

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.07.002

聚氨酯/铕复合材料制备及发光性能

高丽君,李云秋,王常宝,崔静,周立明,方少明

(郑州轻工业大学材料与化学工程学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450002)

摘要:采用氧化铕、2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)和4-戊烯酸(PA)为主要原料合成了带有活性官能团的铕配合物,将合成的铕配合物采用键合的方法引入到聚氨酯体系中,制备出一系列铕配合物含量不同的聚氨酯/铕复合材料。采用傅里叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪、综合热分析仪、稳态/瞬态荧光光谱仪对铕配合物和聚氨酯/铕复合材料的结构和性能进行了表征。结果表明,聚氨酯/铕复合材料的荧光强度和荧光寿命随着铕配合物含量的增加而增加,而且比铕配合物的荧光寿命明显增加。当铕配合物的含量为1.0%时,所得复合材料的荧光寿命比铕配合物的荧光寿命提高了75.1%。

关键词:铕配合物;聚氨酯;复合材料;荧光

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)07-0008-05

Synthesis and Luminescence Properties of Polyurethane/Europium Composites

Gao Lijun, Li Yunqiu, Wang Changbao, Cui Jing, Zhou Liming, Fang Shaoming

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, School of Material and Chemical Engineering,

Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The europium complex with reactive functional groups was synthesized with europium oxide, 2-thienoyl trifluoroacetone (TTA) and 4-pentenoic acid (PA). Then the synthesized europium complex was bonded into the polyurethane system to obtain a series of polyurethane/europium composites with different content of the europium complex. The structure and properties of the europium complex and polyurethane/europium composites were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometry (XRD), thermogravimetric analyzer and fluorescence spectrometer. It is found that the fluorescence intensity and fluorescence lifetime of the polyurethane/europium composite increases with the increase of europium complex content, and compared with the europium complex, the fluorescence lifetime is significantly enhanced. When the content of the europium complex is 1.0%, the fluorescence lifetime of the obtained composite material is 75.1% longer than that of the europium complex.

Keywords: europium complex; polyurethane; composite; fluorescence

稀土元素具有优异的光、电、磁等特性,但单独的稀土离子对光的吸收系数很小,为了更好地发挥稀土的荧光性能,通过络合方法制备稀土有机配合物可有效提高荧光性能^[1]。 β -二酮类化合物在催化、光、电、磁、生物学等领域应用广泛^[2-4],尤其作为发光材料具有优异的性能^[5-9],可用在电致发光、光致发光、防伪标识等领域。 β -二酮类化合物具有较高的紫外光吸收系数,与中心离子形成配合物后存在高效的能量传递,因此该类化合物的发光效

率较高。由于稀土离子自身具备较高的配位数, β -二酮类化合物又能提供较多的配位原子,二者结合能形成性能优异的配合物^[8-12]。

噻吩甲酰三氟丙酮由于其具有特征的 β -二酮结构,—CF₃强吸电子基团,其可用在发光材料的制备、药物的研究等方面^[13]。K. I. Dobatovka等^[14]以2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)为主配体,合成的含有4种不同协同配体的铕配合物均具有较强的红光发射和单色性。郭栋才等^[15]以噻吩甲酰三氟丙酮

基金项目: 国家自然科学基金项目(21671178, 21571159)

通讯联系人: 方少明,博士,教授,主要从事功能聚合物材料研究 E-mail: mingfang@zzuli.edu.cn

收稿日期: 2020-04-12

引用格式: 高丽君,李云秋,王常宝,等. 聚氨酯/铕复合材料制备及发光性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(7): 8-12.

Gao Lijun, Li Yunqiu, Wang Changbao, et al. Synthesis and luminescence properties of polyurethane/europium composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7): 8-12.

