

• 研究论文 •

“配位诱导”铕(III)/聚乙二醇-聚丙烯酸嵌段聚合物胶束的研究

金 岚 汪长春*

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程教育部重点实验室 上海 200433)

摘要 研究了稀土金属铕(III)-联吡啶(bpy)有机配合物与双亲水性两嵌段聚合物聚乙二醇-聚丙烯酸(PEO₁₁₃-b-PAA₈₂)在不同溶剂中[V(水):V(乙醇)=7.5:1, 5:1]通过“配位诱导”作用在水中形成配合物胶束的过程. 荧光光谱结果表明Eu(III)分别与bpy和PAA发生配位, Eu(III)与PAA中羧基的配位使聚合物发生交联在水性溶剂中形成了配合物胶束. 用动态激光光散射(DLS), 原子力显微镜(AFM)和透射电镜(TEM)等测试方法对配合物胶束的形态及尺寸进行了表征.

关键词 稀土金属; 双亲水性嵌段共聚物; 配位诱导; 配合物胶束

Study on the Formation of Eu(III)/PEO-b-PAA Micelles by Coordinated Induction

JIN, Lan WANG, Chang-Chun*

(Department of Macromolecular Science and the Key Laboratory of Polymer Engineering of Ministry of Education, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Through coordination-induced method, the process of micellization via rare earth metal Eu(III)-bipyridine (bpy) with block copolymer of PEO-b-PAA (PEO₁₁₃-b-PAA₈₂) in different solvents [V(H₂O):V(alcohol)=7.5:1, 5:1] has been studied. Fluorescence spectroscopy showed that Eu(III)/bipyridine and Eu(III)/carboxyl of PAA could form coordinative complex, respectively. The coordinated micelles were formed through the coordination of Eu(III) and carboxyl of PAA in water. The morphologies and sizes of the micelles were characterized by dynamic laser scattering (DLS), atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy (TEM) and so on.

Keywords rare earth metal; double hydrophilic block copolymer; coordinated-induction; coordination micelle

由于聚合物胶束具有较高的热力学稳定性及能够形成纳米粒子等特点, 因此在分离技术^[1], 纳米反应器^[2]以及药物载体^[3,4]等领域得到了广泛应用. 两亲性共聚物由于亲水链段和疏水链段在水中的溶解度存在差异, 因此在水中会自组装形成聚合物胶束. 常用的制备方法主要有: (1)将两亲性共聚物溶于共同溶剂(疏水、亲水部分均能溶于其中)中, 再在搅拌下滴入选择性溶剂; (2)将选择性溶剂滴入共聚物良溶液中, 诱发胶束形成, 最后经透析除去良溶剂, 也可直接将聚合物良溶液在选择性溶

剂中透析^[5]; (3)一些具有特殊性质的共聚物还可通过改变外界条件, 如温度、离子强度和pH值等方法诱导胶束形成; (4)在嵌段共聚物良溶液中加入其中某一嵌段聚合物的交联剂, 可以直接在溶液中形成相应的壳交联或核交联的胶束^[6]; (5)也可在一端为聚电解质的嵌段共聚物的良溶液中, 通过加入带相反电荷的小分子, 在溶液中直接诱导胶束形成^[7]. 我们在实验中发现利用稀土金属独特的配位作用也可以诱导含羧基的双亲水性嵌段聚合物在水溶液中直接形成胶束.

* E-mail: ccwang@fudan.edu.cn

Received May 24, 2005; revised July 6, 2005; accepted October 26, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 50173005, 20374012)资助项目.

