

稀土 Eu 配合物液晶聚合物性能研究

丛越华, 顾卫敏, 何晓智, 张宝砚

(东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 介绍了一类含 Eu 配合物的新型荧光液晶聚合物材料。通过把手性液晶单体 M_1 (烯丙氧基苯甲酸胆甾醇酯, 液晶区间达 132.1°C) 和具有荧光性能的金属稀土 Eu^{3+} 配合物 (C_3) 接枝到含氢硅氧烷上, 制备得到含有稀土 3 价 Eu 配合物的侧链液晶聚合物。研究了 Eu 配体的共轭作用与荧光性能的关系。在紫外光激发下, 该聚合物在室温下就显示较强的荧光, 主波长为 617 nm , Eu 含量在 $4\% \sim 8\%$ 范围内荧光强度随 Eu 含量的增加而增强, Eu 含量达到 8% 时, 荧光最强, 低于和高于 8% , 荧光强度下降。单体 C_3 的荧光配合物的荧光强度仅为其荧光液晶聚合物在主波长荧光强度的 30% , 揭示了荧光液晶聚合物的优势。与不含 Eu 的聚合物相比, 液晶织构类型不变, 但熔点略有升高, 而清亮点呈下降趋势。这类材料除具有配合物荧光性外, 其液晶性的存在使加工性提高。该类新材料尚处于理论研究阶段, 但为应用研究提供了基础, 并揭示该类材料广阔的应用前景。

关键词: Eu 配合物; 荧光; 性能; 液晶; 聚合物

中图分类号: 0631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)01-0079-05

Properties Study of Metallomesogenic Polymers Containing Eu (III)

CONG Yuehua, GU Weimin, HE Xiaozhi, ZHANG Baoyan
(Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: In this paper, a new series of luminescence liquid crystalline polymers with rare earth $\text{Eu}(\text{ III })$ complexes were reported for the first time. Such complexes were prepared by grafting copolymerization of the chiral liquid crystalline monomer (M_1), 4-allyloxybenzoic acid cholesteryl and complexes (C_3) of $\text{Eu}(\text{ III })$ onto hydrosiloxane. The relationship between the conjugation effect of Eu_3^{+} and luminescence properties was investigated here. Under stimulation by UV light, high luminescence intensity of such complexes was observed at ambient temperature with λ_{max} at 617 nm . When the content of $\text{Eu}(\text{ III })$ is under 8% , luminescence intensity increases with the increasing of $\text{Eu}(\text{ III })$ content. Such trend reverses once the content is above 10% . Advantage of such complex was demonstrated by the difference of the luminescence intensity of the complex of polymer and the complex of polymermonomer C_3 , which is only 30% of the former. Compared with polymer without $\text{Eu}(\text{ III })$, the LC texture remained the same, with higher T_m and lower T_C . Besides superior luminescence properties, such $\text{Eu}(\text{ III })$ complex also had excellent processibility due to innate liquid crystal nature. The theoretical study of $\text{Eu}(\text{ III })$ liquid crystal complex can provide foundations to potentially wide industrial application.

Key words: Eumetal complex; luminescence ; properties; mesogenic ; polymer

1 前言

稀土元素是指周期表中的 IIIB 族第 4 至第 6 周期的元素, 具有丰富的 d 或 f 空轨道, 通常 Sm, Eu, Th, Dy 物质受到紫外光、化学作用或电等能量激发后, 电

子从基态跃迁到激发态, 这些物质不是主动的发光体, 却能吸收特定频率的光, 受光线等激发产生电子能阶跃迁, 通过辐射衰变释放光子而产生荧光。但是, 稀土无机材料存在着难加工、价格高等问题, 使应用受到限制。经多年研究, 与有机物质相结合的稀土金属配合物受到密切关注, 但是大多数稀土小分子配合物含有内配位水分子而导致较低的荧光效率, 为解决以上问题, 在 20 世纪 80 年代初, 很多学者在这方面作了大量的工作^[1-5], 在荧光聚合物制备上, 首先使用的是物理掺杂方法, 把荧光配合物与聚合物混合, 这种稀土配合物聚

