

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.02.001

铕(Ⅲ)诱导聚苯乙烯-聚4-乙烯基吡啶嵌段共聚物的自组装行为及表征*

宋燕¹,唐建国¹,王瑶¹,王新芝¹,王蝶¹,黄林军¹,刘继宪¹,焦吉庆¹,Laurence A. Belfiore^{1,2}

(1. 青岛大学材料科学与工程学院, 山东青岛 266071;

2. 科罗拉多州立大学化学与生物工程学院, 柯林斯堡 80523, 美国)

摘要: 研究了含共轭结构氮杂环的非离子嵌段共聚物参与形成的稀土配合物纳米胶束的形态结构及荧光性能。通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)自由基聚合合成了聚苯乙烯-聚4-乙烯基吡啶(PS-b-P4VP)两亲性嵌段共聚物,并以邻菲罗啉(Phen)作为小分子配体协同反应,与Eu(Ⅲ)离子配位诱导自组装成具有核壳结构的荧光聚合物聚集体纳米胶束,分别采用紫外-可见吸收光谱、透射电镜、荧光光谱对胶束的结构形态及其荧光性能进行表征。结果表明,PS-b-P4VP和Phen都通过分子上的氮原子与Eu(Ⅲ)形成螯合键,在*N,N*-二甲基甲酰胺溶液中共同参与配位络合形成了聚集体;PS-b-P4VP和Phen都对Eu(Ⅲ)离子的荧光强度起到了明显的增强作用;成功制备出尺寸可控的球形纳米胶束,通过调节纳米胶束的大小,使其应用于太阳能电池及其它光电光伏领域。

关键词: 荧光聚合物聚集体; 自组装; Eu(Ⅲ)离子; 聚苯乙烯-聚4-乙烯基吡啶; 可逆加成-断裂链转移; 纳米胶束

中图分类号: TQ317.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2016)02-0001-06

Europium(Ⅲ)-Induced Self-Assembly Behaviors of PS-b-P4VP Diblock Copolymers and Their Characterization

Song Yan¹, Tang Jianguo¹, Wang Yao¹, Wang Xinzhì¹, Wang Di¹, Huang Linjun¹, Liu Jixian¹, Jiao Jiqing¹, Laurence A. Belfiore^{1,2}

(1. Department of Material Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China;

2. Department of Chemical and Biological Engineering, Colorado State University, Fort Collins 80523, USA)

Abstract: The non-ionic diblock copolymer containing nitrogen heterocyclic with conjugated structure involved in the formation of rare earth complexe nano-micelles, and the morphological structure and photoluminescent property of the nano-micelles were discussed. A facile strategy to prepare fluorescent polymeric aggregates nano-micelles with core-corona structures via Eu(Ⅲ)-induced self-assembly was proposed. The amphiphilic diblock copolymer, polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) (PS-b-P4VP) was synthesized by reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, and 1,10-phenanthroline (Phen) acted as synergistic co-ligands. The morphological structure and photoluminescent property of the nano-micelles were characterized by UV-Visible spectra, transmission electron microscope and fluorescence spectra. Results indicate that the chelate bonds are formed between Eu(Ⅲ) and N of PS-b-P4VP and Phen in *N,N*-dimethyl formamide, and aggregates are formed in the process of coordination. PS-b-P4VP and Phen exhibite a good effect on the fluorescence enhancement of Eu(Ⅲ) ion. Spherical nano-micelles are prepared successfully with controllable size and the micelle size of the polymeric aggregates are adjusted that is suitable for application in solar cells and other opto-electronic and photo-voltaic application fields.

Keywords: fluorescent polymeric aggregate; self-assembly; Eu(Ⅲ) ion; PS-b-P4VP; RAFT; nano-micelle

自20世纪40年代初, S. L. Weissman发现用近紫外可见光可以激发某些含有共轭结构的有机配体镧系配合物发出强荧光以来, 镧系配合物因其显著的荧光性能在光学、电学、催化学等领域引起了极其活跃的研究^[1-6]。最具研究价值的稀土元素是铕(Eu)^[6-7]和铽(Tb)^[8], 它们的镧系配合物在紫外光激发下分别能发射出红和绿的高强度荧光^[4-5,8]。