近年来,作为功能材料,稀土-聚合物配合物在荧光和激光材料、磁性材料、防伪材料、有机聚合物电致发光材料、聚合物的结构形态、分子间(内)能量传递等方面的应用愈来愈引起化学家和材料学家的重视.含能产生强荧光的 Sm, Eu, Tb 和 Dy 等稀土离子的高分子是一类极具开发和应用价值的荧光物质.特别是,在紫外光激发下可发射红、绿、蓝三基色荧光的高分子稀土配合物,正成为人们开发的热点^[7].例如,稀土离子与含 β -二酮基、吡啶基、羧基、磺酸基的高分子配体作用,制成含 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 的稀土高分子发光材料,前者产生 613 nm 的红色荧光,后者发射 545 nm 的绿色荧光^[9~11].而 Eu^{2+} 与含冠醚基的高分子配体作用,获得的是能产生强蓝色荧光的材料^[12].这种高分子稀土配合物不仅因存在配体向稀土离子的能量转移,使稀土离子发光效率提高,而且由于高分子载体和配位结构等因素影响,可能导致“超灵敏跃迁”,使稀土离子的荧光强度急剧提高.此外,它们往往还是透明性良好的材料.选择不同的配合物来制备 Eu^{3+} 配合物-聚合物三元配合物,可以改变这类荧光材料的荧光效率,使其达到最大^[13~15].因而这类荧光材料很有用处,如利用它们可研制出三基色荧光照明灯或彩色显示器件,以及用于发光涂料、光记录材料和光电池等^[16]. Okamoto 等^[17~19]研究了有机小分子稀土配合物掺杂到高分子体系后的荧光性能,但用稀土金属诱导双亲水性聚合物胶束形成方面研究迄今还未见报道.

我们对稀土金属 Eu(III)在水溶液中通过配位诱导双亲水性两嵌段共聚物聚乙二醇-聚丙烯酸(PEO₁₁₃-b-PAA₈₂)形成的配合物胶束进行了初步的研究,并且对三价铕与联吡啶(bpy)以及 PEO₁₁₃-b-PAA₈₂ 形成混配合物胶束及其荧光性能进行了讨论.

1 实验部分

1.1 仪器

FLS920 稳态/瞬态荧光光谱仪, HP 1100 凝胶色谱仪, DM 500 核磁共振仪, Hitachi H-600 透射电子显微镜, Nanoscope IV 原子力显微镜, Malvern Autosizer 4700 动态激光光散射仪.

1.2 试剂

氧化铕 Eu_2O_3 (上海化学试剂公司,纯度 >99.99%); 2,2'-联吡啶(bpy, 上海化学试剂公司,分析纯); 丙烯酸叔丁酯(*t*-BA, Aldrich, 分析纯); 三氟乙酸(上海化学试剂公司,化学纯); 无水乙醇(上海振兴化工一厂,分析纯).

1.3 聚乙二醇-聚丙烯酸(PEO₁₁₃-b-PAA₈₂)两嵌段聚合物的制备

我们采用原子转移自由基聚合法(ATRP)制备

PEO₁₁₃-b-PtBA₈₂ 两嵌段聚合物,合成过程参考文献[7].然后用三氟乙酸水解 PEO₁₁₃-b-PtBA₈₂, 即可以得到两嵌段聚合物 PEO₁₁₃-b-PAA₈₂.由核磁共振方法测定 PEO/PtBA 两嵌段的物质的量的比值,并计算 PtBA 嵌段以及共聚物的数均相对分子质量 $M_n=1.8 \times 10^4$, 进而计算出 PEO-PAA 的分子量 $M_n=1.3 \times 10^4$, 由凝胶色谱(GPC)方法测定聚合物的分子量分布 M_w/M_n 为 1.15.

1.4 铕(III)-联吡啶(bpy)的制备

三氯化铕的制备参考文献[20],按物质的量的比 1:1 的比例配制 0.3 mol/L 的 Eu(III)/bpy 乙醇溶液备用.

1.5 铕(III)-联吡啶(bpy)与 PEO₁₁₃-b-PAA₈₂ 配合物胶束的制备

在有磁力搅拌并保持一定的水/乙醇比例条件下,将 Eu(III)/bpy 配合物与 PEO₁₁₃-b-PAA₈₂ 以一定比例混合并搅拌过夜,得到产物的配比及部分数据见表 1 和表 2.