收稿日期: 2014-09-05

第一作者及通讯作者: 丛越华, 女, 1975 年生, 教授, Email: yuehuacong@gmail.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.01.08

合物用作农业薄膜，使农作物增产 20% 左右，用作特殊的光纤传感器，还可制作功率放大器，引起学术界广泛关注。但使用中发现，这类材料之间常存在相容性差的问题，一是稀土配合物在基质材料中分散性欠佳，性能不均一，二是容易发生相分离，三是荧光分子在浓度较高时发生淬灭作用，导致荧光强度受损，致使荧光寿命降低，从而限制了这类材料的使用。目前多名学者在稀土配合物的共聚方面作了较多的工作^[6-8]，通过把稀土配合物单体均聚或共聚制得稀土金属有机聚合物。通过大量的实验结果表明，稀土聚合物的荧光强度高于对应的稀土配合物小分子，与掺杂型聚合物相比，化学共聚法得到的聚合物的荧光性能、聚合物的加工性能均得到提高。

较早开展液晶聚合物及液晶离聚物的研究工作有 Weiss R A 等知名学者，近年来又发现具有手性的液晶聚合物和离聚物在光学等领域应用更加广泛^[9-16]，为了赋予稀土配合物聚合物更高的荧光效率和获得性能更稳定的材料，开展了集荧光性能、液晶聚合物为一体的研究工作，把稀土配合物与液晶共聚得到的聚合物，既较大提高原有稀土金属配合物的荧光性能，又有液晶聚合物和液晶离聚物的力学和易加工性能^[17-22]，不仅为理论研究和应用研究提供了技术基础，也为应用提供了更加广阔的前景，目前稀土配合物液晶聚合物材料鲜见报道。

2 原理与方法

研究中发现，稀土配合物体系的共轭平面性和刚性结构程度越大，离域 π 电子越容易被激发，荧光越容易产生，配合物中稀土离子的发光效率就越高；共轭体系越大，配体在向中心离子传递能量的路径越短，所损失的能量就会越少，荧光寿命越长(当一束光激发荧光物质时，荧光物质的分子吸收能量后从基态跃迁到某一激发态，再以辐射的形式发出荧光回到基态，激发停止时，分子的荧光强度降低到激发时最大强度时所需的时间定义为荧光寿命)。为得到性能更佳的新型荧光材料，本文选择共轭平面性和刚性结构程度较大的液晶单体(烯丙氧基苯甲酸胆甾醇酯， M_1 ，熔点(T_m)为 115.6 $^{\circ}\text{C}$ ，清亮点(T_i)为 247.7 $^{\circ}\text{C}$ ，液晶区间为 132.1 $^{\circ}\text{C}$)^[12]，及与 E^{3+} 配合生成的配合物单体 C_3 (1 mol 稀土三价 $\text{Eu}(\text{E}^{3+})$ 和 2 mol 苯甲酸(L_1)、1 mol 烯丙氧基苯甲酸(L_2)生成的配合物)，分别在图 1a 和 b，不同浓度的 C_3 接枝聚合到聚甲基含氢硅氧烷(PMHS)上，得到以 E^{3+} 为中心离子的不同 Eu 含量的系列稀土金属侧链液晶聚合物(图 1c)。

