

聚合物稀土配合物发光材料的合成与性能研究

刘 丹^{1,2}, 王忠刚^{1*}

(1 大连理工大学化工学院高分子材料系, 大连 116024;

2 嘉兴学院生物与化学工程学院, 嘉兴 314001)

摘要: 聚合物稀土配合物兼具稀土离子独特的发光特性和聚合物易加工成型等优点, 在平面显示和信息通讯等领域具有巨大的应用潜力, 研究开发新型大分子配体以及稀土含量高且荧光强的聚合物稀土配合物材料具有重要意义。本文重点对聚合物稀土配合物发光材料结构设计和合成方法的研究进展进行了综述, 并从大分子配体和高分子稀土配合物的结构与发光性能关系的角度进行了深入分析, 对聚合物稀土配合物发光材料的应用前景进行了展望。

关键词: 聚合物; 稀土配合物; 发光材料; 合成; 性能

稀土发光材料在发光材料领域占有非常重要的地位^[1~6]。聚合物材料具有原料丰富、易成型加工、物理化学稳定性好、力学性能优良、质轻价廉等优点。将具有特殊的发光性能的稀土材料引入到聚合物基体中可获得一类聚合物基稀土发光材料^[7, 8]。1963 年 Wolff 和 Pressley^[9] 将铕的小分子配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ (TTA 为噻吩甲酰三氟丙酮) 直接掺杂于聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中, 首次获得了掺杂型聚合物基稀土发光材料。稀土直接掺杂制备聚合物发光材料的方法简单, 然而, 研究发现, 该方法制备的材料在荧光强度达到一定值后, 稀土离子的集聚使稀土离子之间发生能量传递, 导致以辐射跃迁的能量减少, 从而表现为荧光强度迅速降低, 即“浓度猝灭”现象。

为解决上述问题, 可将稀土离子通过配位键键合到大分子链上, 制备聚合物稀土配合物材料。相对于掺杂型稀土聚合物, 聚合物稀土配合物发光材料具有更加优异的综合性能, 在光致发光、激光材料、太阳能转换以及光学通讯等领域更具应用前景^[10~14]。聚合物稀土配合物发光材料的合成方法主要为两种: (1) 以可发生聚合反应的小分子稀土配合物作为单体, 通过均聚或与其它有机单体进行共聚制备; (2) 使稀土离子与带有可配位基团的聚合物进行配位反应。除此之外, 原位复合法也可用于聚合物稀土配合物发光材料的制备。本文将重点对前这两种常用的合成方法的研究进展情况进行综述, 并简单介绍原位复合法合成方法, 对比分析不同合成方法制得的聚合物稀土配合物材料结构与发光性能之间的关系。

1 小分子稀土配合物单体的聚合反应

小分子稀土配合物单体主要是利用稀土离子与小分子配体之间的配位反应制得的, 要求其中的小分子配体要带有活性基团, 如可发生自由基聚合的双键 (最典型的配体为丙烯酸) 或可发生缩聚反应的氨基、羟基等, 以保证小分子稀土配合物具有一定的活性, 通过均聚或与其它活性单体的自由基共聚或缩聚反应制得聚合物稀土配合物发光材料。

刘文敏等^[15] 合成了含有双键的镧烷氧单体 (DM), 并在偶氮二异丁腈 (AIBN) 的引发下均聚, 获得了聚合物镧配合物 (PDM)。其能够发射出 Dy^{3+} 的特征荧光, 且由于 Dy^{3+} 键合在聚合物骨架上, 使 Dy^{3+} 均匀分散于体系中, 不易聚集产生“浓度猝灭”, 故其荧光强度远高于小分子配合物单体 DM。上述研究结

收稿: 2011-6-29; 修回: 2011-7-7;

基金项目: 教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目 (NCET-06-0280) 资助;

作者简介: 刘丹 (—), 女, 讲师, 从事功能高分子材料研究;

* 通讯联系人: E-mail: zgwang@dlut.edu.cn.

果表明聚合物稀土配合物的荧光强度要高于相应的小分子稀土配合物。Du 等^[8] 首先利用 Eu^{3+} 与萘甲酸(Nap)和AA之间的配位反应合成了稀土配合物 $\text{Eu}(\text{Nap})_2\text{AA}$, 然后使其分别与苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚, 制备了两种聚合物稀土配合物 $\text{PS}/\text{AAEu}(\text{Nap})_2$ 和 $\text{PMM}/\text{AAEu}(\text{Nap})_2$ (图1)。研究表明, 在紫外光激发下, 制得的聚合物稀土配合物能够发射出较强的红色荧光, 且其发光强度明显高于小分子配合物单体 $\text{Eu}(\text{Nap})_2\text{AA}$ 。

