

自由基聚合制备聚集诱导发光聚合物

赵秋丽 卞洁鹏 杨庆浩 后振中

(西安科技大学材料科学与工程学院, 西安 710054)

摘 要 首先制备了基于四苯基乙烯的聚集诱导发光(AIE)单体 1-(4-丁烯氧基苯基)-1,2,2-三苯基乙烯(TPE-BE)。然后,通过自由基溶液聚合法,将少量 TPE-BE 与丙烯酰胺和丙烯酸共聚制备了亲水性聚合物 P1,与苯乙烯共聚制备了疏水性聚合物 P2。利用红外光谱表征了 P1 和 P2 的结构,通过荧光光谱研究了 P1 和 P2 的发光性能,并探讨了聚合物亲疏水性对其发光行为的影响;采用扫描电子显微镜(SEM)观察了 P2 在四氢呋喃(THF)/H₂O 混合溶剂中的微观形态。结果表明:P1 在水中发出蓝光,随着 THF 的加入,荧光逐渐减弱,然而,P2 在 THF 及 THF/H₂O 混合物中都不发光,表明聚合物的亲疏水性能够影响其发光行为。然而,P1 和 P2 的固态粉末都发出较强的荧光,说明 P1 和 P2 具有聚集诱导发光性能。P2 在水质量含量超过 30% 的 THF/H₂O 混合溶剂中能够形成微球。这表明通过调整共聚单体的种类,有望制备出结构和功能多样的 AIE 聚合物。

关键词 聚集诱导发光,四苯基乙烯,自由基溶液聚合,微球

Synthesis of the polymer with AIE characteristic by radical polymerization

Zhao Qiuli Bian Jiepeng Yang Qinghao Hou Zhenzhong

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology,
Xi'an 710054)

Abstract The tetraphenylethene-based monomer 1-(4-butenyloxy) phenyl-1,2,2-triphenylethylene (TPE-BE) with aggregation-induced emission (AIE) characteristic was synthesized. And then, hydrophilic polymer P1 and hydrophobic polymer P2 were prepared by the copolymerization of a small amount of TPE-BE with acrylamide and acrylic acid, and with styrene through free radical solution polymerization, respectively. The structures and fluorescence properties of P1 and P2 were studied by IR and fluorescence spectra. The effect of hydrophilicity and hydrophobicity of P1 and P2 on the fluorescence behaviors was discussed. The results indicated that P1 was non-emissive in water but the emission was gradually enhanced with the addition of tetrahydrofuran (THF). However, P2 was non-emissive in both water and THF/H₂O mixtures. These data indicated that the hydrophilicity/hydrophobicity of polymers can affect the fluorescence properties. However, P1 and P2 both demonstrated strong emission in the solid states, showing aggregation-induced emission (AIE) activities. In addition, SEM study demonstrated that P2 can form microspheres in THF/water mixtures as the water content was above 30%. New AIE polymers with diverse structures and functionalities can be expected to be prepared by tuning the kinds of comonomers.

Key words aggregation-induced emission, tetraphenylethene, free radical solution polymerization, microsphere

聚集诱导发光(AIE)材料在良溶剂中不发光,在聚集状态和/或固态下发出强烈的荧光。因其独特的发光性能,AIE 材料备受关注,大量的 AIE 小分子已被报道,并广泛应用于有机发光二极管、生物成像和传感器等领域^[1-6]。与小分子相比,聚合物具有很多优点,比如,具有良好的成膜性和加工性,可采用多种方法和方式调节分子的结构和形态等。结合 AIE 独特的发光性能和聚合物的优良性质,科学

工作者制备了一系列性能优异的 AIE 聚合物。其中,大部分 AIE 聚合物是通过“点击”聚合、Suzuki 偶联, Sonogashira 反应、环三聚反应等方法制备的^[7-8],然而,这些聚合方法存在一些不足,如需要昂贵的催化剂、单体制备过程繁琐、对单体纯度要求高、聚合条件苛刻(无水无氧)等。自由基聚合具有单体适用范围广、聚合条件温和、引发剂种类多且价廉易得、可大规模生产等优点、另外,利用活性自由

基金项目: 国家杰出青年科学基金(2120472); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2016JQ5078)

