

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.003

丙烯酸酯类聚氨酯/衣康酸铕光致发光材料的制备及性能^{*}

魏菁华,高丽君,刘欢,周立明,方少明,张万飞,李炳辉

(郑州轻工业学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450002)

摘要:以衣康酸为配体,稀土铕离子(Eu^{3+})为中心离子,合成出衣康酸铕配合物,将此配合物与丙烯酸酯类聚氨酯大分子单体反应,制备出丙烯酸酯类聚氨酯/稀土铕光致发光材料(Eu-PUA)。通过傅里叶变换红外光谱、荧光光谱、热重分析和动态热力学分析表征了中间体衣康酸铕配合物以及所合成的 Eu-PUA 的结构和性能。结果表明,衣康酸铕配合物含有活性官能团双键($\text{C}=\text{C}$),可与丙烯酸酯类聚氨酯大单体中的双键($\text{C}=\text{C}$)反应,该配合物具有较好的荧光性能和热稳定性。衣康酸铕对 Eu-PUA 热稳定性能的影响很小, Eu-PUA 在 250°C 之前几乎没有失重。随着衣康酸铕含量的增加, Eu-PUA 材料的玻璃化转变温度有所提升,荧光强度先增加后减小,透明性逐渐变差。当衣康酸铕质量分数为 2% 时,材料的荧光强度最强。

关键词:稀土;衣康酸铕;配合物;丙烯酸酯类聚氨酯;荧光性能;热稳定性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)01-0012-05

Preparation and Properties of Poly(urethane-methacrylate)/Itaconic Acid Europium Photoluminescence Materials

Wei Jinghua, Gao Lijun, Liu Huan, Zhou Liming, Fang Shaoming, Zhang Wanfei, Li Binghui

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Itaconic acid europium complex was synthesized with the itaconic acid as the ligand and Eu^{3+} as the center ion. Then poly(urethane-methacrylate)/itaconic acid europium photoluminescence materials were prepared by the reaction between the complex and poly(urethane-methacrylate) macromonomers. The structures and properties of the itaconic acid europium complex and the photoluminescence materials were tested by FTIR, fluorescence spectrum, thermogravimetric analysis and dynamic mechanical analysis. The results show that the itaconic acid europium complex contains double bonds ($\text{C}=\text{C}$), which can react with the double bonds ($\text{C}=\text{C}$) in poly(urethane-methacrylate) macromonomers, the complex has good fluorescence performance and thermal stability. The effect of the complex on the thermal stability of the photoluminescence materials is slight and the photoluminescence materials almost don't loss weight before 250°C . With the increase of the complex contents, the glass transition temperature of the photoluminescence materials is improved a little, the fluorescence intensity increases firstly and then decreases and the transparency gradually becomes worse. When the mass fraction of the complex is 2%, the fluorescence intensity of the photoluminescence material is the strongest.

Keywords: rare earth; itaconic acid europium; complex; poly(urethane-methacrylate); fluorescence property; thermal stability

稀土元素的 4f 电子层可以在 f-f 组态内或 f-d 组态之间跃迁^[1-2],因此稀土离子具有发光谱带窄、色纯度高、色彩鲜艳、光吸收能力强、转换效率高、发射波长分布区域宽等优点。这些优异的性能使得人们对其进行不断的研究。现如今稀土元素已经成功应用于电光源照明、电视机显色、农用塑料薄膜、X 射线荧光粉以及具有发光性能的涂料和油墨之中。

高分子/稀土复合材料既具备稀土优异的光学性能又具有高分子材料良好的加工性能,其应用领域广泛,前景广阔,在某些方面超过了无机材料和其它高分子材料,尤其是在功能材料方面具有很好

的发展前景。

高分子/稀土复合材料的制备分为掺杂法和键合法两种方法^[3-6],与掺杂法相比,键合法可促使配合物在分子中分布相对均一,从而提高材料的综合性能。目前,在聚氨酯/稀土复合材料发光性能等性能的研究中^[7-12],稀土配合物的合成大部分

^{*} 国家自然科学基金项目(21671178,21271159),河南省科技开放合作项目(142106000050),河南省基础与前沿技术研究项目(162300410033)