由于单独的镧系配合物加工成型困难, 越来越

多的研究者因聚合物具有易加工、质量轻、费用低

* 国家自然科学基金项目(51273096, 51373081, 51473082), 山东省科技攻关项目(2010GGX10327), 国家高端外国专家项目(GDW20143500164, GDT20153500059, GDW20143500164)

联系人: 唐建国, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子杂化功能复合材料的研究

收稿日期: 2015-12-02

等特点,将其作为镧系配合物的高分子配体形成功能高分子材料^[1,4,6]。通常有两种方法^[6,9]来制备镧系高分子配合物,一种是简单的物理掺杂,即将镧系配合物掺杂到聚合物基质中,但这种掺杂型镧系高分子配合物存在结构上的缺陷,镧系配合物在聚合物基质中分散性不好、相容性差,会导致荧光强度降低,产生相分离,从而致使所得的材料性能下降,限制了它的应用领域;另一种是将镧系离子与聚合物链段的特定基团发生化学键合反应^[1],得到的镧系高分子配合物不但具有镧系配合物良好的场致发光特性,而且还具有高分子聚合物优异的材料性能。

与此同时,聚合技术的发展也为上述络合反应提供了多种多样的聚合物配体,尤其是活性可控自由基聚合,它能合成低分散度的具有丰富链结构的聚合物^[10],常用的活性可控自由基聚合主要包括可逆-加成断裂链转移自由基聚合(RAFT)、原子转移自由基聚合(ATRP)和氮氧稳定自由基聚合(NMR),其中RAFT聚合方法因其反应条件温和、适用单体范围较广、制备工艺简单等优点广泛应用于嵌段共聚物的制备。

由于双亲性嵌段共聚物具有独特的链段结构,以及它的疏水链段与亲水链段在溶剂中的溶解度存在差异,使得其在不同条件下会自组装成形态丰富的胶束^[11-13]。在之前的研究中^[9],极性段多采用聚丙烯酸作为配体,配位基为羧基,是一种阴离子配体,与稀土离子能够形成明显的离子键,然而丙烯酸的羧基对稀土离子的发光增强作用不明显。

笔者通过RAFT聚合方法合成了聚苯乙烯-聚4-乙烯基吡啶(PS-b-P4VP)嵌段共聚物作为高分子配体,选用聚4-乙烯基吡啶(P4VP)作为极性段参与配位,配位基为吡啶环上的氮原子,氮原子上的孤电子对未参与共轭,易给出电子,与稀土离子形成螯合键,并以邻菲罗啉(Phen)作为小分子配体协同反应,在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中与Eu(Ⅲ)离子配位自组装形成了Eu(Ⅲ)/P4VP为核,聚苯乙烯(PS)链段为壳的三元光致发光镧系高分子配合物纳米胶束,探讨了这种含共轭结构氮杂环的非离子配体与Eu(Ⅲ)诱导自组装形成的胶束的形态结构与发光性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

乙硫醇(纯度98%)、偶氮二氰基戊酸(纯度98%)、二硫化碳(分析纯)、N,N-二乙基己基碳酰亚

胺(DCC,纯度98%)、对甲苯磺酰氯(试剂级)、对二甲氨基吡啶(DMAP,化学纯)、氢氧化钾(分析纯)、二氯甲烷(分析纯)、苯甲醇(分析纯):美国Sigma-Aldrich试剂公司;

单体:苯乙烯、4-乙烯基吡啶(4VP),使用前经减压蒸馏纯化,上海阿拉丁试剂有限公司;

偶氮二异丁腈(AIBN):用乙醇重结晶后使用,上海山浦化工有限公司;

氧化钕(Eu₂O₃):纯度>99.99%,国药集团化学试剂有限公司;

Phen、二氧六环、甲醇、石油醚、无水乙醇、DMF:均为分析纯,天津市富宇试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

核磁共振(NMR)仪:JNM-ECP600型,日本岛津公司;

紫外-可见分光光度(UV-Vis)计:UV755B型,上海佑科仪器仪表有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF101S型,巩义市英峪予华仪器厂;

透射电子显微镜(TEM):JEM-1200EX型,日本电子株式会社;