为第一配体,顺丁烯二酸酐、十一烯酸、油酸、丙烯腈为第二配体,制备的四种新的反应型三元钕配合物均具有良好的发光性能。

笔者选用 β -二酮类化合物(TTA)为第一配体,羧酸类配体(4-戊烯酸)为第二配体,合成了带有活性官能团的钕配合物,将钕配合物键合在聚氨酯上,制备出聚氨酯/钕复合材料,详细讨论了钕配合物含量对聚氨酯/钕复合材料荧光性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

氧化钕(Eu_2O_3),4-戊烯酸:分析纯,阿拉丁试剂有限公司;

TTA:分析纯,郑州阿尔法化工有限公司;

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):工业品,上海和氏璧化工有限公司;

甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA):化学纯,天津市化学试剂研究所;

聚乙二醇600(PEG 600)、偶氮二异丁腈(AIBN):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTL):分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司;

浓盐酸:分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司;

氨水:分析纯,洛阳试剂化学厂;

N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇:分析纯,天津市富余精细化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TEMSOR27型,德国Bruker公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8 Advance型,德国Bruker公司;

综合热分析仪:Diamond TG/DTA型,美国珀金埃尔默公司;

稳态/瞬态荧光光谱仪:FLS 980型,英国爱丁堡仪器公司。

1.3 聚氨酯/钕复合材料的制备

(1) 氯化钕的制备。

将5.00 g Eu_2O_3 和25 mL浓盐酸加入250 mL烧杯中,加适量的蒸馏水,放在恒温磁力搅拌器上加热搅拌,待溶液变澄清停止加热,并过滤,将滤液继续加热,直至出现晶膜后停止加热,冷却后得到氯化钕白色晶体($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),干燥保存。

(2) 钕配合物的制备。

首先称取0.01 mol $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于250 mL三

口瓶中加入无水乙醇溶解,溶解完全后,称取0.03 mol TTA溶于无水乙醇,并将其滴加到三口瓶中,反应1 h后,称取0.01 mol 4-戊烯酸加入三口瓶中,再用氨水的醇溶液调节 $\text{pH}=6.5$,65℃反应12 h,先用蒸馏水洗涤3次,再用乙醚洗涤3次,烘干得黄色粉末状的钕配合物。

(3) 聚氨酯/钕复合材料的制备。

在干燥的单口瓶中加入13.34 g IPDI和18.00 g PEG 600,在25℃下搅拌10 min后加入催化剂DBTL,30 min后加入7.81 g HEMA,0.1174 g AIBN和一定量的钕配合物(占总体系质量的0.1%,0.3%,0.5%,1.0%),继续搅拌30 min后,真空抽泡,浇入自制的玻璃模具中。放入烘箱中分阶段固化:30℃恒温24 h,40℃恒温1 h,50℃恒温1 h,60℃恒温1 h,70℃恒温24 h,开模取出样品,即得聚氨酯/钕复合材料。

1.4 性能测试与结构表征

FTIR测试:波数在500~4000 cm^{-1} ,波谱分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数为32次。

XRD测试:Cu靶,电压为40 kV,电流为30 mA,扫描步长为0.05°,每步停留时间为0.5 s,扫描范围在5°~60°。

热重(TG)测试:氮气气氛,升温速率为10℃/min,测试范围为25~900℃。

荧光光谱测试:激发波长为350 nm,发射波长为612 nm,狭缝为0.4 nm。

2 结果与讨论

2.1 钕配合物的结构与性能

(1) 钕配合物的FTIR分析。

图1是钕配合物的FTIR谱图。与TTA的FTIR谱图对比可知,羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动吸收峰由1644 cm^{-1} 红移至1602 cm^{-1} ,说明TTA中的羰基与稀土离子发生了配位。钕配合物中没有出现4-戊烯酸在1705 cm^{-1} 处的羧基吸收峰,而在1538 cm^{-1} 和1459 cm^{-1} 处出现了羧基中羰基的反对称和对称的伸缩振动吸收峰。配合物在1730 cm^{-1} 处出现了一个小峰,这主要是由于4-戊烯酸中的羧基形成羧酸根后,只有少量的4-戊烯酸中的羧酸根与稀土离子发生了配位,使羧酸根中的绝大部分羰基并未与稀土离子发生配位,才使得4-戊烯酸配位后在1730 cm^{-1} 处出现羰基吸收峰。4-戊烯酸中碳碳双键的伸缩振动吸收峰出现在1643 cm^{-1} 处,由于其吸收峰较弱,在配合物中被