2 结果与讨论

2.1 Eu(III)-bpy 与 PEO₁₁₃-b-PAA₈₂ 的配合胶束形成及胶束结构的确定

图 1a 中在 $\lambda_{\text{ex}}=394$ nm 激发后,出现 Eu(III)离子 592, 616, 650, 698 nm 的发射谱峰,分别对应于磁偶极跃迁($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$)、电偶极跃迁($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)、跃迁禁阻($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$)、电偶极跃迁($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$)的特征荧光.图 1b 中 Eu(III)/bpy 与聚合物的配位复合物在 616 nm 处出现强的锐线发射,对应于 Eu(III)的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁是一种对环境变化比较敏感的跃迁,被称为“超灵敏跃迁”.该处发射峰的增强正是由于 PAA 的引入使得分子内既有联吡啶参与配位,又有羧基参与配位,造成整个分子内配位环境变得不对称.在周围配体电场的影响下,这种对称性的降低使 Eu(III)的极性增加,从而使得 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁增大^[11,21].图 1 中,对应于 592 nm 处的发射峰是由 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的跃迁产生,而 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的跃迁属于磁偶极跃迁,其跃迁的谱线强度变化并不随环境的变化而改变.因此尽管发射谱 b 受到噪音的干扰比较大,但是发射谱 a 和发射谱 b 中 592 nm 处发射峰强度区别并不大.整个胶束形成过程是在水性环境(水/醇体系)中进行的,PEO, PAA 作为均聚物都是水溶性聚合物,通过配位作用诱导形成的 PAA-Eu/bpy 配合物作为疏水端,在水性溶液中相互靠拢形成一疏水的微区,而其另一嵌段的 PEO 链作为亲水端向水相扩散,从而形成胶束.

2.2 配合胶束的荧光特性

稀土掺杂聚合物的荧光性质得到了广泛的研究. Okamoto 和 Ueba 等通过高分子化学反应,制备了聚丙

表 1 M 系列配合胶束样品的数据

Table 1 Data of series M coordination micelles^a

Sample	w(copolymer)/%	$c_{\text{Eu(III)}}^b/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	AA : Eu(III) (molar ratio)	Hydrodynamic diameter ^c /nm	Polydispersity ^c	D^d/nm	D^e/nm
M1	0.09	0.0055	0.9 : 1	179.4	0.110	31 ± 13	—
M2	0.1	0.002	3 : 1	407.9	0.437	—	130 ± 86
M3	0.1	0.003	2 : 1	448.4	0.606	—	—
M4	0.1	0.006	1 : 1	302.5	0.343	—	119 ± 71
M5	0.1	0.012	0.5 : 1	311.7	0.313	—	—
M6	0.05	0.003	1 : 1	278.7	0.224	—	—
M7	0.15	0.003	3 : 1	390.4	0.461	—	—
M8	0.025	0.003	0.5 : 1	305.0	0.330	—	—

^aThis series of Eu-polymer complexes were prepared in the aqueous/ethanol solution, in which $V(\text{water}) : V(\text{ethanol}) = 7.5 : 1$; ^bMolar ration of bpy : Eu^{3+} is 1 : 1; ^cThe hydrodynamic diameters and polyindex were detected by dynamic laser scattering (DLS); ^dThe average diameter was measured with atomic force microscopy (AFM); ^eThe average diameters were measured with transmission electron microscopy (TEM).

