

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.03.008

聚氨酯/对乙烯基苯甲酸铕光致发光材料的制备及性能

高丽君,李聪,周立明,杨云飞,崔静,方少明

(郑州轻工业学院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:以对乙烯基苯甲酸为配体,稀土铕离子为中心离子,制备出带有活性官能团($C=C$)的对乙烯基苯甲酸铕配合物。将该配合物引入到聚氨酯(PUR)体系中,合成了PUR/对乙烯基苯甲酸铕(PUR-Eu)光致发光材料。PUR-Eu材料为无定形态,随着对乙烯基苯甲酸铕含量的增加,PUR-Eu材料的透光率逐渐降低,当对乙烯基苯甲酸铕质量分数为3%时,PUR-Eu材料的透光率(46.0%)与纯PUR的透光率(90.1%)相比降低了44.1%。对乙烯基苯甲酸铕的含量对PUR-Eu材料的热稳定性几乎没有影响,PUR-Eu材料的热分解温度在230℃以上,具有较好的热稳定性。PUR-Eu的荧光强度随着对乙烯基苯甲酸铕含量的增加而逐渐增大,在对乙烯基苯甲酸铕质量分数为5%以内,PUR-Eu材料没有出现荧光淬灭现象。

关键词: 稀土;对乙烯基苯甲酸铕;配合物;聚氨酯;透光率;荧光性能;热稳定性

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)03-0040-04

Preparation and Properties of Polyurethane/*p*-Vinylbenzoic Acid Europium Photoluminescence Materials

Gao Lijun, Li Cong, Zhou Liming, Yang Yunfei, Cui Jing, 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 : With *p*-vinylbenzoic acid as the ligand and rare earth europium ion as the central ion, the *p*-vinylbenzoic acid europium complex with the active functional group ($C=C$) was prepared. Then polyurethane/*p*-vinylbenzoic acid europium (PUR-Eu) photoluminescence materials were synthesized by introducing the complex into the polyurethane (PUR). The obtained PUR-Eu materials are amorphous. With the increase of the content of the *p*-vinylbenzoic acid europium complex, the transmittance of PUR-Eu material gradually decreases. When the mass fraction of the *p*-vinylbenzoic acid europium complex is 3%, the transmittance (46.0%) of the material is reduced by 44.1% compared with the pure PUR (90.1%). The content of the complex has almost no effect on the thermal stability of PUR-Eu material, and the thermal decomposition temperature of all the PUR-Eu materials is above 230℃, so PUR-Eu materials have good thermal stability. The fluorescence intensity of PUR-Eu gradually increases with the increase of the *p*-vinylbenzoic acid europium complex. Moreover, fluorescence quenching does not occur in the range of 5% of the complex mass fraction.

Keywords : rare earth ; *p*-vinylbenzoic acid europium ; complex ; polyurethane ; transmittance ; fluorescence property ; thermal stability

稀土元素具有优异的光、电、磁等特性,但单独的稀土元素由于其吸光系数小,发光性能并不好,实用性不强。稀土离子可以与能级匹配的有机分子配位形成稀土配合物,由于稀土配合物具有激发能量低、色纯度高、荧光寿命长等优点^[1-5],受到科研人员

的广泛关注,越来越多性能优异的稀土配合物被研制出来^[6-10]。

稀土配合物由于热稳定性和可加工成型性差,其应用受到一定限制。为了扩大其应用范围,可以通过物理掺杂或化学键合的方法,将稀土配合物引

基金项目: 国家自然科学基金项目(21671178,21571159),河南省基础与前沿技术研究项目(162300410033)

通讯作者: 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: 2017-12-23

引用格式: 高丽君,李聪,周立明,等. 聚氨酯/对乙烯基苯甲酸铕光致发光材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(3):40-43,55.

Gao Lijun, Li Cong, Zhou liming, et al. Preparation and properties of polyurethane/*p*-vinylbenzoic acid europium photoluminescence materials[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):40-43, 55.

