

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610042180.5

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C08L 101/02 (2006.01)

C08L 3/10 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100503772C

[22] 申请日 2006.1.10

[21] 申请号 200610042180.5

[73] 专利权人 青岛大学

地址 266071 山东省青岛市宁夏路 308 号

[72] 发明人 唐建国 黄兴溢 王 瑶

[56] 参考文献

CN1057287A 1991.12.25

JP2002038066A 2002.2.6

KR20010007762A 2001.2.5

CN1270972A 2000.10.25

CN1401730A 2003.3.12

JP2002121546A 2002.4.26

聚丙烯接枝丙烯酸 (PP-g-AA) 对稀土离子吸附反应的研究. 金明钟等. 高分子学报, 第 2003 年第 1 期. 2003

稀土高分子光致发光的研究进展. 张秀菊等. 中国塑料, 第 16 卷第 5 期. 2002

稀土高分子配合物发光材料的合成. 李建宇等. 现代化工, 第 21 卷第 4 期. 2001

审查员 贺 芳

[74] 专利代理机构 青岛高晓专利事务所

代理人 于正河

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

可溶性大分子与稀土复合激光材料的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种可溶性大分子与稀土复合激光材料的制备方法,特别是合成含特征官能团的大分子化合物,并应用其制备大分子与稀土的纳米分散的功能复合材料,其制备工艺过程包括骨架大分子的加成聚合、骨架大分子与稀土络合物的制备、骨架大分子的接枝改性和可溶性大分子与稀土复合激光材料的制备;在制备的复合激光材料中,稀土金属元素通过与大分子基体中的特定官能团的强络合作用均匀的以分子簇或纳米尺度分散与大分子基体中,且复合材料可溶于常规的溶剂中;复合激光材料具有光致发光性和电致发光性,特别是其发出的光为近激光。本发明原理可靠,工艺简便,产品性能好,应用广泛。

1、一种可溶性大分子与稀土复合激光材料的制备方法，其特征在于制备工艺过程包括骨架大分子的加成聚合、骨架大分子的接枝改性和骨架大分子与稀土复合激光材料的制备；在制备的复合激光材料中，稀土金属元素通过与大分子基体中的特定官能团的强络合作用均匀的以分子簇或纳米尺度分散于大分子基体中，且复合材料可溶于常规的溶剂中；复合激光材料具有光致发光性和电致发光性，发出的光为近激光；骨架大分子通过共聚反应合成并由两类单体分别引入特征基团，第一类为含有共轭基团的单体，包括含苯环类单体、 β 二酮类、芳香羧酸类、杂环类；第二类为含有与稀土或过渡金属元素发生络合作用的单体，包括羧基、羟基、氨基、异腈基、腈基和氮、氧、硫、磷原子；第一类单体和第二类单体的配比为 1:1 至 2:8 或 8:2；大分子基体是采用极性多官能团物质对骨架大分子进行接枝改性而得；其中骨架大分子与极性多官能团物质的摩尔配比为 2:1 至 1:1。

2、根据权利要求 1 所述的可溶性大分子与稀土复合激光材料的制备方法，其特征在于稀土金属元素与大分子单体单元摩尔比为 1:2~9。

3、根据权利要求 1 所述的可溶性大分子与稀土复合激光材料的制备方法，其特征在于大分子基体含有能接受紫外光能量的具有能量天线功能的基团、能与稀土金属元素发生络合作用的基团和多官能团极性侧基。

可溶性大分子与稀土复合激光材料的制备方法

技术领域:

本发明涉及一种可溶性大分子与稀土复合激光材料的制备方法,特别是合成含特征官能团的大分子化合物,并应用其制备大分子与稀土的纳米分散的功能复合材料。通过对所合成大分子的化学改性制备的复合材料溶解于常规溶剂中,使这类复合材料用于制备具有优良的光致或电致发光、导电和磁性能的功能器件。

技术背景:

稀土元素具有外层电子结构相同,而内层 4f 电子能级相近的电子层构型,含稀土的化合物表现出许多独特的化学性质和物理性质,因而在光、电、磁领域得到广泛应用,被视为新材料的宝库。在稀土功能材料中,尤以稀土发光材料格外引人注目。稀土元素因其特殊的电子层结构,拥有其他元素所无法比拟的光谱性质。