荧光分光光度计:Cary Eclipse型,美国瓦里安公司。

1.3 PS-b-P4VP 两亲性嵌段共聚物的合成

(1) RAFT 试剂的合成。

根据参考文献[14-15]合成了氰基-4-乙基三硫代戊酸苄基酯(RAFT试剂),其¹H NMR谱图如图1所示。

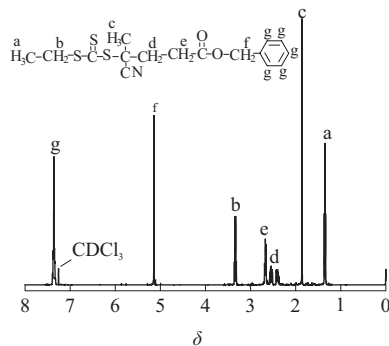


图1 RAFT试剂的¹H NMR谱图(以CDCl₃为溶剂)

由图1可以看出,¹H NMR(CDCl₃)谱的 δ 为:1.34~1.37(t,3H,—CH₂—CH₃),1.86(s,3H,CH₃—C—CN),2.39~2.57(m,2H,CH₂—CH₂—CO),2.66~2.69(t,2H,CH₂—CH₂—CO),3.32~3.36(q,2H,CH₃—CH₂—S—),5.14(s,2H,—O—CH₂—C₆H₅),7.26~7.39(m,5H,

—C₆H₅)。证明已成功合成 RAFT 试剂。

(2) PS 的合成。

将 1.57 g 苯乙烯、0.053 g RAFT 试剂、0.008 g AIBN 分别加入到圆底烧瓶内,用 4.5 mL 二氧六环溶解,通氮气 30 min 除氧后,在 80℃油浴条件下反应 8 h。反应结束后,用过量的甲醇洗沉淀 3 次,除去未反应的单体,然后抽滤并真空干燥,得到 PS 固体。

(3) PS-b-P4VP 的合成。

分别称取 0.73 g 大分子链转移剂 PS,0.008 g AIBN,3.17 g 4VP 单体于圆底烧瓶中,用 18 mL 二氧六环溶解,通氮气 30 min 除氧后,在 70℃油浴条件下反应 6 h。反应结束后,用乙醚洗沉淀 3 次,真空干燥,得到固体嵌段共聚物 PS-b-P4VP。

通过对端基的分析,所得嵌段共聚物 PS-b-P4VP 的分子量可由 ¹H NMR 谱图测得^[16], PS-b-P4VP 的 ¹H NMR 谱图如图 2 所示。本实验对 3 种不同分子量的嵌段共聚物 PS-b-P4VP 进行了表征,结果见表 1。

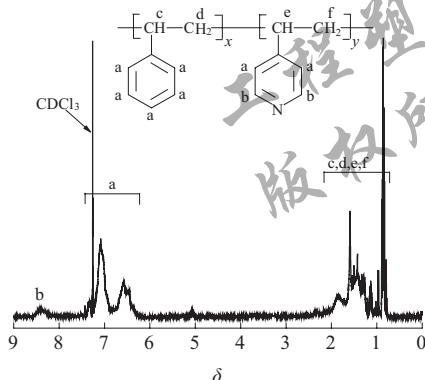


图 2 PS-b-P4VP 的 ¹H NMR 谱图

表 1 3 种 PS-b-P4VP 的数均分子量

嵌段共聚物	数均分子量		
	PS	P4VP	PS-b-P4VP
PS ₅₅ -b-P4VP ₂₅	5 720	2 625	8 345
PS ₂₁ -b-P4VP ₂₁	2 184	2 205	4 389
PS ₂₀ -b-P4VP ₈	2 080	840	2 920

1.4 荧光聚合物聚集体的制备

(1) 反应试剂的制备。

将 0.89 g PS-b-P4VP 溶于 80 mL DMF 中,得到 0.02 mol/L(按嵌段共聚物上吡啶环的数目计算)的 PS-b-P4VP 溶液。

将过量的 6 mol/L 稀盐酸溶液加入到 1 g Eu₂O₃ 中,使 Eu₂O₃ 完全溶解,然后在 50℃下加热蒸发,得到 EuCl₃·6H₂O 晶体,将其溶于 50 mL DMF 中,得到 0.1 mol/L 的 EuCl₃ 溶液。