表 2 N 系列配合胶束样品的数据

Table 2 Data of series N coordination micelles^a

Sample	w(copolymer)/%	$c_{\text{Eu(III)}}^b/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{\text{AA}} : C_{\text{Eu(III)}}$	Hydrodynamic diameter ^c /nm	Polydispersity ^c
N1	0.1	0.0015	4 : 1	286.9	0.212
N2	0.1	0.002	3 : 1	259.5	0.215
N3	0.1	0.003	2 : 1	265.6	0.253
N4	0.1	0.006	1 : 1	274.5	0.273
N5	0.1	0.012	0.5 : 1	293.8	0.318
N6	0.1	0.0012	5 : 1	— ^d	— ^d
N7	0.1	0.001	6 : 1	— ^d	— ^d
N8	0.2	0.003	3 : 1	322.7	0.420
N9	0.15	0.003	2 : 1	343.4	0.343
N10	0.05	0.003	1 : 1	248.5	0.232
N11	0.025	0.003	0.5 : 1	296.1	0.257

^aThis series of Eu-polymer complex were prepared in the aqueous/ethanol solution, in which $V(\text{water}) : V(\text{ethanol}) = 5 : 1$; ^bMolar ration of bpy : Eu^{3+} is 1 : 1; ^cThe hydrodynamic diameters and polyindex were detected by dynamic laser scattering (DLS); ^dThe Eu-polymer complexes were precipitated in the aqueous solution.

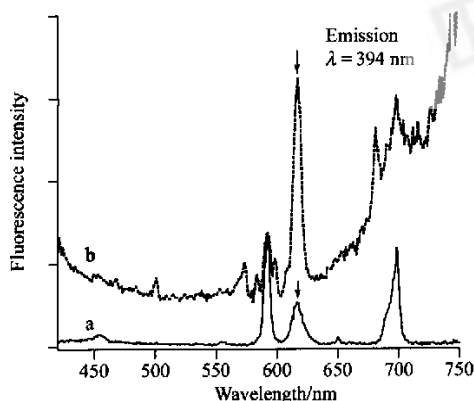


图 1 Eu^{3+} 浓度为 0.0055 mol/L 时 EuCl_3/bpy 配合物的荧光光谱(a)和配合物胶束 M1 的荧光光谱(b)

Figure 1 Emission spectra of EuCl_3/bpy (a) and M1 (b) at Eu^{3+} concentration of 0.0055 mol/L

烯酸(PAA)、聚苯乙烯/丙烯酸共聚物(SAA)、1-乙烯基萘/丙烯酸共聚物(NAA)、甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物(MMMA)、苯乙烯/马来酸共聚物(SMA)等含 Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} 的离聚体(Ionomer)。他们发现 PAA 和 SMA 稀土盐的荧光强度随稀土离子含量的增加呈线性增加。而 SAA, NAA, MMMA 稀土盐在稀土离子含量达 4%~6% 时荧光最强, 而后随稀土离子含量的增加荧光强度降低, 呈现典型荧光浓度猝灭行为。因为稀土离子浓度过大, 出现稀土离子聚集, 聚集体内金属离子间存在能量传递而导致荧光猝灭。图 2 中在聚合物浓度不变的情况下, 配合物的荧光强度在 Eu(III) 浓度增加到 0.006~0.01 mol/L 时达到最大。当 Eu(III) 离子的浓度继续增大, 荧光强度不再增大。因为在配合物中 Eu^{3+} 离子浓度过大, 离子之间形成了离子聚集体, 聚集体内稀土金属离子间存在能量传递而导致荧光猝灭。同时在极

性不同的溶剂中,虽然荧光强度的大小有一定的区别,但是配合物胶束的荧光强度变化趋势是一致的.从图2中看到溶剂的极性越大,配合物胶束体系的荧光强度越小,说明配合物胶束是作为一个整体受到溶剂极性的影响,极性大的溶剂更易将荧光猝灭.