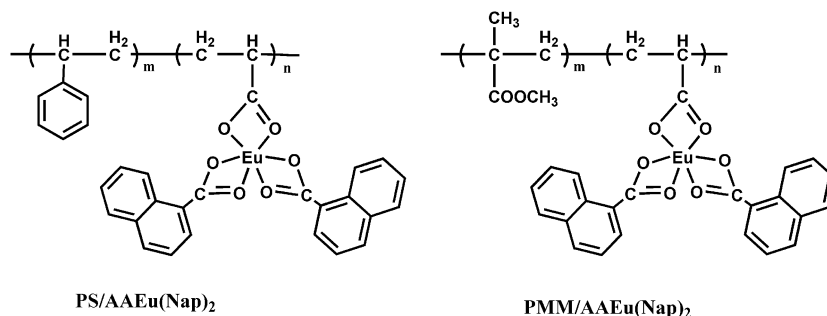


图1 PS/AEEu(Nap)₂ 和 PMM/AEEu(Nap)₂ 的结构

Figure 1 Structures of PS/AEEu(Nap)₂ and PMM/AEEu(Nap)₂

Okamoto 等^[16] 首先合成了含 Eu^{3+} 的小分子配合物单体(见图2), 然后在 AIBN 的引发下, 与苯乙烯单体进行共聚, 制得了可发射红色荧光的含 Eu^{3+} 共聚物, 其荧光强度随着 Eu^{3+} 含量的增加而线性增加。

Wang 等^[17] 首先以 AA 和不同的 β -二酮小分子化合物(如 acac、BA、DBM 或 TTA, 其中 acac 为乙酰丙酮, BA 为苯甲酰丙酮, DBM 为二苯甲酰甲烷)为配体制得稀土配合物单体, 然后再与 MMA 进行共聚反应(见图 3a), 最终制得一系列含 Eu^{3+} 共聚物荧光材料。将 poly(MMA-co-AAEu(TTA)₂) 共聚体系与 $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{AA}$ 直接掺杂于 PMMA 中得到的 $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{AA}/\text{PMMA}$ 掺杂体系的荧光

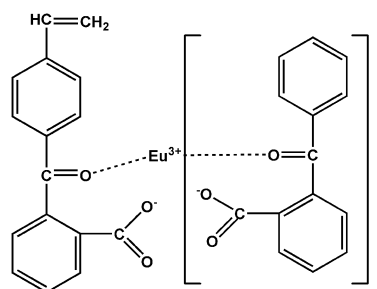


图2 含 Eu^{3+} 的小分子配合物单体

Figure 2 Structure of the Eu^{3+} -containing small molecular complex

性能进行了对比(见图 3b), 对于掺杂体系, 当 Eu^{3+} 的含量为 2.71 mol% 时, 荧光强度达到最大值, 继续增加稀土离子的含量则出现“浓度猝灭”现象。而对于共聚物 poly(MMA-co-AAEu(TTA)₂) 体系来说, Eu^{3+} 的含量在 0~6.38 mol% 测试范围内, 荧光强度均随着 Eu^{3+} 含量的增加而逐渐增大。

2 原位复合法

利用小分子稀土配合物单体的聚合反应制备聚合物稀土配合物发光材料时, 首先必须制备稀土配合物单体, 由于其具有聚合活性, 故制备条件要求较高, 然后使其均聚或与其它单体共聚, 相当于“两步反应”, 制备过程相对繁琐, 而原位复合法则是直接将稀土化合物加入到聚合单体中进行原位聚合, 一步反应制备聚合物稀土配合物, 制备过程相对简单。

王冬梅等^[18] 使稀土离子与 MA 的羧基以及有机配体 Phen 和 DBM 同时配位, 采用原位复合的方法制备了含稀土配合物透明树脂(见图 4a), 可发射出稀土离子的特征荧光, 且在稀土配合物含量相同的情况下, 原位复合法制备树脂的荧光强度明显高于直接掺杂法制得的光学树脂, 且荧光寿命明显延长。通过对原位复合法制备的光学树脂中稀土配合物的微观形态研究发现, 在聚合物基质中形成的稀土配合物较均匀地分散于聚合体系中, 稀土配合物的尺寸均小于 20 nm(见图 4b), 这说明这种原位复合方法中聚合物链段不仅有效地控制了生成的稀土配合物的尺寸, 也使稀土配合物稳定地分散在三维的聚合物网络中。