入到高分子材料中^[11-16],改善其加工性能。掺杂法具有设备要求低、操作简单、实用性强等优点,但由于掺杂法只是简单的机械共混,易出现配合物的析出、分散不均等现象,导致材料的性能降低。化学键合法制备聚合物/稀土光致发光材料是将稀土键合在聚合物基体中,克服了掺杂法中稀土配合物与基体相容性不好和易分离的缺陷。Gao Baojiao等^[13]在聚苯乙烯分子中引入羧基的基础上,通过羧基与 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 配位的方法合成了键合性聚合物/稀土发光材料。R. Shunmugam等^[17]以先聚合后配位的方式制备了聚合物发光材料,通过调节 Dy^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的比例,制备的材料可发射不同颜色的光。

笔者以对乙烯基苯甲酸为配体合成了带有双键的对乙烯基苯甲酸铈配合物,并通过化学键合的方式将该配合物引入到聚氨酯(PUR)中,避免了稀土配合物的析出,制备了不同配合物含量的热固性PUR/对乙烯基苯甲酸铈(PUR-Eu)光致发光材料,着重探讨了配合物的含量对PUR-Eu材料光学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

对乙烯基苯甲酸:化学纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;

氧化铈(Eu_2O_3):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

甲基丙烯酸 β -羟乙酯(HEMA):分析纯,天津市化学试剂研究所;

聚乙二醇(PEG):PEG400,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

二月桂酸二丁基锡(DBTL):化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):工业品,上海和氏璧化工有限公司;

偶氮二异丁腈(AIBN):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

无水乙醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

N,N -二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;

浓氨水:分析纯,开封开化化工产品经销有限责任公司;

浓盐酸:分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱(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Perkin Elmer公司;

透光率/雾度测试仪;WGT-S型,上海精密科学仪器有限公司;

稳态瞬态荧光光谱仪:FLS980型,英国爱丁堡仪器公司。

1.3 试样制备

(1) 对乙烯基苯甲酸铈配合物的制备。

称取3.5192 g Eu_2O_3 和50 mL浓盐酸加入到200 mL烧杯中,再加入30 mL蒸馏水。放在恒温磁力搅拌器上加热搅拌,当溶液澄清时,停止加热,过滤。将得到的滤液放在恒温磁力搅拌器上加热至出现晶膜,停止加热,冷却得到白色氯化铈晶体($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

将0.1 mol氯化铈晶体和0.3 mol对乙烯基苯甲酸分别溶于20 mL DMF溶液中。在80℃,将溶有氯化铈的DMF溶液逐滴加入到对乙烯基苯甲酸的DMF溶液中,搅拌20 min。加入浓氨水调节pH值为6.5,回流反应7 h。然后将得到的产物趁热抽滤,用水和乙醇分别洗涤3次,烘干得到对乙烯基苯甲酸铈配合物。

(2) PUR-Eu材料的制备。

将12 g PEG和13.32 g IPDI在22℃下搅拌10 min,然后加入0.03 g DBTL,反应30 min后,将7.8 g HEMA,0.1670 g稀土配合物和0.10 g AIBN加入反应体系中,继续搅拌30 min后,抽真空,然后倒入模具中。将模具放入烘箱中进行热固化,热固化温度范围为30~70℃,升温速率为10℃/h,在70℃恒温24 h可得对乙烯基苯甲酸铈配合物质量分数为0.5%的PUR-Eu材料。改变稀土配合物的质量,即可得到0%,0.5%,1%,3%和5%等不同稀土配合物质量分数的PUR-Eu材料。

1.4 性能测试与结构表征

FTIR测试:扫描范围为500~4000 cm^{-1} ,采用全反射法测试。

XRD测试:Cu靶, K_α 射线,电压为40 kV,电流为30 mA, 2θ 为5°~70°。

热重(TG)测试:氮气气氛,气体流速为200 mL/min,升温速率为10℃/min,温度范围为室温至800℃。

透光率测试:仪器每次使用前预热 30 min,每测完一组样品后对仪器进行校正。

荧光光谱测试:狭缝宽度为 1 nm,扫描速度为 60 nm/min,在激发波长为 394 nm、扫描范围为 550~750 nm 的条件下,得到 PUR-Eu 材料的荧光发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