联系人:方少明,博士,教授,主要从事功能聚合物材料研究

收稿日期:2016-11-01

集中在与双配体或者多配体配位方面,而复合材料的合成主要侧重于掺杂法。笔者采用键合法制备丙烯酸酯类聚氨酯/稀土铕光致发光材料(Eu-PUA),为了能够有效地将稀土铕配合物键合到聚氨酯上,以衣康酸为单一配体,未添加辅助配体,合成了衣康酸铕配合物,该配合物含有可与丙烯酸酯类聚氨酯大单体聚合的活性基团($C=C$)。将该配合物引入到丙烯酸酯类聚氨酯基体中,通过热固化工艺获得了Eu-PUA试样,然后测试了所制得试样的荧光性能和热性能。

1 实验部分

1.1 原材料

氧化铕(Eu_2O_3):分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;

衣康酸:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

聚乙二醇400(PEG400):分析纯,天津科光复精细化工研究所;

无水乙醇:分析纯,天津市光复科技发展有限公司;

甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA):化学纯,天津市化学试剂研究所;

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;

偶氮二异丁腈(AIBN):化学纯,天津科密欧化学试剂有限公司;

异佛尔酮-二异氰酸酯(IPDI):工业级,上海和氏璧化工有限公司。

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;

荧光光谱仪:F-4500型,日本日立公司;

热重(TG)分析仪:Diamond TG/DTA型,美国PerkinElmer公司;

动态粘弹谱仪:Q800型,美国TA公司。

1.3 配合物衣康酸铕的制备

称取1.7596 g Eu_2O_3 放入100 mL烧杯中,加入25 mL的浓盐酸,加入蒸馏水。放在恒温磁力加热搅拌器上加热搅拌,溶液由浑浊变澄清时停止加热,将所得溶液进行过滤。将滤液放在恒温磁力加热搅拌器上继续加热至出现晶膜,停止加热,冷却得

到白色晶体($EuCl_3 \cdot 6H_2O$)。

将 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 和衣康酸按照物质的量之比1:6称取并分别置于50 mL的烧杯中,分别用无水乙醇溶解得到澄清溶液。并用氢氧化钠溶液(1 mol/L)调节衣康酸溶液的pH为6.4~6.7,将调过pH的衣康酸溶液和 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶液置于单口瓶中,并在恒温水浴锅上加热,加热温度为70℃,2 h后,将所得溶液抽滤得到白色粉末,放在干燥箱里干燥。此白色粉末即为配合物衣康酸铕。

1.4 Eu-PUA的制备

反应原料PEG400/HEMA/IPDI的物质的量之比为1:2:2, AIBN按反应体系总质量的0.3%加入, DBTL按反应体系总质量的0.1%加入,衣康酸铕分别按照反应体系总质量的0.5%,1%,1.5%,2%,2.5%加入。

将IPDI和衣康酸铕置于250 mL圆底单口瓶中机械搅拌10 min后,加入PEG400和DBTL,在25℃下搅拌20 min,再将HEMA和AIBN加入烧瓶中,继续搅拌30 min。将所得溶液真空抽泡,浇入自制的玻璃模具中。放入烘箱中分阶段固化:40℃加热2 h,50℃加热1 h,60℃加热1 h,70℃加热24 h。

1.5 性能测试与结构表征

FTIR测试:在波数400~4000 cm^{-1} 范围内扫描,分辨率4 cm^{-1} ,扫描次数16次。

XRD测试:电压为40 kV,电流为30 mA,采用 CuK_{α} 射线靶,扫描步长为0.04°,每步停留时间为5 s,衣康酸、衣康酸铕的扫描范围为3°~70°,Eu-PUA的扫描范围为3°~65°。