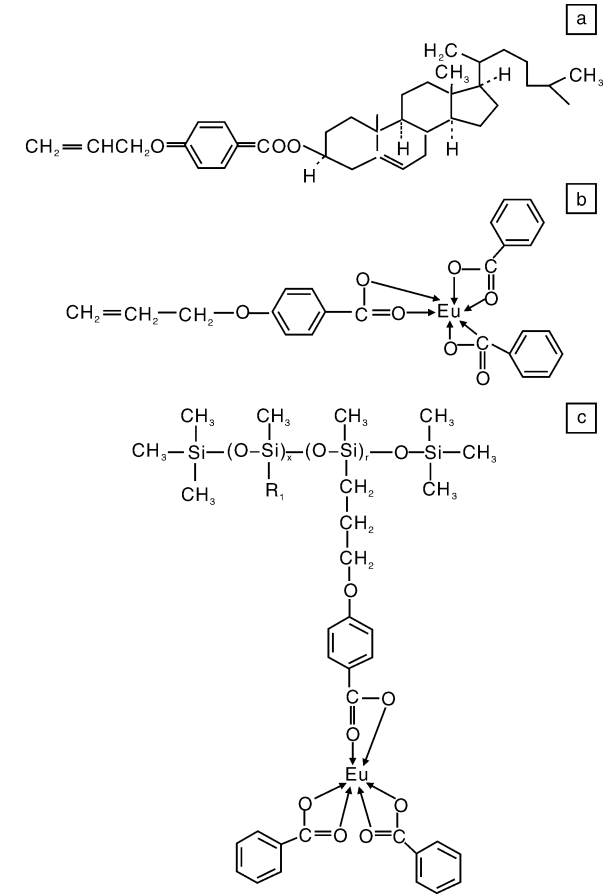


图 1 单体 M_1 (a)、配体 C_3 (b) 和稀土金属液晶聚合物 (c) 的结构

Fig. 1 Structures of M_1 (a)、 C_3 (b) and rare earth metal liquid crystalline polymers(c)

| 表 1 聚合物 Eu-P ₁ 系列的投料情况 | | | | |
|-----------------------------------|---|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| Table 1 | The feed of polymerization of polymers Eu-P ₁ series | | | |
| Samples | M_1/mmol | L_2/mmol | L_1/mmol | $(\text{Eu}^{3+})^a/\text{mol}\%$ |
| Eu-P ₁₋₀ | 1.000 0 | 0.000 0 | 0 | 0 |
| Eu-P ₁₋₁ | 0.980 0 | 0.020 0 | 0.040 0 | 2 |
| Eu-P ₁₋₂ | 0.960 0 | 0.040 0 | 0.080 0 | 4 |
| Eu-P ₁₋₃ | 0.940 0 | 0.060 0 | 0.120 0 | 6 |
| Eu-P ₁₋₄ | 0.920 0 | 0.080 0 | 0.160 0 | 8 |
| Eu-P ₁₋₅ | 0.900 0 | 0.100 0 | 0.200 0 | 10 |

Note: Superscript a expressing molar percentage of monomer Eu^{3+} in M_1 + mixing material.

3 结果与讨论

生成的稀土聚合物既保留了原液晶聚合物的液晶性能，又具有稀土 Eu 的荧光性能。

3.1 液晶性能分析

聚合物的红外谱图中，没有出现原料 PMHS 的 Si-H 键在 2 166 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰，说明 PMHS 中的

Si-H 上的 H 已被其它基团取代, 在 433 cm^{-1} 出现了 Eu-O 的伸缩振动峰, 表明在聚合物中已经有稀土 Eu 的存在。

3.1.1 稀土 Eu 聚合物的结构

结构是表征液晶性能的重要手段之一。单体 M_1 的结构如图 2 所示, 无论是升温, 还是降温, 均出现胆甾的特定游丝结构。图 2a 为 M_1 升温至 $230.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 图 2b 为 M_1 降温至 $119.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的偏光照片, 液晶区间达 $110.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的手性单体。

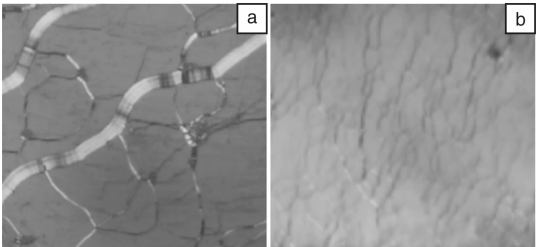


图 2 手性单体 M_1 升温至 $230.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) 及降温至 $119.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) 的游丝结构的偏光照片 ($\times 200$)