发光稀土络合物在生命科学、工业、农业等领域已获得了应用。例如,在生命科学中, Eu^{3+} , Tb^{3+} 等稀土离子取代生物大分子中 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等,与生物大分子中的氨基酸、磷酸等基团结合,形成大分子配合物,而部分或完全保留生物体系的活性,这样,可以通过研究稀土离子的荧光光谱来获得 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等离子的生物化学的结构信息。 Eu^{3+} , Tb^{3+} 等稀土离子的络合物与抗体通过化学键的结合,作为发光标记物,可以用来识别生物分子的结构,检测其数量及变化。

但是,由于在稀土离子的激发光谱中,其 f-f 跃迁都属禁戒跃迁的窄带,强度较弱,不利于吸收发光能量,这已成为稀土离子发光效率不高的原因之一。因此,寻找提高稀土离子发光效率的有效途径便是关键。

低分子有机配体化合物与稀土制备的络合物使稀土的发光性质得到大幅度的增强,是由于一些特征有机化合物通过分子内能量传递机理使稀土离子发射特征线状光谱,代表的例子有 β 二酮类的乙酰丙酮 (acac); 芳香羧酸类的水杨酸

等；杂环的二联吡啶（Dipy）等。需要注意的是并非所有的配体均向中心离子传递能量，配体向中心离子传递能量的概率决定于配体三重态能级与稀土离子受激态能级间的匹配程度。

把上述有机小分子配合物通过传统的熔融共混、溶剂溶解以及原位聚合的办法掺杂到大分子基体中，优点是可以提高小分子配合物的稳定性，例如，把 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 、 $\text{Eu}(\text{OAc})_3$ 或 $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ 引入 PMMA 制得光学薄膜。缺点是此类加工方法不能满足分散的要求，存在问题。所以有人采取把聚合单体先稀土化再聚合的方法。例如有人将稀土与可以聚合的丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸以及富马酸等单体先制备成稀土盐再聚合，但这样得到复合物稀土含量太高（40—50%wt），出现发光性能湮灭问题。所以，通过这些方法解决不了“分散”和“保持功能性质”这样双重的问題。

发明内容：

本发明的目的在于克服现有技术中存在的缺点，寻求一种新的技术方案，其涉及的技术是设计这样一种大分子，它既可以促成金属元素的分散又能具有低分子有机配体能量天线的作用，解决稀土或其有机配体络合物在大分子中的分散问题和大分子对功能性质严重的钝化问题，保留或强化能量通道。与此同时，使整个复合体系可溶于常规的溶剂，便于这种复合材料的加工与应用，以获得功能器件。

在通常的大分子复合材料的概念中，大分子通常为基体材料，它充当载体赋予复合材料力学性质。本发明中，除满足这一基本要求外，大分子还要提供稀土分散的物理和化学环境，合成一类骨架大分子作为复合材料的基体，使它满足如下三个方面的要求：

一是通过大分子上带有的功能基团与稀土离子或带有有机配体的稀土络合物发生强分子间的相互作用，使稀土元素能很好地以原子或分子团簇的形式配属于大分子，由此得到稀土元素的良好分散体。代表性功能基团有羧基、羟基、氨基、异腈基、腈基和氮、氧、硫、磷等原子。相应的代表性单体主要有：含羧酸基、羟基、氨基、异腈基、腈基、酰胺基等的乙烯类单体。例如丙烯酸及其衍生物、马来酸及其衍生物、丙烯酰胺及其衍生物等；含氧、硫等原子的单

体,例如聚氧乙烯等。

二是骨架大分子不仅不钝化或淬灭而且最好敏化稀土元素的功能性质(如发光的性质),并尽量能协同低分子有机配体的敏化机制。代表性的单体主要有含有共轭基团[即流动电子基团或原子(如孤电子对)]的单体单元,它具有能量天线的功能。例如含有芳环或稠环的乙烯类单体(萘乙烯、苯乙烯、及其它们的衍生物等)和共轭二烯类单体及其衍生物(丁二烯及其衍生物)。

三是骨架大分子能使所得的大分子-稀土分散体具有进一步的可加工性以制成有用的功能器件。这种可加工性包括在常见溶液中溶解和能在加热下熔融。

为了实现本发明的目的,其设计的制备方法包括骨架大分子的加成聚合、骨架大分子与稀土络合物的制备、骨架大分子的接枝改性和可溶性大分子与稀土复合激光材料的制备等工艺过程,其制备的复合激光材料中,稀土金属元素通过与大分子基体中的特定官能团的强络合作用均匀的以分子簇或纳米尺度分散于大分子基体中,且复合材料可溶于常规的溶剂中。各步工艺过程具体内容分述如下:

骨架大分子的加成聚合:

通过烯烃和炔烃的加成聚合或者某些单体的缩合聚合和开环聚合是得到满足本发明所需的骨架大分子的主要途径。按具体的体系可以选取 1) 烯烃的自由基共聚合; 2) 烯烃的阴离子共聚合; 3) 烯烃的阳离子共聚合; 4) 炔烃的加成聚合; 5) 缩合聚合或其它方法。

对于烯烃的自由基共聚合来说,两单体的竞聚率(即聚合活性)符合设定共聚物结构要求,以此种方法可获得满意的大分子骨架。方法如下:将两种参与共聚的单体,加入烧瓶中,并加入适量热分解引发剂,充氮,50—100℃下回流 5—10 小时,采用机械或磁力搅拌,待反应结束后,冷却至室温。反应物在特定试剂中沉淀,抽滤,真空干燥,得到设定结构的共聚物。

对于炔烃加成聚合的方式来说,催化体系是关键,通常为齐格勒-纳塔体系。在氮气和无水环境下,催化剂加到聚合管中,然后新蒸馏的溶剂与第一类单体和第二类单体被注入到上述聚合管中,室温搅拌聚合。反应一段时间后,终止反应,收集产物。

骨架大分子与稀土络合物的制备:

大分子-稀土复合在一起的途径通常是通过络合作用,其具体方法是取上述反应制得的聚合物置于盛有溶剂的烧瓶中,加热溶解,制得大分子溶液,加入稀土盐(Ln^{3+}),连续搅拌,过滤,真空干燥,得大分子稀土络合物。这样制得的大分子-稀土络合物不易溶解于大多数的有机溶剂。例如,经过实验,该复合体在 120°C 的 DMF 中存放 24 小时,不溶不胀。这是因为稀土离子在复合体中与不同大分子链上的基团(如羧基)发生作用,稀土离子相当于一个物理交联点使得大分子链—稀土离子—大分子链彼此相互作用,使复合体在常规溶剂中无法溶解,限制了它的应用。

骨架大分子的接枝改性:

为解决所用大分子- Ln^{3+} 复合体不易溶解于大多数的有机溶剂的问题,从改变大分子骨架结构乃至改变复合体结构着手,将极性多官能团化合物、含能量接受的原子或基团、无能量淬灭效应的化合物引入大分子骨架或侧基。满足这些条件的化合物包括:有机脂肪族多元酸、多元醇、多元胺;芳香族多元酸、多元醇、多元胺;以及含有多个羧基、羟基、氨基、异氰基等脂肪族和芳香族多元环等;或者含有两种以上的上述结构组元,例如甘油、多羟基喹啉、柠檬酸、乌洛托品、羟基萘酸等诸多化合物。

可溶性大分子与稀土复合激光材料的制备

将经上述改性的大分子溶于相应的溶剂(如 DMSO)中,置于两口烧瓶中,加热,滴入溶有 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (硝酸铕)或 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ (硝酸铽)的 DMSO,回流数小时。反应物冷却到室温后沉淀,过滤,真空干燥,即得所发明的复合激光材料。

在上述各过程中,其稀土金属元素与大分子单体单元摩尔比为 1: 2~9,其理想比为 1: 3~6。大分子基体含有三类特征基团,包括能接受紫外光等能量的具有能量天线功能的基团;能与稀土(f 轨道)金属元素发生络合作的基团;极性多功能团侧基。骨架大分子通过共聚反应合成并由两类单体分别引入特征基团,其中两类单体分别为:第一类为含有共轭基团,即流动电子基团或原子(如孤电子对)的单体单元,第二类为含有与稀土(f 轨道)或过渡(d 轨道)金属元素发生络合作的单体单元。大分子基体是采用极性多官能团物质对骨

架大分子进行接枝改性而得。第一类单体包括含苯环类单体，如苯乙烯等； β 二酮类，芳香羧酸类，如水杨酸等；杂环类，如二联吡啶（Dipy）；烯基类等。第二类单体为可聚合单体，包括羧基、羟基、氨基、异腈基、腈基和氮、氧、硫、磷等原子。第一类单体和第二类单体的配比为 1:1 至 2:8 或 8:2。骨架大分子与极性多官能团物质的摩尔配比为 2:1 至 1:1。所制备的复合激光材料具有光致发光性和电致发光性，特别是其发出的光为近激光。同时，它溶解于大多数的有机溶剂，包括甲醇、乙醇等醇类，丙酮、丁酮、环己酮等酮类，环己烷等烷烃，乙酸乙酯、氮，氮—二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基亚砷（DMSO）、氯仿等较强极性溶剂，所以可以说此类化合物是一种抗溶剂性的难溶解复合体。

