ceynowa · J Polymer, 1978, 19, 73
- 29 Komoroski R A · Mauritz K A · J Am Chem Soc, 1978, 100, 7487
- 30 Falk M · In ref 24, 139
- 31 Rodmacq B · Pineri M · Coey J M D · Rev Phys Appl, 1980, 15, 1179
- 32 Heitner-Wirguin C · Bauminer E E · Levy A · Polymer, 1980, 21, 1327
- 33 Eisenberg A · Bird B · Moore R B · Macromolecules, 1990, 23, 4098
- 34 Laveant P L · Revue de Chime Minerals, 1973, 10, 329
- 35 Crosby G A · Whan R E · Alire R M · J Chem Phys, 1961, 34, 743
- 36 Wolff N E · Pressley R J · Appl Phys Lett, 1963, 2, 152
- 37 Sager W F · Filipescu N · Serafin F A · J Phys Chem, 1965, 64, 4
- 38 Samelson H · Lempichi A · Brophy V A · J Chem Phys, 1964, 40, 2547
- 39 Brecher C · Samelson H · Lempichi A · J Chem Phys, 1965, 42, 1081
- 40 Weissman S I · J Chem Phys, 1942, 10, 214
- 41 Wenlian Li · Jakayuke Mishima · Inorg Chem Acta, 1986, 121, 93
- 42 Morawetz H · Science, 1979, 203, 405
- 43 Banks E · Okamoto Y · Ueba Y · J Appl Polym Sci, 1980, 25, 359
- 44 Ueba Y · Banks E · Okamoto Y · J Appl Polym Sci, 1980, 25, 2007
- 45 Ueba Y · Zhu K J · Banks E · Okamoto Y · J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1982, 20, 1271
- 46 Okamoto Y · Ueba Y · Dzhaniybekov N F · Banks E · Macromol, 1981, 14, 17
- 47 Eisenberg A · J P S Polym Symp, 1974, 45, 99
- 48 Eisenberg A · Macromol, 1970, 3, 147
- 49 Okamoto Y · Ueba Y · Nagata I · Banks E · Macromol, 1981, 14, 17
- 50 Nagata I · Okamoto Y · Macromol, 1983, 16, 749
- 51 Kropp J L · Windsor M W · J Chem Phys, 1965, 42, 1599
- 52 Freeman J J · Crosby G A · Lauson K E · J Mol Spectrosc, 1964, 13, 399
- 53 Horrocks W D Jr · Holmquist B · Vallee B L · Prot Natl Acad Sci U · S · A, 1975, 72, 4764
- 54 Wolfson J M · Kearns D R · Biochemistry, 1975, 14, 1436
- 55 Crescenzi V · Brittain H G · Yoshino N · Okamoto Y · J Polym Sci Polym Phys Ed, 1985, 23, 437
- 56 Henrie D E · Fellows R L · Choppin G R · Coord Chem Rev, 1976, 18, 199
- 57 张思远, 发光与显示, 1983, 3, 18
- 58 Henrie D E · Smyser C E · J Inorg Nucl Chem, 1977, 39, 625
- 59 Henrie D E · Henrie B K · J Inorg Nucl Chem, 1977, 39, 1583
- 60 Kaneko M · Tsuchida E · J Polym Sci Macromol Rev, 1980, 16, 467
- 61 Shirai M · Nakatsuka T · Tanaka M · Makromol Chem, 1977, 178, 37
- 62 Elpiner I E · Ultrasound, Translated by Sinclair F L · Consultants Bureau, New York, 1964, Chapter VI
- 63 Henglein A · Gutierrez M · J Phys Chem, 1988, 92, 3705
- 64 Kido J · Okamoto Y · Yoshioka N · Nishide H · Tsuchida E · Polymer, 1992, 33(11) : 2273
- 65 Kido J · Brittain H G · Okamoto Y · Macromol, 1988, 21, 1872
- 66 Sarpotdar A · Burr J G · Photochem Photobiol, 1979, 29, 447
- 67 Morina V F · Sveshnikova E B · Opt Spectrosc, 1971, 31, 316
- 68 Matovich E · Suzuki C K · J Chem Phys, 1963, 39, 1442
- 69 Hong Lu · Shibi Fang · Yingyan Jiang · Chinese J Polym Sci, 1987, 5(3) : 237
- 70 Wenlian Li · Gui Yu, et al · International Conference on Luminescence July 16 1990, PORTUGAL
- 71 小寺正子 · 公开特许公报, 昭52-5897
- 72 Adachi G, et al · Chem Abstr, 1988, 109, 179514q
- 73 徐文英, 郑大刚, 汪月生, 赵贵文, 材料科学进展, 1989, 3, 269
- 74 张其锦, 陈国栋, 汪月生, 罗筱烈, 材料科学进展, 1992, 6, 435