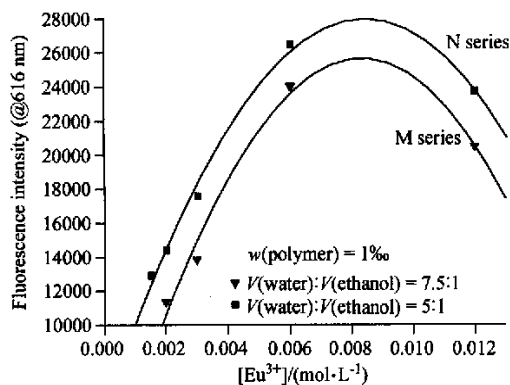


图2 M系列和N系列在最大激发波长616 nm处配合物胶束荧光强度随Eu³⁺浓度变化曲线

Figure 2 Curves of fluorescence intensity of coordination micelles to the concentration of Eu³⁺ of M and N series at 616 nm

2.3 胶束的形态

从图3嵌段聚合物-稀土离子配合物胶束M1的AFM照片及截面分析图中可以看出,通过“配位作用”诱导形成的配合物胶束粒径在40 nm左右. AFM照片中配合物胶束显得比较软,相互之间有一定的粘连,胶束粒径和分散性增大.动态光散射的结果(见表1)则较AFM结果偏大,这主要是由于胶束外层亲水性PEO在水溶液中是充分向外伸展的,使得配合物胶束的流体动力学直径增加.

图4是M2和M4的TEM照片,通过TEM照片可以更清楚地看见配合物胶束的内部结构.我们发现改变AA与Eu(III)之间的比例,配合物胶束的形态会有明显的变化. M2是AA与Eu(III)以物质的量之比3:1形成的配合物胶束,这种配合物胶束的形态比较规整,内部结构比较致密.我们认为这是因为当AA与Eu(III)以物质的量之比为3:1时,几乎每个Eu(III)都能与AA发生配位,所以配合物的疏水端能够紧密结合使得胶束的内部结构致密(Scheme 1a).当体系中Eu(III)含量不断增加使得AA与Eu(III)以物质的量之比为1:1(摩尔比)时,有部分Eu(III)/bpy过量,不能与AA发生配位,所以过量的Eu(III)/bpy形成了离子聚集体留在了胶束内部(Scheme 1b),不仅使胶束核层变得疏松,而且由于聚集体内稀土金属离子间存在能量传递而导致荧光猝灭,使

得整个体系的荧光强度不再随着稀土金属含量的增大而增大,并存在类似于囊泡状结构(图4b).

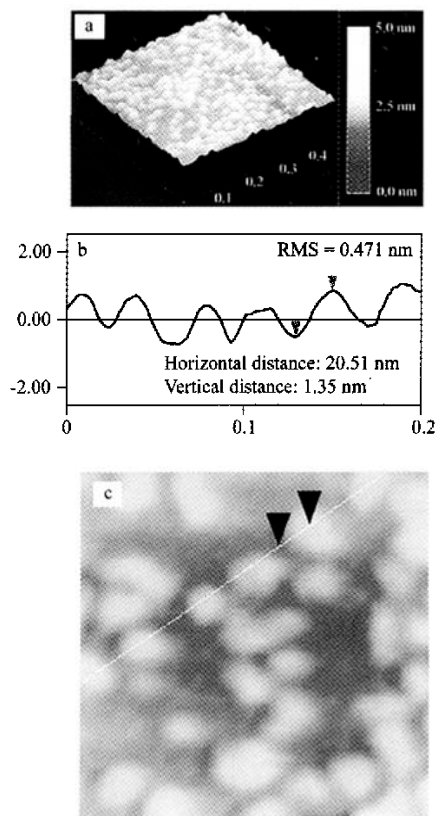


图3 配合物胶束M1的AFM图像(a)和M1的图像的截面分析(b, c)

Figure 3 AFM image of M1 (a) and section analysis image of M1 (b, c)

3 结论与展望

我们以稀土金属Eu(III)通过“配位作用”来诱导双亲水性两嵌段共聚物在水性环境中形成荧光胶束.改变稀土金属Eu(III)与丙烯酸之间的配合的比例,可以得到不同形态的胶束.当配合物胶束中稀土金属Eu(III)含量大于丙烯酸的含量时,过量的Eu(III)/bpy在胶束内部形成离子聚集体,从而导致部分荧光的猝灭.