作者简介: 赵秋丽(1982-),女,博士,讲师,主要研究方向为聚集诱导发光材料的制备、性能及应用研究。

基聚合可调控聚合物分子量^[9]。在聚合方法上可灵活采用溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合等多种聚合方法。因此,通过自由基聚合制备 AIE 聚合物的方法日益引起研究者的关注^[10-12]。杨志涌等^[10]将苯乙烯单元引入到三苯乙炔吡唑结构中合成了具有 AIE 性质的单体,然后通过自由基聚合反应制备了聚合物。该聚合物具有 AIE 特性,在溶液中发光微弱,随着不良溶剂水的加入荧光强度不断增强,当水质量含量为 90% 时,荧光强度增加了 8 倍。申进波等^[11]报道了具有 AIE 性质的含磷酰杂菲侧基的聚苯乙烯,由于侧基在聚合物中的转动比其在单体中受到更大的限制,聚合物溶液的荧光强度是其单体的 4.2 倍。向该聚合物的四氢呋喃(THF)溶液中加入水后,荧光强度随着水含量的增多而增加并在 450nm 处出现一个肩峰。Gu 等^[12]利用原子转移自由基聚合制备了 AIE 聚合物,由于单体中含有推电子的二乙胺基和拉电子的 1,8-萘酰亚胺,该聚合物在 THF-乙醇混合溶剂中,随着乙醇质量含量的增加,先表现出分子内电荷转移效应,当乙醇含量大于 60% 以后,又表现出 AIE 性质,当乙醇含量为 99% 时,其荧光强度是 THF 溶液中的 2.83 倍。Tang 课题组^[13]将少量的带有双键的四苯基乙烯(TPE)衍生物与 *N*-异丙基丙烯酰胺共聚制备了温敏性 AIE 聚合物,尽管 TPE 衍生物的含量很少,但能灵敏性监测该聚合物的热转变。Lu 等^[14]以二苯乙炔基衍生物为 AIE 单体通过与 *N*-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺和 2-氨基乙基甲基丙烯酸酯盐酸盐制备了一系列两亲性 AIE 聚合物,这些两亲性的聚合物在水溶液中能够形成 10nm 左右的胶束。Shen 等^[15]利用可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)制备了侧链含有 TPE 衍生物的两亲性聚合物,该聚合物可自组装形成荧光胶束。Zhang 等^[16]利用 RAFT 制备了两亲性 AIE 聚合物,由于疏水侧链和亲水侧链的作用使该聚合物能够形成尺寸均一的荧光纳米微粒,疏水侧链聚集形成纳米微粒核,并发出强烈荧光,而亲水的聚乙二醇形成亲水的壳。Wang 等^[17]以两端含有双键的 AIE 单体为交联剂制备了交联的 AIE 聚合物,该聚合物在水中也能自组装形成纳米微粒,亲水的羧基和羰基在微粒表面,共轭的芳环基团聚集在疏水核内,该纳米微粒发射 610nm 的红光,在磷酸缓冲液中的荧光量子产率为 3.65%。

TPE 结构简单、合成方便、易于修饰,是目前研

究最为广泛的 AIE 分子,并在有机发光二极管、化学传感、生物传感和生物成像等领域的应用中取得了良好的效果^[1-5]。结合 TPE 衍生物和自由基聚合的优点,有望制备出结构和功能多样的 AIE 聚合物。本研究首先采用 McMurry 反应合成了中间产物 1-(4-羟基苯基)-1,2,2-三苯基乙烯(TPE-OH),然后通过醚化反应,制备了单体 1-(4-羟基苯基)-1,2,2-三苯基乙烯(TPE-BE)。然后,通过自由基溶液聚合法,将少量 TPE-BE 单体与丙烯酰胺和丙烯酸共聚制备了聚合物 P1,与苯乙烯共聚制备了聚合物 P2,并研究了聚合物 P1 和 P2 的性能。

1 实验部分

1.1 原料

二苯甲酮、4-羟基二苯甲酮、丙烯酰胺、苯乙烯、碳酸钾、丙酮、锌粉、四氯化钛、盐酸、硫酸镁、金属钠、四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯、石油醚、甲醇、硅胶、国药集团化学试剂有限公司;4-溴-1-丁烯、氘代氯仿、氘代二甲基亚砜,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;其中二苯甲酮作为显色剂,变蓝后收集,冷却后立即使用;THF 在氮气保护下加钠回流除水。