(下转第40页)

Advanced in Studying of Polymer Complexes of Schiff Base

(1) Synthesis and Evaluation of Polymer Bound Schiff Base Complexes

Wang Rongmin, Wang Yunpu

(*Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070*)

Li Shuben

(*OSSO Key State Laboratory, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000*)

Summary The topic of this review concentrates on polymer bound Schiff base complexes during the last decade with 38 references. The synthetic procedures so far adopted include: (a) Polymerization of ligand or metal complexed monomer moieties; (b) Anchoring of small molecules ligand or metal complexes on preformed polymers. Binding of dioxygen and catalytic activity are the promising properties.

Key words Schiff base complex, Polymer bound complex, Synthesis, Catalytic oxidation, Adsorbed oxygen

(上接第58页)

Fluorescence of Polymers Containing Rare Earth Metals

Ling Qidan, Zhang Wengong

(*Institute of Polymer Science, Fujian Teacher's University, Fuzhou 350007*)

Summary In this paper, the studies over the decades on polymers containing rare earth metal are reviewed on the basis of spectroscopy. The discussion focuses on how to improve fluorescence property of this kind of polymer. So the relationship between the fluorescent intensity and preparing method, structure of polymer is investigated in details.

Key words Rare earth, Fluorescence, Polymer

(上接第83页)

Development of Conductivity of the Polyether-Inorganic Salt Complex

Zhai Xiaowen

(*Department of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Engineering, Beijing 100081*)

Wu Rongrui

(*Research and Development Department of High Polymer Materials, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029*)

Summary Study on polyether-Inorganic salt complex has been presented. The effect of salt concentration and structure on conductivity of polyether-salt complex is described. Methods to improve the conductivity of polyether-salt complex are also reviewed.

Key Words Complex, Ion transportation

荷跃迁(电荷跃迁)。

电荷跃迁和 $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ 跃迁的出现往往与稀土离子电子壳层的填充情况有关。例如： Tb^{3+} , $[Xe]4f^8$, 比半充满多了一个电子, 不稳定, $4f$ 壳层的电子容易放出一个电子成为稳定的 $4f^7$ 态, 所以 $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ 跃迁的能量较低, 基组态的 Tb^{3+} 易激发到 $4f^7 5d^1$ 组态, 因此可见到 $5d \rightarrow 4f$ 的荧光光谱^[5]。再如: Eu^{3+} , $[Xe]4f^6$, 比半充满少了一个电子, 也不稳定, $4f$ 壳层容易从配体等接受一个电子成为半充满状态, 电荷跃迁的能量较低, 从电荷跃迁态衰减到 f 组态的激发态(亚稳态), 然后再辐射跃迁回基态或较低的能态便产生了电荷跃迁荧光^[6]。

除了 $5d \rightarrow 4f$ 和电荷跃迁荧光外, 还有一种较为特殊的 $f \rightarrow f$ 跃迁荧光。不同于前二者, 它是跃迁禁阻的, 因为 $f \rightarrow f$ 跃迁是稀土离子 $4f^n$ 组态内的跃迁, 终态和始态的字称相同, 不符合现代光学模型的字称选择定则。字称选择一般是较严格的, 但也不是绝对的, 因为在高分子等体系中, 稀土离子周围常常会形成不对称的化学环境, 使相反宇称的不同组态混入 $4f^n$ 组态中, 字称选择规则就可能被部分解除, 可观察到 $f \rightarrow f$ 跃迁荧光。

根据上面的讨论, 从电子结构来看, 稀土的荧光性能可分为3类, 如表1所示。

表1 稀土荧光性能
(稀土离子的一般电子构型为 $[Xe]4f^n 5s^2 5p^6$)

