

摘 要

荧光高分子是一类有广泛应用前景的功能高分子。自从六十年代以来,已有一些有关荧光高分子的合成及其应用的研究报道。但是对荧光高分子的结构与性能的关系研究很少。为了研究荧光高分子的结构与性能的关系,寻找溶剂、溶液浓度对荧光高分子的荧光性质的影响规律,本论文以荧光素和吖啶黄为荧光生色团,将其分别与癸二酰氯、己二酰氯和对苯二甲酰氯进行溶液缩聚反应,合成三种新型聚酯类和三种新型聚酰胺类荧光高分子。探讨了它们的合成条件,研究了它们在不同溶剂中的荧光性质,讨论了溶剂对它们的荧光光谱 Stokes 位移、荧光强度的影响及溶液浓度对它们的荧光性质的影响,考察了荧光高分子的荧光强度与高分子链结构的关系。本文还合成了侧链含荧光素的荧光高分子,探讨了聚合条件,检测了单体与聚合物的荧光性质。通过含荧光素的烯类单体与含萘的烯类单体及甲基丙烯酸甲酯三元共聚,合成了侧链含荧光素和萘两种荧光生色团的荧光高分子,研究了其紫外-可见光吸收和荧光性能。

实验结果表明,主链含荧光素和吖啶黄的荧光高分子的荧光光谱 Stokes 位移和荧光强度随溶剂极性增加而增大;当溶剂与荧光生色团之间可以形成氢键时,Stokes 位移和荧光强度将明显增大。这一结论将有助于在应用荧光高分子荧光光谱进行分析时选择溶剂。主链含荧光素的荧光高分子的荧光存在自猝灭,即荧光高分子的荧光强度随着溶液浓度的增加先增大后减小。所以在利用荧光高分子溶液的荧光光谱进行研究时要选择适当的溶液浓度。主链含荧光素和吖啶黄的荧光高分子的荧光强度将随着链段刚性的增加而增大;当荧光高分子链段中有能与荧光生色团产生共轭或形成氢键的基团时,荧光高分子的荧光将显著增强。主链含吖啶黄的荧光高分子的荧光强度比主链含荧光素的荧光高分子大。侧链含荧光素的聚合物荧光强度比相应的单体的荧光强度大,比主链含荧光素的荧光高分子的荧光强度也要大;含荧光素和萘两种生色团的聚合物中存在能量传递现象,使荧光素部分的荧光强度增大。这些结论有助于预测高分子材料的荧光性能和设计荧光高分子结构,从而开发光性能更优越的荧光高分子材料。

关键词: 荧光 荧光聚合物 合成 荧光素 吖啶黄

ABSTRACT

Three polyesters containing Fluorescein in the backbone and three polyamides containing Acridine Yellow in the backbone were prepared by solution polycondensation of fluorescent compound (Fluorescein or Acridine Yellow) with acid chloride. The influence factors of the polymerization were discussed and the fluorescence properties of these polymers in different solvents were measured. Correlation between polymer chain structure and fluorescence intensity was observed. Stokes shift and fluorescence intensity of these polymers increased with the increase of solvents' polarity and greatly increased while hydrogen bond was formed between solvent and the fluorescent group. Fluorescence intensity of these polymers was also increased with the increase of the stiffness of polymer chain structure, and some additional increase was occurred while big conjugated system or hydrogen bond was formed in polymer chain. Fluorescence intensity of the polyamides containing Acridine Yellow was stronger than that of the polyesters containing Fluorescein. Fluorescence intensity of the polyesters containing Fluorescein increased with increasing content of the polymer in dilute solution, but decreased with increasing content of the polymer in concentrated solution.

Polymer containing pendant fluorescein group was synthesized by radical solution polymerization. The influence factors of the reaction were discussed. Fluorescence spectra of the monomer and polymer were determined. Fluorescence intensity of this polymer was stronger than that of the monomer and stronger than that of the polyesters containing Fluorescein in the backbone. Fluorescent polymer containing Fluorescein and Naphthalene in pedant chain was also synthesized, and its UV absorption spectra and fluorescence characters were tested. Energy transfer happened in this polymer. All these results are attributed to predict polymer's fluorescence properties and to develop excellent fluorescent polymer.

Keywords: Fluorescence Fluorescent polymer Preparation Fluorescein
Acridine Yellow

第一章 绪 论

1.1 荧光的产生机理

样品受到光源发出的光照射，其分子和原子中的电子由基态激发到激发态。激发态有两种电子态：一种为激发单线态，处于这种状态的两个电子的自旋是配对的（反向平行），自旋量子数的代数和 $S=0$ ，保持单一量子态，即 $2S+1=1$ ；第二种为激发三线态，处于这种状态的两个电子的自旋不配对（同向平行），自旋量子数的代数和 $S=1$ ，在激发时分裂为三个量子态，即 $2S+1=3$ 。

当电子从最低激发单线态 S_1 回到单线基态 S_0 时，发射出光子，称荧光。当电子从最低激发单线态 S_1 进行系间窜跃到最低激发三线态 T_1 ，再从 T_1 回到单线基态 S_0 时，发射出光子，称为磷光。荧光和磷光的发射过程如图 1-1 所示：

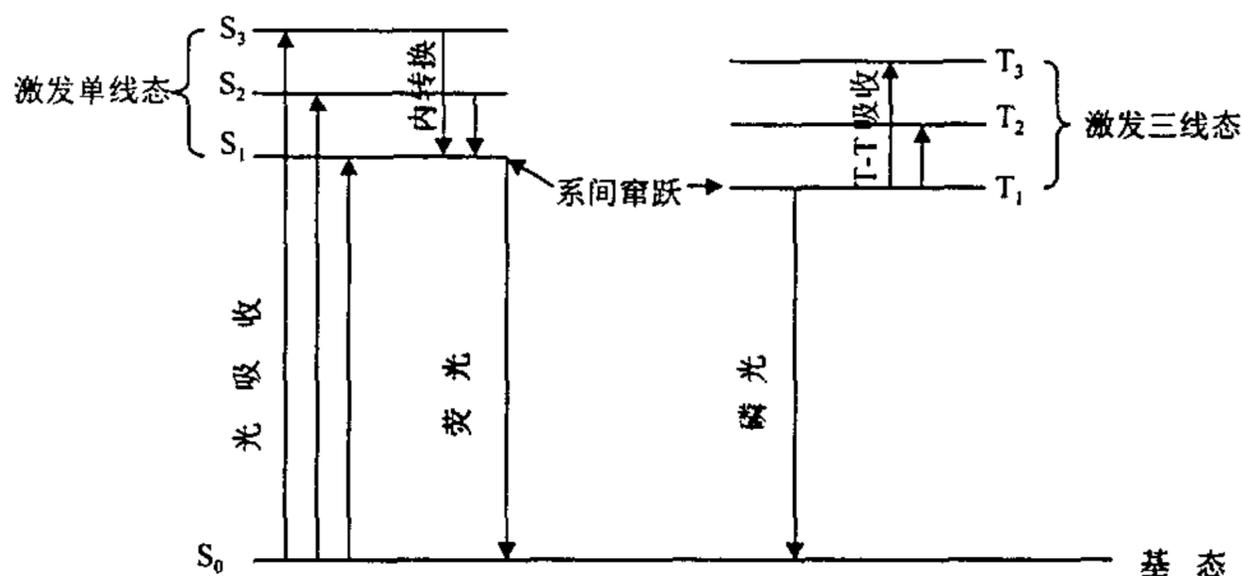


Fig 1-1 Fluorescence and phosphorescence emission process

荧光物质的荧光寿命一般为 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ 秒。最大约为 10^{-6} 秒，停止光照，荧光即熄灭。

含有荧光生色基团的物质才有可能发射荧光。荧光物质分子中一般含有共轭双键，发射荧光时，一般都有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。强荧光物质的分子多是平面型并具有一定刚性。在聚合物的研究中，往往将一些荧光物质（如具有荧光的稠环化合物芘、蒽、菲等）引入体系，通过测定荧光强度的变化来研究反应历程等。

1.2 荧光高分子的合成

荧光高分子是在光照射作用下能发出荧光的高分子聚合物。自 60 年代以来，对这类高分子的合成及应用均有报道^[1-6]。

1.2.1 由荧光单体聚合合成荧光高分子

常用荧光高分子合成方法是用含生色团的单体进行均聚^[7-8]、共聚^[9-10]或缩聚^[11]。如 Woo-Sik kim^[12]等人将生色团萘二甲酰亚胺引入甲基丙烯酸酯后再进行均聚制得荧光高分子，合成路线如图 1-2。

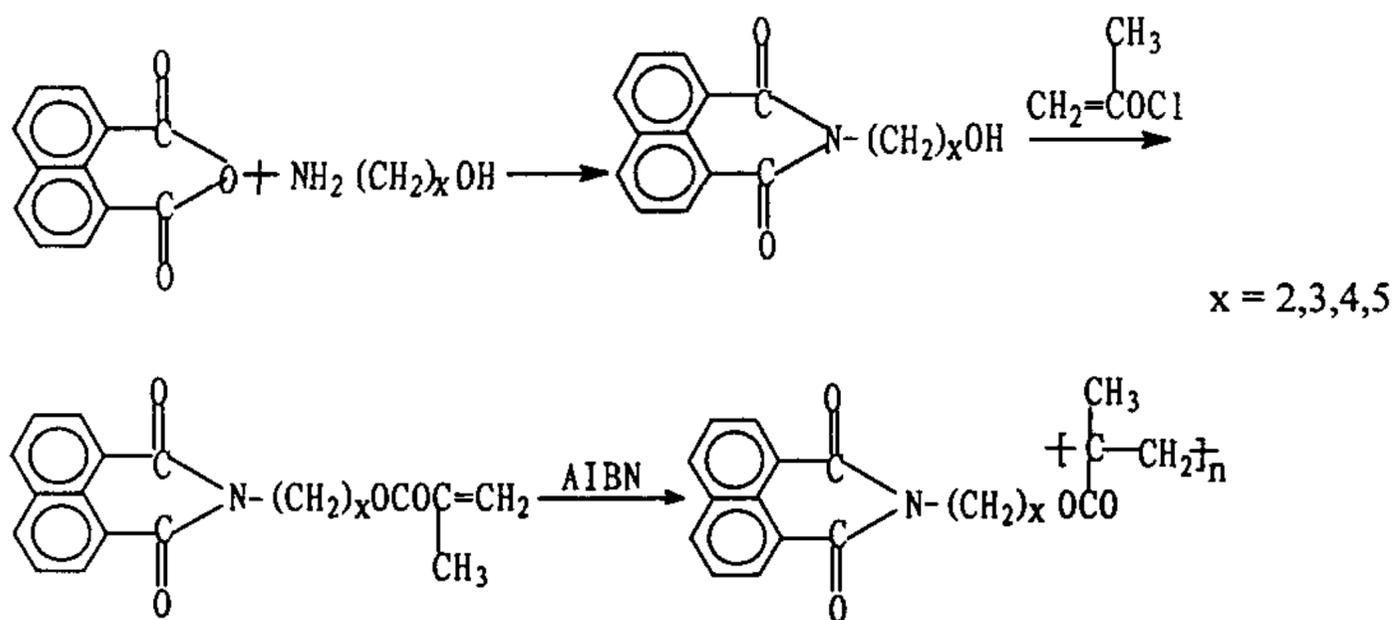


Fig 1-2

Akira Uno 等人^[13]将含两个对称氨基的单体与含两个对称酰氯基团或两个对称异腈酸根的单体通过界面缩聚反应合成了一系列荧光高分子。

这种方法制得的荧光高分子结构清晰，性能优越，因此这种方法是寻找开发高性能新型发光材料、光导材料的重要途径。

1.2.2 在聚合物中通过化学键引入荧光生色团

有人直接在聚合物中引入生色团。如 Liaw^[14]等人合成的含生色团萘的水溶性阳离子聚合物，合成路线如图 1-3。

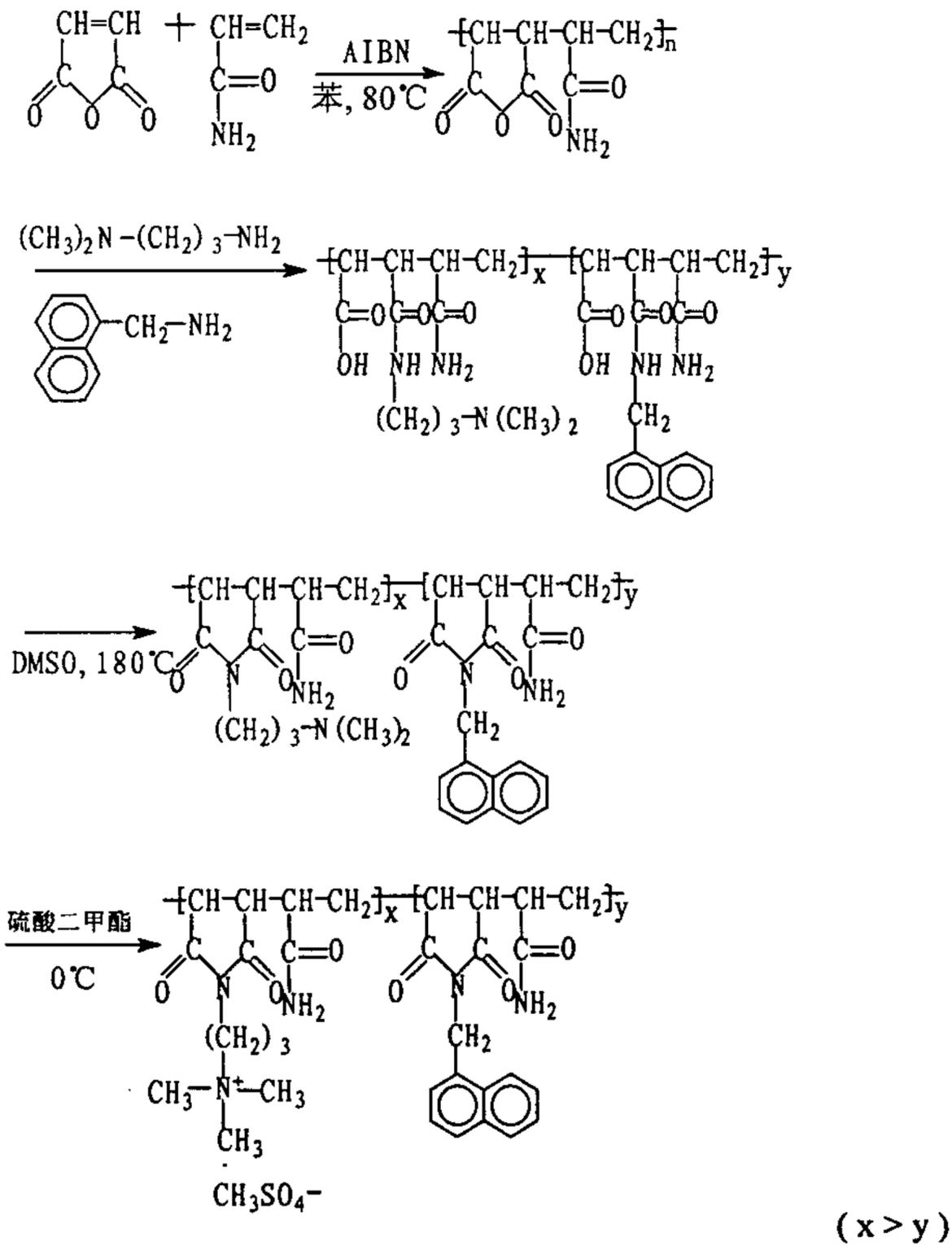


Fig 1-3

1.2.3 由无荧光的单体合成荧光高分子

以上两种方法都有一种单体本身具有荧光性能。最近,有人用无荧光的单体合成了荧光高分子^[15]。国内吴忠文等人^[16]用无荧光单体二酚与活性氟取代的芳香苯发生亲核取代反应合成了骨架上有生色基团的耐高温荧光聚合物——聚芳醚酮,合成路线如图 1-4:

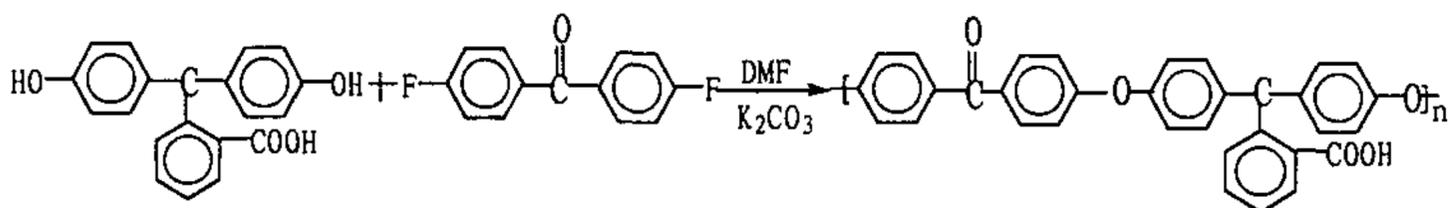


Fig 1-4

这种发光聚合物具有良好的热稳定性和机械加工性能。

运用以上三种合成方法可制得各种功能荧光高分子。因此可以根据单体性质(如官能团性质、溶解性等)或所得聚合物性质(如溶解性、粘度、熔点等)选择合成路线,或者根据所需荧光高分子材料的性能要求(如耐热性能、光学性能、机械加工强度等)来选择、设计合成路线,以开发新型荧光高分子材料。

1.3 荧光高分子的应用

荧光小分子在应用中往往容易脱落且与基材相溶性不好,如传统的聚合物染色工艺往往不能达到要求^[17-18]。相对荧光小分子而言,荧光高分子有它的特点:1、生色团以化学键结合在分子中,不容易脱落;2、生色团分布均匀,含量稳定,发光性能和光导性能良好。所以人们研究了将荧光小分子引入聚合物链中的办法来解决荧光小分子易脱落、分布不均等问题。

近年来,人们对荧光高分子材料的兴趣不断增加,将荧光高分子广泛应用于理论研究方面和工程材料研究方面,现介绍如下:

1.3.1 荧光高分子荧光光谱的应用

荧光高分子的荧光光谱能用来研究一系列不同体系在不同条件下发生的物理或化学过程以及不同特殊体系的结构及其物化特征，主要是利用其荧光光谱来研究聚合物体系，特别是聚合物溶液的相行为、分子构象、微观动力学，能量转移、光聚合过程等。

1.3.1.1 用于研究聚合物的微相动力学和构象^[19-21]

聚合物的微观构象是属于纳米级结构，一般的光学极性显微镜是无法观察到这么小的分子中间体结构的，而荧光标识技术则为此提供了观察工具。Yusa 等人^[21]用吡啶标记含胆甾烯醇的聚合物，通过聚合物溶液的荧光光谱研究了该聚合物溶解中间体的构象，结果是：聚合物在正己烷溶液中吡啶官能团之间是隔离的，在正己烷与苯的混和溶剂的聚合物溶液中，激发强度与单体发射强度之比随着环己烷在溶剂中比例的增大而减小，电子从 N, N-二甲基苯胺转移到单激态吡啶生色团的过程在聚合物正己烷溶液中受到了胆甾烯醇官能团的抑制，吡啶生色团在正己烷中显示出更长的三激态寿命。这些结果表明，胆甾烯醇官能团在正己烷中形成了组套，而吡啶生色团则被截留在这些组套中，从而被本体相保护起来。这一研究得出了含胆甾烯醇的聚合物溶解过程及中间体构象。

1.3.1.2 用于研究聚合物的相转移、聚集行为^[23-25]

Winnik^[26]用荧光光谱研究了聚-(N-异丙基丙烯酰胺)的水溶液的相分离行为。在聚合物中引入两种生色团：一种是受电子生色团，一种是供电子生色团。这两种生色团之间产生无辐射能量转移发光过程，而能量转移又取决于两生色团的相对取向和它们的距离，聚合物膨胀将使两生色团的距离变大而链的皱缩将使两生色团距离大大减小，所以分子内的能量转移是用来测量链膨胀与收缩的一种灵敏的方法。Winnik 在聚合物侧链中引入芘和萘两种生色团（如

图 1-5)，研究结果表明无辐射能量转移只在水溶液中产生，在甲醇中不产生，且其效率是溶液温度的函数，在高于聚合物的最低临界溶解温度时，随着溶液温度升高而增加。这一结果被解释为有关相分离历程的问题，相分离首先是从溶解的聚合物线团逐渐收缩成皱缩状态，然后链与链之间聚集成一个大的颗粒。

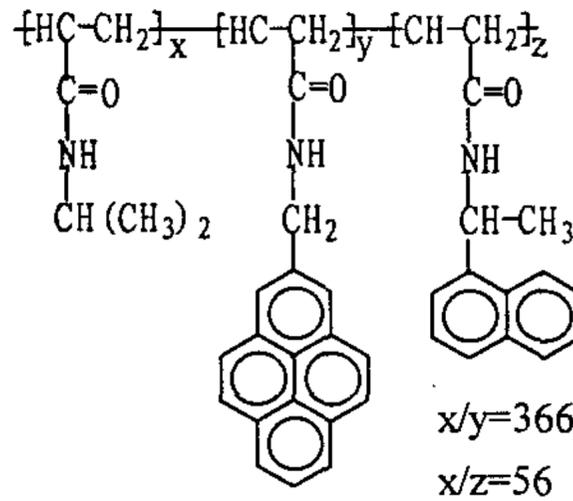


Fig 1-5

Jiang 等人^[27]用同样的原理研究了聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯的共聚物的混合物的相分离行为，研究结果表明：随着相分离的进行，无辐射能量转移效率下降，因为供电子与受电子生色团之间的距离越来越远。

1.3.1.3 用于研究聚合物能量转移^[28]

Torkolson 等人^[29]用测量给体荧光寿命的方法，通过定量测量两类聚合物的混合物体系（I：由含受电子生色团的聚合物 A 和含供电子生色团的聚合物 B 组成；II：由部分含受电子生色团，部分含供电子生色团的聚合物 A 与不含生色团的聚合物 B 组成）的给体荧光衰变行为，对上述混和物体系的荧光无辐射能量转移进行定量分析（考虑了分子间的相关效应）。给体荧光寿命法直接测量给体荧光衰变行为，不受辐射能量转移的影响，可以准确地测定无辐射能量转移，这为聚合物体系的微观相行为的研究提供了更“锋利的工具”。

Itoh 等人^[8]用荧光猝灭法研究了交替共聚物（如图 1-6A）和无规共聚物（如图 1-6B）的分子内能量转移。

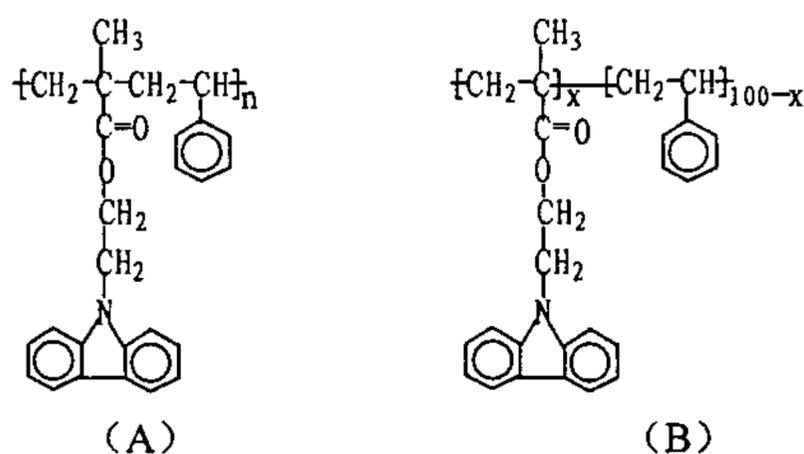


Fig 1-6

结果表明：交替共聚物中的单激态能量转移效率与相应的无规共聚物相同，但比生色团浓度较高的无规共聚物低。因此生色团的相互靠近对分子的能量转移非常重要，可应用聚合物的这种能量转移来改善荧光高分子材料的光物理性质。

1.3.1.4 用于研究光聚合过程

有些体系既有紫外吸收，又可以吸收光能发射荧光。若结合荧光光谱进行研究，可进一步验证并充实紫外光谱的结果，例如研究苯胺引发光聚合甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的引发机理^[30]。

李福绵等人^[31]用含 N-丙烯酰胺-N'-苯基吡嗪作指针追踪研究含有这两种生色团的单体的光聚合过程。实验表明体系的荧光强度随着聚合物的增加而增强，总浓度不变时，溶液荧光强度与聚合物的含量（相对总浓度而言）成直线关系，所以用荧光探针法可示踪光聚合过程。