TG测试:氮气气氛,升温速率10℃/min,温度范围为30~700℃。

荧光光谱测试:①衣康酸铕的荧光光谱测试条件为狭缝2.5 nm、扫描速度240 nm/min,在激发波长394 nm及扫描范围500~750 nm下得到荧光发射光谱,在发射波长617 nm及扫描范围250~500 nm下得到荧光激发光谱;②Eu-PUA的荧光光谱测试条件为狭缝5 nm、扫描速度240 nm/min,在激发波长394 nm及扫描范围500~750 nm下得到荧光发射光谱,在发射波长614 nm及扫描范围200~500 nm下得到荧光激发光谱。

动态热力学测试:起始温度为25℃,结束温度为200℃,升温速率为3℃/min,试样尺寸为35 mm×12.5 mm×5 mm。

2 结果与讨论

2.1 衣康酸铈的结构与性能

(1) FTIR 表征。

图1为衣康酸铈和衣康酸的FTIR谱图。

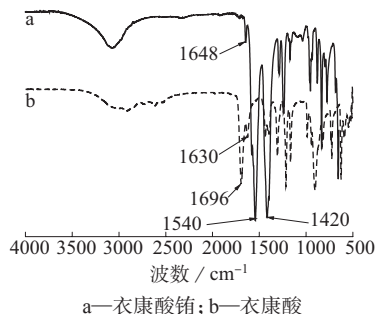


图1 衣康酸铈和衣康酸的FTIR谱图

由图1可以看出,衣康酸铈的红外吸收峰与衣康酸的红外吸收峰相比有明显的位移,其中衣康酸铈在 1696 cm^{-1} 处羧基(—COOH)的伸缩振动吸收峰完全消失,分裂成 1540 cm^{-1} 的羧基反对称伸缩振动峰和 1420 cm^{-1} 的羧基对称伸缩振动峰。同时,衣康酸铈在 1648 cm^{-1} 仍有比较强的双键($\text{C}=\text{C}$)伸缩振动峰,这表明衣康酸与铈进行了配位,同时还保留有活性基团双键($\text{C}=\text{C}$),具有可聚合活性。

(2) 荧光光谱表征。

图2为衣康酸铈的荧光光谱图。

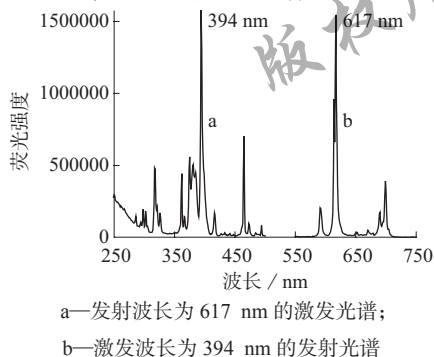


图2 衣康酸铈的荧光光谱

由图2中的曲线a可以看出,在 617 nm 波长的发射光下,衣康酸铈在波长 394 nm 处出现一个最大的激发峰,其对应的是稀土离子 Eu^{3+} 中的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 电子跃迁。由图2中的曲线b可以看出,在 394 nm 波长的激发光下,衣康酸铈表现出了 Eu^{3+} 的特征荧光发射峰。在 592 nm 和 617 nm 处的荧光发射峰分别对应于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的电子跃迁。其中 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁(617 nm)的荧光发射最强。 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁属于电偶极跃迁,其发射强度随 Eu^{3+} 配位环境的变化而发生变化。 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁为磁偶极跃迁,其发射强度几乎不受

Eu^{3+} 配位环境的影响。以上情况说明,衣康酸铈具有较好的荧光性能。

(3) 热稳定性分析。

图3为衣康酸和衣康酸铈的TG曲线。由图3可以看出,衣康酸铈的热分解温度相比衣康酸明显提高,在 125°C 以前有一个明显的失重峰,这是失去了吸附水,失重约 5.5% ;在 $125 \sim 357^\circ\text{C}$,没有明显的失重,说明衣康酸铈具有较好的热稳定性;在 357°C 之后,衣康酸铈开始剧烈分解,这主要是衣康酸的分解,分解完毕后的产物的XRD谱图如图4所示。由图4可知,分解完毕后的产物谱图峰与 Eu_2O_3 原料的XRD谱图峰的位置基本一致,说明衣康酸铈分解后的产物是 Eu_2O_3 。由此可知,衣康酸铈具有较高的热稳定性。