(2) Eu(Ⅲ)/PS-b-P4VP/Phen 荧光聚合物聚集体的制备。

将 PS-b-P4VP 溶液和作为共配体的 Phen 以及 EuCl₃ 溶液按物质的量之比 2 : 2 : 1(共计 3 mL)加入到烧瓶中,取 17 mL DMF 稀释反应混合物溶液到 20 mL,在 60℃油浴下反应 8 h,得到荧光聚合物聚集体 Eu(Ⅲ)/PS-b-P4VP/Phen。

1.5 性能测试与表征

¹H NMR 测试:用 NMR 仪测试,以 CDCl₃ 为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标。

UV-Vis 光谱测试:用 UV-Vis 计分别以氙灯和钨灯为光源对试样进行测试,波长范围为 250 ~ 400 nm。

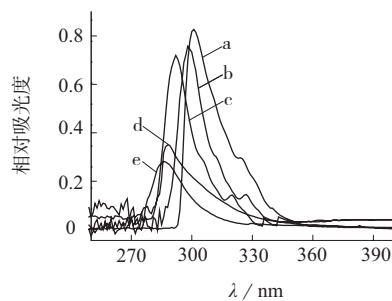
TEM 测试:加速电压 100 kV,将铜网浸入络合物溶液中,磷钨酸染色,取出在室温条件下干燥,然后利用 TEM 进行测试。

荧光吸收和发射光谱测试:用荧光分光光度计对试样的荧光强度进行测试,狭缝尺寸为 5 nm × 5 nm。

2 结果与讨论

2.1 荧光聚合物聚集体的结构

聚集体 [(PS-b-P4VP)/Eu(Ⅲ)/Phen, Eu(Ⅲ)/Phen, (PS-b-P4VP)/Eu(Ⅲ)], Phen 和共聚物 PS-b-P4VP 的 UV-Vis 吸收光谱如图 3 所示,其中共聚物为 PS₂₀-b-P4VP₈, P4VP, Eu(Ⅲ) 和 Phen 的物质的量之比为 2 : 1 : 2, Eu(Ⅲ) 的浓度固定为 0.001 mol/L。



a—PS-b-P4VP/Eu(Ⅲ)/Phen ; b—Eu(Ⅲ)/Phen ; c—Phen ;
d—PS-b-P4VP/Eu(Ⅲ) ; e—PS-b-P4VP

图 3 聚集体、Phen 和共聚物的 UV-Vis 吸收光谱

从图 3 可以看出, PS-b-P4VP 由于 PS 段的苯环及 P4VP 段的吡啶环上的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,在 250 ~ 300 nm 范围内对紫外光有很强的吸收,其特征吸收峰在 286 nm,而相对于 PS-b-P4VP 的紫外吸收, PS-b-P4VP/Eu(Ⅲ) 在同一波长范围内吸收强度更强,且吸收峰红移到了 289 nm,说明共聚物

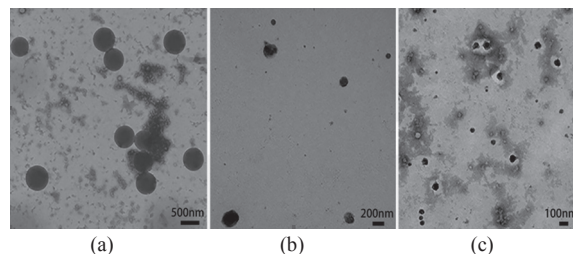
中 4VP 上的氮原子的孤对电子跃迁到 Eu(III) 离子的空轨道上,与 Eu(III) 之间形成了配位键,不同能级间的电子跃迁使得共轭 π 键离域范围变大,导致紫外吸收峰发生移动。 Phen 和 Eu(III)/Phen 在同一波长范围内都有很强的吸收,且 Eu(III)/Phen 的吸收峰在 298 nm,相对于 Phen 的吸收峰 292 nm 红移了 6 nm,说明 Phen 上的氮原子与 Eu(III) 之间形成了配位键。同时可以看到, $\text{PS-b-P4VP/Eu(III)/Phen}$ 的特征吸收峰相对于 PS-b-P4VP/Eu(III) 的吸收峰 289 nm 和 Eu(III)/Phen 的吸收峰 298 nm 红移到了 301 nm,说明 Eu(III) 与 PS-b-P4VP 上的吡啶环和 Phen 上的氮原子同时发生了络合反应。