利用荧光高分子的荧光光谱或荧光性能来研究高分子的微观或宏观性质是一种新的研究方法，这种方法能观测到普通方法不能观测到的微观变化，而且更灵敏、更精确。荧光高分子在这方面的应用也在不断推广，将生色团引入到聚合物中即能通过聚合物荧光性能来研究聚合物或聚合物体系的各种性能。

荧光探针技术在理论上推进了聚合物体系的微观领域的研究，从而促进新型优质的发光材料的开发。但这种研究方法在现阶段还仅仅是作为一种新而且更优越的方法被提出并作了试探性的应用，还没有形成体系，有待深入研究并寻找普遍规律。

1.3.2 荧光高分子材料的应用

荧光高分子具有独特的光物理和光化学性质，已被用作光导树脂、荧光试剂、闪烁剂和光子富集器^[32-35]，在荧光探针技术^[36-37]、荧光化学传感器^[38]、非线性光学装置^[39-40]、微电子^[41]等领域中有广泛的应用前景。

1.3.2.1 荧光高分子在荧光化学传感器中的应用^[42]

荧光高分子应用在化学传感器中，可以提高分析精度和仪器灵敏度，从而促进远程监控技术的发展。一般的光学传感技术只能监测 $4-10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的酸浓度变化，而荧光化学传感技术则可以监测 $0.1-4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的酸浓度变化。刚性棒状聚合物可作为（如聚喹啉、聚噻唑、聚喹啉等）的荧光发射受酸浓度的影响，即受 PH 值影响，这类材料常用作荧光传感器的信息接收器。Carey^[43] 等人研究了以聚苯基喹啉、聚二苯基喹啉、聚苯基喹啉作为信息接收器对 PH 值的响应。Tye-shene Yang^[44] 等人研制了如图 1-7 所示聚合物及其类似结构的衍生物为信息接收器的 TNT 或 DNT 荧光传感器，因为这类聚合物的荧光对 TNT 或 DNT 的蒸气响应快（几秒内）。这一传感器相对别的传感器将降低费用且简化仪器结构。

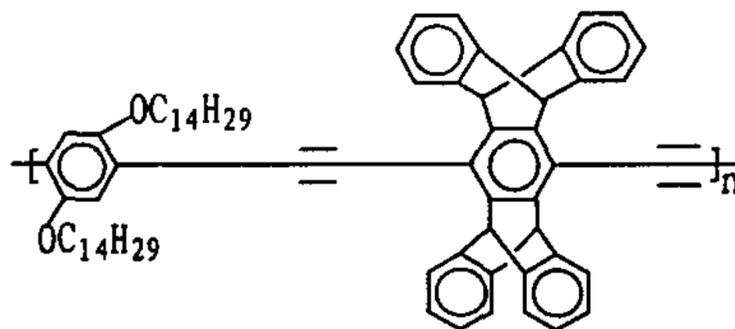


Fig 1-7

荧光高分子在荧光光化学传感器中的应用主要受到基材、光纤及荧光高分子材料的限制，开发稳定性好、分辨率高、机械强度高、与基材相融性好的荧光高分子材料是发展荧光化学传感技术及远程监控技术的需要。

1.3.2.2 荧光高分子应用于非线性光学装置^[45-47]

荧光高分子往往具有大的 π 电子共轭体系，从而具有二阶或三阶非线性光学性能。如 A.Sattigeri 等^[48]合成的含荧光生色团的聚降冰片烯共轭聚合物，可用于非线性光学装置。荧光素掺杂到无机玻璃中能显示很好的三阶非线性光学性能，可用于非线性光学装置中^[49]。但是这种材料的光学性能很差，荧光素在其中的溶解性，混溶性不好。所以 Sergei Fomine 等人^[50]合成了含荧光素生色团的聚合物并讨论了它的三阶非线性光学性能。这些荧光高分子的荧光性能与其非线性光学性能存在一定的关系，所以可以通过研究聚合物的荧光性能来研究其非线性光学性能，从而开发非线性光学性能良好、机械强度高的荧光高分子材料。

1.3.2.3 荧光高分子用作光导树脂^[41,51]

荧光高分子作为光导树脂应用于光复印或打印设备中作静电干印复制的光接收器，其在微电子领域的应用也很广泛^[52-53]。聚酰亚胺类高分子材料是应用于这一领域的典型材料，因为它有良好的光导性能、热稳定性、对溶剂的惰性、介电性等性能。Sunny A E Lee 等人^[54]合成了含脂环二胺的聚酰亚胺（如图 1-8），并讨论了其荧光性能与光导性能。

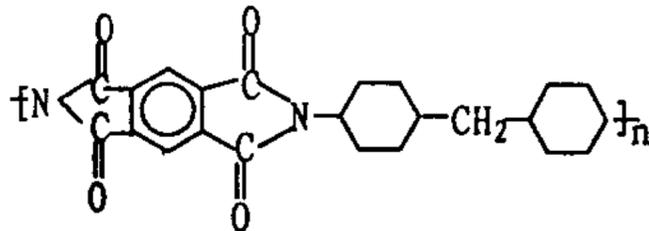


Fig 1-8

除了上述应用以外,科学家们还在不断开拓荧光高分子的应用新领域,如李福绵等人^[55]尝试了聚合物引发烯类单体光聚合。他们观察了甲基丙烯酸 2-(N-吡啶酮基)乙酯(AEMA)及其聚合物(PAEMA)引发的丙烯腈光聚合,发现 PAEMA 的引发效率高于其单体 AEMA。随着科学家研究工作的不断前进,荧光高分子的用途会更广,它的作用会更大。今后的研究重点是更系统地开展荧光高分子在理论研究方面的应用工作,探索性能更优越的荧光高分子材料,如三阶非线性光学系数更大、光导率更高、响应更快、加工性能更好等。相信通过对聚合物进行分子设计,优化其性能,荧光高分子的研究及应用会获得突破性的进展。

荧光高分子有广泛的应用前景,所以合成新的性能更优越的荧光高分子材料是很有意义的工作。但是,要很好地开发荧光高分子材料还必须研究寻找荧光高分子荧光性质的影响因素及其作用规律。因而需要大量的研究、分析,然后才能总结归纳得出规律。

荧光素和吡啶黄都是具有优良的荧光性能的荧光试剂,而且均含有两个对称的官能团。本论文采用这两种荧光物质作为荧光生色团,将其分别与癸二酰氯、己二酰氯和对苯二甲酰氯进行溶液缩聚反应,合成了聚癸二酸荧光素酯、聚己二酸荧光素酯、聚对苯二甲酸荧光素酯三种新型的聚酯和聚癸二酰吡啶黄、聚己二酰吡啶黄、聚对苯二甲酰吡啶黄三种新型的聚酰胺。在此基础上探讨了它们的合成条件,检测了它们在不同溶剂、不同浓度下的荧光性质,并对含荧光素的三种聚酯和含吡啶黄的三种聚酰胺的荧光性质分别进行比较,以寻找它们的荧光性质与链结构的关系。本论文还合成了侧链含荧光素的荧光高分子,并对其合成条件和荧光性质进行了研究。也合成了含荧光素和萘两种生色团的荧光高分子,并研究了其荧光性质。

第二章 主链含荧光素的荧光高分子合成及其荧光性质研究

荧光素是一种经典的荧光试剂，它具有强而稳定的荧光。若将其引入高分子中，可获得具有与荧光素相似荧光性质的荧光高分子。这类荧光高分子具有比低分子荧光化合物更好的加工性能和更稳定的荧光性质。

2.1 主链含荧光素的荧光高分子的合成

2.1.1 主要试剂及仪器

2.1.1.1 主要试剂

荧光素	分析纯	上海试剂三厂
六氢吡啶	分析纯	广州化学试剂厂
己二酸	分析纯	上海化学试剂公司分装厂
癸二酸	分析纯	天津市化学试剂一厂
对苯二甲酰氯	分析纯	上海试剂二厂
氯化亚砷	分析纯	上海试剂二厂
N-甲基-2-吡咯烷酮	分析纯	上海化学试剂公司分装厂

2.1.1.2 仪器

100mL 三口烧瓶，50mL 单口烧瓶，1mL、5mL 注射器，磁力搅拌恒温器，分析天平，干燥塔，洗气瓶，布氏滤斗，抽滤瓶，真空干燥箱，真空泵。

2.1.2 己二酰氯、癸二酰氯的制备及对苯二甲酰氯的精制

己二酰氯参照文献[56]合成：

在带有回流装置的 50mL 干燥单口烧瓶中加入己二酸 14.6g (0.1mol)，氯化亚砷 18.9mL (0.26mol)，加热水浴至 85~90℃，使反应液保持沸腾，直至反应液中不再有气泡产生，继续保持 20 分钟后，冷却，减压蒸去过剩的氯化亚

砒，得己二酰氯。反应体系一直保持干燥，并要有尾气处理装置，反应在通风厨中进行。己二酰氯经减压重蒸后使用。

癸二酰氯的合成采用与己二酰氯相同的方法，经减压重蒸后使用。

对苯二甲酰氯经 CHCl_3 重结晶后使用。

2.1.3 聚癸二酸荧光素酯 (P1) 的合成

聚癸二酸荧光素酯 (P1) 的合成路线如图 2-1:

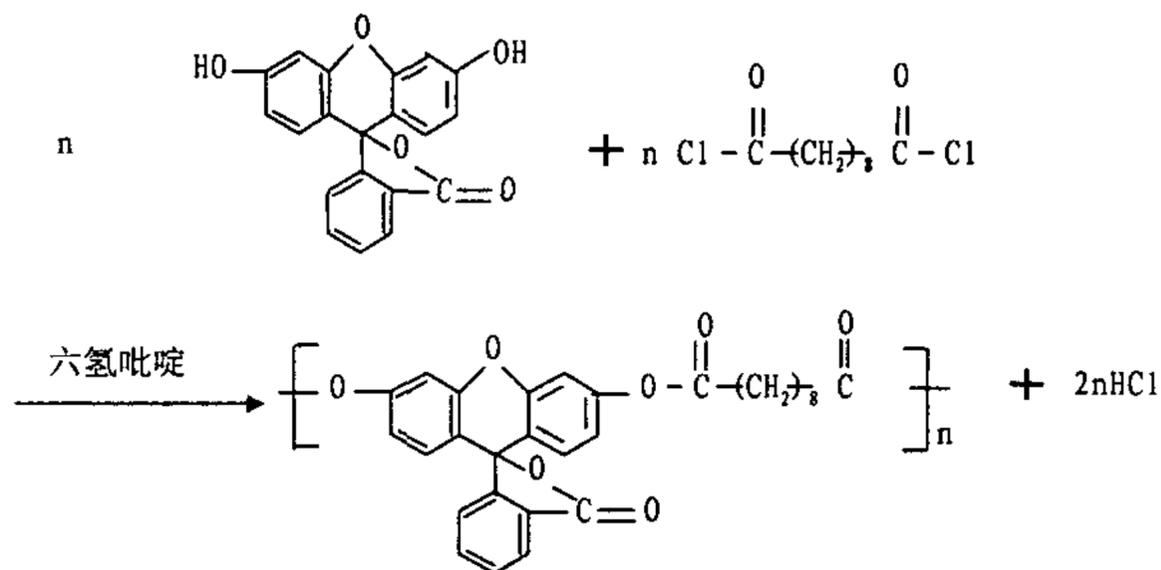


Fig 2-1

聚癸二酸荧光素酯的合成:

在 100mL 三口烧瓶中加入荧光素 1.33g (4mmol), N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 15mL, 搅拌溶解, 通干燥氮气 20 分钟后, 密封装置, 冰浴, 磁力搅拌状态下用注射器向反应器中滴加癸二酰氯 0.80mL (4mmol), 六氢吡啶 0.79mL (8mmol), 冰浴搅拌反应 24 小时, 过滤, 滤液用大量水沉淀, 再过滤, 固体用水多次洗涤, 直至水相无色。40℃ 以下真空干燥, 得癸二酰氯与荧光素的缩聚物 P1。

2.1.4 聚己二酸荧光素酯 (P2) 的合成

聚己二酸荧光素酯的合成路线如图 2-2:

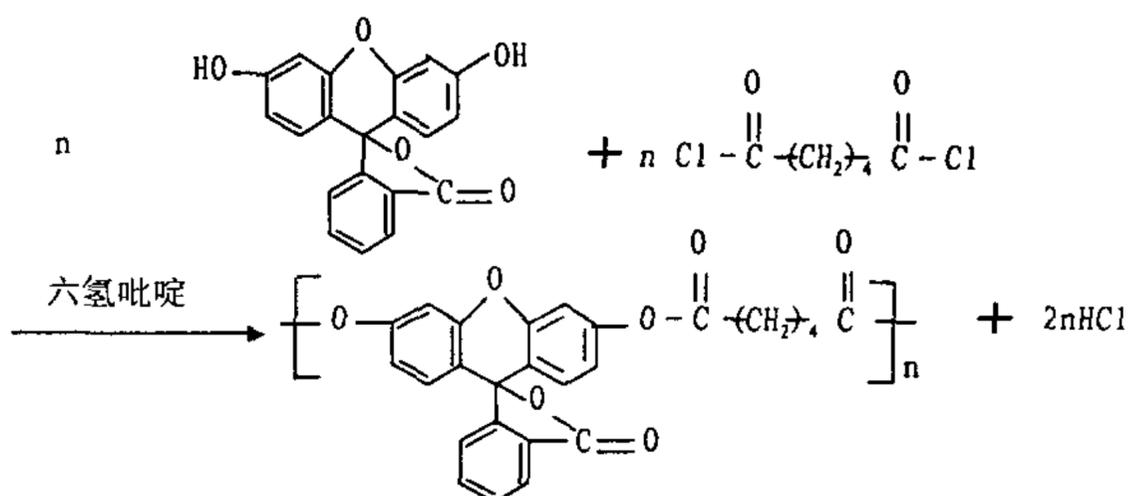


Fig 2-2

聚己二酸荧光素酯的合成方法与聚癸二酸荧光素酯的合成方法相同。

2.1.5 聚对苯二甲酸荧光素酯 (P3) 的合成

聚对苯二甲酸荧光素酯的合成路线如图 2-3:

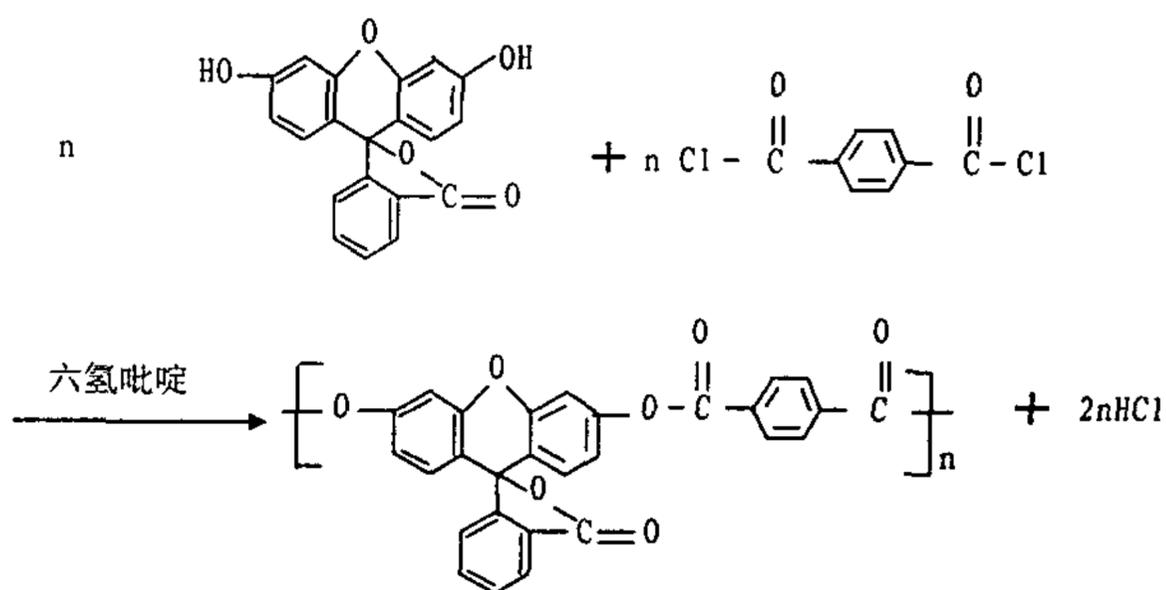


Fig 2-3

聚对苯二甲酸荧光素酯的合成方法如下:

在 100mL 三口烧瓶中加入荧光素 1.33g (4mmol), N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 15mL, 搅拌溶解, 通干燥氮气 20 分钟后, 密封装置。冰浴, 磁力搅拌状态下用注射器向反应器中滴加 $0.80\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对苯二甲酰氯的 NMP 溶液 5mL, 六氢吡啶 0.79mL (8mmol), 冰浴搅拌反应 24 小时, 过滤, 滤液用大

量水沉淀，再过滤，固体用水多次洗涤，直至水相无色。40℃以下真空干燥，得对苯二甲酰氯与荧光素的缩聚物 P3。

2.2 合成条件讨论

2.2.1 有机碱的加入

荧光素与二酰氯反应生成聚酯的过程中，有 HCl 生成。为了促使聚合反应向右进行，需加碱中和生成的 HCl。由于无机碱在有机溶剂中的溶解性很差，所以选择六氢吡啶这种有机碱作中和剂。另外，六氢吡啶也可以促进荧光素的溶解。在保持反应温度为 0℃，反应时间为 24 小时，溶剂为 NMP 的条件下，使用和不使用六氢吡啶的反应结果如表 2-1

Table 2-1 Viscosity of polyesters with or without piperidine

	Viscosity(dL · g ⁻¹)		
	P ₁	P ₂	P ₃
With piperidine	0.34	0.21	0.14
Without piperidine	0.08	0.06	0.07

Note: Viscosity is determined in N,N-dimethylformamide at 20℃

从表 2-1 可以看出,反应体系中没有六氢吡啶时,产物粘度很小,即聚合物的聚合度很小,聚合反应几乎没有发生。而加入六氢吡啶以后,反应产物的粘度就有很大提高,即聚合度有很大提高。

因此,在反应体系中加入六氢吡啶能促使聚合反应向右进行,从而提高聚合产物的聚合度。

2.2.2 反应溶剂

荧光素在一般溶剂(如丙酮、三氯甲烷、乙醚等)中的溶解性都很差。只有在强极性溶剂中才能较好的溶解,如 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。酚的邻、对位上的氢原子特别活泼,可与羰基化合物(醛或酮)发生缩合反应,例如苯酚与甲醛反应生成酚醛树脂^[57]。荧光素上有连在芳环上的羟基,因此也可能与 DMF 上的醛基发生加成反应。为了避免这一副反应的发生,不选用 DMF 作溶剂。选择 NMP 作溶剂,则没有此副

反应发生，而且 NMP 能与水很好的混溶，反应完成后，溶剂容易除去。因此，选择 NMP 作溶剂。

2.2.3 反应温度

由羧酸与酰氯反应合成酯是放热过程，从热力学角度分析可知，反应温度越低对放热反应越有利。但是从动力学角度分析，反应温度太低，反应物活性很低，克服不了反应活化能，反应不能进行。荧光素与酰氯在不同温度下反应 24 小时后的结果如表 2-2:

Table 2-2 Viscosity of polyesters received from different reaction temperature

Temperature(°C)	Viscosity of polymers(dL · g ⁻¹)		
	P ₁	P ₂	P ₃
-10~-5	0.10	0.09	0.09
-5~0	0.33	0.21	0.13
0~5	0.34	0.21	0.14
5~10	0.09	0.08	0.07
>10	0.06	0.06	0.05

Note: Viscosity is determined in DMF at 20°C

从表 2-2 中可以看出，荧光素与酰氯的反应在-5°C 以下及 5°C 以上进行得很慢，24 小时后，反应液粘度变化很小，聚合度很低；在 10°C 以上，反应难进行，24 小时后，聚合反应几乎没有发生；在-5~5°C 之间，反应能较快进行。

另外，酰氯很易水解。因此，反应系统中要求无水。溶剂经 5A 分子筛干燥，反应器中通干燥氮气除去空气中的水蒸气，装置需要密封。

2.3 产物分析

2.3.1 测试仪器及测试方法

紫外-可见吸收光谱采用 UV-160 型紫外可见光谱仪 (shimadzu)；

红外光谱采用 WQF-410 傅立叶变换式红外光谱仪测试 (北京第二光学仪器厂)；用 KBr 压片，固样；

2.3.2 主链含荧光素的荧光高分子的结构分析

2.3.2.1 红外光谱

主链含荧光素的荧光高分子 P1、P2、P3 的红外光谱见附图 1-3。谱图数据如表 2-3 所示：

Table 2-3 IR data of polyesters containing fluorescein

Polymer	Monomer	IR data(cm^{-1})
P1	癸二酰氯、荧光素	2936、2860: $\nu_{\text{C-H}}$; 1766、1738: $\nu_{\text{C=O}}$ 1614、1506: $\nu_{\text{C=C}}$ (芳环)
P2	己二酰氯、荧光素	2938、2862: $\nu_{\text{C-H}}$; 1764、1734: $\nu_{\text{C=O}}$ 1614、1508: $\nu_{\text{C=C}}$ (芳环)
P3	对苯二甲酰氯、荧光素	2944: $\nu_{\text{C-H}}$ (芳环); 1752、1688: $\nu_{\text{C=O}}$ 1604、1510: $\nu_{\text{C=O}}$

聚酯 P1 的红外光谱中 2936cm^{-1} 处为亚甲基的 C-H 伸缩振动吸收， 1766cm^{-1} 处为新生成的酯键中 C=O 的伸缩振动吸收。 1738cm^{-1} 处为荧光素生色团中的内酯的 C=O 伸缩振动吸收。 2860cm^{-1} 、 1614cm^{-1} 、 1468cm^{-1} 、 1250cm^{-1} 、 1172cm^{-1} 、 1084cm^{-1} 等处为荧光素生色团的吸收。聚酯 P2 的红外光谱中 2930cm^{-1} 处为亚甲基的 C-H 伸缩振动吸收， 1762cm^{-1} 处为新生成的酯键中 C=O 的伸缩振动吸收。 1730cm^{-1} 处为荧光素生色团中的内酯的 C=O 伸缩振动吸收。 2860cm^{-1} 、 1612cm^{-1} 、 1460cm^{-1} 、 1238cm^{-1} 、 1162cm^{-1} 、 1050cm^{-1} 等处为荧光素生色团的吸收。聚酯 P3 的红外光谱中 2944cm^{-1} 处为芳环的 C-H 伸缩振动吸收， 1752cm^{-1} 处为新生成的酯键中 C=O 的伸缩振动吸收。 1688cm^{-1} 处为荧光素生色团中的内酯的 C=O 伸缩振动吸收。 1604cm^{-1} 、 1446cm^{-1} 、 1248cm^{-1} 、 1172cm^{-1} 、 1018cm^{-1} 等处为荧光素生色团的吸收。

2.3.2.2 紫外-可见吸收光谱

主链含荧光素的荧光高分子 P1、P2、P3 及荧光素在乙醇中的紫外-可见吸收光谱如图 2-4:

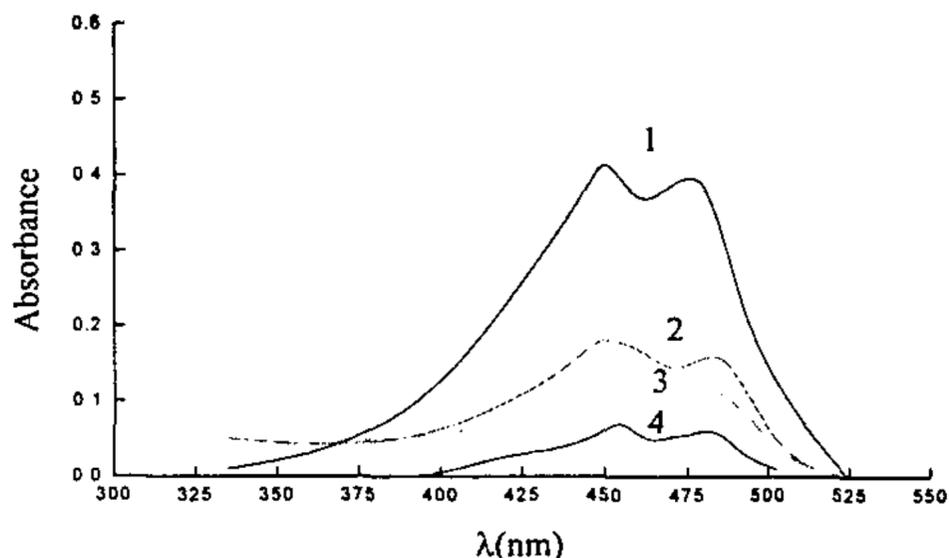


Fig2-4 UV absorption spectra of polyesters and fluorescein
 Concentration of fluorescein : $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 1. P1 2. P2 3. fluorescein 4. P3