Fig. 2 POM of monomer M_1 at heating up to $230.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) and reduced temperature to $119.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b)

Eu-P1 系列的机构如图 3 所示, 从图看出, Eu 在聚合物中的含量多少对原有聚合物的机构影响不大, 机构类型不变。图 3a 为不含 Eu 的液晶聚合物, 3b 含 $1\%\text{ Eu}^{3+}$, 和 3d 含 $10\%\text{ Eu}^{3+}$ 的液晶聚合物, 它们均为 grandjean 类型, 该结果表明所有聚合物均为手性液晶,

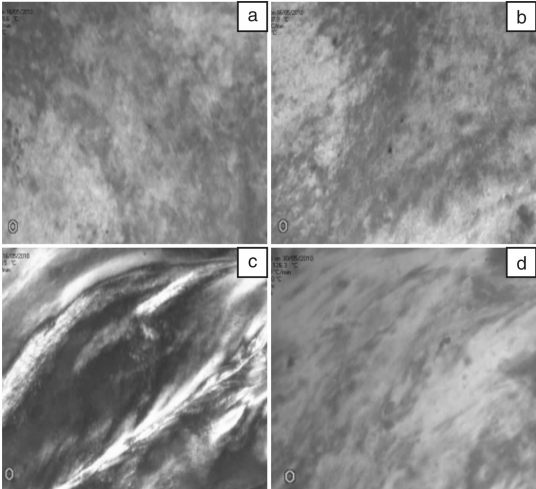


图 3 不同 Eu 含量和不同湿度下的液晶聚合物的偏光照片 ($\times 200$): (a) $0\%\text{ Eu}^{3+}$, $91.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $1\%\text{ Eu}^{3+}$, $87.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $1\%\text{ Eu}^{3+}$, $124.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) $10\%\text{ Eu}^{3+}$, $126.3\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 3 POM texture of Polymers ($\times 200$): (a) $0\%\text{ Eu}^{3+}$, $91.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $1\%\text{ Eu}^{3+}$, $87.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $1\%\text{ Eu}^{3+}$, $124.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ and (d) $10\%\text{ Eu}^{3+}$, $126.3\text{ }^{\circ}\text{C}$

机构无明显变化。图 3b 和 3c 是含 Eu 量均为 1% 的同一聚合物, 观察其在 $87.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $124.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下时的偏光照片, 其机构也均为 grandjean, 表明不同温度下结构稳定。

3.1.2 UV 分析

表 1 中 Eu-P₁ 系列配体与稀土离子配位后, 将其在近紫外区吸收的能量有效地传递给稀土离子, 使之发出稀土离子的特征荧光, 其发光强度和寿命通常比自由稀土离子有明显的增强。以甲苯作为参比溶液, 图 4 表明, 不含 Eu 液晶聚合物 P₁₋₀ 的特征吸收峰波长在 281 nm 左右, 其含 Eu 的 Eu-P₁₋₁ 至 Eu-P₁₋₅ 液晶聚合物, 特征吸收峰位置基本没发生变化。但是, 图 5 表明随着 Eu 配体在聚合物中含量增加, 吸收峰强度有所增大, 不含 Eu 的聚合物的特征吸收峰波长在 281 nm 左右 (图 4), 添加稀土金属离子 Eu^{3+} 配合物后, 随着配合物含量的增加, 281 nm 特征峰的吸收峰强度呈现增大趋势, 说明形成配合物 Eu^{3+} 配体在聚合物中共轭作用增加, 增强了能量的有效传递。