采用上述过程制备的可溶性大分子与稀土复合激光材料克服了现有材料存在的缺点，其方法原理可靠，工艺过程简便，产品用于制备光致、电致发光、导电和磁性能的功能器件具有良好的市场前景和经济效益。

附图说明：

图 1 是本发明对 SMA-Eu³⁺ 的荧光光谱。a、b、c 分别表示高分子络合物在制备过程中加入的 Eu³⁺ 与高分子基体中的 C=O 基摩尔数之比为 6:1、5:1、4:1 时的谱线。

图 2 是本发明对发光增强型改性 SMA 体系络合物的荧光光谱：试样由接枝改性 SMA 大分子-稀土络合物和小分子配体邻菲罗啉组成，得到了发光增强型 SMA 体系络合物，其发光强度与未改性 SMA-稀土络合物发光强度相当。

具体实施方式：

为了更好地说明本发明，下面结合实施例对本发明作进一步说明，但本发明并不仅限于下述实施例。

骨架大分子的合成：

实施例 1：

将 2 份苯乙烯和 1 份马来酸酐加入烧瓶中，并加入适量（1%份）引发剂偶氮二异丁腈（AIBN），充氮，60—90℃ 下回流 5—10 小时，整个过程在磁力搅拌器中进行，待反应结束后，冷却至室温。反应物在乙醚中沉淀，抽滤，真空干燥，得到苯乙烯-马来酸酐共聚物（SMA）。用凝胶渗透色谱法（GPC）测试

结果表明共聚物 (SMA) 重均分子量 (M_w) = 18112, 粘均分子量 (M_v) = 18112, 数均分子量 (M_n) = 11644, Z 均分子量 (M_z) = 27191, 分布系数 (MWD) = 1 至 2, 特性粘度 (η) = 18112.1。

实施例 2:

将 1 份苯乙烯与 2 份马来酸酐共聚, 条件同实施例 1, 所得结果与实施例 1 相似。

实施例 3:

将 1 份苯乙烯与 1 份马来酸酐共聚, 条件同实施例 1, 所得结果与实施例 1 相似。

骨架大分子-稀土金属络合物制备:

实施例 4:

取 1 摩尔份 (以单体单元计) 实施例 1 反应制得的共聚物 (SMA) 置于盛有水的烧瓶中, 加热溶解, 制得酸化共聚物 (SMAH) 溶液, 调节 pH 值略小于 7, 加入 0.1 份硝酸铈, 连续搅拌, 过滤, 真空干燥, 得 SMA-铈大分子稀土络合物复合体。复合体具有优异的发光性能。将 5g 实验样品加入 100g DMSO 中, 120℃ 下测试溶解性能, 试验结果表明其不能溶解于 DMSO 中。

实施例 5:

取 1 摩尔份 (以单体单元计) 实施例 2 反应制得的共聚物 (SMA)。其它条件同实施例 4。测试溶解性能, 试验结果表明其不能溶解于 DMSO 中。

实施例 6:

取 1 摩尔份 (以单体单元计) 实施例 3 反应制得的 SMA。其它条件同实施例 4。测试溶解性能, 试验结果表明其不能溶解于 DMSO 中。

骨架大分子的接枝改性:

实施例 7:

将共聚物 (SMA) 2.0g, 接枝试剂为羟基萘酸 (HNA) (10mmol), 对甲苯磺酸 0.04g, 60ml DMSO 加入到 100ml 平底烧瓶, N₂ 气氛 80℃ 磁力搅拌 12 小时, 反应物冷却到室温后在甲醇/水 (1:4) 沉淀, 过滤, 真空 60℃ 下干燥 24h, 得羟基萘酸改性 SMA 3.29g。

实施例 8:

接枝试剂为乌洛托品(HEDTA)10mmol, 其它条件同实施例 7, 得 HEDTA 改性 SMA 2.15g, 产率 51.93%。

实施例 9:

接枝试剂为甘油 10mmol, 其它条件同实施例 7, 得甘油改性 SMA 2.0g, 产率 62%。

可溶性大分子与稀土复合激光材料的制备:**实施例 10:**

将 2 克实施例 7 制备的羟基萘酸 (HNA) 改性共聚物 (SMA-HNA) 溶于 40ml DMSO 中, 置于两口烧瓶中, 加热, 滴入溶有 0.4 克 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 的 DMSO, 回流数小时。反应物冷却到室温后沉淀, 过滤, 真空干燥, 得到可溶性大分子与稀土复合激光材料。测定其荧光光谱, 结果见图 2。将 5g 实验样品加入 100g DMSO 中, 测试溶解性能, 试验结果列于表 1 中。