2.2 荧光聚合物聚集体的形态结构

镧系阳离子倾向于与 P4VP 侧基上的吡啶环上的氮原子发生络合交联反应,诱导自组装形成胶束。 Eu(III) 的配位数通常为 6~9^[17],同一聚合物链上的吡啶环上的氮原子可能和同一或者不同的 Eu(III) 发生配位反应,不同的 Eu(III) 可能和同一或者不同聚合物链上的吡啶环上的氮原子发生反应。由于位阻效应,吡啶环占据络合物第一壳层的数目受到限制,从而限制了镧系离子的配位数。P4VP 通过 Eu(III) 离子的诱导配位作用及其在 DMF 溶剂中难溶的特点形成交联的网状结构,且嵌段共聚物 PS-b-P4VP 中的 PS 段能够很好地溶解在 DMF 溶剂中,阻止了 P4VP/ Eu(III) 核层的沉淀,从而使镧系高分子配合物能够自组装形成 PS 为壳、P4VP/ Eu(III) 为核的核壳结构的荧光聚合物聚集体胶束,由于 Phen 具有很强的紫外吸收能力,将能量通过分子内转换传递给中心的 Eu(III) 离子(即 Phen 的“天线效应”),它作为配体加入核层中,从而增强了荧光聚合物聚集体的荧光强度。

图 4 为 3 种聚集体试样的 TEM 图片,其中 PS-b-P4VP , Eu(III) 和 Phen 的物质的量之比为 2:1:2, Eu(III) 的浓度固定为 0.001 mol/L。

从图 4 可以看到,所形成的聚集体胶束呈球形,这是因为 PS 段和 P4VP 段的稳定性都较差,聚集体只能尽量减小表面能才能均匀稳定地分散在溶剂中,所以能够形成球形纳米胶束。通过磷钨酸染色,内层比外层的颜色深,这是因为球核是 P4VP/ Eu(III) 高密度网状结构,而 PS 壳由于能够良好地伸展溶解在溶剂中,比核稀疏很多,所以球核更容易被磷钨酸染色。胶束结构的平均直径: $\text{PS}_{55}\text{-b-P4VP}_{25}/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$ 为 480~620 nm, $\text{PS}_{21}\text{-b-P4VP}_{21}/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$ 为 165~275 nm, $\text{PS}_{20}\text{-b-P4VP}_8/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$ 为 45~70 nm。相对于 $\text{PS}_{55}\text{-b-P4VP}_{25}/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$, $\text{PS}_{21}\text{-b-P4VP}_{21}/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$ 的 PS 段的聚合度大幅度减小,由于 PS 段是伸展溶于溶剂中的,所以其壳层的厚度减小,球的尺寸也随之大幅度减小。相对于 $\text{PS}_{21}\text{-b-P4VP}_{21}/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$, $\text{PS}_{20}\text{-b-P4VP}_8/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$ 的 P4VP 段的聚合度减小, P4VP 是吡啶环与 Eu(III) 配位从而交联共同形成球核的, P4VP 段聚合度的减小导致吡啶环占据胶束球核位置的机会减小,从而 Eu(III) 诱导交联 P4VP 段上的吡啶环的个数减少,所以球的尺寸相应减小。因此可以通过很好地控制聚集体球形纳米胶束的尺寸,以应用于太阳能电池和其它光电光伏领域中。



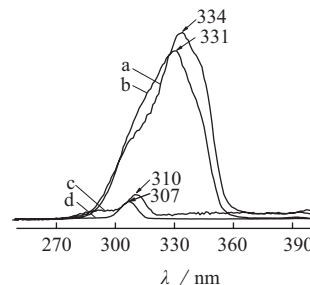
a— $\text{PS}_{55}\text{-b-P4VP}_{25}/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$;
b— $\text{PS}_{21}\text{-b-P4VP}_{21}/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$;
c— $\text{PS}_{20}\text{-b-P4VP}_8/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$