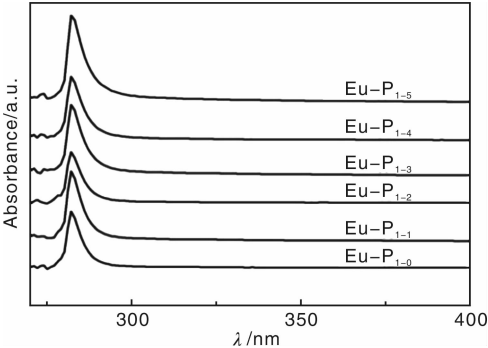


图 4 聚合物 Eu-P₁ 系列的紫外光谱图

Fig. 4 UV absorption spectra of Eu-P₁ series

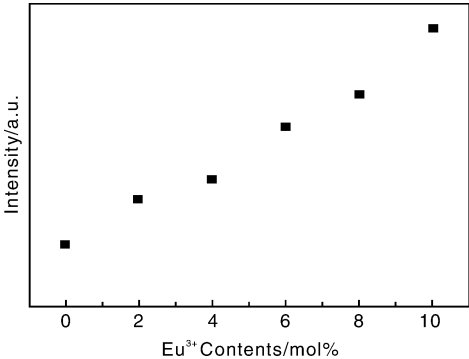


图 5 聚合物 Eu-P₁ 系列的紫外吸收特征峰

Fig. 5 UV absorption characteristic peaks of Eu-P₁ series

3.1.3 热性能分析

不含 Eu 的液晶聚合物 Eu-P1-0 和含 Eu 的金属液晶聚合物 Eu-P₁₋₁ ~ Eu-P₁₋₅ 均属于半结晶聚合物。随着 Eu

配合物在液晶聚合物中含量增加,聚合物的熔点(T_m)的变化不大,清亮点(T_i)下降(图6),其变化与半晶结构液晶聚合物性能的变化规律相吻合。由于熔点是聚合物由晶体或半晶体熔化转变为液体的温度,但是非液晶聚合物与液晶聚合物在融化后转变为液体的过程有本质的区别。非液晶聚合物由晶体或半晶体融化后,直接转化为各向同性的液体,而液晶聚合物融化后,先转变成取向有序的流体,这个转变温度也称为熔点(T_m),因而 T_m 变化不大。这种流体与各向同性液体相比,往往较粘稠,有一维或二维的不同取向态。而清亮点(T_i)是大分子链由取向有序状态转变为无序液体的解取向变化状态,液晶聚合物所带基团的大小和链段的长短,都影响到分子的有序排列,随着Eu配合物在液晶聚合物中浓度增加,较大体积的Eu配体在聚合物中间位阻效应增加,使链段规则性被破坏程度加大,大分子越易解体而运动自由,从而使 T_i 呈下降趋势明显。

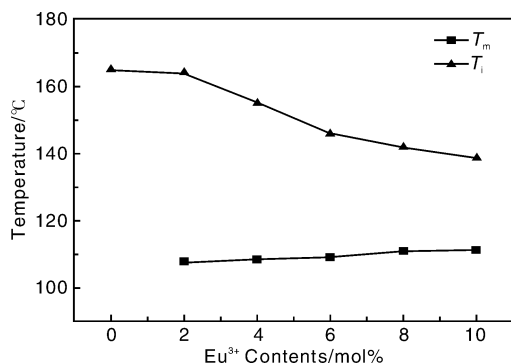


图6 聚合物 Eu-P₁ 系列的热性能曲线

Fig. 6 Thermal property curves of polymers Eu-P₁ series

3.2 荧光性能分析

单体 Eu 配体具有苯环共轭结构,离域 π 电子容易被激发,有利于电子通过苯环传输到中心 Eu^{3+} 离子,使其发出特征荧光。在激发波长为 292 nm 的紫外光下,在 550 nm ~ 700 nm 范围内,室温下扫描三价 Eu 单体 C_3 和对应聚合物 Eu-P₁₋₃ 的激发光谱强度, C_3 的最高荧光光谱强度仅为 Eu-P₁₋₃ 的 30%,显示了液晶聚合物增强稀土配合物的荧光效果明显。