1602 cm^{-1} 处的吸收峰所掩盖。因此,由分析可知,配体 TTA 和 4-戊烯酸与铈离子发生了配位。

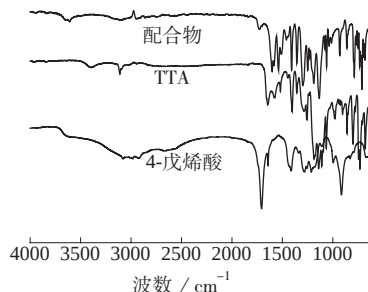


图1 铈配合物的 FTIR 谱图

(2) 铈配合物的荧光光谱分析。

图2为铈配合物的荧光发射光谱,其激发波长为350 nm。铈配合物表现出 Eu^{3+} 的特征荧光发射峰,在579,591,612,649,699 nm 处的荧光发射峰分别对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 的电子跃迁,其中 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁(612 nm)荧光发射最强。由图2可以看出,铈配合物的发射峰窄而高,具有较好的色纯度。

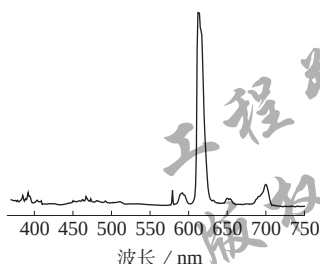


图2 铈配合物的荧光发射光谱

图3为铈配合物的荧光衰减曲线,激发波长为350 nm,发射波长为612 nm。用一级指数公式拟合得到拟合曲线 $y=6659.34349 \times \exp(-x / 350117.26916) + 9.97071$,可以得知铈配合物的荧光寿命为0.350 ms。

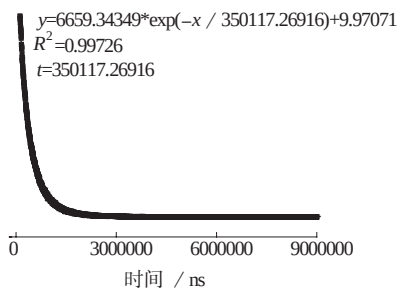


图3 铈配合物的荧光衰减曲线

2.2 聚氨酯/铈复合材料的结构与性能

(1) 聚氨酯/铈复合材料的 FTIR 谱图分析。

图4为聚氨酯/铈复合材料的 FTIR 谱图。由图4可以看出,在复合材料中加入质量分数为

0.1%,0.3%,0.5%,1.0% 的铈配合物测得的 FTIR 谱图与纯聚氨酯基本相似。在2200~2300 cm^{-1} 处没有出现异氰酸根的吸收峰,表明异氰酸根反应完全。HEMA 和铈配合物上的碳碳双键在1643 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰消失,说明稀土配合物已经键接在了聚氨酯体系中。

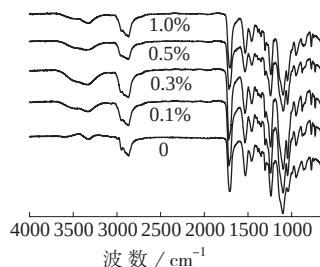


图4 聚氨酯/铈复合材料的 FTIR 谱图

(2) 聚氨酯/铈复合材料的 XRD 分析。

图5为聚氨酯/铈复合材料的 XRD 图。由图5发现,加入铈配合物的复合材料与纯聚氨酯材料所出现的峰基本一样,都是在 $2\theta=20^\circ$ 附近出现一个宽峰,而且图中未出现铈配合物的特征峰,说明铈配合物在复合材料中未出现团聚现象,表明铈配合物在聚氨酯体系中分散均匀。由以上分析可知,聚氨酯/铈复合材料为无定型材料。