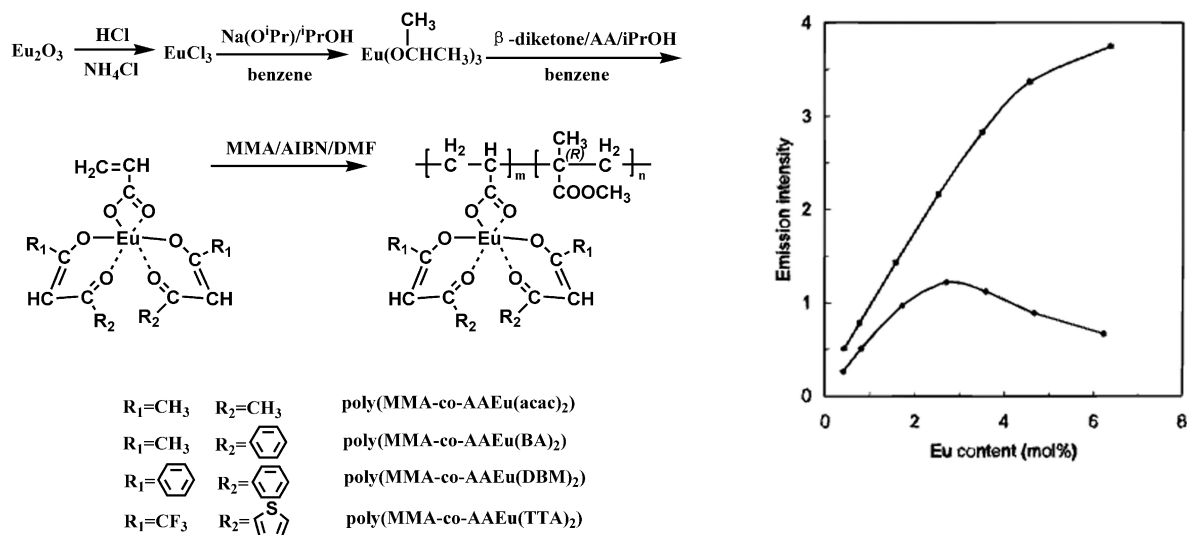


图 3 含 Eu³⁺ 共聚物的制备(a) 及 poly(MMA-co-AAEu(TTA)₂) 和 Eu(TTA)₂AA/PMMA 的荧光强度与 Eu³⁺ 含量之间的关系(b)

Figure 3 Preparation of the Eu³⁺-containing copolymers(a) and dependence of the emission intensities of poly(MMA-co-AAEu(TTA)₂) and Eu(TTA)₂AA/PMMA on the Eu content (b)

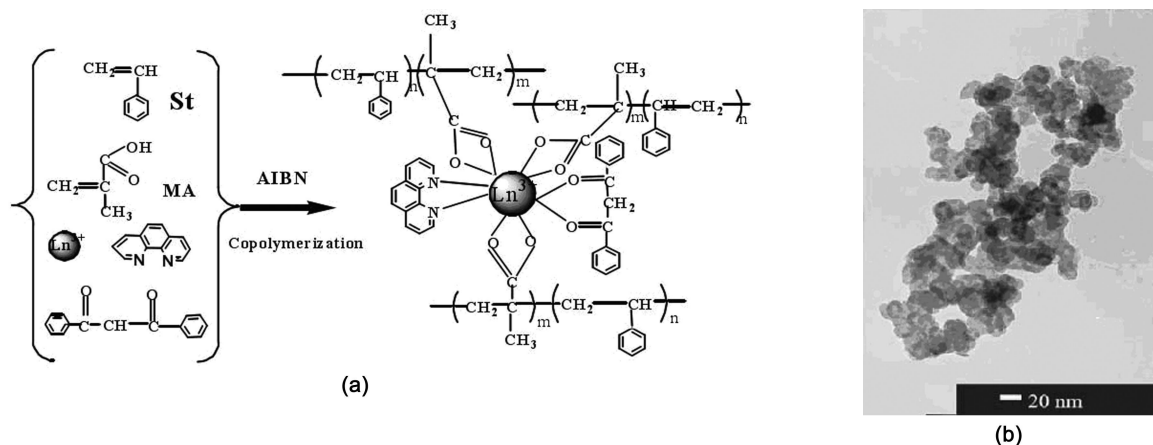


图 4 原位复合法制备含稀土配合物透明光学树脂的过程(a) Eu³⁺-3(TTA)-2O(phen)-MA/St 光学树脂的 TEM 照片(b)

Figure 4 Synthetic route for the optical resins Eu-containing lanthanide complexes by in situ composite method (a) and TEM photo of the composite resin containing Eu³⁺-3(TTA)-2O(phen)-MA/St

3 稀土离子与聚合物的配位反应

在聚合物链上引入一些可与稀土离子发生配位反应的基团,如羧基、磺酸基、β-二酮、吡啶和冠醚等,利用这些基团与稀土离子之间的配位反应,可将稀土离子直接键合于聚合物链上,从而制得聚合物稀土配合物发光材料。

3.1 稀土离子直接与含配位基团的聚合物配位

Okamoto^[19, 20]研究了含有 Dy³⁺、Er³⁺、Eu³⁺、Sm³⁺、Tb³⁺ 稀土离子的聚合物材料的荧光性能,这些聚合物基体材料主要包括聚丙烯酸(PAA)、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(PMMA)等。研究表明,这些含稀土离子的聚合物材料在紫外光的激发下均可发射出各自稀土离子的特征荧光。同时也发现,对于以 PSAA 和 PMMA 为基体的稀土材料,当稀土含量为 4~6%时荧光强度达到最大值,随着稀土离子含量的继续增加,荧光出现了猝灭。