从图 2-4 可以看出，主链含荧光素的聚合物 P1、P2、P3 的紫外-可见吸收光谱与荧光素的基本一致。这表明聚酯中含有荧光素生色团，而且聚酯中对称的酯基的形成不改变荧光素生色团的吸收峰位置。

2.4 主链含荧光素的荧光高分子荧光性质测试

2.4.1 测试试剂

无水乙醇	分析纯	湖南师大化学试剂厂
丙酮	分析纯	苏州市第二化工研究所
甲酸	分析纯	天津市化学试剂一厂
三氯甲烷	分析纯	广州化学试剂厂

所有试剂使用前均重蒸。

2.4.2 测试仪器及方法

荧光光谱采用 Hitachi M-850 型荧光分光光度仪（日本）测试；

荧光光谱测定，采用测定聚合物溶液的荧光性质的方法。激发、发射滤光狭缝宽度均为 5nm，扫描速度为 240nm/min，测试温度为室温；

2.4.3 溶剂对聚合物荧光性质的影响

同一种荧光体在不同的溶剂中，其荧光光谱的位置和强度都可能会有显著的差别。许多荧光体，尤其是那些在芳环上含有取代基的荧光体，它们的荧光光谱易受溶剂的影响。溶剂的影响可以分为一般的溶剂效应和特殊的溶剂效应，前者指的是溶剂的折射率和介电常数的影响，后者指的是荧光体和溶剂分子间的特殊化学作用，如氢键的生成和配合作用。一般的溶剂效应是普遍存在的，而特殊的溶剂效应则决定于溶剂和荧光体的化学结构。特殊的溶剂效应所引起的荧光光谱的移动值，往往大于一般的溶剂效应所引起的。

许多共轭芳香族化合物，激发时发生了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，其荧光光谱受溶剂极性的影响较大。由于这些分子受激发时，其电子激发态比基态具有更大的极性，随着溶剂极性的增大，对激发态比基态产生更大的稳定作用，结果，荧光光谱随溶剂的极性增大而向长波方向移动^[58-62]。

特殊的溶剂效应，往往可以通过检查在各种溶剂中的发射光谱来加以鉴别。

1-萘胺在丙醇、甲酰胺和甲醇等溶剂中的 Stokes 位移（荧光光谱波长相对荧光激发光谱波长的红移）产生例外的光谱移动，这是因为 1-萘胺在这些溶剂中会形成氢键。

如果溶剂和荧光物质形成了化合物，或溶剂使荧光物质的电离状态改变，则荧光峰的波长和强度都会发生很大的改变。

有些作者认为，荧光强度一般随溶剂极性的增大而增强^[63-65]，

以上的讨论都是针对荧光小分子进行的，有关溶剂对荧光聚合物的荧光性质的影响一般认为与溶剂对荧光小分子的影响相同。为了验证是否存在这样的相同性，而且也为了寻找溶剂对荧光物质的荧光强度的影响规律，本论文对所合成的主链含荧光素的三种聚酯在不同溶剂中的荧光性质进行了研究，结果及相关分析如下。

2.4.3.1 溶剂对聚合物荧光光谱的 Stokes 位移的影响

溶剂对荧光光谱的影响可以用聚合物荧光光谱 Stokes 位移表征。Stokes 位移是指荧光光谱相对激发光谱的红移 ($\nu_a - \nu_f$, ν_a 、 ν_f 分别为激发、发射的波数)。因为从激发到发射存在能量损失, 所以荧光光谱相对激发光谱会产生红移。

聚酯 P1、P2、P3 在不同溶剂中的荧光光谱 Stokes 位移如表 2-4 所示:

Table 2-4 Stokes shift(cm^{-1}) of polyesters containing fluorescein in different solvents

	Chloroform	Acetone	Alcohol	Formic acid
P1	2164.4	2601.8	2804.7	2717.8
P2	2353.7	2755.2	3052.3	2895.3
P3	2268.7	2697.9	2830.6	2748.8

溶剂 CHCl_3 、丙酮、乙醇、甲酸的极性依次增大。从表 2-4 可以看出, 聚酯 P1 在溶剂 CHCl_3 、丙酮、甲酸中, 荧光光谱的 Stokes 位移依次增大, 它们在 CHCl_3 、丙酮中的 Stokes 位移也小于其在乙醇中的 Stokes 位移。聚酯 P2、P3 在这几种溶剂中的荧光光谱 Stokes 位移也有同样的现象。这表明: 随着溶剂极性的增加, 主链含荧光素生色团的聚酯类荧光高分子的荧光光谱 Stokes 位移增大。

从表 2-4 还可以看出, 聚酯 P1、P2、P3 在乙醇中的荧光光谱 Stokes 位移大于其在甲酸中的 Stokes 位移, 这是因为主链含荧光素的荧光高分子在乙醇中产生了特殊的溶剂效应。这里的特殊溶剂效应是有氢键形成。乙醇中存在 $-\text{OH}$, 聚酯的荧光基团——荧光素中存在含孤对电子的氧原子, 它们之间可以形成氢键。氢键的形成改变了荧光基团的电荷分布, 从而改变了荧光物质的荧光发射。

2.4.3.2 溶剂对聚合物荧光强度的影响

含荧光素生色团的聚酯 P1、P2、P3 在不同极性的溶剂中的荧光强度测试结果如表 2-5 所示:

Table 2-5 Fluorescence intensity of polyesters containing fluorescein in different solvents

	Chloroform	Acetone	Alcohol	Formic acid
P1	50.3	14.7	101.2	92.6
P2	84.2	24.5	184.5	151.1
P3	62.8	17.2	150.2	133.3

Note: $\lambda_{ex}=450\text{nm}$; concentration of fluorescein $=1 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

从表 2-5 可以看出, 聚酯 P1 在 CHCl_3 、丙酮中的荧光强度都小于其在极性较大的溶剂乙醇、甲酸中的荧光强度。聚酯 P2、P3 在这些溶剂中的荧光强度也存在同样的现象。这表明: 主链含荧光素生色团的荧光高分子的荧光强度一般随着溶剂极性的增大而增大。

从表 2-5 还可以看到, 聚酯 P1、P2、P3 在乙醇中的荧光强度大于其在甲酸中的荧光强度, 在丙酮中的荧光强度小于在 CHCl_3 中的荧光强度。这是因为乙醇含有 $-\text{OH}$, 能与荧光生色团产生氢键, 从而促进荧光, 使荧光增强。而丙酮中的 $\text{C}=\text{O}$ 使荧光生色团发生能量转移, 产生荧光猝灭。

综上所述, 溶剂对主链含荧光素的聚酯类荧光高分子的荧光性质的作用规律是与溶剂对荧光化合物的荧光性质的作用规律相同的。即: 主链含荧光素的荧光高分子的荧光光谱 Stokes 位移和荧光强度都随溶剂极性的增大而增大; 当有特殊的溶剂效应, 如产生氢键时, 荧光高分子的 Stokes 位移和荧光强度将更大, 溶剂分子中的 $\text{C}=\text{O}$ 使荧光高分子的荧光强度减弱。

2.4.4 溶液浓度对聚合物荧光性质的影响

对于荧光化合物而言, 溶液浓度对其荧光强度的影响存在以下规律, 在稀溶液中, 荧光强度与浓度呈线性关系, 荧光强度随溶液浓度的增大而增大, 但在较浓的溶液中, 荧光强度不仅不随溶液浓度的加大而增大, 而且常常随溶液浓度的增大而下降。这种浓度效应导致溶液的荧光强度下降的原因很多。其中, 自猝灭现象就是其原因之一。一般的荧光物质浓度超过 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 常发生荧光的自猝灭现象, 自猝灭也称浓度猝灭。自猝灭现象可能包括如下原因:

1. 荧光辐射自吸收。假如荧光物质的吸收光谱和发射光谱有较大的重叠, 由荧光物质发射的荧光, 有一部分可能会被它自身的基态分子所吸收, 随着荧

光物质浓度的加大，自吸收的现象将会加剧。这种荧光自吸收现象实际上是辐射能量转移过程，只不过是由激发态分子转移到同一种物质的基态分子。

2. 荧光物质的激发态分子与基态分子形成激基缔合物。生色团的激发态与其基态在足够近 (4\AA 左右)，并且形成面对面的层叠构象时，可形成激基缔合物。有的激基缔合物不发光，有的虽然发荧光，但是发光特性与单体的发光特性不同，这就引起了原来物质的荧光猝灭。

3. 基态荧光物质分子的缔合。许多芳香族分子，尤其是那些具有能形成氢键的功能团的分子，它们在非极性的和非氢键的溶剂中，在高浓度时很容易形成二聚体，甚至形成多聚体。这种二聚体、多聚体往往不发光或所发射的荧光比单体的弱，因此，它们的形成将引起溶液荧光强度的下降。此外，由于二聚体的第一电子激发单线态的能量比单体的第一电子激发单线态的能量低，因而二聚体可能通过辐射能量转移或共振能量转移的过程猝灭单体的荧光。

对于溶液浓度对聚合物荧光强度的影响本文以含荧光素生色团的聚酯 P2 为例进行研究。聚合物 P2 在乙醇中的不同浓度溶液的荧光光谱如图 2-5 所示：

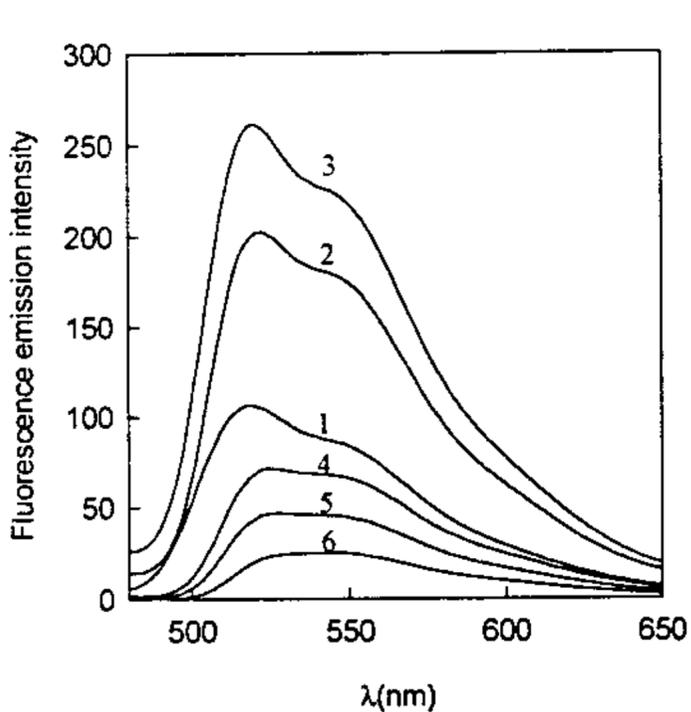


Fig 2-5 Fluorescence spectra of P2 in different concentration

1. $5 \times 10^{-4} \text{mol.L}^{-1}$ 2. $1.4 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$
 3. $4.5 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$ 4. $1.0 \times 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$
 5. $1.6 \times 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$ 6. $2.7 \times 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$

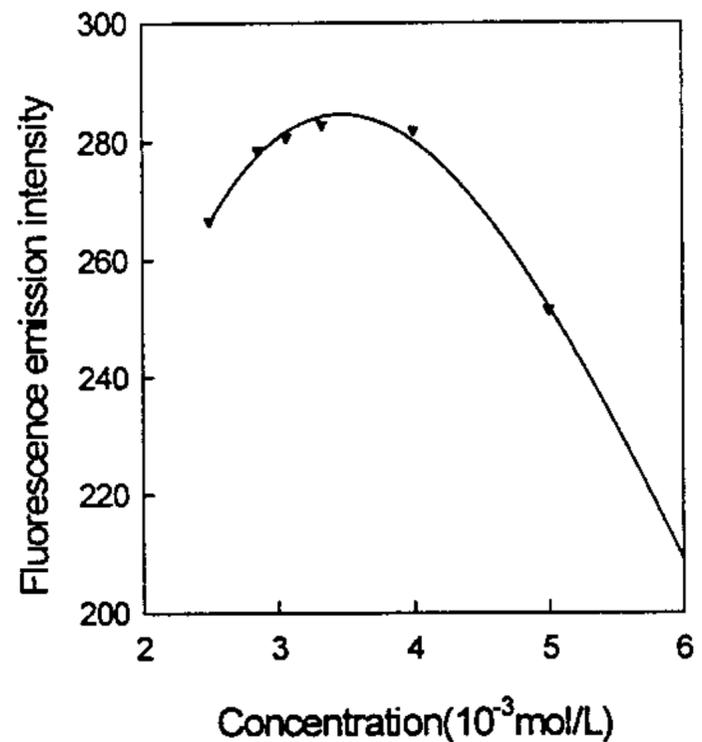


Fig 2-6 Concentration dependence of fluorescence intensity

从图 2-5 中可以看出, 随着荧光生色团——荧光素的浓度由 $5 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $1.6 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。聚合物的荧光强度先增大, 后减小。聚合物的荧光强度随溶液浓度变化的曲线如图 2-6 所示, 从图 2-5 和图 2-6 可以看出, 聚合物在稀溶液中的荧光强度随着溶液浓度的增加而增强, 而在浓溶液中, 聚合物溶液荧光强度随着溶液浓度的增大而减弱。也就是说聚合物在浓溶液中出现了浓度猝灭效应。

参照文献^[66]对不同浓度的荧光光谱在 $\lambda_{516\text{nm}}$ 处归一化, 结果如图 2-7 所示。如果只有单分子荧光光谱而无激基缔合物的荧光, 则在其他波长下的荧光强度比不应随浓度而变, 即在 $\lambda_{516\text{nm}}$ 处归一后, 除了短波方向由于有再吸收的影响而略有不同之外, 其他部分均应互相吻合, 但是如果有激基缔合物形成, 则随浓度的增加, 由于激基缔合物的荧光在长波方向的出现, 会使相对荧光强度长波方向增加。

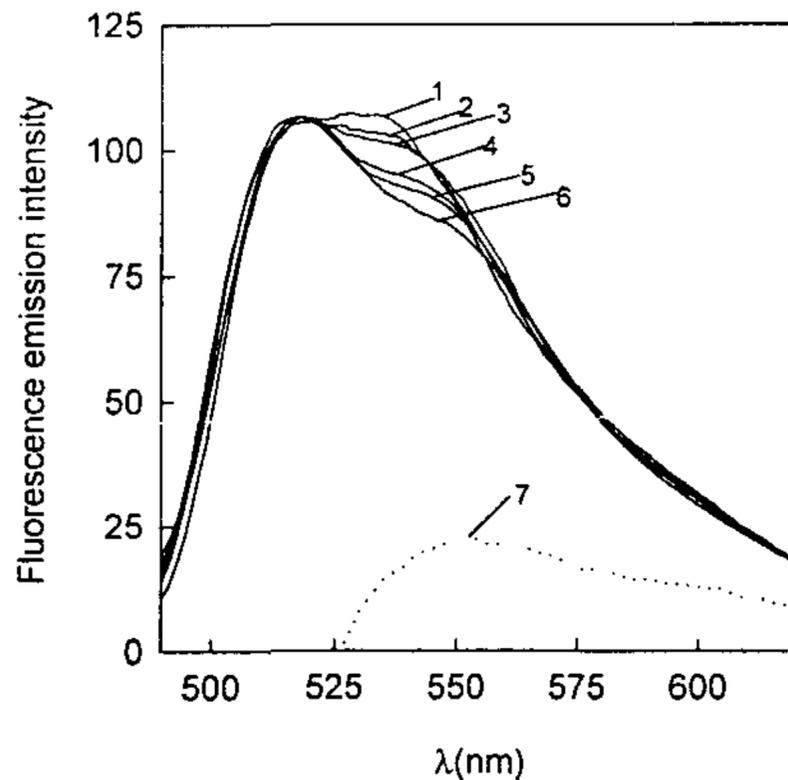


Fig 2-7 Normalized fluorescence spectra of P2 in different concentration

1. $2.7 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2. $1.6 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 3. $1.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4. $4.5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 5. $1.4 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 6. $5 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

7. Excimer fluorescence spectra

由图 2-7 可看出, 在 $\lambda_{516\text{nm}}$ 处归一后, 各浓度下的荧光光谱并不重合, 长波方向的荧光随浓度的增加而增强。聚合物的荧光光谱中减去经 $\lambda_{516\text{nm}}$ 处归一的 $5 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的荧光光谱(此浓度下尚无激基缔合物形成), 可以分解出激基缔合物的荧光光谱, 其特征是比激发态分子荧光光谱红移, 没有结构, 峰值在 $\lambda_{550\text{nm}}$ 左右。这与钱人元等人^[70]的研究结果一致。

高分子链上生色团间形成激基缔合物是单生色团激发态在相邻生色团间的激发传递而被生色团层叠对捕获的结果。近邻生色团间形成激基缔合物只与链的结构有关, 同一分子链上的远程激基缔合物的形成与链构象及浓度有关, 不同链间激基缔合物的形成只与浓度有关^[67]。由光物理过程的分析可知, 激基缔合物荧光强度与激发态分子荧光光谱的荧光强度之比应该与浓度成正比。将 $\lambda_{550\text{nm}}$ 处所测得的荧光强度减去该波长下的基态分子荧光光谱的荧光强度(即不形成激基缔合物时的荧光强度), 就可以得到激基缔合物的荧光强度 I_e , 再用 $\lambda_{516\text{nm}}$ 处的基态分子荧光光谱的荧光强度 I_m 去除, 所得结果对浓度作图, 如图 2-8 所示。图中 a 直线为聚酯 P2 的 I_e/I_m 与浓度的关系, 这说明聚酯 P2 的 I_e/I_m 与浓度成正比, 因此在聚酯 P2 中形成了分子间的激基缔合物。

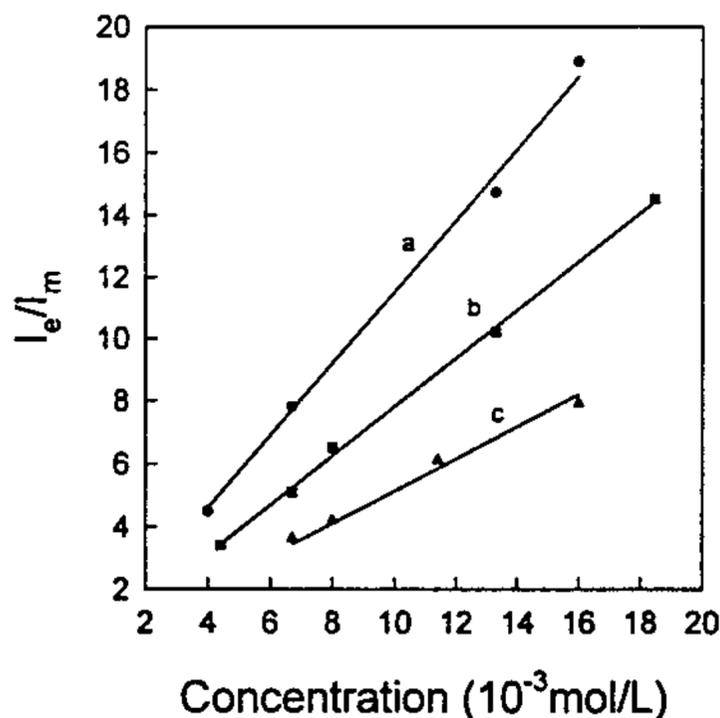


Fig 2-8 Concentration dependence of I_e/I_m
a. P2 b. P3 c. P1

图 2-8 中, b 直线和 c 直线分别为聚酯 P3、P1 的 I_e/I_m 与浓度的关系, 这说明对聚酯 P1、P3 而言, 也存在 I_e/I_m 与浓度成正比的关系。因此聚酯 P1、P3 中也形成了分子间的激基缔合物。由以上的讨论可知, 含荧光素生色团的聚酯, 无论其主链是由含烷基柔性结构构成, 还是完全由芳环这样的刚性结构构成, 都有激基缔合物形成。

从以上的讨论可知, 溶液浓度对含荧光素的聚酯荧光强度的影响作用与其对荧光化合物荧光强度的影响作用是相同的。含荧光素的聚酯在稀溶液中的荧光强度随溶液浓度的增大而增强, 但在浓溶液中, 其荧光强度随溶液浓度的增加反而减弱。也就是说存在自猝灭, 即浓度猝灭。形成了分子间的激基缔合物是猝灭原因之一。

2.4.5 荧光高分子荧光性质与其结构的关系

已知的大量有机和无机物中, 仅有小部分会发生强的荧光, 它们的激发光谱、发射光谱和荧光强度都与它们的结构有密切的关系。对于荧光小分子而言, 荧光物质的结构与其荧光性质之间的关系存在如下的规律^[68]:

1. 荧光物质的共轭体系越大, 离域 π 电子越容易激发, 荧光越容易产生。大部分荧光物质都有芳环或杂环, 芳环越大, 其荧光峰越移向长波方向, 且荧光强度往往也较强。同一共轭环数的芳族化合物, 线性环结构者的荧光波长比非线性者要长。

2. 荧光效率高的荧光体, 其分子多是平面构型且具有一定的刚性。

3. 取代基的性质 (尤其是发色基团) 对荧光体的荧光特性和强度均有强烈的影响。给电子取代基加强荧光, 属这类基团的有 $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{CN}$; 吸电子取代基使荧光减弱, 属这类取代基的有羰基 (包括羰基、羧基、醛基)、硝基和重氮类。应注意的是, 不论给电子基团或得电子基团的取代, 不仅影响荧光体的荧光强度和波长, 而且往往使荧光体的激发光

谱和发射光谱中的精细振动结构丧失。取代基对荧光体的激发光谱、发射光谱和荧光效率的影响规律和机理是人们甚为关注的领域，可惜人们对激发态分子的性质了解甚少，其影响规律多出自实验总结和猜测，尚不能真正从机制上揭开其影响的秘密。

对于荧光高分子的结构对其荧光性能的影响已有一些研究报道^[69-71]。Gao 等人^[11]用 4, 4'-二萘基-1, 1', 8, 8'-四羧基二酐与二胺反应合成了一系列聚酰亚胺，并发现主链含烃基的聚合物荧光比含芳香基的聚合物荧光强，而且，含烃基的聚合物在高浓度时不形成激基缔合物。这可能是由于扭曲的二萘基构象阻碍了激基缔合物的形成。含烃基的聚酰亚胺荧光强度随浓度的升高先升高后下降。这是因为聚酰亚胺链与链之间的相互作用是通过电荷转移机理进行的。这种二酐衍生官能团的亲合力首先取决于二胺衍生官能团的供电子能力，所以由芳香二胺合成的聚酰亚胺比由烃基二胺合成的聚酰亚胺有更强的亲合趋势。本论文讨论了新合成的三种主链含荧光素的荧光高分子的荧光性质与其链结构的关系。

由表 2-4 可以看出，由癸二酰氯与荧光素反应合成的聚酯 P1 的荧光强度比由对苯二甲酰氯与荧光素反应合成的聚酯 P3 的荧光强度小。从图 2-1 可以看出，聚酯 P1 的链段结构中，除了荧光素生色团以外，只有 8 个亚甲基构成的长碳链，它具有很好的柔性，使高分子链可以扭曲，从而使高分子链中两个相邻的荧光生色团产生重叠，导致荧光猝灭。从图 2-3 中可以看出，聚酯 P3 的链段中，除了荧光素生色团以外，只有苯环，苯环是刚性结构，因此，聚酯 P3 的高分子链不能扭曲，P3 中的相邻两个荧光生色团不能重叠。所以，聚酯 P3 的荧光强度大于聚酯 P1 的荧光强度。