1.2 AIE 单体的合成

4-(1,2,2-三苯基乙烯基)苯酚(TPE-OH)的合成:在 250mL 圆底烧瓶中加入 4-羟基二苯甲酮(化合物 1, 3.8g, 20mmol)、二苯甲酮(化合物 2, 4.4g, 24mmol)和 Zn 粉(5.8g, 88mmol)。抽真空换氮气 3 次后,用注射器加入 150mL 干燥 THF。冷却到 0℃ 后,用注射器逐滴滴入 TiCl_4 (4.8mL, 44mmol),并搅拌 0.5h,然后升温至回流,搅拌 24h。冷却至室温后,加入 80mL 稀盐酸(1mol/L),用二氯甲烷萃取 3 次,收集有机层,无水硫酸镁干燥后,旋转蒸干溶剂得到粗产物。粗产物用硅胶色谱柱分离提纯,其中固定相为 200~300 目的 SiO_2 ,淋洗液为乙酸乙酯/石油醚混合物(1:10, 体积比,下同),提纯后得白色固体 1.6g,产率为 47%。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ , $\times 10^{-6}$): 9.33(s, 1H, OH), 7.05~7.14(m, 9H), 6.91~6.97(m, 6H), 6.72(d, 2H), 6.50(d, 2H)。

1-(4-(3-丁烯氧基)苯基)-1,2,2-三苯基乙烯(TPE-BE)的合成:向圆底烧瓶中加入 TPE-OH (1.0g, 2.8mmol)、无水碳酸钾(0.594g, 4.3mmol)和丙酮(20mL),缓慢滴入 4-溴-1-丁烯(0.436mL, 4.2mmol),然后升温至 65℃,搅拌 24h。停止反应

后,冷却至室温,过滤,收集液体,旋转蒸干溶剂后得粗产物。粗产物用硅胶色谱柱分离提纯,其中固定相为 200~300 目的 SiO_2 ,淋洗液为石油醚,提纯后得白色固体 0.8g,产率为 70%。 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ , $\times 10^{-6}$): 7.02~7.15 (m, 16H), 6.93~6.96 (d, 2H), 6.64~6.67 (d, 2H), 5.87~5.91 (m, 1H), 5.10~5.19 (m, 2H), 3.94~3.98 (m, 2H), 2.90~2.55 (m, 2H)。Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}$: C 89.51, H 6.51; found C 89.56, H 6.47。元素分析:理论:C 89.51; H 6.51;实验:C 89.47; H 6.55。

单体 TPE-BE 的合成路线见图 1。

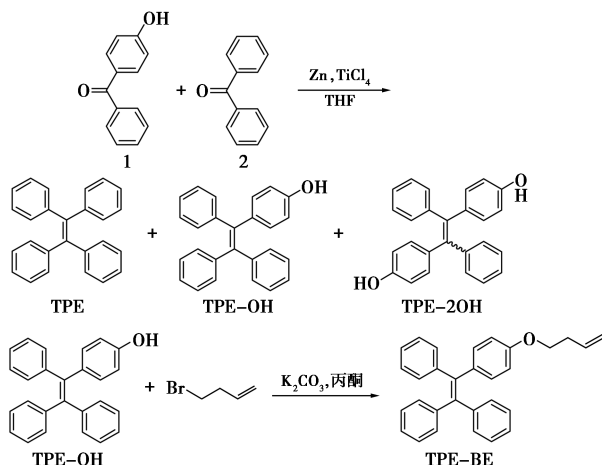


图 1 单体 TPE-BE 的合成路线图

1.3 聚合物 P1 和 P2 的合成

聚合物 P1 的合成:向圆底烧瓶中加入 TPE-BE (0.020g, 0.05mmol)、丙烯酰胺 (1.0g, 14.06mmol)、丙烯酸 (0.050g, 0.69mmol) 和偶氮二异丁腈 (0.025g),通氮气 3min 后,加入干燥的 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) (14mL)。氮气氛围下,升温至 70℃,搅拌 15h。停止反应,冷却至室温,在磁力搅

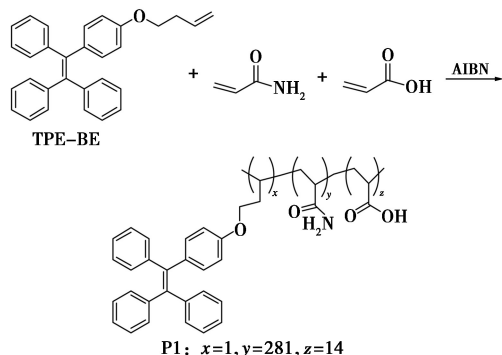


图 2 聚合物 P1 的合成路线图
(AIBN 为偶氮二异丁腈,下同)