稀土离子	电子结构	荧光性能
Sc^{3+}	$[Ar]3d^0$	不产生荧光
Y^{3+}	$[Kr]4d^0$	$4f$ 没电子或全充满, 没有 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁。在紫外光区和可见光区均无吸收。
La^{3+}	$[Xe]5d^0$	
Lu^{3+}	$[Xe]4f^{14}$	
Sm^{3+}	$[Xe]4f^6$	能产生强荧光
Eu^{3+}	$[Xe]4f^6$	它们的激发态往往与高分子配体的三重态相当, 能量转移效率高。
Tb^{3+}	$[Xe]4f^8$	
Dy^{3+}	$[Xe]4f^9$	
Ce^{3+} Pr^{3+}	$[Xe]4f^1$ $[Xe]4f^2$	会产生弱荧光
Nd^{3+} Pm^{3+}	$[Xe]4f^3$ $[Xe]4f^4$	它们光谱项之间能量差较小, 非辐射可能
Ho^{3+} Er^{3+}	$[Xe]4f^{10}$ $[Xe]4f^{11}$	性增大, 致使荧光减弱。
Tm^{3+} Yb^{3+}	$[Xe]4f^{12}$ $[Xe]4f^{13}$	

表1可指导我们选择适当的稀土元素作为荧光材料的激活离子, Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Dy^{3+} 的荧光最强, 尤其是 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 得到最为广泛的研究, 从收集到的文献资料看大都集中在这两个元素上, 但在不同场合可能需要不同波长的荧光, 故另两个荧光可能较强的稀土 Dy^{3+} 和 Sm^{3+} 也得到了研究, 这4个离子是荧光材料很好的激活离子。而 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Lu^{3+} 等则没有荧光, 如生瑜^[9]合成了苯乙烯/烷氧钇共聚物和掺钇聚苯乙烯, 只发现基于苯环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的荧光, 没有稀土荧光, 故它们的化合物至多只能作为荧光材料的基质。另外, Nd^{3+} 等发出的荧光极其微弱^[10], 最近, Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 等弱荧光组稀土也得到本实验组的研究^[3,11,12], 试图通过把它们引入高分子使荧光强度得到提高。表中未列出的还有一个 Gd^{3+} : $[Xe]4f^7$, $4f$ 壳层处于半充满电子结构, 较稳定, 它的最低激发态的能级较高($\sim 3200\text{cm}^{-1}$), 在一般配体的三重态能级以上, 一般也不容易产生荧光, 但若吸收较高的能量时也会得到它的荧光, 如 Lei^[13] 等人把它引入到高分子多元配合物中得到了弱荧光。

可见, 把稀土引入高分子基质有可能改善其荧光跃迁, 提高荧光强度。这一方面可制得 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 等的强荧光材料, 另一方面也可开发弱荧光组稀土, 使我国丰富的稀土资源得到充分的利用。改善稀土的荧光跃迁通常有两条途径^[14]: (1) 引入另一种物质, 这种物质易吸收能量并把能量转移给稀土离子; (2) 适当改变稀土离子周围的化学环境, 促使发生“超敏跃迁”。下面将分别展开讨论。

2 能量转移

能量传递是相当普遍而重要的物理现象, 主要是指通过离子间匹配能级进行能量交换的物理过程。能量传递一般可分为两类, 即辐射传递过程和无辐射传递过程。辐射传递过程是一个离子的辐射能被另一个离子再吸收的过程,

→Eu³⁺ 能量转移导致 Eu³⁺ 荧光强度增大5倍^[21]。Kropp 研究了各种不同溶液中的 UO₂²⁺ →Eu³⁺ 能量转移, 认为此过程为偶极矩相互作用或电荷转移引起的非辐射能量传递^[22]。

而在苯乙烯/丙烯酸共聚物的 Tb³⁺ 和 Co²⁺ 复合盐中, 则发生稀土离子 Tb³⁺ 向 Co²⁺ 能量转移, 导致 Tb³⁺ 的荧光强度锐减^[18]。Okamoto 等在研究 Nafion-Tb³⁺/Co²⁺ 盐的荧光行为时也发现 Co²⁺ 的存在导致 Tb³⁺ 的荧光猝灭^[20]。实验所得的 Tb³⁺ 猝灭曲线与理论上从 Forster 方程推出的 Tb³⁺ 猝灭曲线相符。