图7和8分别是Eu含量不同时聚合物的荧光光谱。从图7可以看出,在室温条件下测得聚合物的荧光光谱最强发射波长 $\lambda = 617$ nm,肉眼也能观察到聚合物固体样品均能发出强烈的荧光。从图8可见,当Eu含量为4%时,荧光强度是103.6,随着Eu含量增大,荧光强度逐渐增大,当Eu含量为8%时,荧光强度达183.0,而Eu含量为10%时,荧光强度反而下降,仅为103.6。烯丙氧基苯甲酸因为有共轭结构和稀土配合物的协同作

用,一是使稀土配合物液晶聚合物能更好的吸收激发光谱的能量,二是共轭协同作用有利于能量的有效传递,从而使荧光强度增强。当Eu含量超过8%时,荧光强度下降,可能是由于 Eu^{3+} 含量太高,在聚合物中出现了荧光淬灭,使其荧光强度下降。因而,控制Eu在聚合物中的浓度或加抗荧光淬灭剂,可以达到控制荧光强度的作用。

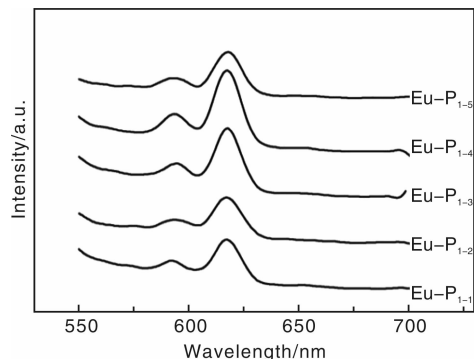


图7 聚合物 Eu-P₁ 系列的荧光发射光谱

Fig. 7 Emission spectra of Eu-P₁ series

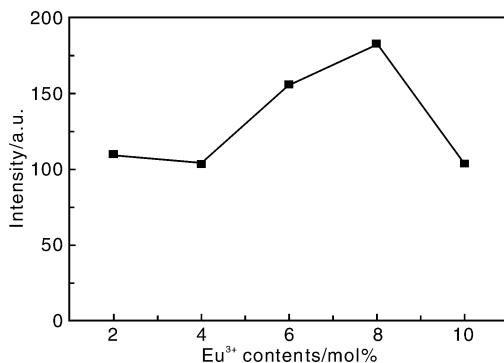


图8 聚合物 Eu-P₁ 系列的荧光性能

Fig. 8 Fluorescence properties of Eu-P₁ series

4 结论

稀土 Eu 金属配合物与液晶单体接枝聚合到含氢硅氧烷上,得到不同浓度的稀土三价 Eu 配合物液晶聚合物,在室温呈现强烈的红色荧光,与最佳发射波长 $\lambda = 617$ nm 相吻合。通过控制Eu的含量,可以控制荧光性能与强度,而不影响聚合物的液晶类型。

参考文献 References

- [1] Okamoto Y, Uera Y, Nagata I, *et al.* Rare Earth Metal Containing Polymers 3. Characterization of Ioncontaining Polymer Structures Using Rare Earth Metal Fluorescence Probes[J]. *Macromolecules*, 1981, 14: 17-22.
- [2] Xie Yuzhang(谢毓章). *The Physics of Liquid Crystals*(液晶物