稀土元素与大分子配合物的研究还很不深入,这主要是由于其结构较为复杂,涉及的学科多,研究手段相对单一.随着基础理论和研究手段的进步,近来这方面的研究呈现出来强劲的发展趋势.我国是众所周知的稀土大国,具有世界上最丰富的稀土资源,因此更好地利用开发这些资源对我国具有更重要的意义.

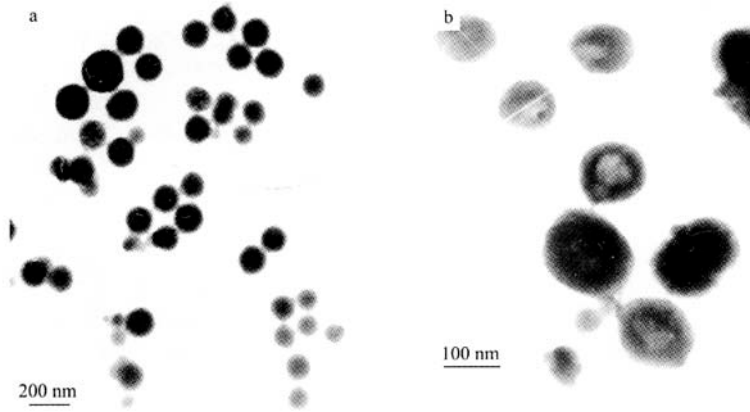
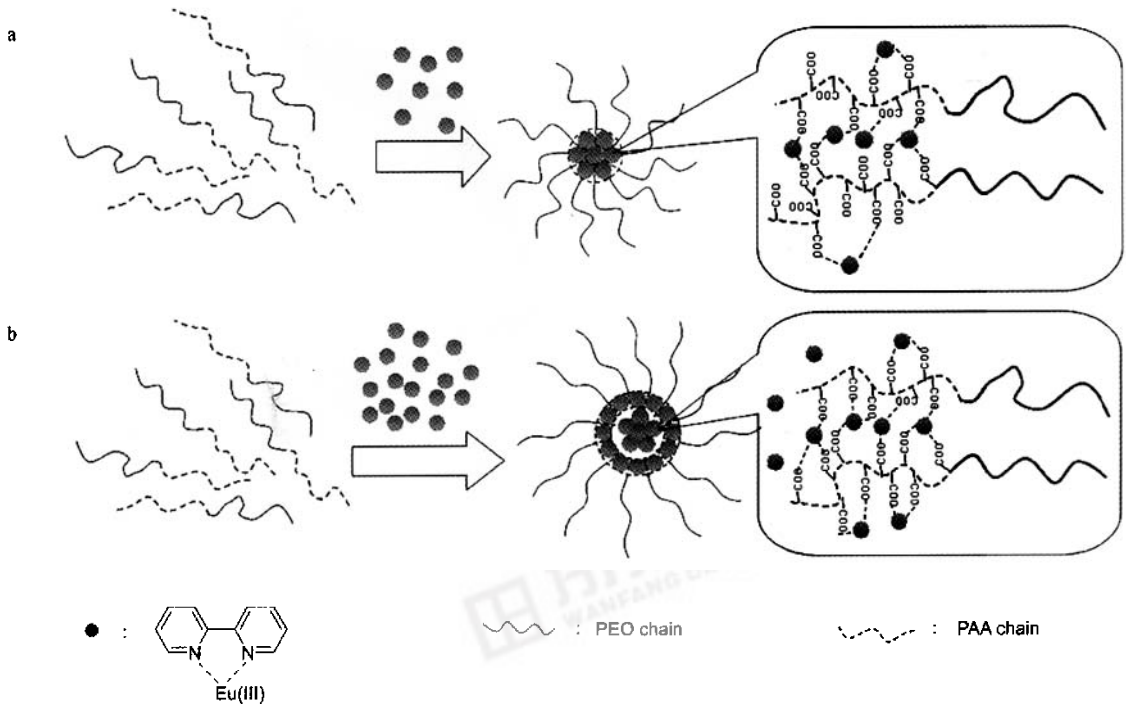