从 P3 的链段结构（如图 2-9）可以看出，苯环上的 2, 6 位碳原子到生色团的距离是相同的，3, 5 位碳原子到荧光生色团的距离也是相同的。因此，

P3 的高分子链中，两个相邻的荧光生色团之间相当于只相隔 6 个碳原子。从图 2-2 中可以看出，由己二酰氯与荧光素反应合成的聚酯 P2 的相邻两个荧光生色团之间也是相隔 6 个碳原子。比较表 2-4 中 P2 与 P3 的荧光强度可以发现，P2 的荧光强度大于 P3 的荧光强度。分析聚酯 P2 的链段结构可知，P2 中羰基 α -H 比较活泼，酯基中的氧原子含有孤对电子，分子内可形成氢键，结构如图 2-10 所示。七元环是比较稳定的结构。将其与 P3 的链段结构（如图 2-9）相比，可以发现，图 2-10 中，七元环直接与芳环相连，增大了荧光生色团的共轭程度，从而使荧光更易产生。另外，P2 中的碳链形成七元环以后，增大了链段的刚性，使得聚合物中两个相邻的生色团不能相互靠近，从而减少荧光猝灭。而且氢键往往能促进荧光。而图 2-9 中，苯环与荧光基团之间还有一个酯基，酯基上的氧原子可以自由转动，所以苯环不能与荧光基团共轭，或者说 P3 中苯环对荧光基团的荧光促进作用远比 P2 中七元环对荧光基团的荧光促进作用小。所以 P2 的荧光比 P3 的荧光强。

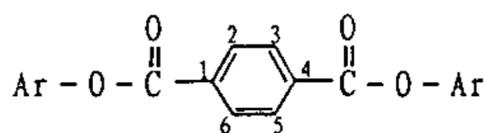


Fig 2-9

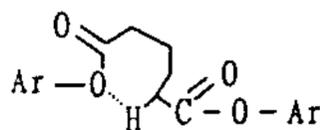


Fig 2-10

在由癸二酰氯和荧光素合成的聚酯 P1 的链段中，有八个亚甲基，不能象 P2 中那样形成稳定的环（十一元环是不稳定的），所以不能产生共轭，也就不能促进荧光。

由以上分析可得出：主链含荧光素的聚酯的荧光强度随着链刚性的增加而增大，当荧光高分子的链段中有能与荧光素生色团产生共轭或形成氢键的结构时，荧光高分子的荧光强度将显著增大。

2.5 小结

三种主链含荧光素的新型聚酯类荧光高分子聚癸二酸荧光素酯、聚己二酸荧光素酯、聚对苯二甲酸荧光素酯是以 N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂，六氢吡啶为中和剂，在冰浴中搅拌反应 24 小时合成的。它们的荧光光谱 Stokes 位移随溶剂极性增大而增大；当溶剂与荧光高分子之间可以产生氢键时，荧光高分子的荧光光谱 Stokes 位移将更加显著。它们的荧光强度也随着溶剂极性的增大而增大；当溶剂能与荧光生色团形成氢键时，荧光高分子的荧光强度将增大，而当溶剂中含有能使荧光生色团发生能量转移的基团时，荧光高分子的荧光强度将减弱。它们在稀溶液中的荧光强度随着溶液浓度的增加而增大，而在高浓度时，存在浓度猝灭，即随着浓度的增加，溶液荧光强度将下降。出现浓度猝灭的原因之一是溶液中存在分子间激基缔合物。含荧光素的聚酯荧光强度大小与链段结构有关，链刚性越好，荧光高分子的荧光强度越大。当链段中有能与荧光高分子的荧光生色团能形成共轭或产生氢键的结构时，荧光高分子的荧光强度将增大。

第三章 主链含吡啶黄的荧光高分子合成及其荧光性质研究

3.1 主链含吡啶黄的荧光高分子的合成

吡啶黄也是一种荧光性能优越的荧光试剂。常用作生物染料。为了更好地应用吡啶黄这种荧光物质，本章将其与癸二酰氯、己二酰氯、对苯二甲酰氯反应制得三种聚酰胺，并研究它们的荧光性质。

3.1.1 主要试剂及仪器

3.1.1.1 主要试剂

吡啶黄	分析纯	上海化学试剂公司分装厂
六氢吡啶	分析纯	广州化学试剂厂
己二酸	分析纯	上海化学试剂公司分装厂
癸二酸	分析纯	天津市化学试剂一厂
对苯二甲酰氯	分析纯	上海试剂二厂
氯化亚砷	分析纯	上海试剂二厂
N-甲基-2-吡咯烷酮	分析纯	上海化学试剂公司分装厂

3.1.1.2 仪器

100mL 三口烧瓶，1mL 、5mL 注射器，磁力搅拌恒温器，分析天平，干燥塔，洗气瓶，布氏滤斗，抽滤瓶，真空干燥箱，真空泵。

3.1.2 聚癸二酰吡啶黄 (P4) 的合成

聚癸二酰吡啶黄的合成路线如图 3-1:

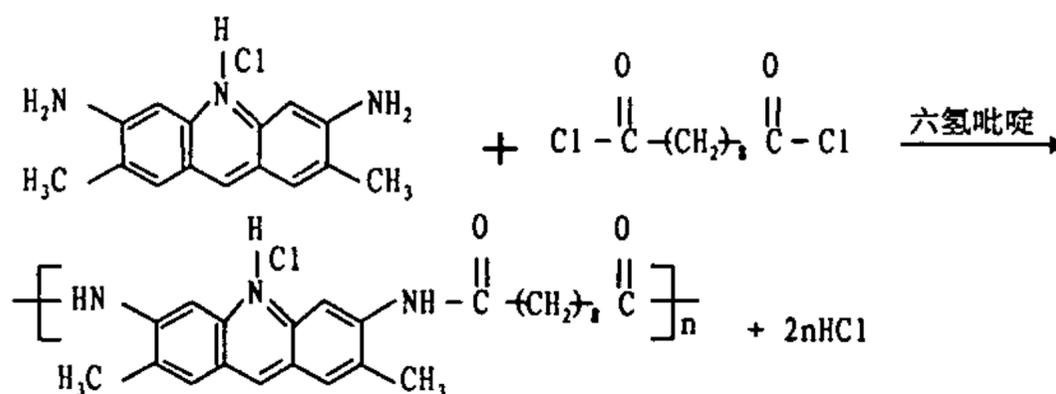


Fig 3-1

癸二酰氯的合成参见第二章。

聚癸二酰吡啶黄的合成：

在 100mL 三口烧瓶中加入吡啶黄 547.52mg (2mmol)，NMP 15mL，六氢吡啶 0.20mL (2mmol)，搅拌溶解，通氮气 15 分钟后，密封装置，冰浴下，用注射器向反应器中加入癸二酰氯 0.40mL (2mmol)，然后，在搅拌状态下，向反应器中滴加六氢吡啶 0.40mL (4mmol)，冰浴中搅拌反应 24 小时，过滤，滤液用丙酮沉淀，再过滤，60℃以下真空干燥，固体再用 NMP 溶解，然后用丙酮沉淀，过滤，60℃以下真空干燥，得褐色固体，即聚合物 P4。

3.1.3 聚己二酰吡啶黄 (P5) 的合成

聚己二酰吡啶黄的合成路线如图 3-2：

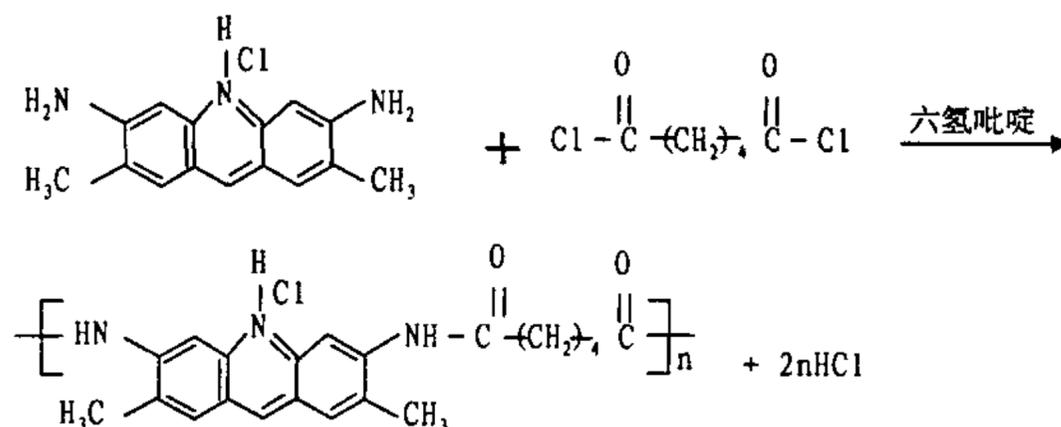


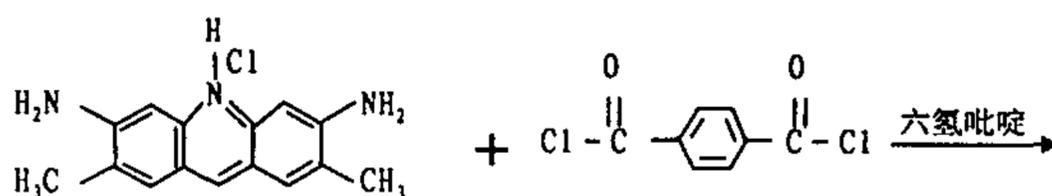
Fig 3-2

己二酰氯的合成参见第二章。

聚己二酰吡啶黄的合成方法与聚癸二酰吡啶黄的合成方法相同。

3.1.4 聚对苯二甲酰吡啶黄(P6)的合成

聚对苯二甲酰吡啶黄的合成路线如图 3-3：



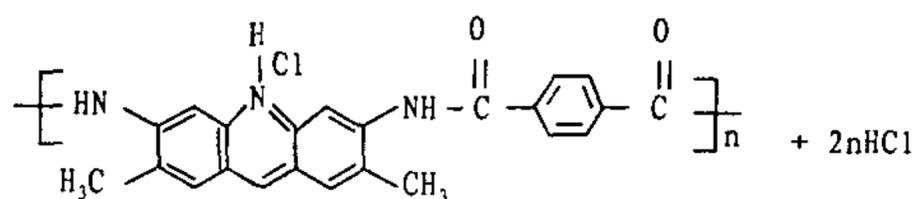


Fig 3-3

对苯二甲酰氯用 CHCl_3 重结晶。

聚对苯二甲酰吡啶黄的合成：

在 100mL 三口烧瓶中加入吡啶黄 547.52mg (2mmol)，NMP 15mL，六氢吡啶 0.20mL (2mmol)，搅拌溶解，通氮气 15 分钟后，密封装置。冰浴，磁力搅拌状态下用注射器向反应器中滴加 $0.80\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对苯二甲酰氯的 NMP 溶液 2.50mL，然后，在搅拌状态下，向反应器中滴加六氢吡啶 0.40mL (4mmol)，冰浴中搅拌反应 24 小时，过滤，滤液用丙酮沉淀，再过滤， 60°C 以下真空干燥，固体再用 NMP 溶解，然后用丙酮沉淀，过滤， 60°C 以下真空干燥，得褐色固体，即聚合产物 P6。

3.2 合成条件讨论

3.2.1 有机碱的加入

吡啶黄和二酰氯反应生成聚酰胺，与荧光素和二酰氯反应生成聚酯一样，反应过程中也有 HCl 生成。为了促使聚合反应向右进行，加六氢吡啶这种有机碱中和生成的 HCl。另外，六氢吡啶也可以促进吡啶黄的溶解。在保持反应温度为 0°C ，反应时间为 24 小时，溶剂为 NMP 的条件下，使用和不使用六氢吡啶的反应结果如表 3-1

Table 3-1 Viscosity of polyamides with or without piperidine

	Viscosity($\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	P4	P5	P6
With piperidine	0.56	0.50	0.40
Without piperidine	0.11	0.09	0.09

Note: Viscosity is determined in N,N-dimethylformamide at 20°C

从表 3-1 可以看出,吡啶黄与二酰氯的聚合反应在没有六氢吡啶时,几乎没有发生。而加入六氢吡啶以后,反应产物的粘度就有很大提高。

因此,加入六氢吡啶中和生成的 HCl 能促使吡啶黄与二酰氯的缩聚反应向右进行,从而提高聚合物的聚合度。

3.2.2 反应溶剂

吡啶黄与荧光素一样,在一般溶剂(如丙酮、三氯甲烷、乙醚等)中的溶解性很差。只有在强极性溶剂中才能较好的溶解,如 DMF、NMP 等。伯胺能与醛酮反应,生成取代亚胺。取代亚胺又叫 Schiff 碱。取代亚胺不太稳定,但当 C=N-上的碳原子上或氮原子上连有一个或一个以上芳基时,则是稳定的化合物。反应是加成-脱水反应,一般可以在弱酸催化下进行,其历程与醇对羰基的加成相类似,如图 3-4 所示^[57]:

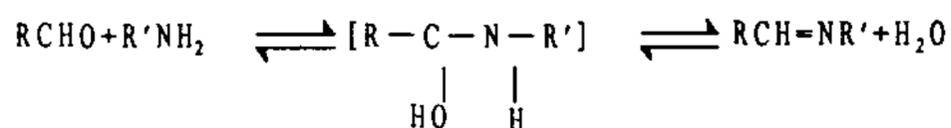


Fig 3-4

吡啶黄中有与芳环相连的-NH₂,且吡啶黄与酰氯反应有 HCl 生成,所以吡啶黄上的-NH₂与 DMF 上的-CHO 有可能发生反应。为了避免这一副反应的发生,不选用 DMF 作溶剂。周其痒等人^[72]对聚酰胺的合成条件进行的探讨结果表明,NMP 是这类反应的良好溶剂。吡啶黄及其缩聚物聚酰胺在 NMP 中的溶解性都较好。而且 NMP 在丙酮中的溶解性很好,反应结束后,溶剂 NMP 容易除去。因此,选择 NMP 作溶剂。

3.2.3 反应温度

由氨基与酰氯合成酰胺的反应也是放热反应。从热力学角度来说,反应温度越低对反应越有利。但是从动力学角度来说,反应温度太低,反应物活性就很低,克服不了反应活化能,反应不能进行。吡啶黄与酰氯在不同温度下反应 24 小时后的结果如表 3-2 所示:

Table 3-2 Viscosity of polyamides received from different reaction temperature

Temperature(°C)	Viscosity of polymers(dL·g ⁻¹)		
	P4	P5	P6
-10~-5	0.12	0.10	0.11
-5~0	0.56	0.50	0.40
0~5	0.54	0.49	0.38
5~10	0.10	0.09	0.08
>10	0.08	0.06	0.06

Note: Viscosity is determined in DMF at 20°C

从表 3-2 中可以看出, 吡啶黄与酰氯的反应在-5°C 以下及 5°C 以上进行得很慢, 24 小时后, 反应液粘度变化很小, 聚合度很低; 在 10°C 以上, 反应难进行, 24 小时后, 反应液的粘度几乎无变化, 聚合反应几乎没有发生; 在-5~5°C 之间, 反应能较快进行。

比较这一结果与第 2.2.2 节得出的结果, 可以看出, 荧光素与酰氯反应生成聚酯和吡啶黄与酰氯反应生成聚酰胺这两类反应, 都是放热反应, 都适宜在低温 (0°C 左右) 进行。

合成主链含吡啶黄的聚酰胺的过程中也要应用酰氯, 因此, 系统也要求无水。溶剂用 5A 分子筛干燥, 反应器中通干燥氮气以除去空气中的水蒸气, 反应装置需要密封。

3.3 产物分析

3.3.1 测试仪器及测试方法

红外光谱采用 WQF-410 傅立叶变换式红外光谱仪测试 (北京第二光学仪器厂); 用 KBr 压片, 固样;

3.3.2 主链含吡啶黄的荧光高分子的结构分析

主链含吡啶黄的荧光高分子 P4、P5、P6 的红外光谱见附图 4-6。谱图数据如表 3-3 所示:

Table 3-3 IR data of polyamides

Polyamide	Monomer	IR data(cm^{-1})
P4	癸二酰氯、吡啶黄	3224: ν_{NH} ; 2936、2860: ν_{CH} 1704: $\nu_{\text{C=O}}$; 1638、1522: $\nu_{\text{C=C}}$ (芳环)
P5	己二酰氯、吡啶黄	3249: ν_{NH} ; 2952、2844: ν_{CH} 1738: $\nu_{\text{C=O}}$; 1640、1524: $\nu_{\text{C=C}}$ (芳环)
P6	对苯二甲酰氯、吡啶黄	3216: ν_{NH} ; 2950、2880: ν_{CH} 1712: $\nu_{\text{C=O}}$; 1642、1532: $\nu_{\text{C=C}}$ (芳环)

聚酰胺 P4 的红外光谱中 3224cm^{-1} 处为新生成的酰胺基团中的 N-H 伸缩振动吸收, 2936cm^{-1} 、 2860cm^{-1} 处为亚甲基的 C-H 伸缩振动吸收, 1704cm^{-1} 处为新生成的酰胺基团中 C=O 的伸缩振动吸收。 1638cm^{-1} 、 1584cm^{-1} 、 1522cm^{-1} 、 1502cm^{-1} 、 1392cm^{-1} 、 616cm^{-1} 等处为吡啶黄生色团的吸收。聚酰胺 P5 的红外光谱中 3249cm^{-1} 处为新生成的酰胺基团中的 N-H 伸缩振动吸收, 2952cm^{-1} 、 2844cm^{-1} 处为亚甲基的 C-H 伸缩振动吸收, 1738cm^{-1} 处为新生成的酰胺基团中 C=O 的伸缩振动吸收。 1640cm^{-1} 、 1560cm^{-1} 、 1524cm^{-1} 、 1502cm^{-1} 、 1386cm^{-1} 、 616cm^{-1} 等处为吡啶黄生色团的吸收。聚酰胺 P6 的红外光谱中 3216cm^{-1} 处为新生成的酰胺基团中的 N-H 伸缩振动吸收, 2950cm^{-1} 处为芳环的 C-H 伸缩振动吸收, 1712cm^{-1} 处为新生成的酰胺基团中 C=O 的伸缩振动吸收。 1688cm^{-1} 处为荧光素生色团中的内酯的 C=O 伸缩振动吸收。 1642cm^{-1} 、 1588cm^{-1} 、 1532cm^{-1} 、 1506cm^{-1} 、 1392cm^{-1} 、 602cm^{-1} 等处为吡啶黄生色团的吸收。

3.4 主链含吡啶黄的荧光高分子荧光性质测试

3.4.1 测试试剂

无水乙醇	分析纯	湖南师大化学试剂厂
甲酸	分析纯	天津化学试剂一厂
N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司

所有试剂使用前均重蒸。

3.4.2 测试仪器及方法

荧光光谱采用 Hitachi M-850 型荧光分光光度仪（日本）测试；

荧光光谱测定，采用测定聚合物溶液的荧光性质的方法。激发、发射滤光狭缝宽度均为 5nm，扫描速度为 240nm/min，测试温度为室温；

3.4.3 溶剂对聚合物荧光性质的影响

在第 2.4.3 节中已经讨论了溶剂极性对主链含荧光素的荧光高分子的荧光性质的影响，特别是对荧光光谱的 Stokes 位移及荧光强度的影响。发现溶剂极性对主链含荧光素的荧光高分子的荧光光谱 Stokes 位移和荧光强度的影响都存在一定的规律。溶剂极性对主链含吡啶黄的荧光高分子的荧光性质的影响，本论文也作了研究。

3.4.3.1 溶剂极性对荧光高分子的荧光光谱 Stokes 位移的影响

主链含吡啶黄的聚酰胺 P4、P5、P6 在不同溶剂中的荧光光谱 Stokes 位移如表 3-4 所示：

Table 3-4 Stokes shift(cm^{-1}) of polyamides containing acridine yellow in different solvents

	DMF	Alcohol	Formic acid
P4	1076.8	1323.6	1135.5
P5	2012.1	2329.4	2121.8
P6	1169.6	1569.6	1306.6

溶剂 DMF、乙醇、甲酸的极性依次增大。从表 3-4 可以看出，主链含吡啶黄的聚酰胺 P4 在 DMF 中的荧光光谱 Stokes 位移比在乙醇和甲酸中的小。聚酰胺 P5、P6 在这三种溶剂中的 Stokes 位移也有同样的现象。这表明：主链含吡啶黄的聚酰胺的荧光光谱 Stokes 位移随着溶剂极性的增大而增大。从表 3-4 还可以看出，聚酰胺 P4、P5、P6 在乙醇中的 Stokes 位移大于在甲酸中的 Stokes 位移。这是因为这些聚酰胺的乙醇溶液中存在特殊的溶剂效应，聚酰胺与乙醇形成了氢键。聚酰胺的荧光生色团——吡啶黄中有含孤对电子的氮原子，乙醇中有-OH，它们之间可以形成氢键，从而使 Stokes 位移增大。

比较以上结果与 2.4.3.1 节得出的分析结果，可以看出，溶剂极性对含吡啶黄的聚酰胺的荧光光谱 Stokes 位移的影响与其对主链含荧光素的聚酯的荧光光谱 Stokes 位移的影响是一致的。即这两类荧光高分子的荧光光谱 Stokes 位移随着溶剂极性的增大而增大，当溶剂能与荧光生色团形成氢键时，荧光高分子的荧光光谱 Stokes 位移将增大。

3.4.3.2 溶剂对荧光高分子的荧光强度的影响

含吡啶黄的聚酰胺在不同溶剂中的荧光强度测试结果如表 3-5 所示：

Table 3-5 Fluorescence intensity of polyamides containing acridine yellow in different solvents

	DMF	Alcohol	Formic acid
P4	124.7	214.1	176.8
P5	232.8	311.3	267.2
P6	154.3	253.4	203.8

Note: $\lambda_{ex}=500\text{nm}$; concentration of acridine yellow $=1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

从表 3-5 中可以看出，主链含吡啶黄的聚酰胺 P4 在 DMF 中的荧光强度小于在乙醇、甲酸中的荧光强度。聚酰胺 P5、P6 在这几种溶剂中的荧光强度也存在同样的现象。这表明：主链含吡啶黄的荧光高分子的荧光强度随着溶剂极性的增加而增大。从表 3-5 还可以看到，聚酰胺 P4、P5、P6 在乙醇中的荧光强度比在甲酸中的荧光强度大。这是因为聚酰胺中的吡啶黄荧光生色团与乙醇形成了氢键，增强了荧光高分子的荧光强度。

将以上结果与 2.4.3.2 节得出的结果比较，可以发现溶剂极性对主链含吡啶黄的聚酰胺类荧光高分子及主链含荧光素的聚酯类荧光高分子的荧光强度的影响存在相同的规律，即荧光高分子的荧光强度随着溶剂极性的增大而增强，当溶剂与荧光高分子的荧光生色团之间形成氢键时，荧光高分子的荧光强度将明显增强。

综上所述，溶剂对主链含荧光素或吡啶黄的荧光高分子的荧光性质的作用规律是与溶剂对荧光化合物的荧光性质的作用规律相同的。即：主链含荧光素或吡啶黄的荧光高分子的荧光光谱 Stokes 位移随溶剂极性的增大而增大；当有特殊的溶剂效应，如产生氢键时，荧光高分子的 Stokes 位移将更大。荧光高分子的荧光强度随着溶剂极性的增大而增大，当溶剂能与荧光生色团之间形成氢键时，荧光高分子的荧光强度将明显增强。

3.4.4 荧光高分子荧光性质与其结构的关系

在 2.4.5 节中对主链含荧光素的荧光高分子的荧光性质与其链结构的关系做了研究，发现这类荧光高分子的荧光强度随链刚性的增加而增大，当链段能与荧光生色团形成共轭或形成氢键时，荧光强度会增强。对于主链含吡啶黄的聚酰胺类荧光高分子的荧光性质与其链段的关系本文也做了研究。

由表 3-5 可以看出，由癸二酰氯与吡啶黄反应合成的聚酰胺 P4 的荧光强度小于由对苯二甲酰氯与吡啶黄反应合成的聚酰胺 P6 的荧光强度。分析聚酰胺 P4 和 P6 的结构可知，P4 的高分子链中除了吡啶黄生色团以外，只有柔性的长碳链，这一长碳链使得高分子链可以发生扭曲，使高分子链上两相邻的荧光生色团发生重叠，从而产生荧光猝灭。而 P6 的高分子链中，除了吡啶黄生色团以外，只有刚性的芳环，高分子链不能发生扭曲，高分子链中两相邻的荧光生色团不会重叠。因此 P6 的荧光强度大于 P4 的荧光强度。从表 3-5 还可以看到，由己二酰氯与吡啶黄反应合成的聚酰胺 P5 的荧光强度大于 P6 的荧光强度。聚酰胺 P5 链段结构中除了吡啶黄生色团以外，还有六个亚甲基。由于羰基的 α -H 比较活泼，它能与吡啶黄生色团中的 N 原子形成氢键，促进荧光。而且，氢键的形成，使高分子链中形成了一个与吡啶黄生色团共轭的七元环（见图 3-5）。使荧光生色团的共轭度增大，从而增大荧光强度。P6 的链段结构见