拌下,将反应液逐滴加入到严重过量的甲醇溶液中,静置 24h 后过滤,收集沉淀物,再次溶解沉淀,过滤,如此反复两次。产物经真空干燥后,得到白色固体 0.88g,产率 82%。重均分子量(M_w)=12400;聚合物分散性指数(PDI)=1.67。聚合物 P1 的合成路线如图 2 所示。

聚合物 P2 的合成:向圆底烧瓶中先加入 TPE-BE (0.020g, 0.05mmol),苯乙烯 (1.54g, 14.78mmol) 和 AIBN (0.025g),通氮气 3min 后,加入干燥的 DMF (14mL)。氮气氛围下,升温至 70℃,搅拌 15h。停止反应,冷却至室温,在磁力搅拌下,将反应液逐滴加入到严重过量的甲醇溶液中,静置 24h 后过滤,收集沉淀物,再次溶解沉淀,过滤,如此反复两次。产物经真空干燥后,得到淡黄色固体 1.22g,产率 78%。 M_w =11600; PDI =1.07。聚合物 P2 的合成路线如图 3 所示。

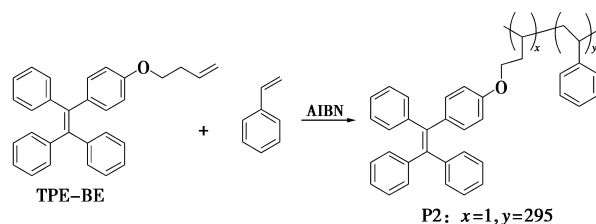


图 3 聚合物 P2 的合成路线图

1.4 测试与表征

采用核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$, ARX 300/400 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试,溶剂氘代氯仿,内标三甲基硅烷(化学位移 $\delta=0 \times 10^{-6}$);采用元素分析仪(Flash EA1112 型, ThermoFinnigan 公司)测试化合物的元素含量;采用光谱仪 (LS 55 型, Perkin-Elmer 公司)测试样品的荧光光谱;采用扫描电镜 (SEM, JSM-5510 型)对样品形貌进行分析。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

AIE 单体 TPE-BE、聚合物 P1 和聚合物 P2 的 FT-IR 谱图见图 4。由图可知, 1640cm^{-1} 为 AIE 单体中 $\text{C}=\text{CH}_2$ 双键的伸缩振动吸收峰,表明在 TPE 衍生物上成功引入了碳碳双键。2857 和 2935cm^{-1} 分别为亚甲基的反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰,这表明丙烯酰胺、丙烯酸中的双键发生了聚合,由于聚合物 P1 中 AIE 单体的含量很少,谱图中没有明显的 AIE 单体特征峰,仅在 670cm^{-1} 处出现一个小峰,归属于苯环的面外弯

曲振动吸收峰。对于聚合物 P2, 其在 2918 和 2850 cm^{-1} 处的峰归属于亚甲基的伸缩振动吸收峰, 表明碳碳双键发生了聚合。

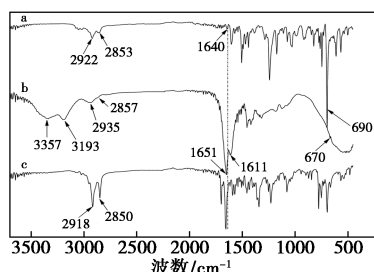


图 4 AIE 单体 TPE-BE(a)、聚合物 P1(b) 和聚合物 P2(c) 的 FT-IR 谱图

2.2 AIE 性能

四苯基乙烯(TPE)是典型的 AIE 生色团, 将微量 TPE 基元引入到聚合物中能否使聚合物具有 AIE 性能? 聚合物 P1 和 P2 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 混合溶剂中的荧光光谱见图 5。聚合物 P1 和聚合物 P2 在自然光和 UV 365nm 下的表现见图 6。

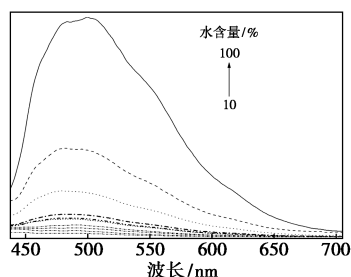


图 5 $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ 混合溶剂中水含量对聚合物 P1 发射光谱的影响 (激发波长: 325nm, 浓度: 0.2mg/mL)