图 4 配合物胶束 M2 (a)和 M4 (b)的 TEM 图像
Figure 4 TEM images of M2 (a) and M4 (b)



图式 1 “配位作用”三元配合物胶束形成示意图

Scheme 1 The illustration of “coordination-induced” ternary complex micelles
(a) M2; (b) M4

References

- Jenekhe, S. A.; Chen, X. L. *Science* **1999**, 283, 372.
- Zhao, D.; Yang, P.; Melosh, N. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1308.
- Hurter, P. N.; Hatton, T. A. *Langmuir* **1992**, 8, 1291.
- Kataoka, K.; Kwon, G. S.; Yokoyama, M. *J. Controlled Release* **1993**, 24, 119.
- Chen, S. Y.; Xu, Z. S.; Yuan, J. J. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 368 (in Chinese).
- Liu, S.; Weaver, J. V. M.; Tang, Y.; Billingham, N. C.; Armes, S. P.; Tribe, K. *Macromolecules* **2002**, 35, 6121.
- Gu, C. F.; Chen, D. Y.; Jiang, M. *Macromolecules* **2004**, 37, 1666.
- Li, W. L. *Chemistry* **1991**, (8), 1 (in Chinese).
(李文连, 化学通报, **1991**, (8), 1.)
- Wang, Y. P.; Lei, Z. Q.; Feng, H. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 45, 1641.

(程时远, 徐祖顺, 袁建军, 化学学报, **2000**, 58, 368.)

- 10 Ueba, Y.; Banks, E.; Okamoto, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1980**, *25*, 2007.
- 11 Wang, L. H.; Wang, W.; Zhang, W. G.; Kang, E. T.; Huang, W. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2212.
- 12 Adachi, G.; Takahashi, A.; Mishima, T. *Chem. Express* **1988**, *3*, 97.
- 13 Tang, J. Y.; Zhang, W. G. *Acta Polym. Sin.* **2001**, (4), 480 (in Chinese).
(唐洁渊, 章文贡, 高分子学报, **2001**, (4), 480.)
- 14 Tang, J. Y.; Zhang, W. G. *Acta Polym. Sin.* **2002**, (4), 479 (in Chinese).
(唐洁渊, 章文贡, 高分子学报, **2002**, (4), 479.)
- 15 Deng, Y. E.; Tang, J. Y.; Zhang, W. G.; Xiao, L. R. *J. Func. Polym.* **2003**, *16*, 49 (in Chinese).
(邓友娥, 唐洁渊, 章文贡, 肖荔人, 功能高分子学报, **2003**, *16*, 49.)
- 16 Zhang, Q. J.; Chen, G. D.; Wang, Y. S. *Prog. Mater. Sci.* **1992**, *6*, 435 (in Chinese).
(张其锦, 陈国栋, 汪月生, 材料科学进展, **1992**, *6*, 435.)
- 17 Okamoto, Y.; Ueba, Y.; Nagata, I. *Macromolecules* **1981**, *14*, 807.
- 18 Okamoto, Y.; Ueba, Y.; Dzhanibekov, N. F. *Macromolecules* **1981**, *14*, 17.
- 19 Okamoto, Y. *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1987**, *A24*, 455.
- 20 Cai, Y.; Chen, M. Q.; Ji, H. N.; Huang, X. H.; Shen, J. *Acta Polym. Sin.* **2003**, (4), 599 (in Chinese).
(蔡彦, 陈明清, 吉红念, 黄晓华, 沈健, 高分子学报, **2003**, (4), 599.)
- 21 Kirby, A. F.; Richardson, F. S. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2544.

(A0505241 ZHAO, C. H.; ZHENG, G. C.)