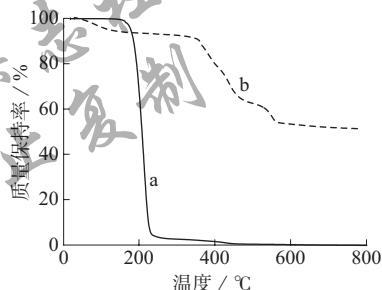


图3 衣康酸和衣康酸铈的TG曲线

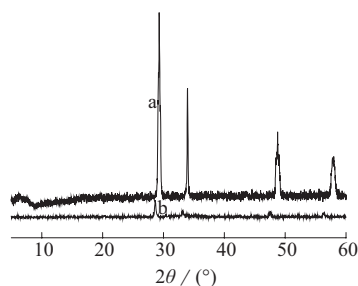


图4 Eu_2O_3 原料及衣康酸铈热分解后的产物的XRD谱图

2.2 Eu-PUA 的结构与性能

(1) FTIR 表征。

图5为不同衣康酸铈含量的Eu-PUA的FTIR谱图。由图5可以看出,不同衣康酸铈含量的Eu-PUA的FTIR谱图与丙烯酸酯类聚氨酯均聚物的FTIR谱图基本相似。在Eu-PUA谱图中, $2200 \sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 处的异氰酸根(—NCO)伸缩振动峰和 1650 cm^{-1} 处的双键($\text{C}=\text{C}$)伸缩振动峰均没有出现,说明反应进行的比较完全,衣康酸铈完全同丙烯酸酯类聚氨酯大分子单体发生了共聚。

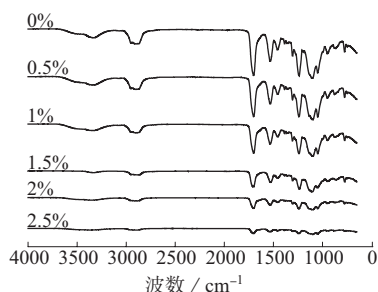


图5 不同衣康酸铕含量 Eu-PUA 的 FTIR 谱图

(2) TG 分析。

图6为不同衣康酸铕含量的 Eu-PUA 的 TG 曲线。由图6可知, Eu-PUA 的热分解趋势与丙烯酸酯类聚氨酯的热分解趋势相似,都是两步降解,热分解温度都在 250℃ 以上,说明稀土配合物的引入对基体材料的热稳定性能没有很大的影响。且 250℃ 之前几乎没有失重,说明 Eu-PUA 具有较好的热稳定性。

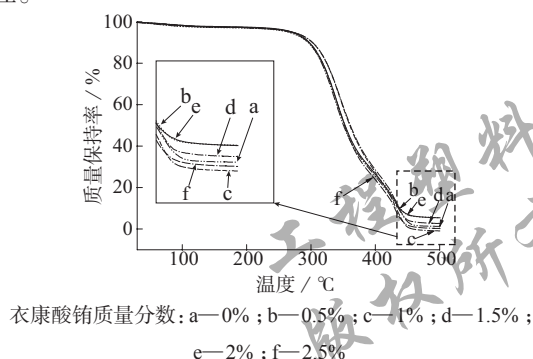
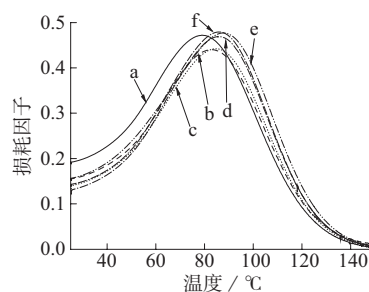