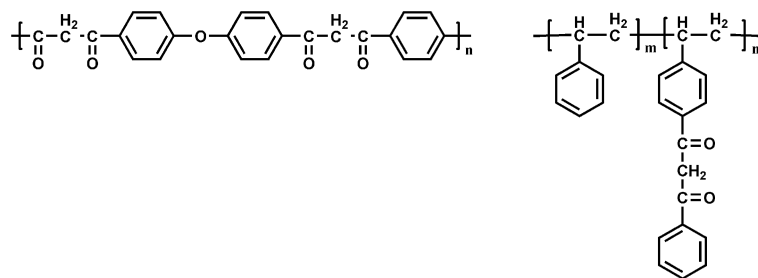


图5 主链和侧链上含有β-二酮结构的聚合物

Figure 5 Structures of poly(aryl β-diketone) and poly(p-benzoylacetylstyrene)

Ueba 和 Liang 等^[21, 22] 将含有 β-二酮或羧基的聚合物与稀土离子配位(见图 5 和图 6), 得到了具有较好单色性的发光材料。但聚合物分子链的空间位阻使得稀土离子与配位基团的配位反应比较困难, 稀土离子的配位数很难得到满足, 导致聚合物稀土配合物的荧光强度较低。

3.2 稀土离子同时与高分子配体和小分子配体配位

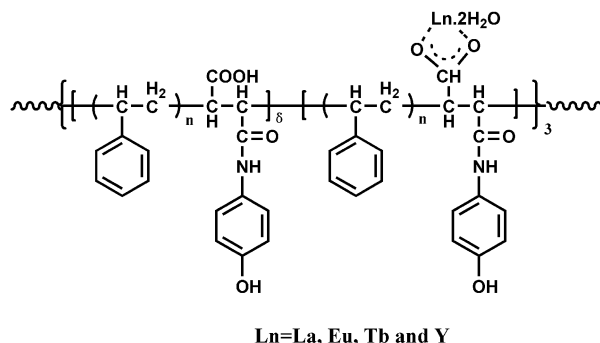
针对上述问题, 研究者发现在聚合物稀土配合物体系中引入有机小分子化合物, 如 TTA、DBM、Phen 等作为小分子配体, 可与聚合物起到协同配位的作用, 有利于满足稀土离子高配位数的要求, 同时小分子配体可参与能量吸收与分子内的能量传递, 因此可降低产生“浓度猝灭”的可能性, 提高稀土离子的荧光发射强度。

Wang 等^[23] 制备了不同类型的含可与稀土离子配位的基团的聚合物, 包括聚苄基丙二酸苯乙烯(PBMAS)、聚苄基丙酮苯乙烯(PBAAS)、聚苄基偶氮羟基苯甲酸苯乙烯(PBAABAS)(见图 7)。以其作为高分子配体, 分别以 TTA、8-羟基喹啉(HQ)、Phen 等作为小分子协同配体, 制得了多种含 Eu^{3+} 的聚合物荧光材料。结果表明, 当未加入协同配体时, 由于 Eu^{3+} 和聚合物之间的多重配位键的形成受到空间位阻的限制, 键旋转的自由度降低, 得到的聚合物稀土配位体系的荧光强度较弱, 而引入了小分子配体的配位聚合物体系则能够发射出很强的荧光。

Feng 等^[24] 合成了四种聚合物, 包括 PBDP、

PBDAs、PBDSb 和 PBDBi, 分别利用大分子侧链上的 P、As、Sb 和 Bi 与 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Sm^{3+} 之间的配位反应, 以不同的小分子化合物(如 TTA、Phen 和 HQ) 作为协同配体, 制备出了一系列具有优良荧光性能的聚合物稀土材料(见图 8)。

王忠刚课题组^[25~30] 设计合成了一类含羧基侧基的新型聚芳醚酮高分子配体(PEKs, 包括 PEK-1、PEK-2 和 PEK-3), 与上述传统的丙烯酸类聚合物相比, 该类聚合物不仅具有羧基可配位基团, 而且其庞大的刚性芳香骨架结构使其具有更加优异的热性能(如玻璃化转变温度均超过 210°C , 5% 热失重温度均高于 402°C), 同时还具有较好的溶解性及成膜性, 因而是一类综合性能优异的聚合物材料。同时, 分别