- 理学)[M]. Beijing: Science Press, 1987: 3-4.
- [3] Banks E, Okamoto Y. Synthesis and Characterization of Rare Earth Metal Containing Polymers I. Fluorescent Properties of Ionomers Containing Dy^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} and Sm^{3+} [J]. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25: 359.
- [4] Saissy A, Ostrowsky D B, Maze G. Fluorescence in Rare Earth Doped Fluorozirconate Fibers [J], *Appl Opt*, 1991, 30 (15): 1933.
- [5] Yan Changhao, Qiu Guanming, Zhang Ming. Study on the Copolymer of PMMA with Eu Complex [C]// Proceedings of 04 International Conference on Rare Earth Ceramics and Glass. Yangzhou: 2004.
- [6] Zhang Xiuju(张秀菊), Chen Mingcai(陈鸣才). Eu^{3+} -邻菲罗啉-苯甲酸-丙烯酸配合物与甲基丙烯酸甲酯共聚物的研究[J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2002, 12 (4): 39-41.
- [7] Wang Y P, Lei Z Q; Feng H Y. Synthesis and Fluorescence Properties of Rare Earth Metal Ion-Polymer Ligand-Low Molecular Weight Ligand Ternary Complexes [J]. *J Appl Polym Sci*, 1992, 45: 1641.
- [8] Hu Jiming(胡继明), Chen Guancuo(陈观铨), Zeng Yune(曾云鹅). 稀土配合物的发光机理和荧光分析特性研究[J]. *Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报), 1990, 11(8): 817-821.
- [9] Zhang B Y, Guo S M. Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Ionomers with Polymethylhydrosiloxane Main Chain and Side Chain Containing Sulfonic Acid Groups [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 68: 1 555-1 561.
- [10] Shang S S, Huang J, Weiss R A. Synthesis and Properties of Itaconic Anhydride and Stearyl Methacrylate Copolymers and Ionomers[J]. *Polymer*, 2009, 50: 3 119-3 127.
- [11] Zhang B Y, Meng F B, Zang B L, *et al.* Liquid-Crystalline Elastomers Containing Sulfonic Acid Groups [J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 3 320-3 326.
- [12] Zhang B Y, Meng F B, Li Q Y, *et al.* Effect of Sulfonic Acid Containing Mesogens on Liquid-Crystalline Behavior of Polysiloxane-Based Polymers[J]. *Langmuir*, 2007, 23: 6 385-6 390.
- [13] Yue Zhao, Jie He. Azobenzene-Containing Block Copolymers: The Interplay of Light and Morphology Enables New Functions [J]. *Soft Matter*, 2009, 5: 2 686-2 693.
- [14] Yin Yuying(尹玉英), Liu Chunyun(刘春蕴). 有机化合物分子旋光性螺旋理论 [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [15] Alfonso Martinez-Felipe, Lu Zhibao, Peter A. Henderson, *et al.* Synthesis and Characterization of Side Chain Liquid Crystal Copolymers Containing Sulfonic Acid Groups[J]. *Polymer*, 2012, 53: 2 604-2 612.
- [16] Weiss R A, Lefelar J A. The Influence of Thermal History on the Small-Angle X-Ray Scattering of Sulphonated Polystyrene Ionomers [J]. *Polymer*, 1986, (1): 3-10.
- [17] Tian Y Q, Kamata K, Yoshida H, *et al.* Synthesis, Liquid Crystalline Properties, and Supramolecular Nanostructures of Dendronized Poly(isocyanide)s and Their Precursors[J]. *Chemistry European Journal*, 2006, 12: 584-591.
- [18] Lee C M, Jariwala C P, Griffin A C. Heteromeric Liquid-Crystalline Association Chain Polymers: Structure and Properties [J]. *Polymer*, 1994, 35(21): 4 550-4 554.
- [19] Li Y M, Zhang B Y, Feng Z L. Compatibilization of Side-Chain, Thermotropic, Liquid-Crystalline Ionomers to Blends of Polyamide-1010 and Polypropylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83(13): 2 749-2 754.
- [20] Mohamed Yousfi, Sébastien Livi, Jannick Duchet-Rumeau. Ionic Liquids: A New Way for the Compatibilization of Thermoplastic Blends [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 255: 513-524.
- [21] Martínez-Felipe A, Badia J D, Santonja-Blasco L, *et al.* A Kinetic Study of the Formation of Smectic Phases in Novel Liquid Crystal Ionogens [J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49: 1 553-1 563.
- [22] Nikonorova N A, Barmatov E B, Barmatova M V, *et al.* Local Modes of Molecular Mobility in Comb-Shaped Liquid Crystalline Ionomers Containing Alkaline Metal Ions [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44: 3 806-3 816.

(编辑: 易毅刚)