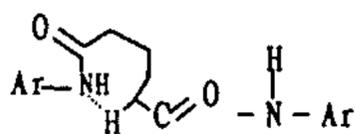


Fig 3-5

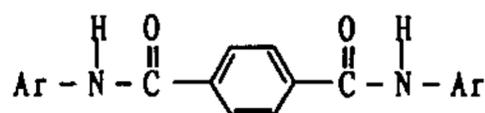


Fig 3-6

图 3-6, P6 链段中的苯环不能与吡啶黄共轭, 羰基的 α -H 也不能与吡啶黄中的氮原子形成氢键, 因此, P6 的荧光强度比 P5 的荧光强度小。

综上所述, 主链含吡啶黄的聚酰胺类荧光高分子的荧光强度与其链段结构有关。链段结构刚性越大, 荧光强度越大; 链段与荧光生色团形成的共轭或形成的氢键都可以促进荧光。

比较以上结果与第 2.4.5 节得出的结果, 可以发现, 主链含荧光素的荧光高分子的荧光强度与其链结构的关系和主链含吡啶黄的荧光高分子的荧光强度与其链结构的关系相同。它们的荧光强度都随着链刚性的增强而增强; 当链段中有能与荧光生色团形成共轭或形成氢键的结构时, 荧光高分子的荧光强度将显著增强。

含荧光素生色团的荧光高分子聚癸二酸荧光素酯 (P1) 与含吡啶黄生色团的荧光高分子聚癸二酰吡啶黄 (P4) 除了荧光生色团不同以外, 其余部分结构相同。比较表 2-5 和表 3-5, 可以发现, P1 的乙醇溶液在浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的荧光强度 (见表 2-5) 小于 P4 的乙醇溶液在浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的荧光强度 (见表 3-5)。而 P1 在浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的荧光强度将小于浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的荧光强度, 因此, P1 的乙醇溶液的荧光强度小于相同浓度的 P4 的乙醇溶液的荧光强度。同样可得, P1 的甲酸溶液的荧光强度小于相同浓度的 P4 的甲酸溶液的荧光强度。对于聚己二酸荧光素酯 (P2) 和聚己二酰吡啶黄 (P5) 及聚对苯二甲酸荧光素酯 (P3) 和聚对苯二甲酰吡啶黄 (P6) 也存在相同的现象。这是因为吡啶黄的结构 (见图 3-1) 类似葱的结构, 三环在同一平面, 形成大的共轭体系。而且中间的氮杂环上的 N-H 键能促进荧光。显然, 荧光素分子 (见图 2-1) 的平面性比吡啶黄分子的平面性差。因此, 主链含荧光素的荧光高分子的荧光强度小于主链含吡啶黄的荧光高分子的荧光强度。

3.5 小结

三种主链含吡啶黄的新型荧光高分子聚癸二酰吡啶黄、聚己二酰吡啶黄、聚对苯二甲酰吡啶黄是以 N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂，六氢吡啶为中和剂，在冰浴中搅拌反应 24 小时合成的。它们的荧光光谱 Stokes 位移随溶剂极性增大而增大；当溶剂与荧光高分子之间可以产生氢键时，荧光高分子的荧光光谱 Stokes 位移将更加显著。它们的荧光强度也随着溶剂极性的增大而增强，当溶剂与荧光高分子之间形成氢键时，荧光强度将明显增强。含吡啶黄的荧光高分子荧光强度大小与链段结构有关，链刚性越好，荧光高分子的荧光强度越大。当链段与荧光高分子的荧光生色团能形成共轭或产生氢键时，荧光高分子的荧光强度将增大。主链含吡啶黄的荧光高分子的荧光强度大于主链含荧光素的荧光高分子的荧光强度。

第四章 侧链含荧光素的荧光高分子的合成及其荧光性质研究

荧光高分子的荧光生色团可以在主链，也可以在侧链。前面两章中已经就主链含荧光生色团的荧光高分子的荧光性质进行了研究，本章将合成侧链含荧光素的荧光高分子，并对其荧光性质进行研究。

4.1 侧链含荧光素的荧光高分子的合成

4.1.1 主要试剂及仪器

4.1.1.1 主要试剂

荧光素	分析纯	上海试剂三厂
萘酚	分析纯	天津市化学试剂一厂
三乙胺	分析纯	广州化学试剂厂
甲基丙烯酸	化学纯	中国五联化工厂
苯甲酰氯	分析纯	上海试剂二厂
甲基丙烯酸甲酯	化学纯	中国五联化工厂
过氧化二苯甲酰	分析纯	广州化学试剂厂
无水乙醇	分析纯	湖南师大化学试剂厂
1, 4-二氧六环	分析纯	广州化学试剂厂

4.1.1.2 仪器

100mL 四口烧瓶，500 mL 单口烧瓶，1mL 、5mL 注射器，磁力搅拌恒温器，分析天平，干燥塔，洗气瓶，布氏滤斗，抽滤瓶，真空干燥箱，真空泵。

4.1.2 侧链含荧光素的荧光高分子的合成

4.1.2.1 单体的合成

1. 甲基丙烯酸荧光素酯 (AF) 的合成

合成路线如图 4-1:

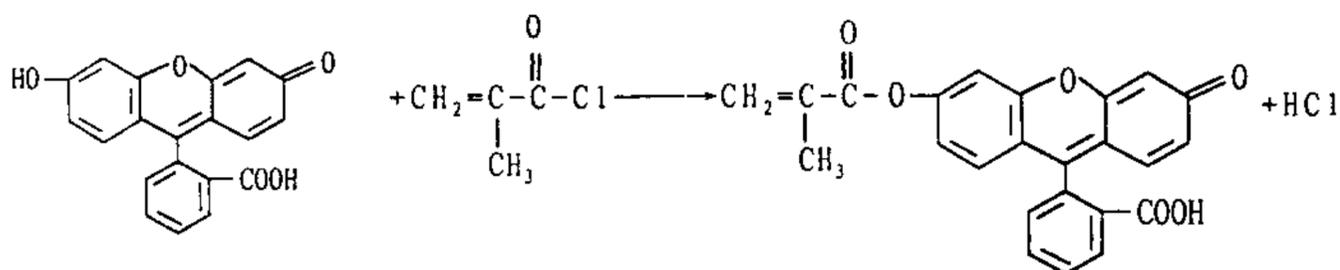


Fig 4-1

甲基丙烯酸酐的制备参考文献[73]。

在一干燥的带有冷凝装置的 100mL 单口烧瓶中加入甲基丙烯酸 13mL, 苯甲酰氯 35mL(过量), 油浴加热到 160-168℃ 沸腾, 收集 75-100℃ 的馏分, 制得甲基丙烯酸酐的粗产品。经重蒸, 收集 98-100℃ 的馏分。

1, 4-二氧六环的精制参考文献[74]。

市售的 1,4-二氧六环除含水外, 总还含有少量的乙醛和乙二醇的缩醛。为了除去其中的水和乙二醇缩乙醛, 对 1, 4-二氧六环采用以下的精制过程:

在 300mL 的 1, 4-二氧六环中加入 4.2 mL 浓盐酸和 30 mL 水的溶液, 回流 6-10 小时。在回流过程中, 慢慢通入氮气以除去生成的乙醛。冷却后, 加入固体氢氧化钾, 直到不能再溶解为止。分去水层, 将 1, 4-二氧六环用固体氢氧化钾干燥 24 小时。经过这样的初步干燥以后, 再将所得到的液体加金属钠回流 6-12 小时。然后在金属钠存在下蒸出纯粹的 1, 4-二氧六环, 沸点 101℃。

甲基丙烯酸荧光素酯 (AF) 的合成:

在 100mL 的三口烧瓶中加入荧光素 2.66g (8mmol), 精制的 1, 4-二氧六环 40mL, 通氮气 15 分钟后, 密封装置, 室温搅拌, 用注射器向反应中滴加甲基丙烯酸酐 0.71mL (8.8mmol), 继续搅拌反应 8 小时后, 减压蒸去部分溶剂和过量的甲基丙烯酸酐, 在搅拌状态下, 将剩余的反应液倾入水中, 析出沉淀, 过滤, 真空干燥, 用乙醇重结晶两次, 得橙黄色固体产物。

2. 甲基丙烯酸-2-萘酯 (AN) 的合成

甲基丙烯酸-2-萘酯的合成路线如图 4-2 所示:

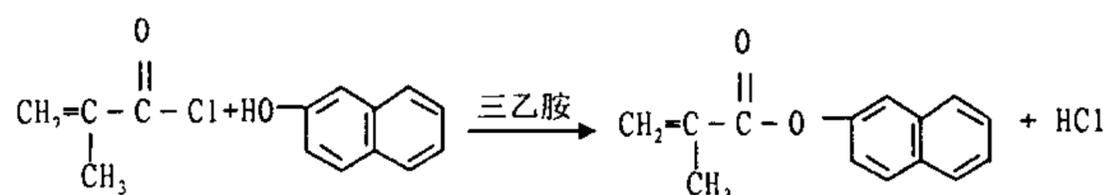


Fig 4-2

在 100mL 的三口烧瓶中加入 2-萘酚 1.44g (10mmol), 丙酮 20mL, 三乙胺 1.30g (10mmol), 通氮气 15 分钟后, 密封装置, 冰浴搅拌溶解, 用注射器向反应器中滴加甲基丙烯酰氯 1.02mL (11mmol), 室温搅拌 3 小时后, 过滤, 滤液减压蒸去部分丙酮和过量的甲基丙烯酰氯后, 将剩余的反应液倾入水中, 析出沉淀, 经过滤, 真空干燥后, 用乙醇重结晶, 得到白色固体粉末。

4.1.2.2 聚合物的合成

甲基丙烯酸荧光素酯与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的共聚物 (P7) 的合成方法是: 在带有搅拌装置且插有温度计的 100mL 四口烧瓶中加入甲基丙烯酸荧光素酯 1.20g (3mmol), 乙醇 15mL, 搅拌溶解, 加过氧化二苯甲酰 102mg, 甲基丙烯酸甲酯 9.57mL (90mmol), 通氮气, 升温至 72-76°C, 搅拌反应 24 小时后, 用水沉析, 过滤, 真空干燥, 固体再用丙酮溶解, 用水沉析, 除去未反应的单体和夹带的溶剂, 再过滤, 真空干燥, 得到黄色固体。

甲基丙烯酸荧光素酯、甲基丙烯酸-2-萘酯及甲基丙烯酸甲酯三元共聚物 (P8) 的合成方法与 P7 的合成方法相同, 合成三元共聚物 P8 时, 单体 AF、AN、MMA 的物质的量之比为 1:1:60。

为了分析比较的需要, 本论文还合成了甲基丙烯酸-2-萘酯与甲基丙烯酸甲酯的共聚物 (P9), 其制备方法与 P7 的制备方法相同, 单体 AN 与 MMA 的物质的量之比是 1:30。

4.2 合成条件讨论

4.2.1 单体合成条件讨论

甲基丙烯酸荧光素酯的合成过程中有 HCl 生成，但是不加有机碱作中和剂。原因是：荧光素有两种同分异构体，一种为醌式，如图 4-3A 所示，另一种为内酯式，如图 4-3B 所示。而酸性条件下有利于 A 形式的存在^[75]。这样荧光素上可与酰氯反应的官能团只有一个，从而避免在荧光素中引入两个甲基丙烯酰基的副反应发生。

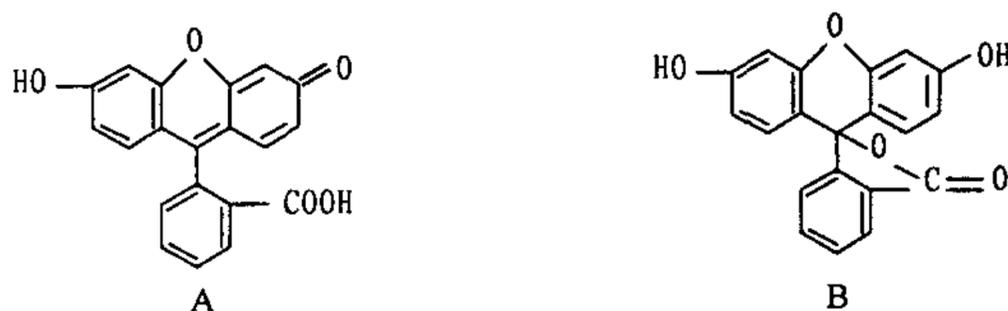


Fig 4-3

反应溶剂选择 1, 4-二氧六环，而不是 NMP。因为精制的 1, 4-二氧六环中水和醇的含量比经干燥的 NMP 中的水和醇的含量少，而且 1, 4-二氧六环更容易得到。虽然荧光素在 1, 4-二氧六环中的溶解度不大，但是合成甲基丙烯酸荧光素酯的反应受反应物浓度的影响很小，所以选择 1, 4-二氧六环作溶剂。

实验证明，在酸性环境中合成甲基丙烯酸荧光素酯的反应在冰浴中不能发生，在室温下能较快地进行。所以合成 AF 的反应温度选择室温。

由于 2-萘酚的酸性比较强，所以甲基丙烯酸-2-萘酯的合成反应选择碱性比六氢吡啶更强的三乙胺作中和反应生成的 HCl 的试剂。

实验证明，合成甲基丙烯酸-2-萘酯的反应能在较宽温度范围内进行。在 0-25℃ 范围内，反应都很快，而且无副反应发生。因为室温条件容易达到，室温下的反应操作简便，所以选择室温为反应温度。

4.2.2 聚合物合成条件讨论

聚合物的分子量是影响其加工性、耐热性等性能的重要因素，因此，制备聚合物时需要研究聚合条件，以使聚合物分子量达到一定的要求。自由基溶液

聚合反应中，影响聚合物分子量的最重要的因素是引发剂用量、反应温度。另外，自由基聚合过程中存在自动加速现象。如果对这一现象控制不好，则可能爆聚，反应温度飞速增高，甚至引起爆炸。单体浓度、引发剂浓度、反应温度等都是反应速度的影响因素。总之，自由基聚合反应不是越快越好，而是需要寻找最佳反应条件。本论文以甲基丙烯酸荧光素酯与甲基丙烯酸甲酯的共聚反应为研究对象，对其反应条件进行了研究。

4.2.2.1 单体浓度

调节单体浓度，使其低于一定值，从而使反应速度变化控制在一定程度内，就可以避免爆聚、爆炸的发生。但单体浓度太低，反应速度很慢，影响生产效率。以甲基丙烯酸荧光素酯与甲基丙烯酸甲酯共聚反应为研究对象，在保持引发剂的浓度为单体的 0.5%，反应温度为 72-76℃，溶剂为乙醇的条件下，改变单体浓度（AF 与 MMA 的总浓度）进行实验，结果如表 4-1：

Table 4-1 Yield at different monomer concentration

Monomer concentration (mol·L ⁻¹)	Time(h)	Yield(%)
23.0	5	84.5
9.3	11	88.2
6.2	15	90.0
3.1	24	56.5

从表 4-1 可以看出，单体浓度大，反应速度大，反应时间短。但是单体浓度太大，反应放出的热量来不及散发出去，反应温度升高，反应更剧烈，从而放出更多的热量，如此恶性循环，使反应液温度过高，产生爆炸，特别是工业大批量生产时，反应釜中的热量很难快速散去。若不严格控制反应速度和反应温度，很容易发生爆聚，从而引起爆炸。另外，反应太快，快速形成的聚合物把部分单体包埋在其中，被包埋的单体难于继续参加反应，使反应产率降低。但当单体浓度降到很低时，反应速度降低，24 小时后反应仍不能到达终点，从而使反应效率降低。单体浓度为 6.2 mol·L⁻¹ 时，反应时间为 15 小时，反应产率达到了 90.0%。综合以上分析可知，6.2 mol·L⁻¹ 为最佳单体浓度。

4.2.2.2 引发剂浓度

以 AF 与 MMA 共聚反应为研究对象，在保持单体浓度为 $6.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反应温度为 $72\text{-}76^\circ\text{C}$ ，溶剂为乙醇的条件下，改变引发剂用量进行实验，结果如表 4-2:

Table 4-2 Yield and \bar{M}_v of P7

Initiator(mg)	Percentage (%)	Time(h)	Yield(%)	$\bar{M}_v(10^5)$
12.1	0.11	24	52.8	11.9
24.2	0.22	24	81.5	10.4
36.3	0.33	21	89.6	9.65
56.0	0.50	15	90.0	8.89
98.0	0.88	10	89.9	3.86
121.2	1.10	7	89.6	0.89

Note: Percentage is the mole ratio of initiator to monomer

从表 4-2 可以看出，引发剂太少，物质的量百分含量（与单体物质的量相比）小于 0.5% 时，反应速度小，反应 24 小时后，反应仍不能达到终点，产率仍不高。引发剂含量太高，超过 0.5% 时，反应速度大。但是，随着引发剂含量的增大，聚合物分子量也不断减小。而且反应过快产率也会降低，因为部分单体被包埋在聚合物分子中，不能继续参加反应。引发剂用量为 0.5% 时，反应产率为 90.0%，聚合物分子量也较高，反应时间只需 15 小时。综合以上分析，选择较佳引发剂含量为 0.5%。

4.2.2.3 反应温度

反应温度是影响聚合速度和聚合度的另一重要因素。一般来说，升高温度将使速率增加，使聚合度下降。考虑到引发剂的适宜引发温度（过氧化二苯甲酰的引发温度范围是 $30\text{-}100^\circ\text{C}$ ），在保持单体浓度为 $6.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，引发剂浓度为 0.5%，溶剂为乙醇的条件下，选择以下温度进行实验，考察聚合反应时间、反应产率和聚合物的分子量，以寻找一个最佳的反应温度，从而使聚合物有良好的性能，并使反应易于控制。实验结果如表 4-3。

Table 4-3 Temperature dependence of reaction time, yield and \bar{M}_v

Temperature(°C)	Time(h)	Yield(%)	$\bar{M}_v(10^5)$
30-35	24	0	/
50-55	24	30	11.6
60-65	24	70.5	10.3
66-70	24	88.3	9.46
72-76	15	90.0	8.89
78-82	9	81.0	1.60

从表 4-3 可以看出, 温度升高, 反应时间缩短, 30-35°C 时反应不能发生; 50-70°C 时, 反应速率小, 反应 24 小时仍不能达到反应终点; 72-76°C 时, 反应只需 15 小时, 78-82°C 时反应需要时间更短。但是, 反应温度为 78-82°C 时, 反应速度很快, 反应器中难以及时散热, 而且聚合物度分子量明显下降, 这将使聚合物的成膜性能变差。反应产率也下降。因此不宜选用 78-82°C 作为反应温度。综上所述, 较佳反应温度为 72-76°C。

综合考虑聚合物性能、反应时间及生产操作难度等因素, 较佳聚合条件为: 引发剂浓度为 0.5%, 单体浓度为 $6.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应温度为 72~76°C, 溶剂为乙醇。

4.3 产物分析

4.3.1 测试仪器及测试方法

质谱采用 GC-17A, QP-5000 型质谱仪测试 (日本津岛);

紫外可见吸收光谱采用 UV-160 型紫外可见光谱仪 (shimadzu);