不同对乙基苯甲酸铈含量下 PUR-Eu 材料的 FTIR 谱图如图 1 所示。

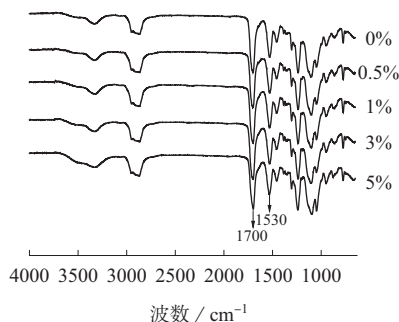


图1 不同对乙基苯甲酸铈含量下 PUR-Eu 材料的 FTIR 谱图

由图 1 可以看出,在 3200~3400 cm^{-1} 区域出现了吸收峰,这是 N—H 的伸缩振动吸收峰。在 1700 cm^{-1} 处为羰基的伸缩振动吸收峰,1530 cm^{-1} 附近的吸收峰为 PUR 中氨基甲酸酯结构中 C—N 的伸缩振动与 N—H 的弯曲振动的组合吸收峰,说明合成了 PUR。在 2200 cm^{-1} 附近没有出现异氰酸根 (—NCO) 的特征吸收峰,说明 IPDI 反应完全。在 FTIR 谱图中也没有出现对乙基苯甲酸铈配合物和 HEMA 上的碳碳双键的伸缩振动吸收峰,表明双键反应完全,配合物键合到 PUR 上。

2.2 XRD 分析

不同对乙基苯甲酸铈含量下 PUR-Eu 材料的 XRD 曲线如图 2 所示。

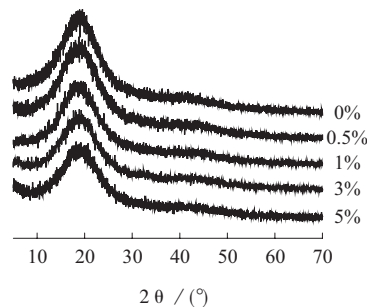


图2 不同对乙基苯甲酸铈含量下 PUR-Eu 材料的 XRD 曲线

从图 2 可以看出,纯 PUR 的 XRD 曲线在 18° 附近出现一个较宽的非晶峰,表明纯 PUR 是无定形态。当对乙基苯甲酸铈质量分数为 0.5%,1%,

3%,5% 时, PUR-Eu 材料的 XRD 曲线中没有出现明显的结晶峰,说明对乙基苯甲酸铈在 PUR 基体中分散均匀。

2.3 透光率分析

图 3 为不同对乙基苯甲酸铈含量下 PUR-Eu 材料的透光率曲线如图 3 所示。

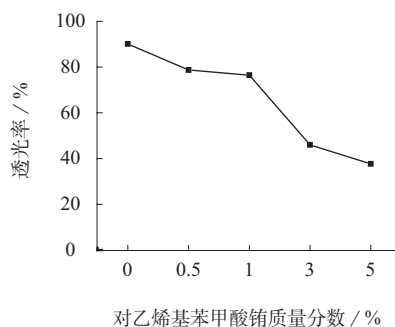
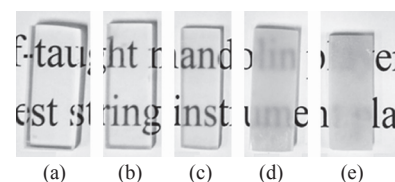


图3 不同对乙基苯甲酸铈含量下 PUR-Eu 材料的透光率曲线

由图 3 可以看出,纯 PUR 的透光率最高,达到 90.1%。当对乙基苯甲酸铈质量分数分别为 0.5%,1%,3%,5% 时, PUR-Eu 材料的透光率分别为 78.7%,76.5%,46.0%,37.7%,可见随着对乙基苯甲酸铈含量的增加, PUR-Eu 材料的透光率逐渐降低,当对乙基苯甲酸铈的质量分数为 3% 时,材料的透光率与纯 PUR 相比降低了近一半 (44.1%)。

图 4 为不同对乙基苯甲酸铈含量下 PUR-Eu 材料在自然光照射下的照片,同样可以看出,随着对乙基苯甲酸铈含量的增多, PUR-Eu 的透明性明显降低。当对乙基苯甲酸铈的质量分数为 5% 时, PUR-Eu 材料几乎不透明。