图6 不同衣康酸铕含量的 Eu-PUA TG 曲线

(3) 动态热力学分析。

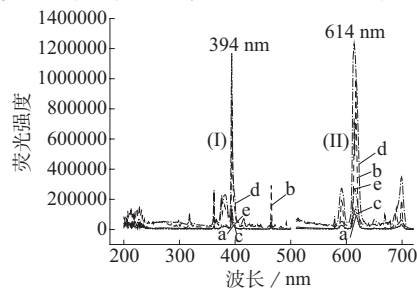
图7为不同衣康酸铕含量的 Eu-PUA 的动态热力学分析曲线。

由图7可知,随着温度的升高,丙烯酸酯类聚氨酯基体材料和 Eu-PUA 的损耗因子 ($\tan\delta$) 先升高,达到峰值之后,又随着温度的升高而降低。随着稀土配合物的加入,损耗因子曲线向右移动,衣康酸铕的质量分数分别为 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5% 的 Eu-PUA 的玻璃化转变温度 (T_g) 分别为 83.19, 85.23, 85.39, 85.59, 86.27℃。不同衣康酸铕含量的 Eu-PUA 的 T_g 均比纯丙烯酸酯类聚氨酯的 T_g (80.19℃) 高。随配合物含量的增加, Eu-PUA 的 T_g 略有增加,可能的原因是衣康酸铕具有较大的空间位阻,随着衣康酸铕含量的增加,聚合物链段的阻力增加,在外力作用下受到的内摩擦变大,分子链段需要更大的能量或更高的温度以克服链段运动的内摩擦而达到自由运动,故导致 T_g 有所增加。

图7 不同衣康酸铕含量的 Eu-PUA 的动态热力学分析曲线
衣康酸铕质量分数: a—0%; b—0.5%; c—1%; d—1.5%; e—2%; f—2.5%

(4) 荧光光谱表征。

图8为不同衣康酸铕含量的 Eu-PUA 的荧光光谱图。在发射波长 614 nm 下,在 200~600 nm 范围内测定激发光谱,其最大激发峰所对应的波长为 394 nm。取激发波长 394 nm 测其发射光谱,从发射光谱中可看出较大的 3 个发射峰所对应的波长为 590, 614, 700 nm。随着稀土配合物含量的增加,复合材料的荧光强度先增加后减小,衣康酸铕质量分数为 2% 的 Eu-PUA 的激发和发射光谱上的峰最强,即其荧光强度最高。当衣康酸铕质量分数增加至 2.5% 时, Eu-PUA 板的荧光强度降低,可能的原因是衣康酸铕分布不均,发生了团聚现象。

图8 不同衣康酸铕含量的 Eu-PUA 的荧光光谱图
衣康酸铕质量分数: a—0.5%; b—1%; c—1.5%; d—2%; e—2.5%
(I)—发射波长为 614 nm 的激发光谱;
(II)—激发波长为 394 nm 的发射光谱

(5) 透明性分析。

图9为不同衣康酸铕含量的 Eu-PUA 试样在自然光照射下的图片。由图9可以看出,纯丙烯酸酯类聚氨酯试样的透明度最好,而随着衣康酸铕含量的增加, Eu-PUA 试样的透明性变差。这可从图10的 XRD 谱图找到原因。从图10可以看出,不同衣康酸铕含量的 Eu-PUA 均没有出现很尖锐的结晶峰,表明其均为无定形态。但是随着衣康酸铕含量的增加,在 $2\theta=10^\circ$ 左右开始出现小的尖峰,该处的峰为衣康酸铕的一个特征峰,其强度随着衣康酸铕