图 4 3 种聚集体试样的 TEM 图片

$\text{PS}_{21}\text{-b-P4VP}_{21}/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$ 为 480~620 nm, $\text{PS}_{21}\text{-b-P4VP}_{21}/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$ 为 165~275 nm, $\text{PS}_{20}\text{-b-P4VP}_8/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$ 为 45~70 nm。相对于 $\text{PS}_{55}\text{-b-P4VP}_{25}/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$, $\text{PS}_{21}\text{-b-P4VP}_{21}/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$ 的 PS 段的聚合度大幅度减小,由于 PS 段是伸展溶于溶剂中的,所以其壳层的厚度减小,球的尺寸也随之大幅度减小。相对于 $\text{PS}_{21}\text{-b-P4VP}_{21}/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$, $\text{PS}_{20}\text{-b-P4VP}_8/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$ 的 P4VP 段的聚合度减小, P4VP 是吡啶环与 Eu(III) 配位从而交联共同形成球核的, P4VP 段聚合度的减小导致吡啶环占据胶束球核位置的机会减小,从而 Eu(III) 诱导交联 P4VP 段上的吡啶环的个数减少,所以球的尺寸相应减小。因此可以通过很好地控制聚集体球形纳米胶束的尺寸,以应用于太阳能电池和其它光电光伏领域中。

2.3 荧光聚合物聚集体的荧光特性

Eu(III) 诱导的荧光聚合物聚集体在 300~350 nm 激发后在 616 nm 处发射红光。图 5 为 3 种聚集体及 EuCl_3 的荧光激发光谱,其中共聚物为 $\text{PS}_{20}\text{-b-P4VP}_8$, PS-b-P4VP , Eu(III) 和 Phen 的物质的量之比为 2:1:2, Eu(III) 的浓度固定为 0.001 mol/L。



a— $\text{PS-b-P4VP}/\text{Eu(III)}/\text{Phen}$; b— $\text{Eu(III)}/\text{Phen}$;
c— $\text{PS-b-P4VP}/\text{Eu(III)}$; d— EuCl_3

图 5 3 种聚集体及 EuCl_3 的荧光激发光谱

荧光聚合物聚集体的激发光谱是在 Eu(III) 的

最强发射波长 616 nm 处测得的。从图 5 可看到, PS-b-P4VP/Eu(Ⅲ)/Phen, Eu(Ⅲ)/Phen, PS-b-P4VP/Eu(Ⅲ), EuCl₃ 的激发峰波长分别为 334, 331, 310, 307 nm, PS-b-P4VP/Eu(Ⅲ)的激发峰波长相对于 EuCl₃ 红移了 3 nm, PS-b-P4VP/Eu(Ⅲ)/Phen 的激发峰波长相对于 Eu(Ⅲ)/Phen 红移了 3 nm, 这两次红移说明 Eu(Ⅲ)与 PS-b-P4VP 上的吡啶环之间形成了配位键。同时还可以看到, Eu(Ⅲ)/Phen 的最强激发波长 331 nm 相对于 EuCl₃ 的 307 nm 红移了 24 nm, 在 PS-b-P4VP/Eu(Ⅲ)/Phen 与 PS-b-P4VP/Eu(Ⅲ)之间也发生了 24 nm 的红移, 这两次 24 nm 的红移说明了 Eu(Ⅲ)与 Phen 上的氮原子之间存在配位键。综上所述, 这四次红移说明 Phen 与 PS-b-P4VP 同时参与了 Eu(Ⅲ)离子诱导的络合反应。还可以看到, Phen 参与的反应比共聚物参与的反应所发生的红移大得多, 这种现象可以解释为配体的邻近效应。在嵌段共聚物中, 苯环作为“天线”[紫外范围内吸收能量再通过分子内能量传递给中心 Eu(Ⅲ)离子], 吡啶环作为配体, 两者处在不同段中, 所以, 苯环的电子能级受到来自 Eu(Ⅲ)离子与吡啶环上的氮原子络合反应的影响很小。然而, Phen 是化合物, 它可直接嵌入进 Eu(Ⅲ)离子与 Phen 上的氮原子发生反应形成配位键时所产生的“共轭天线”中, 因此, 在 Eu(Ⅲ)离子与 Phen 之间能直接发生能量跃迁。这个特点已在紫外-可见吸收光谱中得到验证。