前面讨论的能级匹配并不一定会导致能量转移, 它只是一个必要条件, 多极矩相互作用还与离子间距有关, 离子团粒结构的存在是金属离子间发生能量转移的前提。例如, 在上面的 UO₂²⁺ →Eu³⁺ 及 Tb³⁺ →Eu³⁺ 能量转移例子中, 之所以会发生能量转移是因为这些离子在离聚体中存在离子团粒结构, 离子间距较小; 假如把苯乙烯/丙烯酸 (PSAA) 或甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸 (PMA) 体系, 由于 Eu³⁺, UO₂²⁺ 或 Tb³⁺, Eu³⁺ 被均匀地分散在整个聚合物体系中, 不存在离子聚集区, 离子间距超出了能量转移的范围, 就没有能量转移的发生^[18]。

离聚体是指高分子主链上含有少量可离子化基团, 并被反离子全部或部分中和的一类新型含金属高分子材料, 其聚集态结构从70年代起得到研究^[23,24], Eisenberg 等人发现这些聚合物中存在亚微观区域, 从电镜图可看到区域中散布着片状的离子团粒 (aggregates)。随后, 人们采用许多的近代物理方法, 如: 介电松弛^[25]、X 光小角散射^[26]、中子散射^[27]、电镜^[28]、NMR^[29]、IR^[30] 及穆斯保尔图^[31,32] 等对离子团粒的结构与性能作了广泛的研究。离子团粒结构中是否形成离子簇、簇的结构、性能、尺寸、分布情况等问题, 文献中尚存在分歧, 但也取得了一些共识, 这就是 Eisenberg 于1990年提出的多重离子对/离子簇模型^[33]: 离聚体中存在有几个离子形成的尺寸仅为零点几个 nm 的多重

离子对, 它相当于一种大尺寸交联点, 限制了高分子的链运动, 离子浓度较高时, 这些分子链运动受限制的区域相互交叠, 构成尺寸在数十个 nm 的既包含离子又包含受限制的高分子链的区域, 称为簇。最近, 王洪祚等人也对簇的大小及稳定性等作了研究, 他们发现不同的合成方法所得稀土离聚体具有不同的聚集态结构^[10]。

离子簇的存在, 使金属离子间距小于多极矩相互作用距离 R₀, 出现能量转移, 使荧光强度发生变化, 这一平均距离 R₀ 取决于离子间相互作用种类、离子种类等。早先, Laveant 等^[34] 也曾指出当发光体中荧光激活剂浓度超过某一范围时, 激活剂本身会起某种杂质的作用, 使发光强度下降, 猝灭浓度可认为是 R₀ 在宏观上的体现。R₀ 值可借助无机稀土盐发生能量传递的猝灭浓度求得, 如 Nakazawa 和 Shionoya 通过含铽偏磷酸钙玻璃 (Ca(PO₄)₂:Tb³⁺) 求得 Tb-Tb 离子间的 R₀ 为 0.53 nm^[17]。对于偶极-偶极相互作用类型, R₀ 还可通过 Forster 方程求得^[35]:

$$R_0^6 = 8.78 \times 10^{-25} K^2 Q n^{-4} J (\text{cm}^6)$$

式中 K —— 偶级/偶极相互作用取向因子;

Q —— 能量给予体无能量传递时的量子产额;

n —— 介质的折射率;

J —— 光谱重叠积分项。

Nagata 等求得 Nafion 膜中 Tb-Co 的 R₀ 为 1.54 nm^[20]。加热 Nafion-Tb/Co 膜至 130℃ 左右, Tb³⁺ 荧光强度又突然增大, 这是因为加热时簇膨胀, 相应的离子间距 R 扩大了约 0.12 nm, 超出了 R₀, 能量转移效率下降, 荧光猝灭程度减弱。

2.2 配体向稀土离子的能量转移

配体向稀土离子能量转移可分为3步说明。

(1) 先由配体吸收辐射能, 从单重态的基态 S₀ 跃迁到激发态 S₁, 其激发能可以辐射方式回到基态 S₀, 产生配体荧光, 也可以非辐射方式传递给三重态的激发态 T₁ 或 T₂;

(2) 三重态激发能也可以辐射方式放出配

3.2 有机小分子

基态 Ln^{3+} 的 4f 轨道因受外层 $5s^2 5p^6$ 的屏蔽, 同有机配体轨道相互作用弱, 没有较大范围的相互作用, 4f 轨道难以参与成键。 Ln^{3+} 离子参与成键的是那些能量较高的外层轨道, 因此稀土离子与配位体之间的相互作用以静电为主, 所形成的配位键离子性百分数高、键的方向性也很不明显, 稳定化能很小。因此稀土元素的有机小分子配合物稳定性很差^[7], 如 Eu^{3+} 与 β -二酮形成配合物, 荧光性能虽也不错, 但是容易分解^[35]。