对乙基苯甲酸铈质量分数: a—0%; b—0.5%; c—1%; d—3%; e—5%

图4 不同对乙基苯甲酸铈含量下 PUR-Eu 材料在自然光照射下的照片

2.4 热稳定性分析

不同对乙基苯甲酸铈含量下 PUR-Eu 材料的 TG 曲线如图 5 所示。

从图 5 可以看出, PUR-Eu 材料在氮气中的热分解曲线有两个台阶,温度范围分别为 240~380℃ 和 380~460℃,表明 PUR-Eu 材料分两步进行热分解,第一步主要是 PUR 主链上氨基甲酸酯基团的分解,第二步是软段的热分解。当对乙基苯甲酸铈

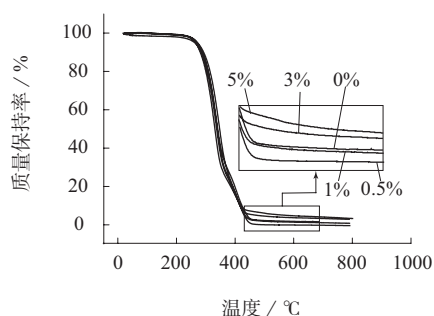


图5 不同对乙烯基苯甲酸铈含量下 PUR-Eu 材料的 TG 曲线

质量分数分别为 0.5%, 1%, 3%, 5% 时, PUR-Eu 材料的热分解温度与纯 PUR 材料相近,说明对乙烯基苯甲酸铈的加入对 PUR-Eu 材料的热分解温度几乎没有影响。不同对乙烯基苯甲酸铈含量的 PUR-Eu 材料的起始热分解温度都在 230℃ 以上,说明材料具有良好的热稳定性。

2.5 荧光性能

不同对乙烯基苯甲酸铈含量下 PUR-Eu 材料的荧光发射光谱图如图 6 所示。

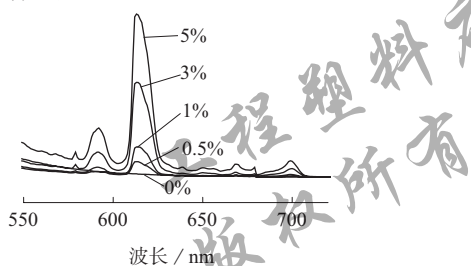


图6 不同对乙烯基苯甲酸铈含量下 PUR-Eu 材料的荧光发射光谱图

从图 6 可以看出,纯 PUR 材料不发光,但 PUR-Eu 材料具有明显的荧光性能,具有稀土铈离子的特征发射,在 578, 591, 613, 698 nm 处的荧光发射峰分别对应于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 的电子跃迁。其中在 613 nm 处,荧光发射最强。荧光发射光谱表明,随着对乙烯基苯甲酸铈含量的增加, PUR-Eu 材料的荧光强度逐渐增大。在对乙烯基苯甲酸铈质量分数为 5% 以内时, PUR-Eu 材料没有出现荧光淬灭现象。

3 结论

(1) 带有活性官能团的对乙烯基苯甲酸铈引入到 PUR 体系中,合成了一种键合型 PUR-Eu 光致发光材料。

(2) PUR-Eu 材料的 XRD 曲线中没有出现结晶峰,在 18° 附近出现一个较宽的非晶峰,说明对乙烯基苯甲酸铈在 PUR 基体中分散均匀。

(3) 对乙烯基苯甲酸铈的引入对 PUR-Eu 材料的热稳定性影响很小, PUR-Eu 材料的热分解温度

在 230℃ 以上,说明 PUR-Eu 材料具有较好的热稳定性。

(4) 随着对乙烯基苯甲酸铈含量的增加, PUR-Eu 材料的透光率逐渐降低,当对乙烯基苯甲酸铈的质量分数为 3% 时,材料的透光率与纯 PUR 相比降低了近一半。但 PUR-Eu 材料的荧光强度却随着对乙烯基苯甲酸铈含量的增加而逐渐增大,在对乙烯基苯甲酸铈质量分数为 5% 以内, PUR-Eu 材料没有出现荧光淬灭现象。