图 6 为 3 种聚集体及 EuCl₃ 的荧光发射光谱。

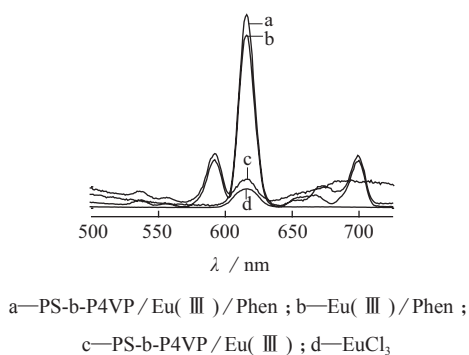


图 6 3 种聚集体及 EuCl₃ 的荧光发射光谱

从图 6 可以看到, 它们的最强发射峰都在 616 nm 处, 对应于 ⁵D₀ → ⁷F₂ 跃迁。PS-b-P4VP/Eu(Ⅲ)比 EuCl₃ 的发射峰强度高, PS-b-P4VP/Eu(Ⅲ)/Phen 比 Eu(Ⅲ)/Phen 的发射强度高。这是因为共聚物中吡啶环上的孤对电子不参与共轭, 直接给出电子, 与 Eu(Ⅲ)形成螯合键, 说明含共轭

结构氮杂环的非离子嵌段共聚物配体与 Eu(Ⅲ)直接配位, 故 Eu(Ⅲ)离子的特征发射峰强度得到一定提高; 而在之前采用羧基配位的研究中^[9], 有共聚物参与的三元配合物比 Eu(Ⅲ)/Phen 的发光强度低, 说明羧基对 Eu(Ⅲ)的发光不起增强作用, 反而降低它的荧光发光效应。而本实验中采用的氮杂环共聚物上的氮原子对 Eu(Ⅲ)离子的发光却能够起到一定的增强作用。同时, Eu(Ⅲ)/Phen 比 PS-b-P4VP/Eu(Ⅲ)的强度高很多, PS-b-P4VP/Eu(Ⅲ)中共聚物与 Eu(Ⅲ)离子配位, 但是由于共聚物高分子链的刚性及空间位阻的影响, 使得 Eu(Ⅲ)离子的配位数不能得到满足, 而 Eu(Ⅲ)/Phen 中 Phen 上的氮原子与 Eu(Ⅲ)离子配位, Phen 是小分子化合物, 使得 Eu(Ⅲ)离子的配位数能够得到满足, 其 π-π* 共轭的平面结构使其吸收效率大大增强, 并通过分子内有效的能量传递 (Phen 的“天线效应”), 在很大程度上提高了 Eu(Ⅲ)离子的特征发射峰强度, 是中心离子的主要能量供体。由此可见, 共聚物和 Phen 共同参与配位形成聚集体, 在增强 Eu(Ⅲ)的特征发射过程中, PS-b-P4VP 和 Phen 都对 Eu(Ⅲ)离子的荧光强度起到了明显的增强作用。

3 结论

(1) 采用含共轭结构氮杂环的非离子配体, 通过络合诱导自组装的方法, 成功制备了荧光聚合物聚集体。通过 RAFT 聚合合成了不同聚合度的嵌段共聚物 PS-b-P4VP, 并将其作为高分子配体, 以 Phen 作为天线配体协同参与反应, P4VP 段与 Eu(Ⅲ)离子配位络合合成了 P4VP/Eu(Ⅲ)/Phen 为核, PS 链段为壳的有荧光行为的自组装纳米胶束。

(2) 通过 UV-Vis 光谱表征了胶束的结构, 表明含氮杂环嵌段共聚物和小分子配体 Phen 都通过分子上的氮原子与 Eu(Ⅲ)离子形成螯合键, 发生配位络合反应。

(3) TEM 显示了不同聚合度的荧光聚合物聚集体胶束的形貌尺寸, 可以调控这种球形纳米胶束的尺寸大小。

(4) 荧光激发和发射光谱表征了共聚物和 Phen 对 Eu(Ⅲ)离子的荧光特性的影响, 表明含共轭结构氮杂环的非离子嵌段共聚物配体和小分子配体 Phen 都对 Eu(Ⅲ)离子的荧光发光强度起到了明显的增强作用。