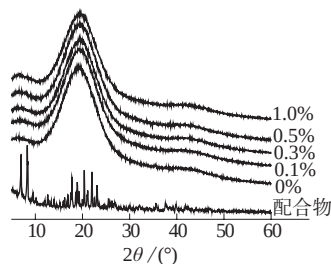


图5 聚氨酯/铈复合材料的 XRD 图

(3) 聚氨酯/铈复合材料的热稳定性。

图6为纯聚氨酯和铈配合物含量分别为0.5%和1.0%的聚氨酯/铈复合材料的 TG 曲线。

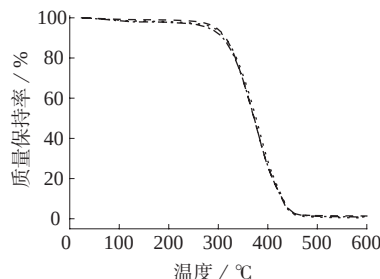


图6 聚氨酯/铈复合材料的 TG 曲线

由图6可以看出,纯聚氨酯材料和添加了铈配合物的聚氨酯/铈复合材料的热分解趋势一致,都是在300℃左右开始分解,说明铈配合物加入到聚

氨基酯后对复合材料的热稳定性无明显影响。

(4) 聚氨基酯/钕复合材料的荧光性能分析。

图 7 为聚氨基酯/钕复合材料的荧光发射光谱,激发波长为 350 nm。从图 7 可以看出,随着钕配合物含量的增加,聚氨基酯/钕复合材料的荧光强度逐渐增强,且在 612 nm 处荧光发射强度最强,说明聚氨基酯/钕复合材料具有稀土 Eu^{3+} 离子的特征发射,进一步说明钕配合物均匀地分布在聚氨基酯中。

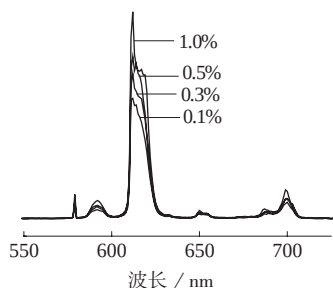


图 7 聚氨基酯/钕复合材料的荧光发射光谱

图 8 为聚氨基酯/钕复合材料的荧光衰减曲线,激发波长为 350 nm,发射波长为 612 nm。由一级指数公式 $y=A_1 \cdot \exp(-x/\tau)+y_0$ 拟合,其中 A_1 是指数项前系数, τ 是荧光寿命, y_0 是常数项,得到不同钕配合物含量的聚氨基酯/钕复合材料的荧光寿命见表 1。由表 1 可知,聚氨基酯/钕复合材料的荧光寿命随着钕配合物含量的增加而增加,且与钕配合物的荧光寿命 0.350 ms 相比,所得复合材料具有更长的荧光寿命 (>0.50 ms)。当钕配合物的含量为 1.0% 时,所得复合材料的荧光寿命比钕配合物的荧光寿命提高 75.1%。

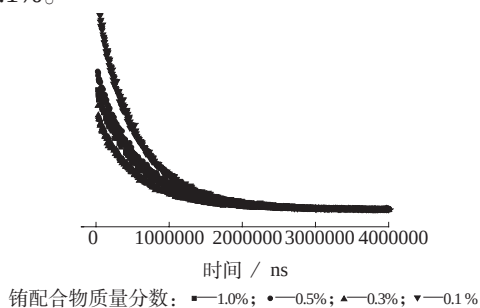


图 8 聚氨基酯/钕复合材料的荧光衰减曲线

表 1 聚氨基酯/钕复合材料的荧光寿命

钕配合物质量分数/%	τ/ms	R^2
0.1	0.550	0.999
0.3	0.577	0.995
0.5	0.595	0.998
1.0	0.613	0.997

3 结论

将带有活性官能团的钕配合物引入到聚氨基酯体系中,制备出了键合型聚氨基酯/钕复合材料。聚

氨基酯/钕复合材料的热分解温度在 300℃ 左右,具有良好的热稳定性。聚氨基酯/钕复合材料的荧光强度和荧光寿命随着钕配合物含量的增加而增加,而且所得复合材料的荧光寿命均比钕配合物的荧光寿命长。