参考文献

- [1] Zhang Haijun, Gou Ruhu, Yan Lan, et al. Synthesis, characterization and luminescence property of *N, N'*-di(pyridine *N*-oxide-2-yl) pyridine-2, 6-dicarboxamide and corresponding lanthanide (III) complexes[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007, 66(2): 289–294.
- [2] Gao Jinying, Xiong Xiahua, Chen Chujun, et al. Effect of lanthanide contraction on structures of 3D lanthanide organic frameworks from 5-nitroisophthalic acid and picolinic acid[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2013, 31: 5–12.
- [3] Azab H A, Kamel R M. Sensitive and selective fluorescent chemosensor for the detection of some organophosphorus pesticides using luminescent Eu(III) complex[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016, 321(4): 33–40.
- [4] Botelho M B S, De Queiroz T B, Eckert H, et al. Efficient luminescent materials based on the incorporation of a Eu(III) tris-(bipyridine-carboxylate) complex in mesoporous hybrid silicate hosts[J]. Journal of Luminescence, 2016, 170(21): 619–626.
- [5] Dandekar M P, Kondawar S B, Itankar S G, et al. Luminescence properties of electrospun nanofibers of europium complex $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ phen / polymers[J]. Procedia Materials Science, 2015, 10(9): 580–587.
- [6] Hilder M, Junk P C, Lezhnina M M, et al. Rare earth functionalized polymers[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 451(1–2): 530–533.
- [7] Yang Daqing, Xu Yang, Yao Yalan, et al. A red light-emitting ionic europium (III) complex applied in near UV LED[J]. Synthetic Metals, 2016, 221(3): 236–241.
- [8] Wang Dan, Luo Zheng, Liu Zhao, et al. Synthesis and photoluminescent properties of Eu (III) complexes with fluorinated β -diketone and nitrogen heterocyclic ligands[J]. Dyes and Pigments, 2016, 132(9): 398–404.
- [9] Yamamoto M, Nakanishi T, Kitagawa Y, et al. Luminescent Eu(III) coordination polymer cross-linked with Zn(II) complexes[J]. Materials Letters, 2016, 167(13): 183–187.
- [10] Sharma G, Narula A K. Synthesis of Eu(III) complexes with