参考文献

- [1] Gao Baojiao, Shi Nan, Qiao Zongwen. Structure and luminescent

- property of complexes of aryl carboxylic acid-functionalized polystyrene with Eu(III) and Tb(III) ions[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2015, 150:565–574.
- [2] Wang Feng, Liu Xiaogang. Multicolor tuning of lanthanide-doped nanoparticles by single wavelength excitation[J]. *Acc Chem Res*, 2014, 47(4):1378–1385.
- [3] Gusev A N, Hasegawa M, Shimizu T, et al. Synthesis, structure and luminescence studies of Eu(III), Tb(III), Sm(III), Dy(III) cationic complexes with acetylacetone and bis(5-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)propane[J]. *Inorganica Chim Acta*, 2013, 406(100):279–284.
- [4] Gao Baojiao, Qiao Zongwen, Chen Tao. Structure and photoluminescence property of complexes of aromatic carboxylic acid-functionalized polysulfone with Eu(III) and Tb(III) [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 143(3):119–130.
- [5] Hirai Y, Nakanishi T, Miyata K, et al. Thermo-sensitive luminescent materials composed of Tb(III) and Eu(III) complexes[J]. *Materials Letters*, 2014, 130:91–93.
- [6] Yoon M S, Santra M, Ahn K H. Preparation of luminescent lanthanide polymers by ring-opening metathesis polymerization[J]. *Tetrahedron Letters*, 2015, 56(41):5573–5577.
- [7] Ratnakar S J, Viswanathan S, Kovacs Z, et al. Europium(III) DOTA-tetraamide complexes as redox-active MRI sensors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(13):5798–5800.
- [8] Zhai Yinfeng, Xie Hongde, Cai Haijun, et al. Thermal and optical properties of Tb(III), Eu(III) and Tb(III)/Eu(III) co-complexed silicone fluorinated acrylate copolymer[J]. *Optical Materials*, 2015, 45:161–166.
- [9] Xu Qingsong, Tang Jianguo, Wang Yao, et al. Eu³⁺-induced aggregates of diblock copolymers and their photoluminescent property[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 394:630–638.
- [10] Huang C F, Hsieh Y A, Hsu S C, et al. Synthesis of poly(*N*-vinyl carbazole)-based block copolymers by sequential polymerizations of RAFT-ATRP[J]. *Polymer*, 2014, 55(23):6051–6057.
- [11] Thevenaz D C, Monnier C A, Balog S, et al. Luminescent nanoparticles with lanthanide-containing poly(ethylene glycol)-poly(ϵ -caprolactone) block copolymers[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(11):3994–4001.
- [12] Vyhnlkova R, Muller A H, Eisenberg A. Control of morphology and corona composition in aggregates of mixtures of PS-*b*-PAA and PS-*b*-P4VP diblock copolymers: Effects of solvent, water content, and mixture composition[J]. *Langmuir*, 2014, 30(44):13152–13163.
- [13] Hong Ming, Geng Yuanyuan, Liu Mei, et al. Emulsion-directed liquid/liquid interfacial fabrication of lanthanide ion-doped block copolymer composite thin films[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 438:212–219.
- [14] Liu Jingquan, Setijadi E, Liu Yingkai, et al. Pegylated gold nanoparticles functionalized with β -cyclodextrin inclusion complexes: towards metal nanoparticle-polymer-carbohydrate cluster biohybrid materials[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2010, 63(8):1245–1250.
- [15] Fairbanks B D, Gunatillake P A, Meagher L. Biomedical applications of polymers derived by reversible addition-fragmentation chain-transfer(RAFT)[J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2015, 91:141–152.
- [16] D'Agosto F, Charreyre M T, Veron L, et al. Kinetic study of free-radical solution copolymerization of *N*-acryloylmorpholine with an activated ester-type monomer, *N*-acryloxysuccinimide[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001, 202(9):1689–1699.
- [17] Wang Xinzhi, Tang Jianguo, Xu Qingsong, et al. Fluorescent polymeric aggregates induced by Eu³⁺ ions and their surface morphologies[J]. *Optical Materials*, 2015, 46:28–33.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2015 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 16 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2015 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 350 元/套。

2. 2000~2015 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2015 年 16 本《论文集》的全部内容外,还包括约 3100 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址:山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款

户名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>