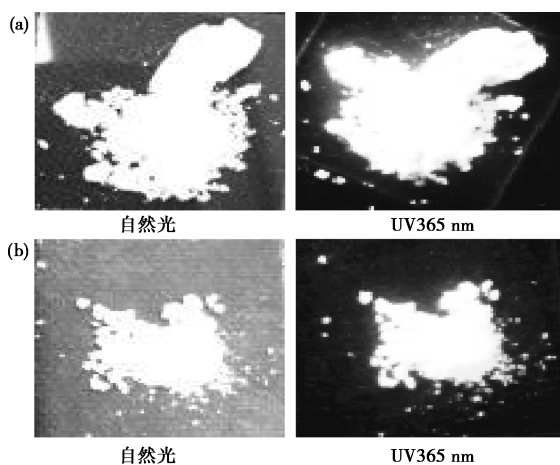


图 6 聚合物 P1(a) 和聚合物 P2(b) 在自然光和 UV 365nm 下的表现示意图

由图 5 和图 6 可知, 尽管聚合物 P1 能够溶解在水中, 所得溶液是澄清透明的, 但是其水溶液是发光

的。然而, 随着不良溶剂 THF 的加入, 其荧光强度逐渐降低, 当 THF 体积分数超过 60% 后, 聚合物 P1 在混合溶剂中不发光, 其荧光光谱几乎与横轴平行。这与大部分 TPE 衍生物的发光行为类似: 在水含量少的 $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ 混合溶剂中几乎不发光, 水含量达到某一值后, 荧光强度显著增强。然而, 对于大部分 TPE 衍生物而言, THF 是良溶剂, 水是不良溶剂, 随着水的加入, TPE 衍生物分子发生聚集, 从而导致荧光增强^[1-2]。尽管水是聚合物 P1 的良溶剂, 但却是 TPE 的不良溶剂, 聚合物 P1 中的 TPE 基团在水中不能够真正溶解, 所以 P1 的水溶液是发光的; 当 THF 含量增加后, 聚合物 P1 中的 TPE 基团能够溶解在混合溶剂中, 所以聚合物 P1 不发光。

与聚合物 P1 相比, 聚合物 P2 的发光行为发生了很大的变化。对于聚合物 P2 而言, THF 是良溶剂, 水是不良溶剂。然而, 聚合物 P2 在 THF 和 $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ 混合溶剂中都不发光。聚合物 P2 在 THF 中不发光, 这是因为 THF 既是聚苯乙烯的良溶剂也是 TPE 的良溶剂, 聚合物 P2 能够完全溶解在 THF 中, 所以, 聚合物中 TPE 上的苯环能够自由旋转, 消耗了激发态能量^[2-3], 导致聚合物 P2 不发光。水是聚合物 P2 的不良溶剂, 加入水后, 聚合物 P2 逐渐聚集, 其溶液变为乳白色, 说明有聚集体形成, 由于 TPE 基团是微量的, TPE 被包裹在聚集体中, 紫外光无法照射在 TPE 基元上, 所以不发光^[13]。

尽管聚合物 P1 和聚合物 P2 在 $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ 混合溶剂中的发光行为不同, 但在固态下, 都能发出强烈的荧光, 如图 6 所示。这表明聚合物 P1 和聚合物 P2 具有 AIE 性能。

2.3 聚合物 P2 的微观结构

在研究聚合物发光性能的过程中发现, 当水含量超过 30% 后, 聚合物 P2 的 $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液是浑浊的, 这说明聚合物 P2 形成了某种微结构, 聚合物 P2 在溶液中的微结构见图 7。由图可见, 在聚合物 P2 的 $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中, 发现了大量的微球, 随着水含量的变化, 微球的直径也发生变化, 当水含量为从 40% 增加到 80% 时, 微球直径从 500nm 左右减小至 150nm 左右, 这可能是由于水是聚合物 P2 的不良溶剂, 加入大量的水后, 聚合物 P2 迅速聚集, 微球没有足够的时间成长, 所以形成了直径较小的微球。

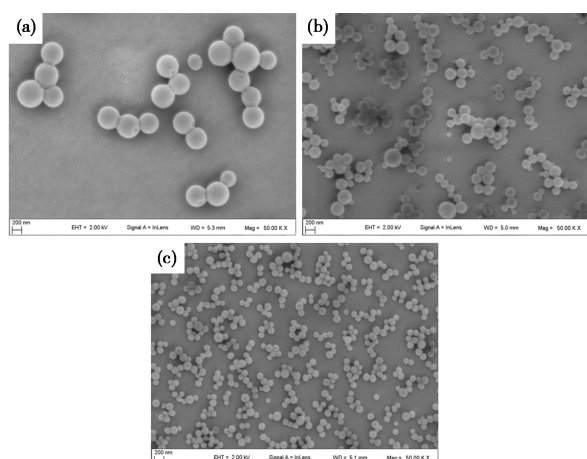


图 7 聚合物 P2 在 THF/H₂O 混合溶液中聚集体的 SEM 图

[(a) 水含量 40%; (b) 水含量 60%; (c) 水含量 80%]