$\text{Ln}=\text{La, Eu, Tb and Y}$

图6 Ln-PSHPEA 的结构

Figure 6 Structure of Ln-PSHPEA

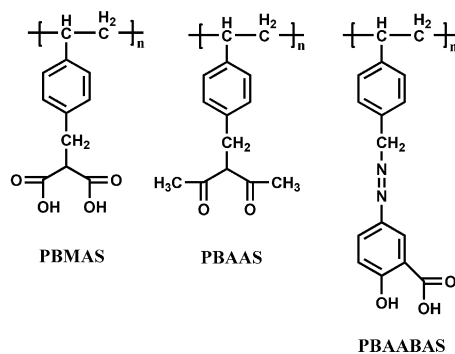
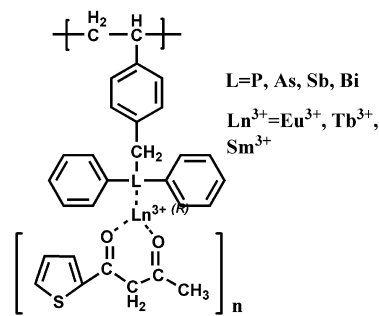
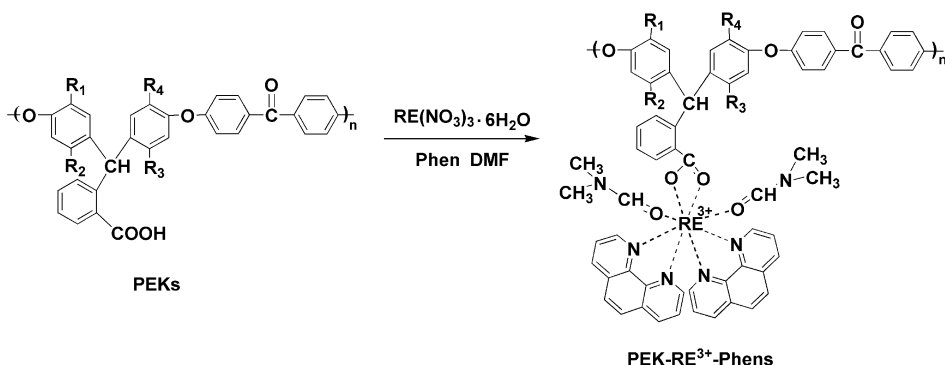


图7 PBMAS, PBAAS 和 PBAABAS 的结构

Figure 7 Structures of PBMAS, PBAAS and PBAABAS

以 Phen、DBM 和 HQ 作为协同配体, 以 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Dy^{3+} 作为中心稀土离子, 制得了一系列新型聚芳醚酮稀土配合物(见图 9)。研究表明, 稀土离子通过配位的方式能够均匀地分布于配位聚合物体系中。在紫外光的激发下, 聚芳醚酮稀土配合物能够发射出各自稀土离子较强的特征荧光并具有较好的单色性, 其荧光性能(荧光强度和荧光寿命)均优于相应的小分子配合物。例如, 对于 Tb^{3+} 聚芳醚酮配合物, 与 Tb^{3+} -Phen 相比, PEK-1- Tb^{3+} -Phen 的荧光强度提高了近 5 倍, 荧光寿命也从 0.63 ms 延长为 0.95 ms。另外, 小分子配体的引入, 有助于满足稀土离子的配位数, 并可参与能量的吸收与传递, 与高分子配体之间起到了协同配位作用, 使材料的荧光强度显著增强, PEK-1- Tb^{3+} -Phen 的荧光强度约为 PEK-1- Tb^{3+} 的荧光强度的 32 倍。同时, 小分子配体的协同配位作用可有效避免“浓度猝灭”, 使材料的荧光强度随体系中稀土含量的增大而显著增强。

图 8 $\text{L-Ln}^{3+}(\text{TTA})_n$ 的结构Figure 8 Structures of $\text{L-Ln}^{3+}(\text{TTA})_n$ 

PEK-1: $\text{R}_1=\text{R}_4=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$; PEK-2: $\text{R}_1=\text{R}_4=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$; PEK-1: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$

RE^{3+} : Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} or Dy^{3+}

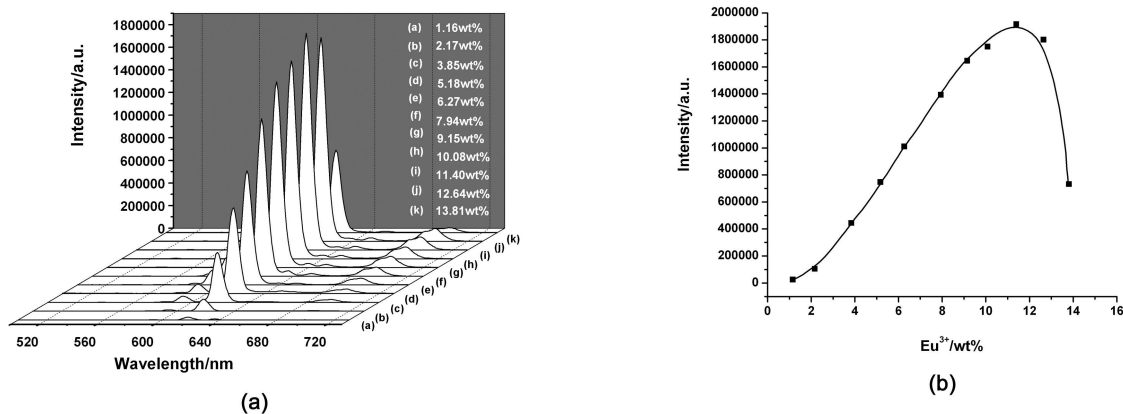
图 9 聚芳醚酮稀土配合物 $\text{PEK-RE}^{3+}\text{-Phens}$ 的合成Figure 9 Synthesis of polyaryletherketone rare earth complex $\text{PEK-RE}^{3+}\text{-Phens}$ 