参考文献

- [1] Yan Bing, Qiao Xiaofei. Rare-earth/inorganic/organic polymeric hybrid materials:molecular assembly, regular microstructure and photoluminescence[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(43):12 362–12 374.
- [2] Myagmarsuren G, Vitalii S T, Fedor K S, et al. Selective dimerization of styrene to 1,3-diphenyl-1-butene with bis(β -diketonato) palladium/boron trifluoride etherate catalyst system[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2005, 235(1–2):154–160.
- [3] Min Yang, Liu Binyuan, Wang Luhai, et al. Novel tandem catalytic system of β -diketonate zirconium/two different cocatalysts for preparing branched polyethylene[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(10):1 427–1 431.
- [4] 黄银久. 新型戊二烯酮类和喹啉咪类化合物体外抗肿瘤生物活性及作用机制初步研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2008.
- [5] Huang Yinjiu. A preliminary study on antitumor biological activity and mechanism of action of novel pentadienone and quinazoline compounds in vitro[D]. Guiyang:Guizhou University, 2008.
- [6] Yan Bing, Zhou Bing. Two photoactive lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+}) hybrid materials of modified β -diketone bridge directly covalently bonded mesoporous host (MCM-41)[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2008, 195(2–3):314–322.
- [7] Markus A, Schmid S, Sabrina D, et al. Diastereoselective formation of luminescent dinuclear lanthanide(III) helicates with enantiomerically pure tartaric acid derived bis (β -diketonate) ligands[J]. New Journal of Chemistry, 2007, 31(10):1 755–1 762.
- [8] Li W L, Gao Z Q, Hong Z Y, et al. Blue electroluminescent devices made from a naphthyl-substituted benzidine derivative and rare earth metal chelates[J]. Synthetic Metals, 2000, 111–112:53–56.
- [9] De S C R, Li Fuyou, Huang Chunhui, et al. Europium β -diketonates for red-emitting electroluminescent devices[J]. Thin Solid Films, 2008, 517(2):957–962.
- [10] Chen Xiaoyan, Yang Xiaoping, Holliday B J. Metal-controlled assembly of near-infrared-emitting pentanuclear lanthanide β -diketone clusters[J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(6):2 583–2 585.
- [11] Anna B, Giovanna B, Alessandra C, et al. Synthesis and luminescent properties of novel lanthanide (III) β -diketone complexes with nitrogen p, p'-disubstituted aromatic ligands[J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(6):1 818–1 825.

- [11] Bala M, Kumar S, Taxak V B, et al. Synthesis, photoluminescent features and intramolecular energy transfer mechanism of europium (III) complexes with fluorinate β -diketone ligand and auxiliary ligands[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2015, 178:6–13.
- [12] 钟国伦, 杨孔章, 冯彧, 等. 稀土- β -二酮配合物 LB 膜和三线态能量转移研究[J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(7):1 194–1 196.
- Zhong Guolun, Yang Kongzhang, Feng Yu, et al. Study on LB film and triplet energy transfer of rare earth- β -diketone complex[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1997, 18(7):1 194–1 196.
- [13] Sultan R, Gadamssetti K, Swavey S. Synthesis, electrochemistry and spectroscopy of lanthanide (III) homodinuclear complexes bridged by polyazine ligands[J]. Inorganica Chimica Acta, 2006, 359(4):1 233–1 238.
- [14] Dubatovka K I, Zhavnerko G K, Agabekov V E. Effect of bovine serum albumin on the structure and properties of Langmuir Blodgett films based phosphocholine and cholesterol[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2014, 88(2):338–341.
- [15] 郭栋才, 舒万良, 周悦, 等. 铕-噻吩甲酰三氟丙酮-活性配体三元配合物的合成及发光性能研究[J]. 稀土, 2004, 25(2):4–7.
- Guo Dongcai, Shu Wangen, Zhou Yue, et al. Synthesis and luminescence properties of europium-thienyl trifluoroacetone-active ligand ternary complex[J]. Rare Earth, 2004, 25(2):4–7.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,本刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名、学历或职称、主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 15 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆“工程塑料网”(http://www.epa1973.net),进入杂志社之页,点击“网上投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。