红外光谱采用 WQF-410 傅立叶变换式红外光谱仪测试 (北京第二光学仪器厂); 用 KBr 压片, 固样。

4.3.2 单体的分析

甲基丙烯酸荧光素酯和甲基丙烯酸-2-萘酯的各物理特性测得如表 4-4,

Table 4-4 Physical properties of AF and AN

	颜色	状态	熔点
AF	橙黄色	固体	180℃降解, 升华
AN	乳白色	固体	50~51℃

甲基丙烯酸荧光素酯的质谱、红外光谱谱图如图 4-4、图 4-5、所示,

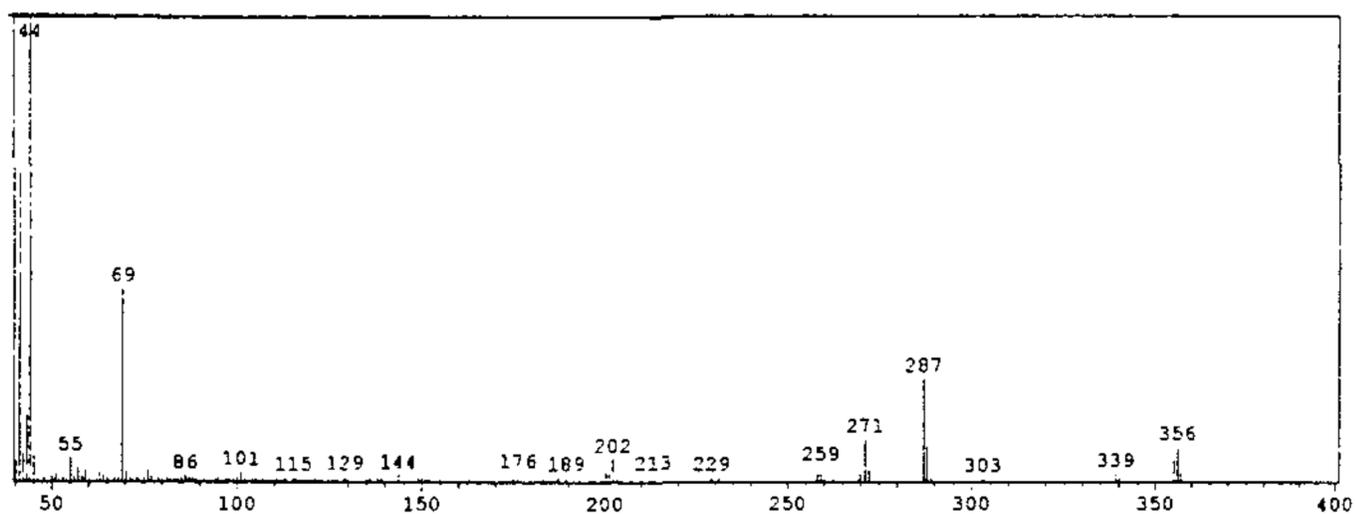


Fig 4-4 Mass spectrogram of AF

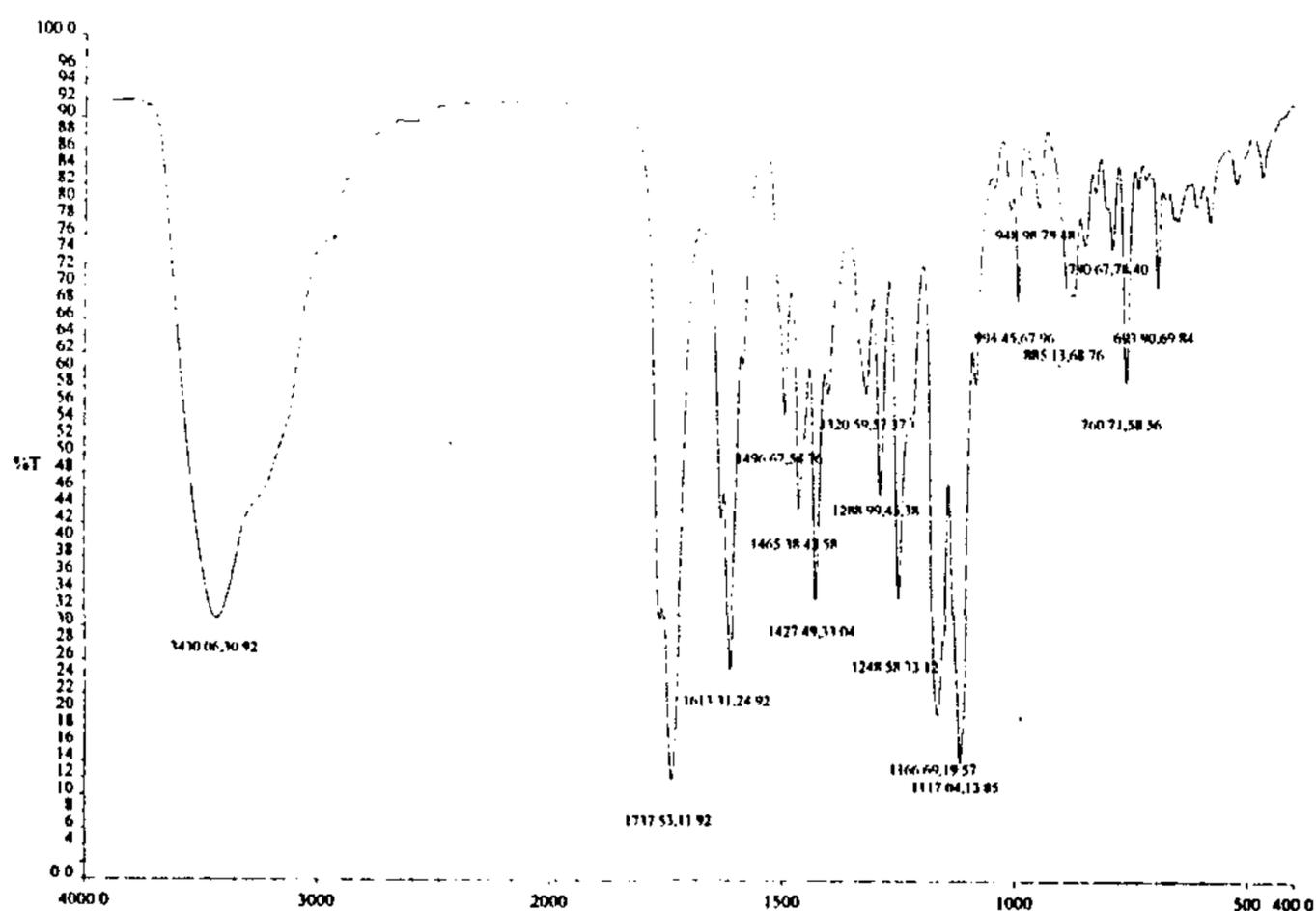


Fig 4-5 Infra-red spectrogram of AF

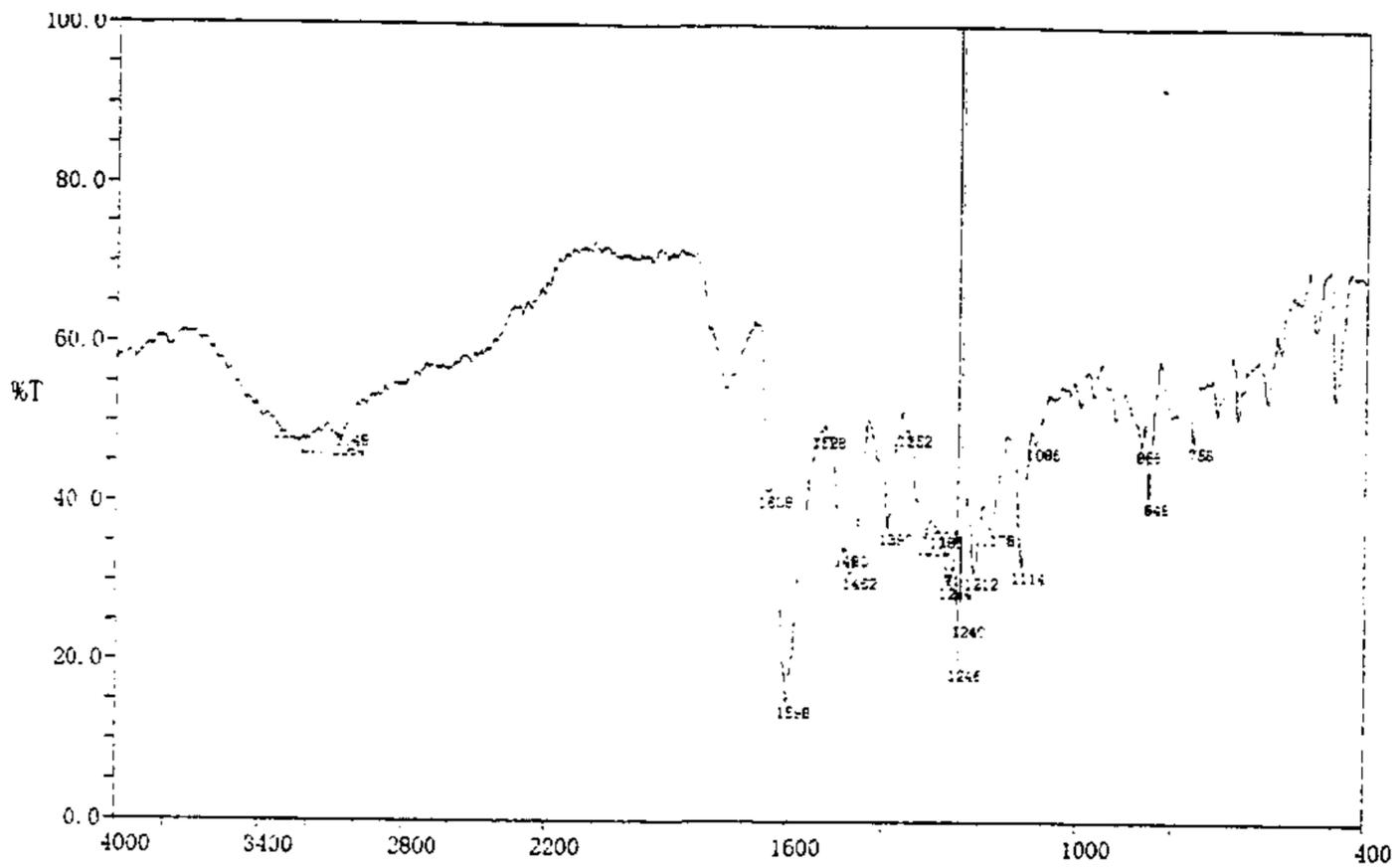


Fig 4-6 Infra-red spectrogram of Fluorescein

质谱 (m/e) : 356 ($[M^+ - CO_2]$, 9.50) , 287 ($[M^+ - CO_2 - (CH_2 = \underset{\text{CH}_3}{C} - C = O)]$, 31.94) , 69 ($[M^+ - C_{20}H_{11}O_5]$, 46.87) 。AF 的红外光谱与荧光素的红外光谱 (图 4-6) 相比较可知: 1757.56 cm^{-1} 为新生成的酯键中 C=O 的伸缩振动吸收, 1613.32 cm^{-1} 、1465.38 cm^{-1} 、1166.69 cm^{-1} 、1117.04 cm^{-1} 为荧光素基团的振动吸收, 994.45 cm^{-1} 为 C=C 的变形振动吸收。

甲基丙烯酸-2-萘酯的质谱、红外光谱如图 4-7、图 4-8 所示:

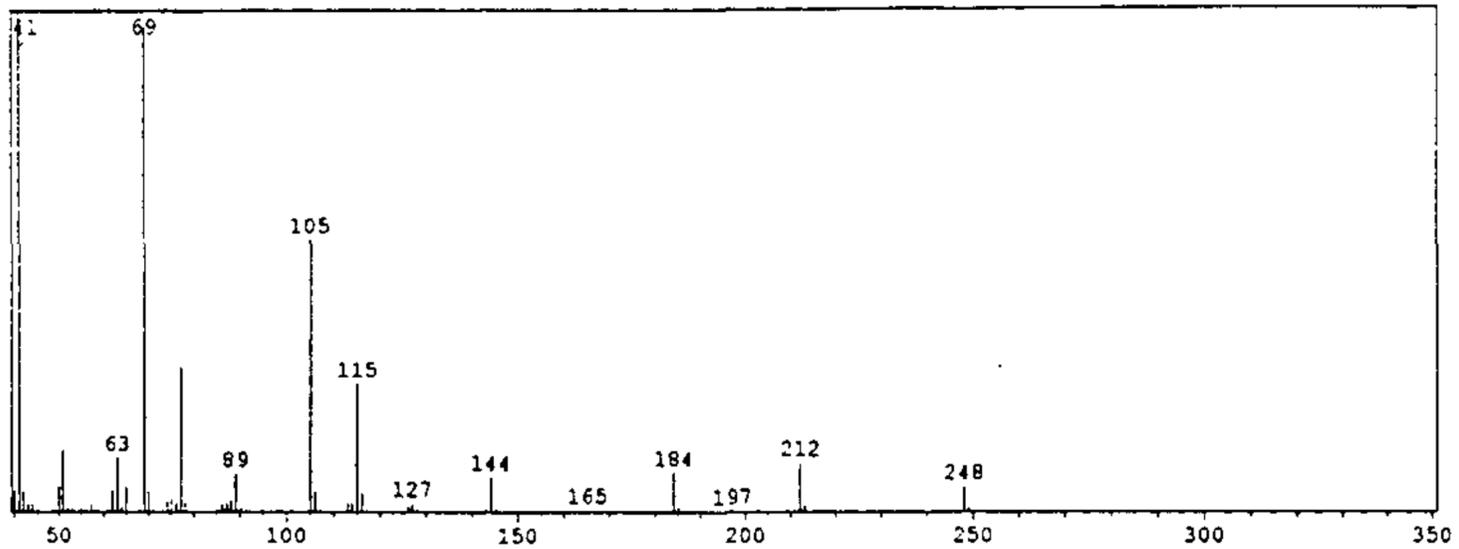


Fig 4-7 Mass spectrogram of AN

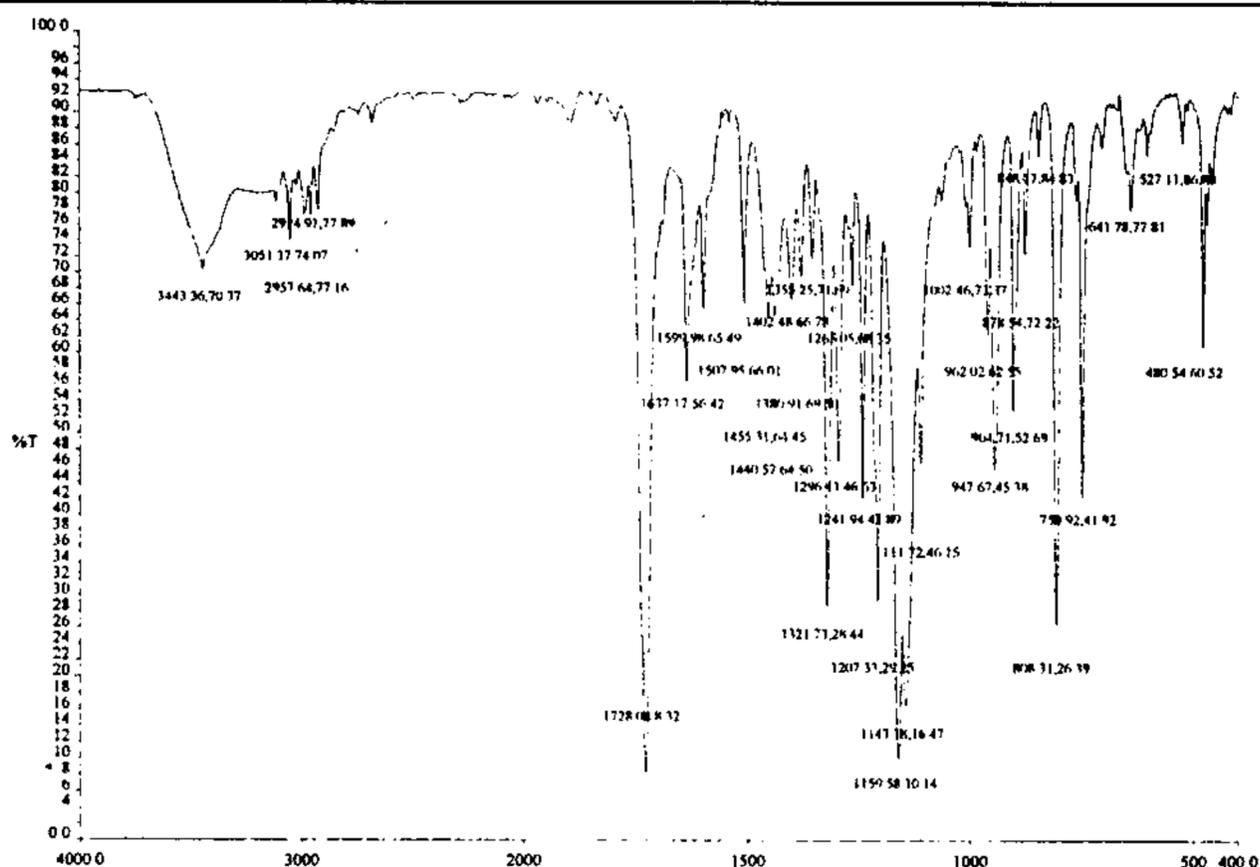


Fig 4-8 Infra-red spectrogram of AN

质谱 (m/e) : 212 ($[M^+, 21.65]$) , 144 ($[M^+ - CH_2 - C(=O) - CH_3, 8.27]$) , 69 ($[M^+ - C_{10}H_7O, 91.73]$) .

IR: 3051.36 cm^{-1} 为 C=C 的伸缩振动吸收, 2924.92 cm^{-1} 为芳环中的 C-H 伸缩振动吸收, 2880.48 cm^{-1} 、2851.62 cm^{-1} 为甲基中的 C-H 伸缩振动吸收, 1728.08 cm^{-1} 为新生成的 C=O 伸缩振动吸收, 1637.16 cm^{-1} 、1599.98 cm^{-1} 为芳环中的 C=C 伸缩振动吸收。

4.3.3 聚合物的分析

4.3.3.1 聚合物中荧光生色团含量的测定

聚合物 P7-P9 中的荧光生色团的含量是以 AF、AN 为标准物, 采用紫外-可见吸光光谱标准曲线法测定的。结果见表 4-5:

Table 4-5 Percentage of fluorescence moiety in polymers

	P7	P8	P9
Fluorescein	2.73	1.05	/
naphthalene	/	1.24	2.80

从表 4-5 中可以看出, 在含双生色团的聚合物 P8 中, 荧光素的含量比萘的小, 这是因为 AF 中荧光素基团体积大, 空间效应使得 AF 的反应活性降低,

因此在与 AN、MMA 共聚反应中，其竞聚率小于 AN，从而使得 AF 在共聚物中的含量小于 AN 的含量。

4.3.3.2 聚合物的红外光谱

聚合物 P7、P8、P9 的红外光谱分别如附图 7~9。红外光谱数据分析如表 4-6 所示：

Table 4-6 IR data of polymers

Polymer	Monomer	IR data(cm^{-1})
P7	AF、MMA	2953: $\nu_{\text{C-H}}$; 1732: $\nu_{\text{C=O}}$; 1633: $\nu_{\text{C=C}}$ (芳环)
P8	AF、AN、MMA	2988、2952: $\nu_{\text{C-H}}$; 1731: $\nu_{\text{C=O}}$; 1622: $\nu_{\text{C=C}}$ (芳环)
P9	AN、MMA	2952: $\nu_{\text{N-H}}$; 1733: $\nu_{\text{C=O}}$; 1636: $\nu_{\text{C=C}}$ (芳环)

聚合物 P7 的红外光谱中， 2953cm^{-1} 为甲基、亚甲基中的 C-H 伸缩振动吸收， 1732cm^{-1} 为 C=O 伸缩振动吸收， 1633cm^{-1} 为芳环中的 C=C 伸缩振动吸收。聚合物 P8 的红外光谱中， 2988cm^{-1} 、 2953cm^{-1} 为甲基、亚甲基中的 C-H 伸缩振动吸收， 1731cm^{-1} 为 C=O 伸缩振动吸收， 1622cm^{-1} 为芳环中的 C=C 伸缩振动吸收。聚合物 P9 的红外光谱中， 2952cm^{-1} 为甲基、亚甲基中的 C-H 伸缩振动吸收， 1733cm^{-1} 为 C=O 伸缩振动吸收， 1636cm^{-1} 为芳环中的 C=C 伸缩振动吸收。

4.4 荧光高分子的荧光性质测试

4.4.1 主要测试试剂

乙腈	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
三氯甲烷	分析纯	广州化学试剂厂

所有试剂使用前均重蒸。

4.4.2 测试仪器及测试方法

紫外可见吸收光谱采用 UV-160 型紫外可见光谱仪 (shimadzu)；

荧光光谱采用 Hitachi M-850 型荧光分光光度仪 (日本) 测试；

荧光光谱测定，采用测定聚合物溶液的荧光性质的方法。激发、发射滤光狭缝宽度均为 5nm，扫描速度为 240nm/min，测试温度为室温；

4.4.3 含双生色团的共聚物分子内能量转移

激发能的转移不仅能在两个分子之间进行,也可能发生于同一分子中的两个生色团之间。这些化合物的吸收光谱,是分子中各个生色团的吸收光谱的总和,这一事实表明在基态时各生色团之间几乎没有什么相互作用。例如,4-苯酰联苯(如图4-9)的吸收光谱很相似,但它的磷光发射却是联苯的特征磷光,表明4-苯酰联苯分子中发生了激发能的转移。在羰基上发生激发作用,最低激发态是 $S_1(n, \pi^*)$,由于联苯的 $T_1(\pi, \pi^*)$ 态的能量比苯甲酮的 $T_1(n, \pi^*)$ 态的能量来得低,所以在羰基上的 $S_1(n, \pi^*)$ 激发态很快发生体系间窜跃下降到 $T_1(n, \pi^*)$ 态。之后,激发能通过三重态-三重态交换转移机理传递给联苯。在结构类似(如图4-10)的化合物中,当只有萘生色团被激发的情况下,可能发生有效的单重态-单重态交换能量转移过程,结果只观察到萘的荧光。增加 $-CH_2-$ 基团的数目以增大两个生色团的距离,并不影响能量转移的效率^[68]。

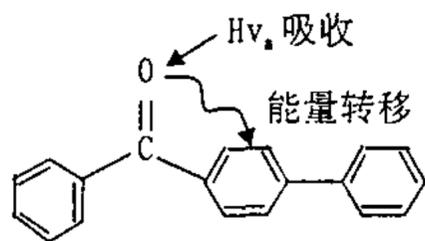


Fig 4-9

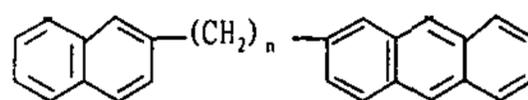


Fig 4-10

本文对含荧光素和萘两种生色团的聚合物 P8 及其单体和相关聚合物的吸收光谱及荧光性质进行了研究。

单体 AF、AN 以及聚合物 P7、P8、P9 的紫外-可见吸收光谱数据如表 4-7 所示:

Table 4-7 Absorption data of compounds in acetonitrile

Compounds	Absorption peaks λ_{max} (nm)
AF	325.2, 472.0
AN	270.6
P7	322.6, 470.00
P8	270.0, 325.2, 470.0
P9	270

Note: Concentration of fluorescence moiety : $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Concentration of fluorescence moiety in P8 is the concentration of fluorescein

从表 4-7 可以看出, 三元共聚物 P8 的紫外-可见吸收光谱中出现了三个吸收峰, 这分别是, 单体 AF 和 AN 的吸收峰, 表明在基态共聚物中这两个单体之间几乎没有相互作用。

上述物质的荧光光谱见表 4-8:

Table 4-8 Fluorescence data of the compounds in CHCl_3

Compounds	$\lambda_{em}(nm)$	Intensity
AF	508.6	10.20
AN	340.0	65.80
P7	503.8	30.60
P8	342.4	57.04
	500.0	40.20
P9	336.4	81.52

Note: $\lambda_{ex}=276nm$, concentration of fluorescence moiety : $1.5 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Concentration of fluorescence moiety in P8 is the concentration of fluorescein

比较表 4-8 中单体 AN 与聚合物 P8 的荧光强度, 可以发现, P8 中 AN 部分的荧光强度减小, 即其部分荧光被猝灭。共聚物 P8 中 AF 部分荧光强度增大, 即其荧光增强。这说明共聚物 P8 中 AN 部分的能量经由甲基丙烯酸甲酯链传递给荧光素生色团, 发生了分子内单线态的能量传递现象, 从而导致了 AN 生色团荧光的猝灭, 增强了 AF 的荧光强度。因此这类荧光高分子材料的荧光量子产率及光稳定性将会大大提高。与直接将荧光素掺杂到高分子材料中相比较, 荧光素在这类荧光高分子材料中含量更均匀、更稳定, 而且光性能也得到了改善。这一结果与田禾等人^[76]的研究结果一致。

比较表 4-8 中单体 AF、AN 与其聚合物 P7、P9 的荧光强度, 可以看出单体的荧光强度比对应聚合物的荧光强度要小。这是因为单体中含有吸电子基团 $\text{C}=\text{C}$, 与负电子的荧光生色团发生了“结构自猝灭”, 这与李福绵等人^[4, 7, 55]的研究结果一致。

实验测得主链含荧光素的荧光高分子 P1、P2、P3 的 CHCl_3 溶液在荧光素生色团浓度为 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的荧光强度分别为 12.7, 19.0, 15.2, 将其与

生色团浓度相同的侧链含荧光素的荧光高分子 P7 的 CHCl_3 溶液荧光强度（见图 4-8）相比，可以发现 P7 的荧光强度大于 P1、P2、P3 的荧光强度。这是因为侧链含荧光素的荧光高分子中荧光生色团可能被扭曲的高分子链包围，从而难于与其它荧光生色团发生碰撞，而主链含荧光素的荧光高分子链是直线形的，即使 P1 的分子链可以扭曲，但也不能将荧光生色团包围，即主链含荧光素的荧光高分子溶液中，所有的荧光生色团相对其它荧光生色团而言是暴露的，因此主链含荧光素的荧光高分子溶液中的两个荧光生色团的碰撞几率比侧链含荧光素的荧光高分子溶液中的两个荧光生色团发生碰撞的几率要大。所以侧链含荧光素的荧光高分子的荧光强度比主链含荧光素的荧光高分子的荧光强度大。

综上所述，侧链含荧光素和萘两种生色团的荧光高分子中发生了分子内能量传递，促使荧光素的荧光量子产率提高，从而改善荧光素作为荧光染料的加工性能和光性能。单体的荧光比其聚合物的荧光强度弱，因为发生了结构自猝灭。侧链含荧光素的荧光高分子的荧光强度比主链含荧光素的荧光高分子的荧光强度要大。

4.5 小结

侧链含荧光素的荧光高分子合成方法是：将荧光素与甲基丙烯酰氯反应制得甲基丙烯酸荧光素酯（AF），从而在荧光素分子上引入了 $\text{C}=\text{C}$ ，再将此单体与甲基丙烯酸甲酯（MMA）进行自由基溶液聚合，制得侧链含荧光素的荧光高分子 P7。合成 P7 的较佳聚合条件是：引发剂浓度为 0.5%（占单体物质的量百分比），单体浓度为 $6.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反应温度为 $72\sim 76^\circ\text{C}$ ，溶剂为乙醇。侧链含荧光素的荧光高分子 P7 的荧光强度比其单体的荧光强度大，因为单体中发生结构自猝灭。侧链含荧光素的荧光高分子的荧光强度还大于主链含荧光素的荧光高分子的荧光强度。

将 2-萘酚与甲基丙烯酰氯反应制得甲基丙烯酸-2-萘酯 (AN)，由 AF、AN、MMA 三种单体进行共聚合成了侧链含荧光素和萘两种荧光生色团的荧光高分子 (P8)。含双生色团的荧光高分子 P8 中发生了能量转移。AN 部分的能量经由甲基丙烯酸甲酯链传递给荧光素生色团，发生了分子内单线态的能量传递现象，从而增强了 AF 部分的荧光强度，达到改善含荧光素的荧光高分子的荧光性能的目的。

第五章 结 论

本论文通过荧光素和吡啶黄分别与癸二酰氯、己二酰氯、对苯二甲酰氯进行溶液缩聚反应首次合成了三种主链含荧光素的聚酯类荧光高分子：聚癸二酸荧光素酯 P1、聚己二酸荧光素酯 P2、聚对苯二甲酸荧光素酯 P3，和三种主链含吡啶黄的聚酰胺类荧光高分子：聚癸二酰吡啶黄 P4、聚己二酰吡啶黄 P5、聚对苯二甲酰吡啶黄 P6。通过合成工艺条件优化，得出其较佳聚合工艺条件是：溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮，反应温度为 0℃，反应体系中需加入有机碱六氢吡啶中和反应生成的 HCl。这些主链含荧光生色团的荧光高分子以化学键的形式将荧光物质引入高分子中，与直接将荧光物质掺杂到高分子中得到的高分子材料相比较，由荧光高分子获得的高分子材料的荧光生色团含量更均匀，荧光性能更稳定，加工性能更好。

本论文还通过甲基丙烯酸荧光素酯与甲基丙烯酸甲酯共聚合成了侧链含荧光素的荧光高分子 P7。合成 P7 的较佳聚合条件是：引发剂用量为 0.5%（占单体物质的量百分比），单体浓度为 $6.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反应温度为 72-76℃，溶剂为乙醇。侧链含荧光素的荧光高分子材料的柔韧性比主链含荧光素的荧光高分子材料好。

本论文还通过甲基丙烯酸荧光素酯、甲基丙烯酸-2-萘酯及甲基丙烯酸甲酯三者共聚首次合成了含荧光素和萘两种荧光生色团的荧光高分子 P8。这种高分子具有荧光生色团含量均匀、稳定，荧光性能好的优点。