- [2] 闫春泽,史玉升,杨劲松,等. 高分子材料在选择性激光烧结中的应用——(II) 材料特性对成形的影响 [J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(8):145-149.
- Yan Chunze, Shi Yusheng, Yang Jinsong, et al. Application of Polymeric materials in selective laser sintering——(II) Effects of polymer characteristics on forming[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2010, 26(8):145-149.
- [3] 史玉升,闫春泽,魏青松,等. 选择性激光烧结 3D 打印用高分子复合材料 [J]. 中国科学: 信息科学,2015,45(2):204-211.
- Shi Yusheng, Yan Chunze, Wei Qingsong, et al. Polymer based composites for selective laser sintering 3D printing technology[J]. Scientia Sinica Informationis, 2015, 45(2):204-211.
- [4] 李正仁. 热塑性粉末涂料的生产方法 [J]. 现代涂料与涂装,2007,10(6):38-41.
- Li Zhengren. Manufacture of thermoplastic powder coatings[J]. Modern Paint and Finishing, 2007, 10(6):38-41.
- [5] 铁生年,李星,李昀珺. 超细粉体材料的制备技术及应用 [J]. 中国粉体技术,2009,15(3):68-72.
- Tie Shengnian, Li Xing, Li Yunjun. Preparation technology and application of ultrafine powder materials[J]. China Powder Science and Technology, 2009, 15(3):68-72.
- [6] 龚俊,贾如磊,侯运丰. 常温下低密聚乙烯的湍流超细粉碎研究 [J]. 兰州理工大学学报,2006,32(6):79-81.
- Gong Jun, Jia Rulei, Hou Yunfeng. Ultra-fine comminution of LDPE with turbulence milling at atmospheric temperature[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2006, 32(6):79-81.
- [7] 广东银禧科技股份有限公司. 选择性激光烧结聚丙烯粉末材料的制备及应用方法: 中国,104031319A[P]. 2014-09-10.
- Guangdong Silver Age Sci. & Tech. Co., Ltd.. Preparation and application of selective laser sintered polypropylene powder material:CN,104031319A[P]. 2014-09-10.
- [8] 马云鹏. 选择性激光烧结用聚丙烯粉末的制备研究 [D]. 广州: 广东工业大学,2016.
- Ma Yunpeng. Study on preparation and application in selective laser sintering of polypropylene powders[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2016.
- [9] 汪艳. 一种用于选择性激光烧结的聚丙烯粉末材料及其制备方法: 中国,105802012A[P]. 2016-04-18.
- Wang Yan. Polypropylene powder material for selective laser sintering and its preparation method:CN,105802012A[P]. 2016-04-18.
- [10] 张建斌,张全福,徐春艳,等. 溶剂法制备尼龙 1212 粉末工艺研究 [J]. 工程塑料应用,2004,32(1):22-24.
- Zhang Jianbin, Zhang Quanfu, Xu Chunyan, et al. Technological research of nylon 1212 powder with solvent method[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(1):22-24.
- [11] 张永攀. SLS 用 T_g 可控的 PS 球形颗粒的制备研究 [D]. 广州: 广东工业大学,2015.
- Zhang Yongpan. A study on the preparation of polystyrene microspheres with controllable glass transition temperature for selective laser sintering[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2015.
- [12] 齐迪. 用于选择性激光烧结高分子材料的制备与成型研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学,2016.
- Qi Di. Study on preparation and molding of polymer materials used for selective laser sintering[D]. Qingdao University of Science & Technology, 2016.
- [13] Schmidt J, Sachs M, Blümel C, et al. A novel process route for the production of spherical LBM polymer powders with small size and good flowability[J]. Powder Technology, 2014, 261(261):78-86.
- [14] 郭宝华,陈曦,徐军,等. 一种平均粒径可控的制备高堆积密度聚酰胺粉体的方法: 中国,200410088820.7[P]. 2005-06-08.
- Guo Baohua, Chen Xi, Xu Jun, et al. A method for preparing high bulk density polyamide powder with controlled average particle size:CN,200410088820.7[P]. 2005-06-08.
- [15] McClain D M. Process for the preparation of finely divided thermoplastic resin:US,4329304[P].1982-05-11.

(上接第 43 页)

- 2-aminopyridine and 1,10-phenanthroline:Structural, optical, thermal and morphological studies[J]. Sensors and Actuators B:Chemical,2015,215(21):584-591.
- [11] Yoon M S, Santra M, Ahn K H. Preparation of luminescent lanthanide polymers by ring-opening metathesis polymerization[J]. Tetrahedron Letters, 2015, 56(41):5 573-5 577.
- [12] Zhang Jinli, Chen Bowei, Luo Xuan, et al. Eu(III) complex-doped PMMA having fast radiation rate and high emission quantum efficiency[J]. Chinese Chemical Letters, 2012, 23(8):945-948.
- [13] Gao Baojiao, Shi Nan, Qiao Zongwen. Structure and luminescent property of complexes of aryl carboxylic acid-functionalized polystyrene with Eu(III) and Tb(III) ions[J]. Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 150(21):565-574.
- [14] Gao Baojiao, Fang Li, Men Jiying. Studies on preparation, structure and fluorescence emission of polymer-rare earth complexes composed of aryl carboxylic acid-functionalized polystyrene and Tb(III) ion[J]. Polymer, 2012, 53(21):4 709-4 717.
- [15] 魏菁华,高丽君,刘欢,等. 丙烯酸酯类聚氨酯/衣康酸铕光致发光材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用,2017,45(1):12-16.
- Wei Jinghua, Gao Lijun, Liu Huan, et al. Preparation and properties of poly(urethane-methacrylate)/itaconic acid europium photoluminescence materials[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(1):12-16.
- [16] George T M, Sajan M J, Gopakumar N, et al. Bright red luminescence and triboluminescence from PMMA-doped polymer film materials supported by Eu^{3+} -triphenylphosphine based β -diketonate and 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene oxide[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 2016, 317(7):88-99.
- [17] Shunmugam R, Tew G N. Dialing in color with rare earth metals:facile photoluminescent production of true white light[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2007, 18:940-945.