图 10 不同 Eu^{3+} 含量的 $\text{PEK-1-Eu}^{3+}\text{-Phen}$ 的荧光发射谱图 (a) 及 $\text{PEK-1-Eu}^{3+}\text{-Phen}$ 的荧光强度与 Eu^{3+} 含量之间的关系 (b)

Figure 10 Fluorescence emission spectra of $\text{PEK-1-Eu}^{3+}\text{-Phen}$ with different content of Eu^{3+} ion (a) and dependency of emission intensity of $\text{PEK-1-Eu}^{3+}\text{-Phen}$ complex on the content of Eu^{3+} ion (b)

王忠刚课题组^[26]研究了不同 Eu^{3+} 含量的 PEK-1- Eu^{3+} -Phen 的荧光发射谱图及 PEK-1- Eu^{3+} -Phen 的荧光强度与 Eu^{3+} 含量之间的关系(见图 10), 可以看出, Eu^{3+} 的含量在 1.16-11.40%(wt) 的范围内, 荧光强度均随着 Eu^{3+} 含量的增加而逐渐增大, 没有出现“浓度猝灭”的现象。另一方面, 制得的聚芳醚酮稀土配合物可溶于 DMF、DMSO 和 NMP 等常用有机溶剂中, 可通过旋转或浇铸的方法制得薄膜样品, 在 365nm 的紫外灯照射下可发射出非常强的荧光(见图 11)。所制备的上述新型的聚合物稀土配合物材料不仅具有较强荧光发射、较好单色性和较长荧光寿命, 而且具有优异成膜性, 使该类材料成为极具应用潜力的功能性材料。

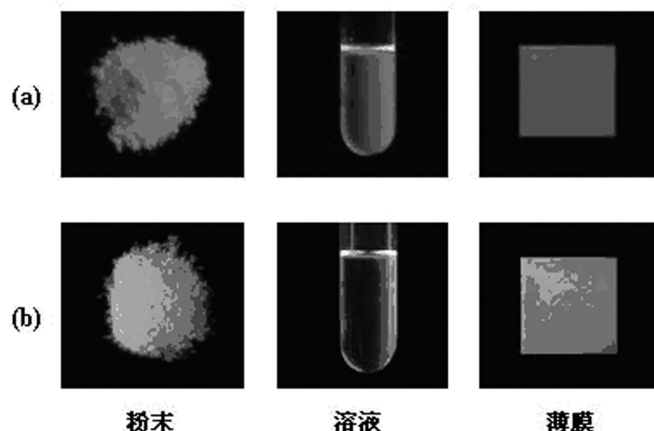


图 11 PEK-1- Eu^{3+} -Phen 和 PEK-1- Tb^{3+} -Phen 粉末、溶液和薄膜样品的荧光照片

Figure 11 Emission images of powder, solution and film samples of (a) PEK-1- Eu^{3+} -Phen; (b) PEK-1- Tb^{3+} -Phen under the UV lamp ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