本论文对主链含荧光素的聚酯类荧光高分子和含吡啶黄的聚酰胺类荧光高分子的溶液荧光性质与溶剂、溶液浓度的关系进行了考察，结果表明：这些荧光高分子的荧光光谱 Stokes 位移及其荧光强度随着溶剂极性的增加而增大，当溶剂与荧光生色团之间形成氢键时，Stokes 位移及荧光强度都将明显增大。

主链含荧光素的荧光高分子在低浓度时，其荧光强度随着溶液浓度的增加而增大，在高浓度时，其荧光强度随着溶液浓度的增加而减小，溶液中产生了荧光自猝灭。

本论文还将主链含荧光素的聚酯类荧光高分子和主链含吡啶黄的聚酰胺类荧光高分子的荧光性质与高分子结构的关系进行了研究，结果表明：这些荧光高分子的荧光强度随着高分子链的刚性增加而增大；当高分子链中有能与荧光生色团产生共轭或形成氢键的基团时，荧光高分子的荧光强度将显著增大。主链含吡啶黄的荧光高分子的荧光强度比主链含荧光素的荧光高分子的荧光强度大。侧链含荧光素的荧光高分子的荧光强度也大于主链含荧光素的荧光高分子的荧光强度。含荧光素和萘两种荧光生色团的荧光高分子中发生了能量传递，使得荧光素部分的荧光强度增大，从而进一步改善了含荧光素的荧光高分子的荧光性能。

参 考 文 献

1. Klopffer W. J Chem Phys, 1969, 50, 2337
2. Johnson G E. Emission properties of vinylcarbazole polymers. J Chem Phys, 1975, 62,4697~4709
3. Chu D Y, Thomas J K. Photophysical studies of a water-soluble copolymer of methacrylic acid and 1-pyreneacrylic acid. Macromolecules, 1984, 17(10), 2142~2147
4. 洪瀚, 刘向前, 杜福胜等.含 C₆₀ 聚乙基乙烯基醚的合成及其荧光行为. 高分子学报, 1999,(1), 123~125
5. Kramer M C, Welch C G, Steger J R et al. Water-soluble copolymers .63. rheological and photophysical studies on the associative properties of pyrene-labeled poly(acrylamide-co-sodium 11-(acrylamido) undecanoate. Macromolecules, 1995, 28(15),5248~5254
6. Prasad P N and Williams D J. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. New York:John-Wiley Sons, 1991
7. 邱健, 李子臣, 李福绵.N-丙烯酰-2-氯吩噻嗪、N-丙烯酰-2-乙酰基吩噻嗪单体和聚合物的合成以及荧光行为的研究. 高分子学报, 1993, (5), 636~640
8. Itoh Y, Inoue M, Takahashi T et al. Alternating copolymers consisting of arylalkyl methacrylates .I. fluorescence properties of poly(arylalkyl methacrylate-alt-styrene)in organic solution. J Polym Sci, PartA:Polym Chem, 1995, 33, 1069~1074
9. 苏小笛, 刘六战, 沈含熙.水溶性β-环糊精交联聚合物对双客体芳香席夫碱的荧光识别作用研究. 高等学校化学学报, 1997, 18(8), 1275~1280
10. Gereltu.B, Thorpe F G Mercuriation and iodination of linear copolymers of methyl acrylate and N-vinyl carbazole. Macromol Rep, 1994, A31(Suppl 1-2), 127~135

11. Gao J P, Wang Z Y. Synthesis and properties of polyimides from 4,4'-binaphthyl-1,1,8,8-tetracarboxylic dianhydride. *J Chem Sci, Part A: Polym Chem*, 1995, 33, 1627~1635
12. Kim W S, Oh D H, Chang W S et al. Synthesis and fluorescence behavior of poly[ω -(1,8-naphthalimido)alkyl methacrylates]. *Polym J*, 1994, 26(4), 397~402
13. Uno A, Kondo T. Synthesis of fluorescent polymer by interfacial polymerization reaction. *Polym J*, 1974, 6(4), 267~273
14. Liaw D J, Huang C C, Kang E T. Photophysical and rheological properties of naphthalene-labeled cationic poly(dimethyl sulfate quaternized acrylamide/*N,N*-dimethylaminopropylmaleimide copolymer). *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1998, 36, 11~19
15. Matsuo S, Yakon N, Chino S et al. Synthesis and characterization of new fluorescent poly(arylene ether)s. *J Polym Sci, Part A, Polym Chem*, 1994, 32, 1071~1076
16. 阮汝祥, 陈春海, 周宏伟等. 可溶性聚芳醚酮的合成及其荧光性质研究. *高等学校化学学报*, 1997, 18(4), 655~657
17. Moore R A F and Weigmann H D. Dyeability of nomex aramid yarn. *Text Res J*, 1986, 56(4), 254~260
18. Barashkov N N, Production of polymers with pre-set spectral-luminescence properties by the method of structural chemical modification of molecular chain. *Doct. thesis. Moscow :Karpov Institute of Physical Chemistry, 1990(Rus)*
19. Itoh Y, Yamashita O, Hachimeri A et al. Photochemistry of amphiphilic copolymers: fluorescence spectra of copolymers of 1-(2-naphthyl)ethyl methacrylate and sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate in solution. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1995, 33, 137~142
20. Zhao C L, Wang Y C, Hruska Z et al. Molecular aspects of latex film formation: an energy-transfer study. *Macromolecules*, 1990, 23(18), 4082~4087

21. Kiserow D, Chen J, Ramireddy C et al. Fluorescence studies of naphthalene-labeled diblock and triblock copolymer micelles in organic media. *Macromolecules*, 1992, 25(20), 5338~5344
22. Yusa S I, Karachi M, Morishima Y. Fluorescence studies of the self-organization of a cholesterol-bearing polymethacrylate in n-hexane solution. *J Polym Sci, PartA:Polym Chem*, 1999, 37, 47~58
23. Amrani F, Hung J M, and Morawetz H. Studies of polymer compatibility by nonradiative energy transfer. *Macromolecules*, 1980,13(3), 649~653
24. Zhao Y, Léeveessque J, Roberge P C et al. A study of polymer compatibility by nonradiative energy transfer fluorescence spectroscopy. *J Polym Sci , PartB:Polym Phys* 1989, 27(10), 1955~1970
25. Zhao Y and Prudhomme R E. Nonradiative energy transfer of miscible polymer blends: influence of the concentration of fluorescent chromophores in labeled polymers. *Macromolecules*, 1991, 24(8), 2103~2105
26. Winnik F M. Phase transition of aqueous poly-(N-isopropylacryamide) solutions: a study by non-radiative energy transfer. *Polymer*, 1990, 31, 2125~2134
27. Jiang M, Chen W J, Yu T Y. Controllable specific interactions and miscibility in polymer blends: 3. non-radiative energy transfer fluorescence studies. *Polymer*, 1991, 32(6), 984~989
28. Hargreaves J S and Webber S E. Photon harvesting polymers: intracoil energy transfer in anthryl- and fluorescein-tagged polystyrene. *Can J Chem*, 1985, 63(6), 1320~1327
29. Mendelsohn A S, Torkelson J M, Cruz O D L. Fluorescence nonradiative energy transfer in bulk polymer and miscible and phase-separated polymer blends: A quantitative analysis including correlation effects. *J Polym Sci, PartB:Polym Phys*, 1994, 32, 2667~2681

30. 汪昆华, 罗传秋, 周啸. 聚合物近代仪器分析.北京: 清华大学出版社, 1991.19
31. Li F M, Chen S J, Li Z C et al. Vinyl monomers bearing chromophore moieties and their polymers. I.initiation and photochemical behavior of N-acryloyl-N-phenylpiperazines and their polymers. J Polym Sci,PartA:Polym Chem, 1996, 34, 1881~1888
32. Weber S E. Photon-harvesting polymers. Chem Rev, 1990, 90, 1469~1482
33. Fox M A, Jones W E I, and Wakins D M.Light-harvesting polymer system. Chem Eng News, 1993, 71(11), 38~48
34. Guillet J. Polymer Photophysics and Photochemistry. New York:Cambridge University Press, 1985
35. Winnik M A. End-to-end cyclization of polymer chain. Acc Chem Res, 1985, 18, 73~79
36. Eckert A R., Webber S E. Naphalene-taged copolymer micelles based on polystyrene-alt-maleic anhydride-graft-poly(ethylene oxide). Macromolecules, 1996, 29, 560~567
37. Ringsdorf H, Simon J, and Winnik F M.Hydrophobically-modified poly(N-isopropylacrylamides)in water:probing of the microdomain composition by nonradiative energy transfer. Macromolecules, 1992, 25, 5353~5361
38. Zhou Q,Swager T M.Fluorescent chemosensors based on energy migration in conjugated polymer:the molecular wire approach to inceased sensitivity. J Am Chem Soc, 1995, 117, 12593~12602
39. Chemla D S and Zyss J.Nonlinear Optical Praperties of Organic Molecules and Crystals. Vols. 1 and 2, Y.H.Pao. Ed. Orlando: Academic Press, 1987
40. Tlenkopatchev M, Fomine S, Miranda E et al.Synthesis of polynornene containing fluorescein moiety. Polymer J, 1995, 27(12), 1173~1179

41. Wuensche P, Althausen D. Investigations of anomalous photocurrent in poly(N-vinylcarbazole)/trinitrofluorenone in regarding dipole relaxation. *Makromol Chem Macromolo Symp*, 1990, 37, 27~36
42. Marsella M J, Carroll P J, and Swager T M. Design of chemoresistive sensory materials: polythiophene-based pseudopolyrotaxanes. *J Am Chem Soc*, 1995, 117, 9832~9841
43. Carey W P and Jorgensen B S. Optical sensors for high acidities based on fluorescent polymers. *Appli Spectroscopy*, 1991, 45(5), 834~838
44. Yang J S and Swager T M. Fluorescent porous polymer film as TNT chemosensors: electronic and structural effects. *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 11864~11873
45. Ye C, Marks T J, Yang J et al. Synthesis of molecular arrays with nonlinear optical properties: second harmonic generation by covalently functionalized glassy polymers. *Macromolecules*, 1987, 20(9), 2322~2324
46. Jen A K Y, Chen T A, Cai Y M Design and synthesis of novel side-chain polyquinolines and polyimides for second-order nonlinear optics. *Res Soc Symp Proc*, 1996, 413, 165~171
47. Lee K S, Moon K J, Woo H Y et al. An alternative synthetic route to soluble poly(ether imide) derivatives with high second-order optical nonlinearity. *Adv Mater*, 1997, 9(12), 978~981
48. Sattigeri J A, Shiau C W, Hsu C C et al. Remarkable enhancement of second-order nonlinear optical properties of polynorbornenes having pendant chromophores. use of hyper-rayleigh scattering to estimate the tacticity of rigid rod polymers. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 1607~1608
49. Kramer M A, Tompkin W R, and Boyd R W. Nonlinear-optical interaction in fluorescein-doped boric acid glass. *Phys Rev A: Gen Phys*, 1986, 34, 2026~2031
50. Fomine S, Pineda A, Ogawa T et al. Novel polymers containing fluorescein moieties. *Polym J*, 1995, 27(7), 712~718

51. Nespurek S and Cimrova V. *Prog Colloid Polym Sci*, 1988, 78, 88
52. Gill W D. *J Appl Physiol*, 1972, 43, 5033
53. Pfisher G, *Phys.Rev.*, 1977, B16, 3676.
54. Lee S A, Yamashita T, Horie K. Photoconductivity of a polyimide with an alicyclic diamine:charge carrier photogeneration in the mixed layer packing arrangement. *J.Polym.Sci,PartB:Polym Phys*, 1998, 36, 1433~1442.
55. 杜福胜, 李福绵. 甲基丙烯酸-2-(N-吡啶酮基)乙酯的合成及其敏化的烯类单体光聚合. *高分子学报*, 1992, (6), 752~757
56. 樊能延. *有机合成事典*. 北京: 北京科技出版社, 1992.2
57. 徐寿昌. *有机化学*. 北京: 高等教育出版社, 1982.
58. Anderson S G et al. *Anal chem*, 1966, 38, 1702
59. Weber G et al. *Biochemistry*, 1979, 18, 3075
60. Sawicki E et al. *Microchem J*, 1970, 15, 294
61. Kayser E G et al. A survey of recent literature on chemiluminescence and fluorescence in solution. AD 683673, Naval Ordnance lab, Maryland, U.S.A. 1968
62. Chance B et al. *Probes of structure and function macromolecules and membranes*. New York: Academic press, 1971, 17~39
63. Daniels F. *Photochemistry in the liquid and solid state*. John wiley, 1961
64. Murrell J N. *The theory of the electronic spectra of organic molecules*. John wiley, 1961
65. Melhuish W H. *J Phys Chem*, 1961, 65, 229
66. 陈尚贤, 白凤莲, 钱人元. 聚 2, 6 萘二甲酸乙二酯的激基缔合物荧光光谱. *中国科学*, 1981, (2), 194~199
67. 薛奇. *高分子结构研究中的光谱方法*. 北京: 高等教育出版社, 1995. 304
68. 陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓等. *荧光分析法*. 北京: 科学出版社, 1990. 130
69. Siling S A, Ronova I A, Madii V A et al. Dependence of quantum yield of polymer fluorescence on rigidity of polymer chain. *Khim Fiz*, 1994, 13(3), 76~81

70. Siling S A, Iherebker E I, Shiov E M. Synthesis of luminescent polymeric Schiff bases. *Vysokomol Soedin, Ser A*, 1993, 35(5), 485~488
71. Woo S K, Dae H O, Won S C et al. Synthesis and fluorescence behavior of poly[ω -(1,8-naphthalimido)alkyl methacrylates]. *Polym J*, 1994, 26(4), 397~402
72. 单国荣, 潘智存, 王慧芬等. 高分子量芳香共聚酰胺的合成. *功能高分子学报*, 1996, 9(2), 272~278
73. Rehberg C E, Dixon M B, Fisher C H. Polymerizable esters of lactic acid. α -carbalkoxyethyl acrylates and methacrylates. *J Am Chem Soc*, 1945, 67, 208~210
74. 韩广甸, 赵树纬, 李述文等. *有机化学制备手册(上)*. 北京: 化学工业出版社, 1980. 107
75. Orndorff W R, Hemmer A J, Fluorescein and some of its derivatives. *J Am Chem Soc*, 1927, 49, 1272~1280
76. 何元君, 田禾. 新型可聚合激光染料及双发色团共聚物的合成. *高分子学报*, 2000, (3), 379~381

附 图:

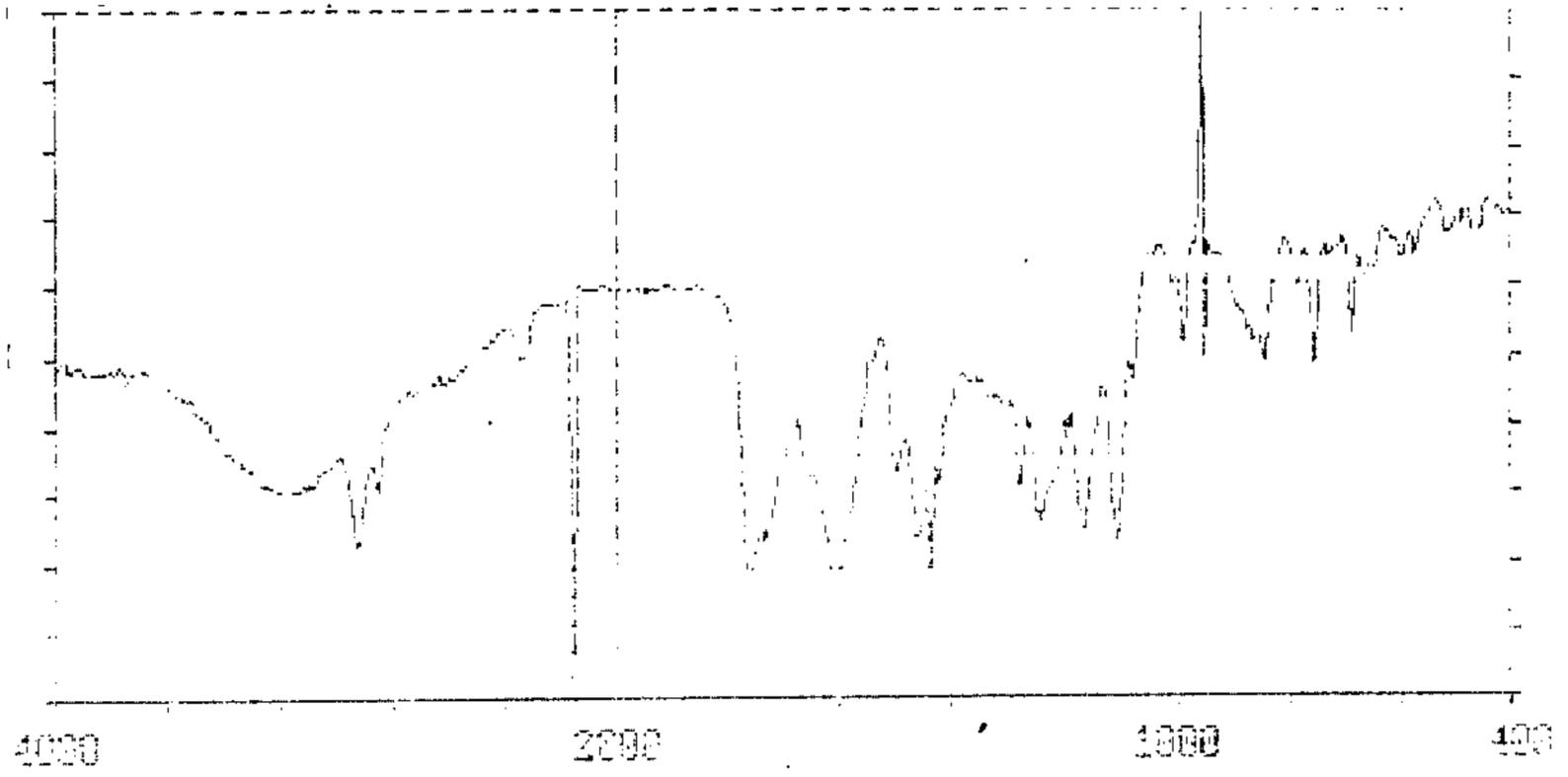


Fig. 1

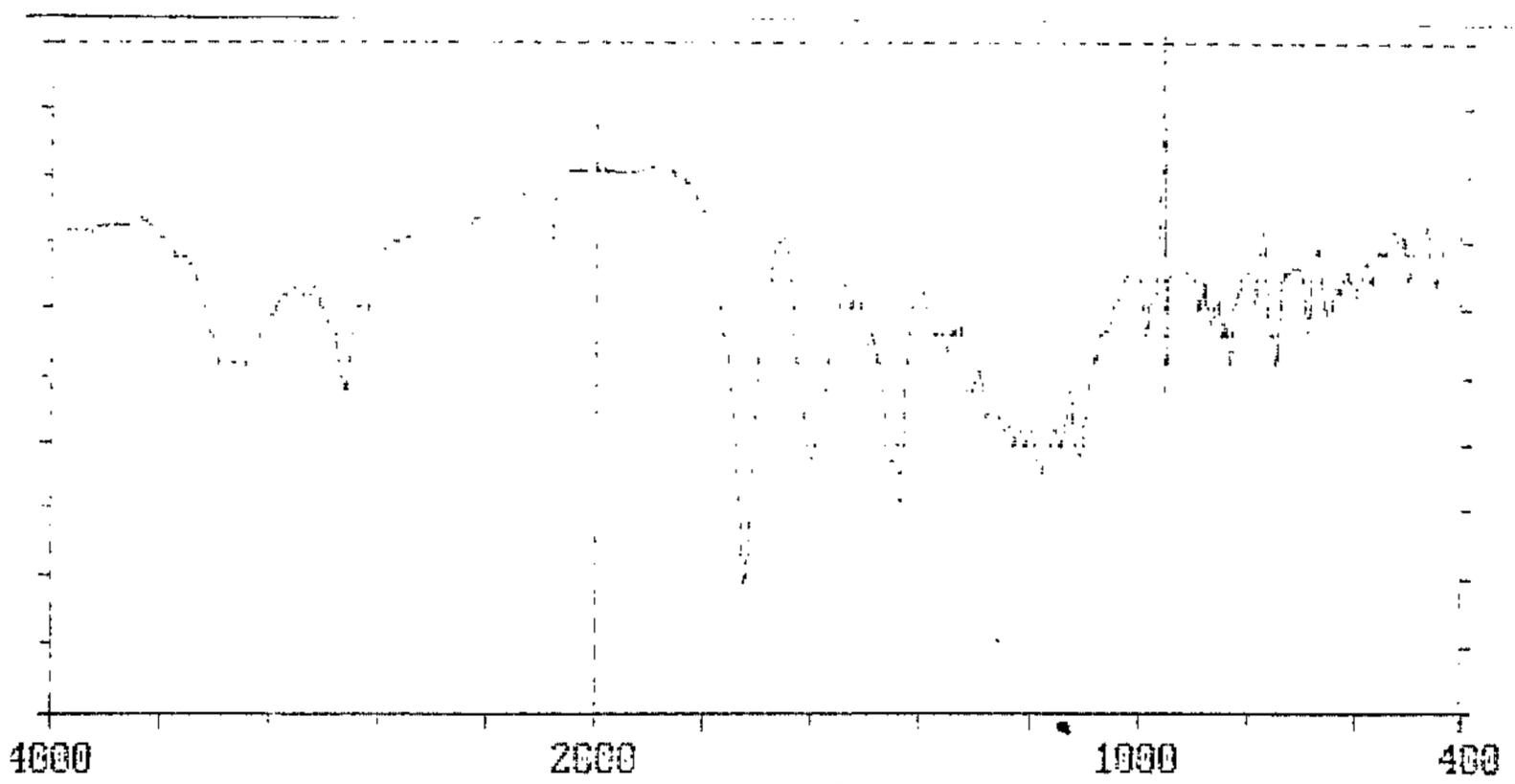


Fig. 2

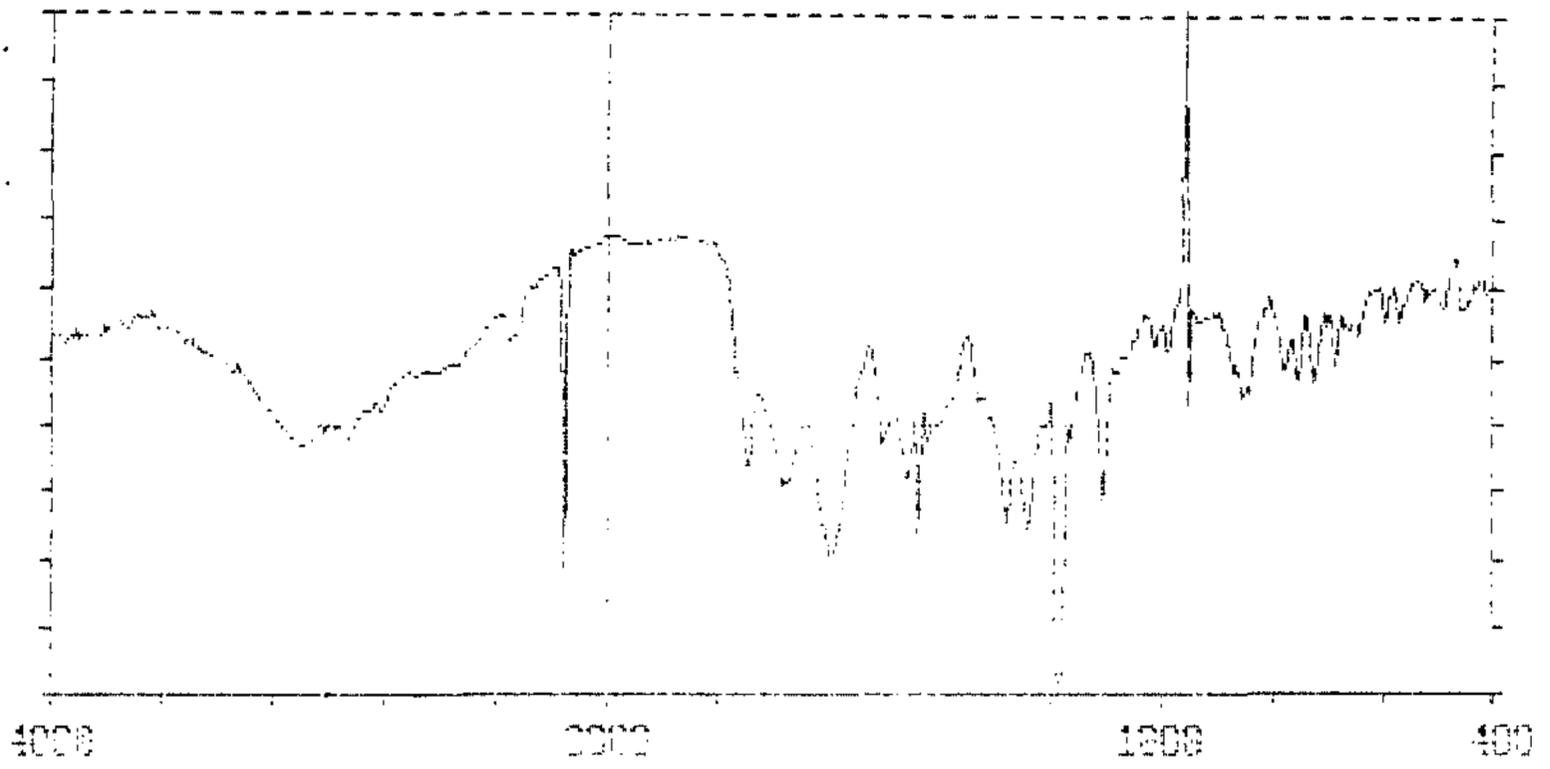


Fig.3

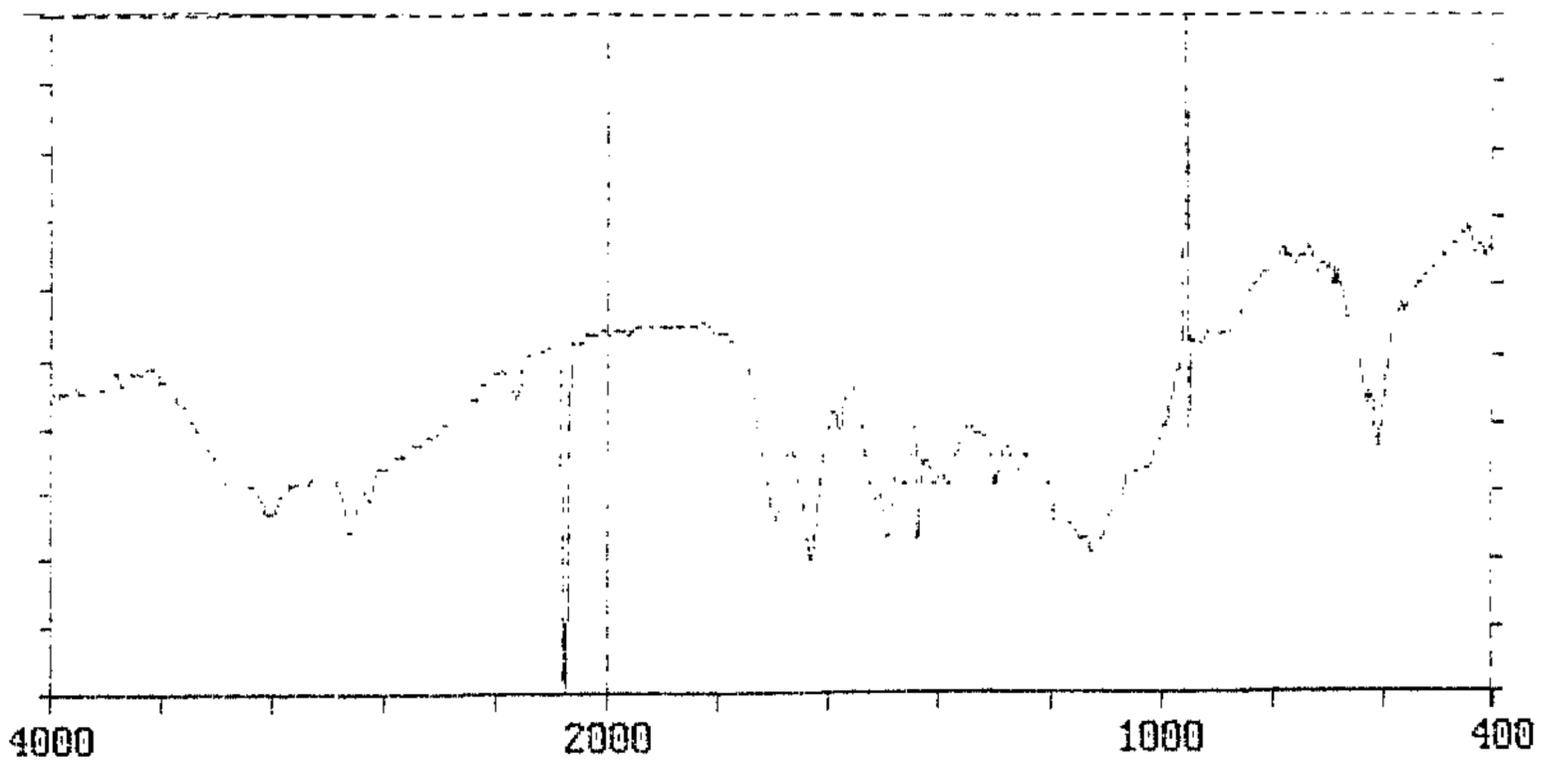


Fig.4

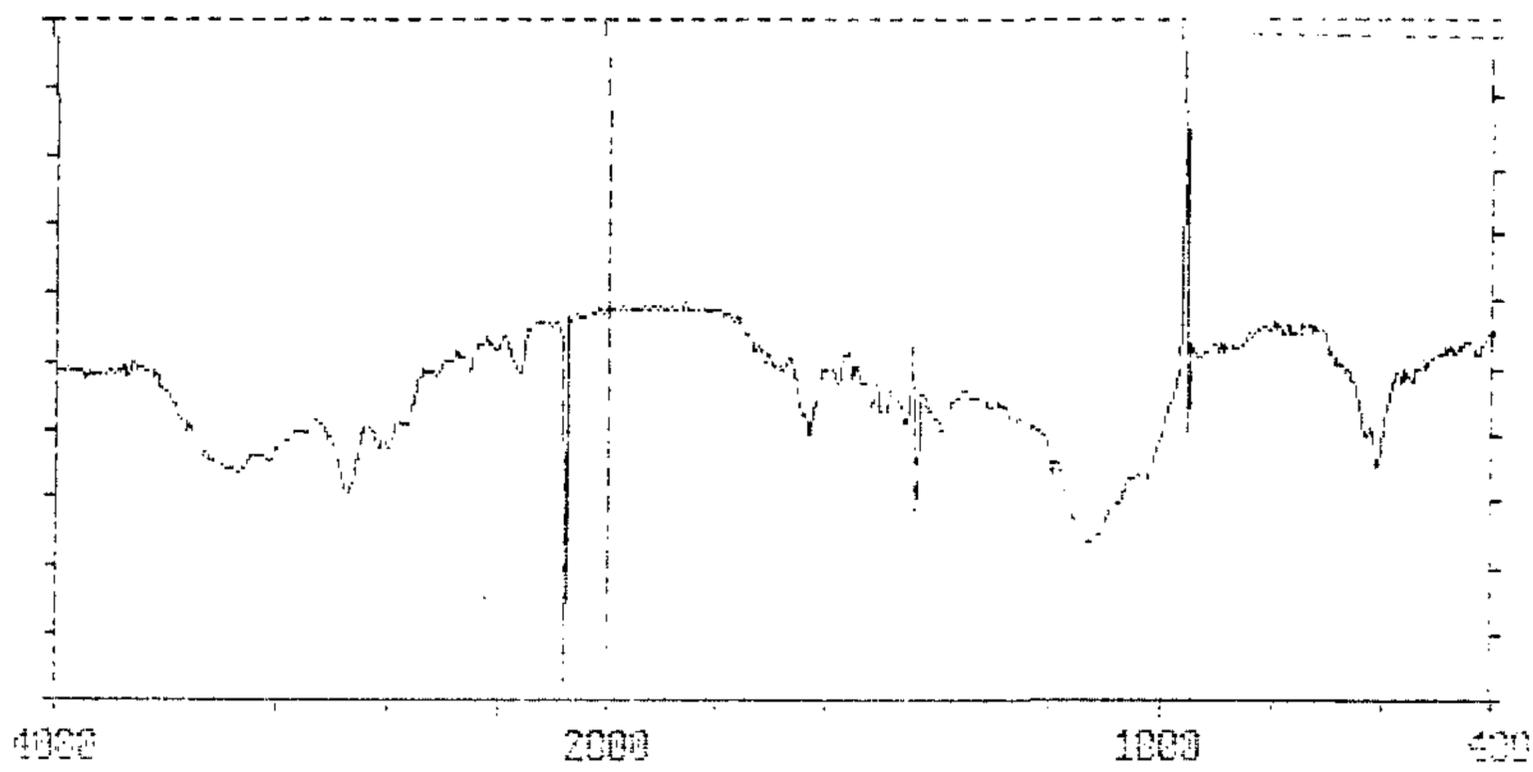


Fig.5

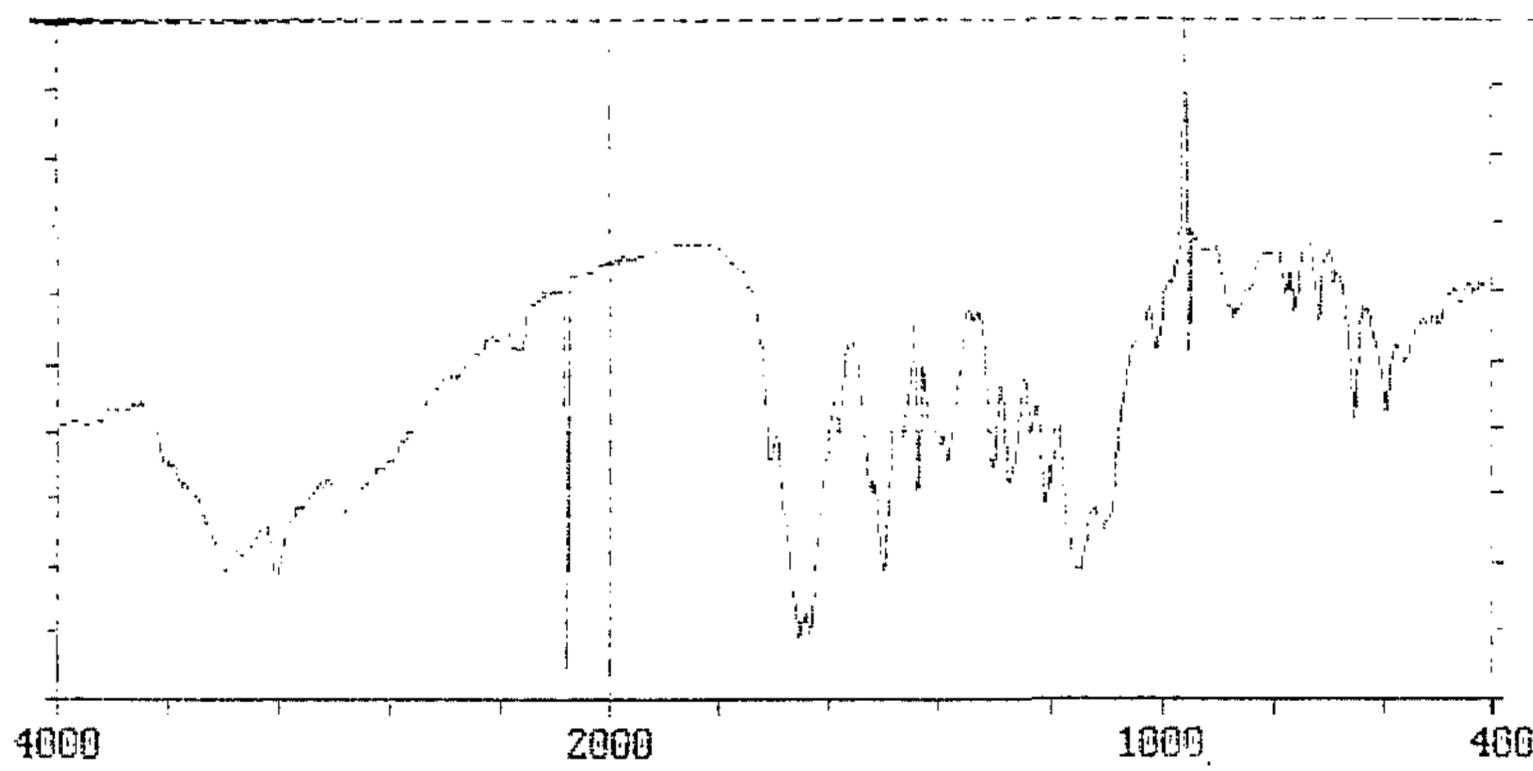


Fig. 6

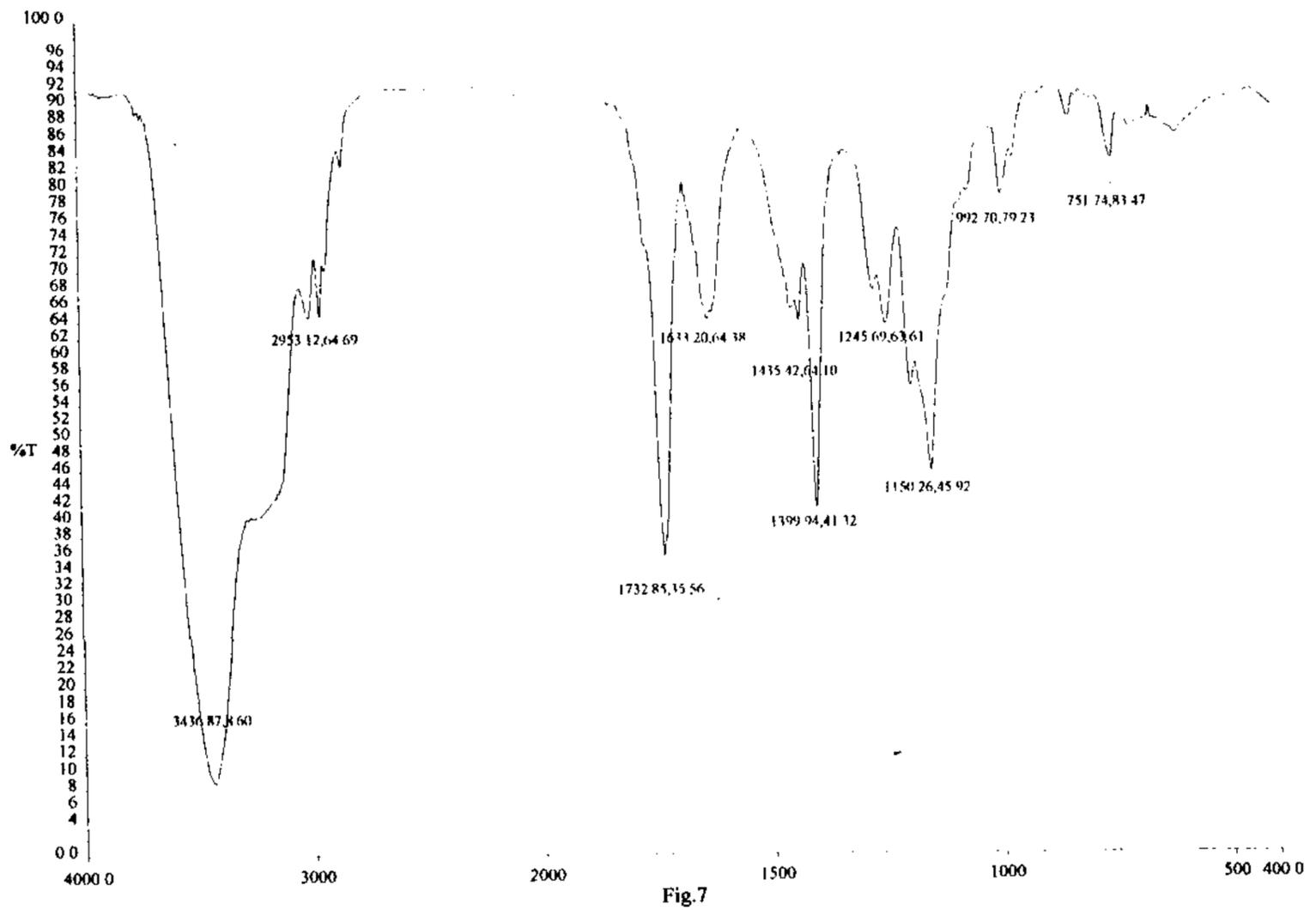


Fig. 7

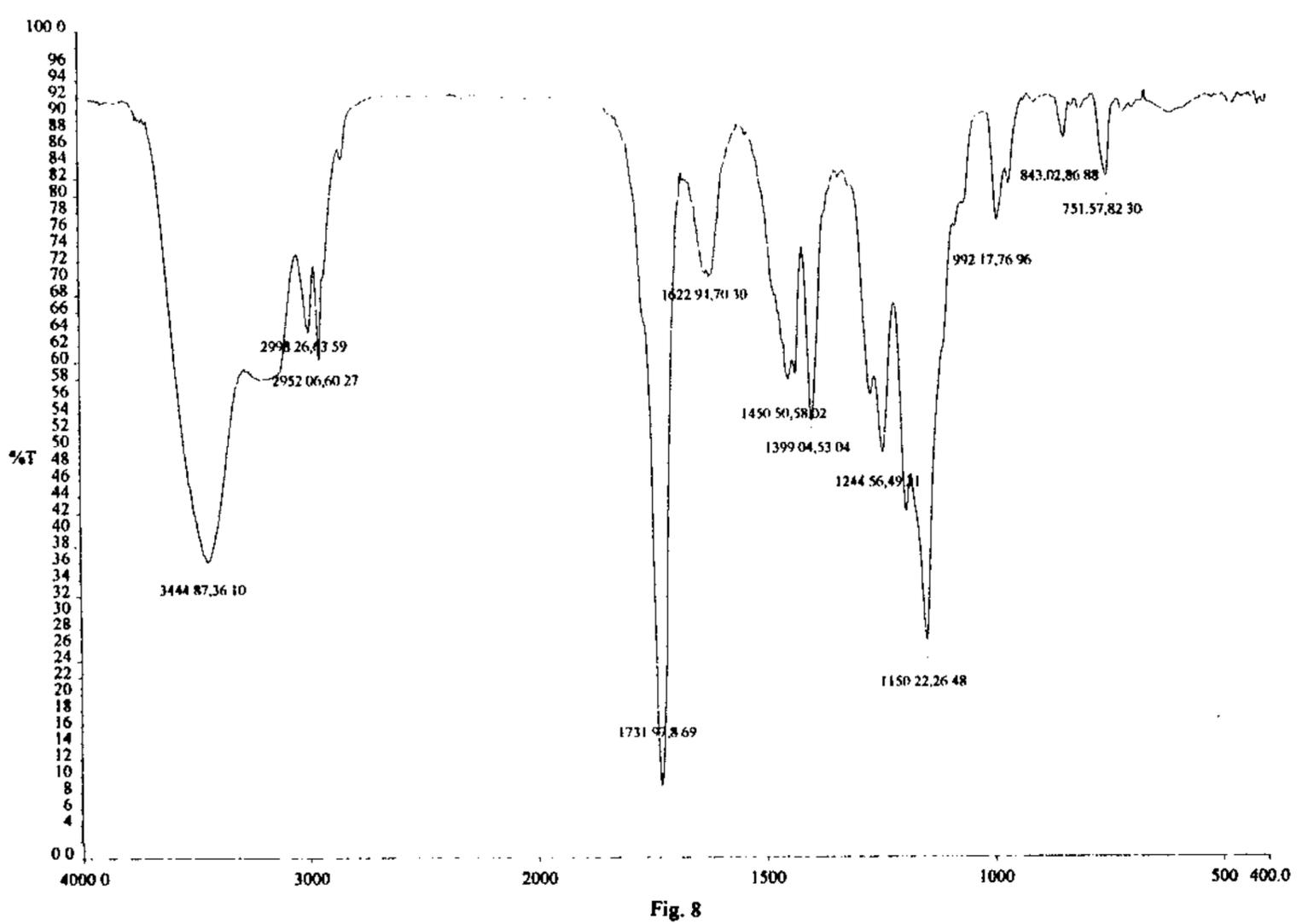


Fig. 8

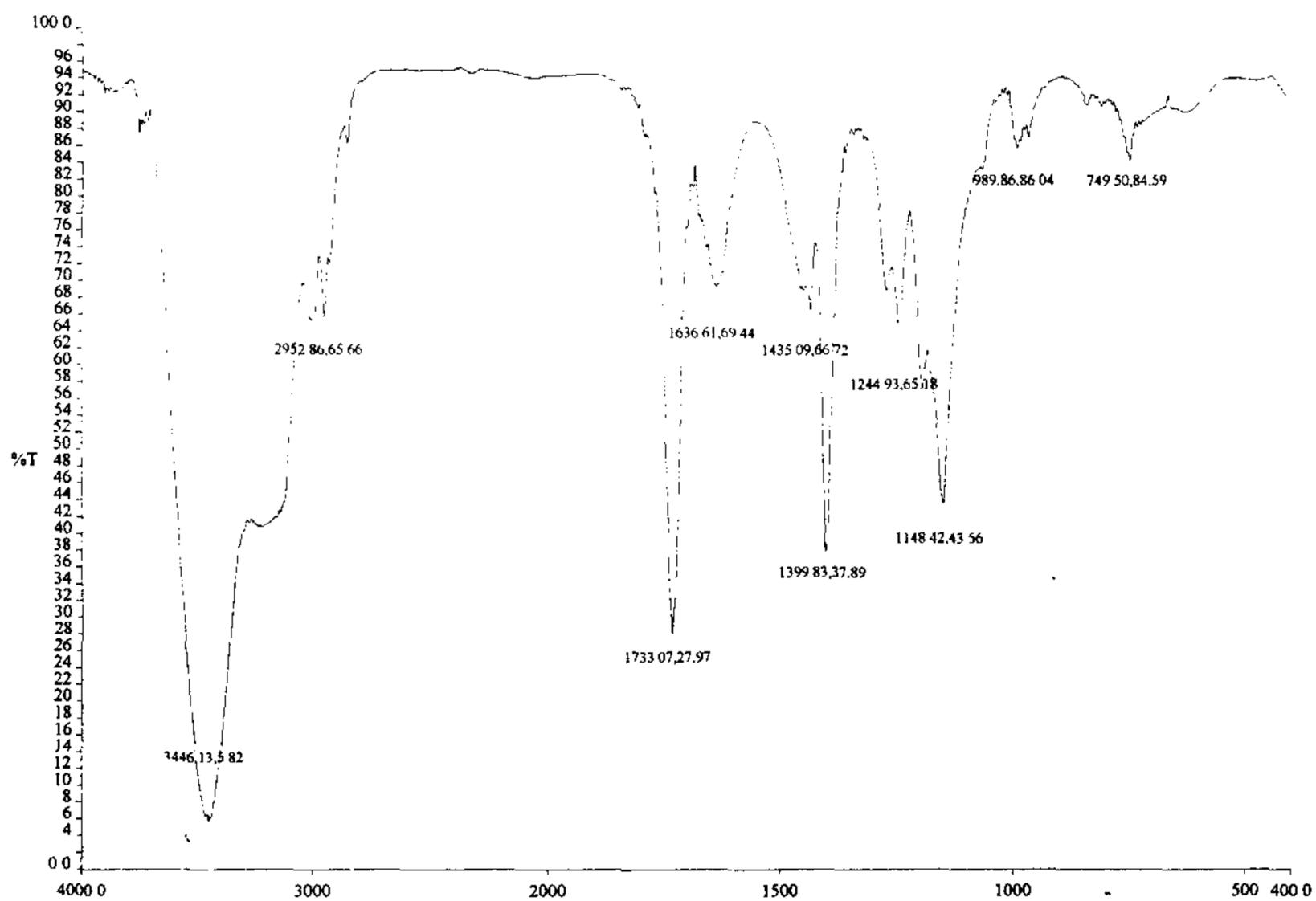


Fig.9

致 谢

本论文是在徐伟箭教授的精心指导下完成的，徐老师严谨的治学态度和以身作则、实事求是的精神，都给我以很深的影响，在他的教导下，我所养成的良好科研习惯及思维方式将让我终生受益。在此我谨向徐老师表示我深切的敬意和由衷的感谢。

梁志武、郭栋才两位老师也对我的论文设计十分关心，并给予了热心的帮助与指导。在此我向两位老师致以由衷的感谢。

九八级的王旭东、叶方国、郭玉良等同学对于我的实验工作也给予了大量的支持与帮助，在此一并表示真诚的感谢。