3 结语

(1) 制备了基于 TPE 衍生物的 AIE 单体, 然后通过自由基共聚合成了聚合物 P1 和聚合物 P2。

(2) 荧光光谱研究表明, 聚合物 P1 在水中发出蓝色荧光, 随着 THF 的加入, 荧光强度逐渐减弱甚至不发光; 聚合物 P2 在水中和 THF 中都不发光; 然而, 聚合物 P1 和聚合物 P2 的固体粉末都发出很强的蓝光。这表明, 将微量 TPE 基元引入聚合物后, 所得聚合物 P1 和聚合物 P2 仍具有 AIE 性能, 但是聚合物的亲疏性影响其发光行为。

(3) 聚合物 P2 在水含量超过 30% 的 THF/H₂O 混合溶剂中能够形成微球。通过调整共聚单体的种类, 有望制备出结构和功能多样的 AIE 聚合物。

参考文献

- [1] Hong Y N, Lam J W Y, Tang B Z. Aggregation-induced emission[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(11): 5361-5388.
- [2] Zhao Q L, Li K, Chen S J, et al. Aggregation-induced red-NIR emission organic nanoparticles as effective and photostable fluorescent probes for bioimaging[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(30): 15128-15135.
- [3] Mei J, Leung N L C, Kwok R T K, et al. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(21): 11718-11940.
- [4] Wang Z K, Nie J Y, Qin W, et al. Gelation process visualized by aggregation-induced emission fluorogens[J]. Nature Communications, 2016, 7: 12033-12040.
- [5] Wang Y J, Shi Y, Wang Z Y, et al. A red to near-IR fluorogen: aggregation-induced emission, large Stokes shift, high solid efficiency and application in cell-imaging[J]. Chemistry-A European Journal, 2016, 22(28): 9784-9791.
- [6] Zhao Q L, Sun J Z. Red and near infrared emission materials with AIE characteristics[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(45): 10588-10609.
- [7] Hu R R, Leung N L C, Tang B Z. AIE macromolecules: syntheses, structures and functionalities[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(13): 4494-4562.
- [8] Qin A, Lam J W Y, Tang B Z. Luminogenic polymers with aggregation-induced emission characteristics[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(1): 182-209.
- [9] 胡亮, 张超灿, 陈艳君, 等. 原子转移自由聚合的研究新进展[J]. 材料导报: 综述篇, 2011, 25(5): 68-72.
- [10] 杨志涌, 于涛, 陈美娜, 等. 具有聚集诱导发光效应的咪唑基三苯乙烯衍生物单体及聚合物[J]. 高分子学报, 2009(6): 560-565.
- [11] 申进波, 佟斌, 石建兵, 等. 含磷酰杂菲侧基聚苯乙烯的合成及其荧光性质[J]. 高分子学报, 2010(6): 765-770.
- [12] Gu P Y, Lu C J, Hu Z J, et al. The AIEE effect and two-photon absorption (TPA) enhancement induced by polymerization: synthesis of a monomer with ICT and AIE effects and its homopolymer by ATRP and a study of their photophysical properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(14): 2599-2606.
- [13] Tang L, Jin J K, Qin A J, et al. A fluorescent thermometer operating in aggregation-induced emission mechanism: probing thermal transitions of PNIPAM in water[J]. Chemical Communications, 2009(33): 4974-4976.
- [14] Lu H G, Su F Y, Mei Q, et al. A series of poly[N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide] copolymers with anthracene-derived fluorophores showing aggregation-induced emission properties for bioimaging[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012, 50(5): 890-899.
- [15] Shen X, Shi Y, Peng B, et al. Fluorescent polymeric micelles with tetraphenylethylene moieties and their application for the selective detection of glucose[J]. Macromolecular Bioscience, 2012, 12(11): 1583-1590.
- [16] Zhang X Y, Zhang X Q, Yang B, et al. Polymerizable aggregation-induced emission dye-based fluorescent nanoparticles for cell imaging applications[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5(2): 356-360.
- [17] Wang K, Zhang X Y, Zhang X Q, et al. Red fluorescent cross-linked glycopolymer nanoparticles based on aggregation induced emission dyes for cell imaging[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(8): 1360-1366.

收稿日期: 2018-03-22