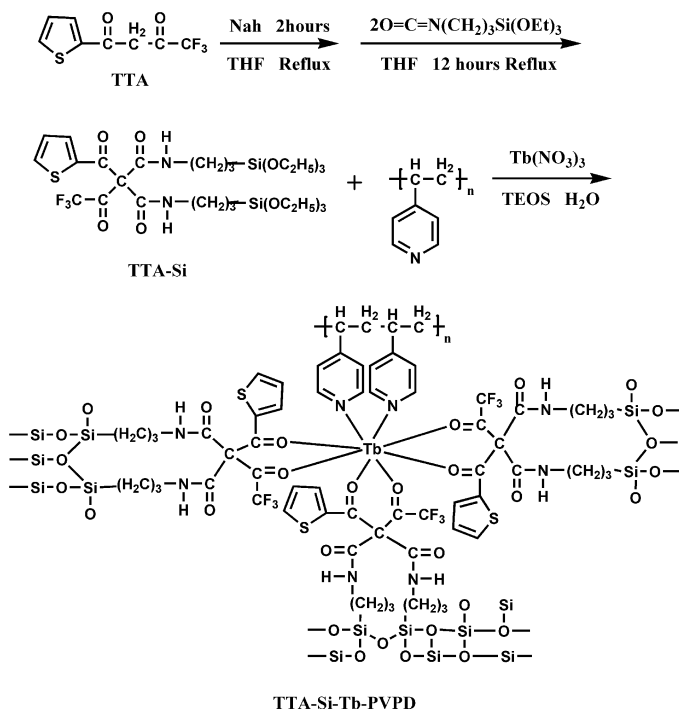


图 12 TTA-Si-Tb-PVPD 的合成

Figure 12 Synthesis of TTA-Si-Tb-PVPD

3.3 稀土无机有机聚合物杂化

近年来, Yan 课题组在稀土无机有机聚合物杂化发光材料的化学键组装方面做了大量的研究工

作^[31~34]。他们合成了三种碳链聚合物(PVPD、PMAA 和 PVPDMAA),然后采用偶联剂分子三乙氧基硅烷基异氰酸酯(TESPI)对稀土离子的优良配体 TTA 进行修饰,得到了交联前驱体 TTA-Si,利用稀土离子与聚合物分子链上的配位基团以及 TTA-Si 上 β -二酮功能基团间的配位反应,合成了三种铽杂化聚合物发光材料(TTA-Si-Tb-PVPD、TTA-Si-Tb-PMAA 以及 TTA-Si-Tb-PVPDMAA),图 12 给出了 TTA-Si-Tb-PVPD 的制备过程。研究表明,制得的聚合物杂化体系的结构均一,体系内分子间可进行有效的能量传递,在紫外光激发下杂化材料可显示出较强的 Tb³⁺ 的荧光发射,在光电器件中具有潜在应用。另外,他们还制备了一种新型的稀土有机/无机/聚合物杂化材料 Eu/Tb-(PHA-Si)-PMMA。研究表明聚合物 PMMA 的引入可显著提高杂化材料的荧光性能,与未引入 PMMA 的二元杂化材料 Eu/Tb-(PHA-Si)相比,三元杂化材料 Eu/Tb-(PHA-Si)-PMMA 表现出更强的荧光,更长的荧光寿命和更高的量子效率。

4 结语与展望

聚合物稀土配合物兼具稀土离子独特发光性能和聚合物优异的成膜性、加工性能等,作为荧光材料、激光材料以及光功能转换材料等在诸多领域具有广阔的应用前景。为了获得具有优异发光性能,且成膜性及加工性好的聚合物稀土配合物发光材料,近年来,研究者在聚合物稀土配合物的制备方法,大分子配体和小分子共配体的结构及其与发光性能间的关系等方面均取得较大研究进展:

(1) 利用小分子配合物单体聚合反应将稀土离子直接键合于大分子链上,有助于稀土离子的均匀分散,可有效避免因稀土离子聚集造成的“浓度猝灭”现象,荧光强度可随稀土含量线性增大,可得到稀土含量高且荧光较强的聚合物稀土发光材料。但另一方面,该方法对稀土配合物单体和聚合物的要求比较高,稀土配合物单体必须具有活性,易与聚合物单体发生聚合反应,同时在聚合反应时,由于稀土配合物单体的分子量比较高、空间位阻大,导致产率一般较低;

(2) 将稀土化合物加入到聚合单体中进行原位聚合,可以制备稀土配合物在聚合物基质中较均匀分散的聚合物稀土配合物材料。此原位复合方法制备聚合物稀土配合物的过程相对简单,但复杂的反应体系也会使反应产物的结构不易控制;

(3) 将可配位基团引入到高分子链上制备大分子配体,利用小分子配体(如 Phen、TTA、DBM 等)与大分子配体进行协同配位,可满足稀土离子多配位数的要求,制得具有优异荧光性能的发光材料;

(4) 稀土无机有机聚合物杂化发光材料兼具稀土配合物发光性能和无机基质良好的化学、热力学稳定性,以及聚合物材料良好的加工性能等。而且,由于体系中稀土离子与无机材料和有机聚合物之间均以配位键结合,可满足稀土离子高配位数的要求,能够有效避免稀土离子的“浓度猝灭”现象,从而可获得具有良好荧光性能的新型稀土聚合物发光材料。

在聚合物稀土配合物发光材料的实际应用中,应综合考虑聚合物的结构与性能、聚合物与稀土离子的能量匹配关系以及稀土离子的发光特点,根据对材料热性能、力学性能、发光性能和成膜性能的要求选择合适的制备方法,同时兼顾材料合成方法的难易程度以及制备成本等。目前有关聚合物稀土配合物发光材料领域还多处于材料结构设计、合成和发光性能的实验室研究阶段。今后的研究要在进一步深入研究材料的发光机理和结构与性能之间的关系的的同时,加强不同专业背景科研人员共同交叉协作,加快聚合物稀土配合物发光材料产业化应用的步伐。

参考文献:

- [1] Chai W J, Li W X, Sun X J, Ren T, Shi X Y. J Lumin, 2011, 121(2): 225~230.
- [2] Zhang F, Zhao D Y. ACS Nano, 2009, 3: 159~164.
- [3] Eliseeva S V, Kotova O V, Gumy F, Semenov S N, Kessler V G, Lepnev L S, Bünzli J-C G, Kuzmina N P. J Phys Chem A, 2008, 112: 3614~3626.
- [4] Wang H G, Li Y X, Sun L, Li Y C, Wang W, Wang S, Xu S F, Yang Q B. J Colloid Interface Sci, 2010, 350: 396~401.
- [5] Yang T L, Zhang J J, Gao M, Yang J H. J Rare Earths, 2010, 28: 179~182.