含量增加而变大,这说明随着衣康酸铈含量的增加,其在聚合物中分散不均匀,发生团聚现象,从而导致透明性逐渐下降。

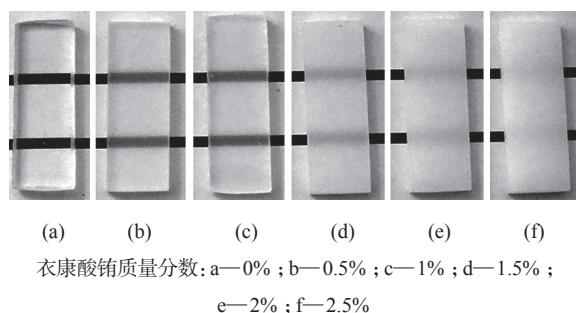


图9 不同衣康酸铈含量的 Eu-PUA 材料在自然光照射下的图片

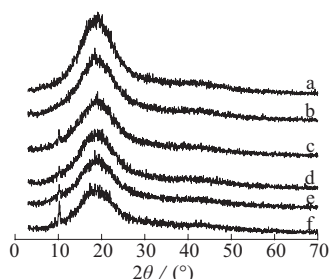


图10 不同衣康酸铈含量的 Eu-PUA 的 XRD 谱图

3 结论

(1) 成功合成了衣康酸铈稀土配合物,其带有双键,具有反应活性,该配合物具有好的热稳定性和荧光性能。

(2) 将该稀土配合物中的具有聚合活性的双键(C=C)与丙烯酸酯类聚氨酯大单体中的双键(C=C)共聚,合成了一种键合型的丙烯酸酯类聚氨酯/稀土光致发光材料。

(3) 衣康酸铈的引入对 Eu-PUA 的热稳定性的影响很小,且 250℃之前 Eu-PUA 几乎没有失重,说明 Eu-PUA 具有较好的热稳定性。

(4) 随着衣康酸铈含量的增加, Eu-PUA 的 T_g 有所提高,荧光强度先增加后减小,透明性逐渐降低。当衣康酸铈质量分数为 2% 时,材料的荧光强度最强。

参考文献

- [1] Song Yanhua, Deng Yuefeng, Chen Ji, et al. Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis of rare earth luminescence materials[M]// Chen Ji. Application of ionic liquids on rare earth green separation and utilization. Berlin:Springer, 2016:207-257.
- [2] Wang Xiaomin, Liang Xiaoxia, Xing Wenwen, et al. Research status and application of rare earth-doped electron trapping optically stimulated luminescence materials[J]. Shandong Ceramics, 2016, 39(1):11-15.
- [3] 徐存进. 键合型强荧光稀土聚合物的设计合成与性能研究 [D]. 杭州:浙江大学, 2011.
- Xu Cunjin. Synthesis and properties of the highly luminescent bonding-type rare earth polymer[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
- [4] 康永, 柴秀娟. 稀土高分子发光材料的研究进展 [J]. 有色金属加工, 2011, 40(3):15-19.
- Kang Yong, Chai Xiujuan. Research progress of rare earth polymer luminescent materials[J]. Nonferrous Metals Processing, 2011, 40(3):15-19.
- [5] 杨永清, 齐暑华, 吴江涛, 等. 稀土在聚合物材料中的应用 [J]. 中国塑料, 2011, 25(6):87-91.
- Yang Yongqing, Qi Shuhua, Wu Jiangtao, et al. The application of rare earth in polymer materials[J]. China Plastics, 2011, 25(6):87-91.
- [6] 姜奇. 稀土有机高分子材料合成研究及在农膜中的应用 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
- Jiang Qi. Rare earth organic polymer synthesis and application in agricultural films[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2014.
- [7] Li Ying, Wang Xia, Wang Jieli, et al. Rare-earth polyurethane high-polymer composite luminescent material and preparation method thereof: CN201210407566[P]. 2013-1-16.
- [8] Sheng Kai, Wang Jieli, Li Ying, et al. Synthesis and characterization of luminescence Eu^{3+} / polyurethane composite material[J]. Advanced Materials Research, 2014, 884-885:247-250.
- [9] Wang Jieli, Li Ying, Chain Wei, et al. Synthesis and characterization of rare earth / polyurethane composite material[J]. Advanced Materials Research, 2013, 763:125-129.
- [10] 李敏. 稀土 / 聚氨酯纳米阵列发光材料的制备及性能研究 [D]. 郑州: 郑州轻工业学院, 2015.
- Li Min. Study on synthesis and properties of rare earth / polyurethane nanoarrays luminescent materials[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University of Light Industry, 2015.
- [11] 李彤. 衣康酸酯基聚氨酯 / 聚丙烯酸酯杂化乳液的制备 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
- Li Tong. Synthesis of waterborne polyurethane / polyurethane hybrid emulsions based on poly(butylene itaconate) ester[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2016.
- [12] Zhou Liming, Gao Lijun, Fang Shaoming, et al. Preparation and characterization of novel transparent $\text{Eu}(\text{AA})_3$ -polyurethane acrylate copolymeric materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(1):690-696.