实施例 11:

将 1 克实施例 8 制备的改性大分子溶于 40ml DMSO 中, 其它条件同实施例 10。测定其荧光光谱, 结果见图 2。溶解性能结果见表 1。

实施例 12:

将 0.9 克实施例 9 制备的改性大分子溶于 40ml DMSO 中, 测定其荧光光谱, 结果见图 2。溶解性能结果见表 1。

表1 实施例 1-12 主要性能比较列表

实施例	发光性质	荧光品质	可加工性	溶解性
1	无	无	好	溶解
2	无	无	好	溶解
3	无	无	好	溶解
4	优异(峰窄高)	优异	差	不溶解
5	优异(峰窄高)	优异	差	不溶解
6	优异(峰窄高)	优异	差	不溶解
7	无	无	好	溶解
8	无	无	好	溶解
9	无	无	好	溶解
10	好(峰窄高)	没有明显下降	好	溶解
11	好(峰窄高)	没有明显下降	好	溶解
12	好(峰窄高)	没有明显下降	好	溶解

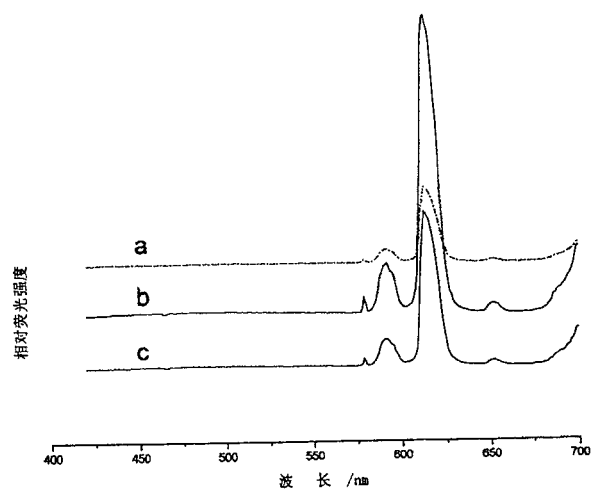


图 1

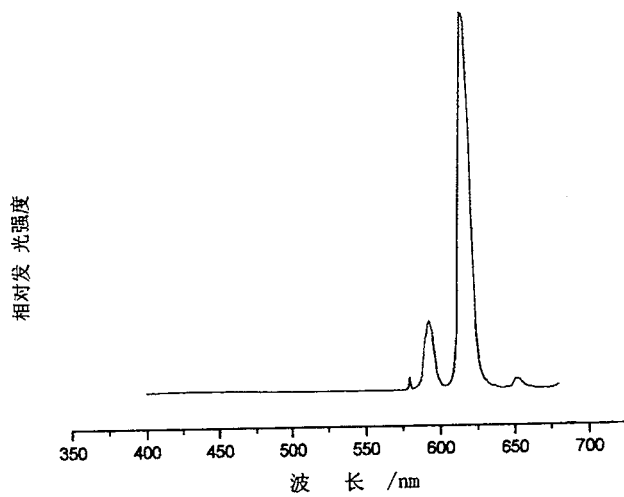


图 2

专利名称(译)	可溶性大分子与稀土复合激光材料的制备方法		
公开(公告)号	CN100503772C	公开(公告)日	2009-06-24
申请号	CN200610042180.5	申请日	2006-01-10
[标]申请(专利权)人(译)	青岛大学		
申请(专利权)人(译)	青岛大学		
当前申请(专利权)人(译)	青岛大学		
[标]发明人	唐建国 黄兴溢 王瑶		
发明人	唐建国 黄兴溢 王瑶		
IPC分类号	C09K11/06 C08L101/02 C08L3/10 C08J3/24		
代理人(译)	于正河		
审查员(译)	贺芳		
其他公开文献	CN1824727A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种可溶性大分子与稀土复合激光材料的制备方法，特别是合成含特征官能团的大分子化合物，并应用其制备大分子与稀土的纳米分散的功能复合材料，其制备工艺过程包括骨架大分子的加成聚合、骨架大分子与稀土络合物的制备、骨架大分子的接枝改性和可溶性大分子与稀土复合激光材料的制备；在制备的复合激光材料中，稀土金属元素通过与大分子基体中的特定官能团的强络合作用均匀的以分子簇或纳米尺度分散与大分子基体中，且复合材料可溶于常规的溶剂中；复合激光材料具有光致发光性和电致发光性，特别是其发出的光为近激光。本发明原理可靠，工艺简便，产品性能好，应用广泛。