3.3 高分子掺杂

把有机小分子稀土络合物掺杂到高分子体系中, 一方面可提高稳定性^[44], 另一方面也可改善稀土荧光性能。例如把 $\text{Eu}(\text{OAc})_3$ 或 $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ 掺杂到聚苯乙烯^[44, 45]或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[46]中, Eu^{3+} 的荧光强度与 Eu 含量呈线性递增关系。由于 Eu^{3+} 已被有机配体预先配位饱和, 在体系中稀土金属离子间距较大, 无法形成簇, 不发生同种离子间能量转移, 所以不出现浓度猝灭, 荧光强度随 Eu^{3+} 含量增大而增强, Eu 可达较高的含量。可见在制备稀土高分子荧光材料上, 掺杂不失为一种简便、适应性广和实用性强的方法。但它主要为物理混合, 还存在许多的局限性。因为大多数稀土化合物尤其是稀土无机物与树脂的亲合性小, 高浓度掺和时很难使稀土化合物均匀地分散在分子基质中, 树脂中稀土化合物粒径有的高达几微米, 不仅使材料透明性变差, 也使材料的强度受损, 所以用这种方法得不到高稀土含量高透明性的稀土高分子荧光材料^[3]。

3.4 共聚高分子

早先, Banks 等人制得苯乙烯/丙烯酸共聚物(PSAA), 甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物(PMM/MA), 苯乙烯/马来酸共聚物(PS-MA), 分别把这些共聚物溶于酮, 加入稀土三氯化物的醇/酮溶液, 混匀后抽掉溶剂制得 Sm^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} 不同含量的共聚物稀土盐, 荧光测定发现除了 PSMA 外, 这些离聚体

均出现浓度猝灭^[43]。后来, 汪联辉合成 10 种含双键的烷氧钕单体:

$\text{Nd}(\text{OR})_{3-n}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOR})_n$, R 为烷基, $n=1$ 或 2

然后与甲基丙烯酸甲酯共聚^[3], 如前所述, 由于 Nd^{3+} 的电子结构, 发光强度较弱, 刘文敏将 Nd^{3+} 改为 Dy^{3+} 得到类似的共聚物^[7], 这些共聚物的稀土荧光强度均随稀土含量增大而线性递增, 未出现浓度猝灭。可见, 不同的合成方法荧光性能有所不同。

1994 年, 王洪祚等人深入研究了上述两种合成方法的差别^[10], 方法 I 先聚合, 后成盐: 以丙烯酸丁酯与丙烯酸共聚物为基础, 经离子交联制得含 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 的离聚体; 方法 II 先制含稀土单体后共聚: 用盐基性单体丙烯酸稀土盐与丙烯酸丁酯共聚制得含 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 的离聚体。比较这两类离聚体的荧光性质, 与 Banks 及汪、刘的结果相似, 方法 I 所得的离聚体出现了浓度猝灭现象, 方法 II 所得的离聚体则无此现象。原因是方法 I 制得的离聚体, 当稀土含量较高时 (Eu^{3+} , 4~5% (wt), Tb^{3+} , 3~4% (wt), 相应羧基含量为 13.5%, 中和度 100%), 稀土离子的实际分布除离散于聚合物基质的配位结构单元外, 大部分由于库仑引力作用形成多重离子对, 多重离子对聚集形成离子簇, 金属离子间距小于 R_0 便发生同种稀土离子间的能量转移, 导致稀土荧光浓度猝灭^[10, 47, 48]。但方法 II 所得的离聚体, 因系从具有三度空间的盐基性单体丙烯酸盐、顺酐/醇盐出发经共聚而成, 空间位阻作用使生成的配位结构单元在体系中难于接近和聚集, 使稀土离子间距较大, 分散于体系中, 随着体系中稀土离子含量增大, 因仍保持较远距离, 不易产生浓度猝灭^[10]。

3.5 均聚高分子

不会出现稀土离子簇, 不发生浓度猝灭。Okamoto 等人在这方面也做了许多有意义的探索, 他们通过自由基聚合制得聚丙烯酸(PAA)、部分磺化聚苯乙烯(PS)、部分羧化聚苯乙烯(CPS)等均聚物^[43], 再用离子交换法制