- [6] Yan Z Z, Dai G L, Liang H D, Lin Y Q. J Lumin, 2011, 26: 218~222.
- [7] Quang A Q L, Besson E, Hiedle R, Mehdi A, Reyé C, Corriu R, Ledoux-Rak I. Opt Mater, 2007, 29(8): 941~948.
- [8] Du C X, Xu Y, Ma L, Li W L. J Alloys Comp, 1998, 265: 81~86.
- [9] Wolff N E, Pressley R J. Appl Phys Lett, 1963, 2: 152~154.
- [10] Guo L, Wu S Z, Zeng F, Zhao J Q. Eur Polym J, 2006, 42: 1670~1675.
- [11] 唐洁渊, 章文贡. 高分子学报, 2002, 4: 479~486.
- [12] Cong Y, Fu J, Cheng Z Y, Li J, Han Y C, Lin J. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2005, 43: 2181~2189.
- [13] Zhao L M, Yan B. J Non-Cryst Solids, 2007, 353: 4654~4659.
- [14] Shunmugam R, Tew G N. Polym Adv Technol, 2007, 18: 940~945.
- [15] 刘文敏, 汪联辉, 王家芳, 章文贡. 中国稀土学报, 1999, 17: 20~23.
- [16] Ueba Y, Zhu K J, Banks E, Okamoto Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1982, 20: 1271~1278.
- [17] Wang L H, Wang W, Zhang W G, Kang E T, Huang W. Chem Mater, 2000, 12: 2212~2218.
- [18] Wang D M, Zhang J H, Lin Q, Fu L S, Zhang H J, Yang B. J Mater Chem, 2003, 13: 2279~2284.
- [19] Banks E, Okamoto Y, Ueba Y. J Appl Polym Sci, 1980, 25: 359~368.
- [20] Okamoto Y, Ueba Y, Dzhaniybekov N F, Banks E. Macromolecules, 1981, 14: 17~22.
- [21] Ueba Y, Banks E, Okamoto Y. J Appl Polym Sci, 1980, 25: 2007~2017.
- [22] Liang X, Jia X Q, Yang Y, Hou L P. Eur Polym J, 2010, 46: 1100~1105.
- [23] Wang Y P, Lei Z Q, Feng H Y, Bao J T, Wang Y B. J Appl Polym Sci, 1992, 45: 1641~1648.
- [24] Feng H Y, Jian S H, Wang Y P, Lei Z Q, Wang R M. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 1605~1611.
- [25] Liu D, Wang Z G. Polymer, 2008, 49: 4960~4967.
- [26] Liu D, Wang Z G, Yu H, You J. Eur Polym J, 2009, 45: 2260~2268.
- [27] Liu D, Yu H, Wang Z G, Nie Q P. Polym Int, 2010, 59: 937~944.
- [28] 刘丹, 王忠刚. 高分子学报, 2010, 5: 567~573.
- [29] 王忠刚, 刘丹, 中国发明专利, 2011, ZL 200710012929 6.
- [30] 王忠刚, 刘丹, 中国发明专利, 2009, CN 101402855.
- [31] Yan B, Wang Q M. J Photochem Photobiol A: Chem, 2008, 197: 213~219.
- [32] Qiao X F, Yan B. Eur Polym J, 2009, 45: 2002~2010.
- [33] Sheng K, Yan B, Qiao X F, Guo L. J Photochem Photobiol A: Chem, 2010, 210: 36~43.
- [34] Guo L, Yan B, Liu J L, Sheng K, Wang X L. Dalton Trans, 2011, 40: 632~638.

Synthesis and Fluorescence Properties of Polymer Rare Earth Complexes

LIU Dan^{1,2}, WANG Zhong-gang^{1*}

(1 Department of Polymer Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Zhongshan Road 158, Dalian 116024, China; 2 College of Biological, Chemical Sciences and Engineering, Jiaxing University, Jiahang Road 118, Jiaxing 314001, China)

Abstract: Polymer rare earth complexes possess excellent fluorescence properties and good processability. The study on synthesis and properties of these materials is significantly important for both academic research and practical applications in a variety of fields such as light-emitting display and optics communications. This paper reviews the recent advances in the synthesis of polymer rare earth complexes and structure-property relationships, with the emphasis on the novel synthesis method for the polymer rare earth complexes with high rare earth ion contents and intense fluorescence. In addition, this paper indicates the main problems existing in the current polymer rare earth complexes and future developing trend in this field.

Key words: Polymer; Rare earth complexes; Fluorescence materials; Synthesis; Properties