

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.001

不饱和聚酯荧光材料研究^{*}

陆佳琦¹, 徐园园¹, 戚嵘嵘¹, 余锡宾²

(1. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240; 2. 上海师范大学化学系, 上海 200235)

摘要: 选用铕掺杂的硫化钙和铈掺杂的钇铝石两种稀土掺杂的无机荧光剂, 并合成了一种含铕的稀土有机荧光剂, 通过在不饱和聚酯树脂 (UPR) 固化过程中加入荧光剂制备了具有荧光性能的复合材料。研究了荧光剂种类及用量对复合材料荧光性能的影响。结果表明, 荧光剂在 UPR 中保持着原有的荧光性能, 加入荧光剂后复合材料可以在可见光或紫外光的激发下发出较强的红色或黄绿色荧光, 复合材料产生的荧光主要取决于稀土离子的种类, 含铕的荧光材料发出黄绿色荧光, 含铈的荧光材料发出红色荧光。复合材料的发光强度随荧光剂含量的增加而增强, 并在 1%~2% 处达到最大。

关键词: 不饱和聚酯; 荧光材料; 荧光性能

中图分类号: TQ323.4+2, O631.2+4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)01-0004-05

Study on Luminescent Unsaturated Polyester Resin

Lu Jiaqi¹, Xu Yuanyuan¹, Qi Rongrong¹, Yu Xibin²

(1. School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China;

2. School of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai 200235, China)

Abstract: Two kinds of rare earth doped inorganic fluorescent powders including cerium doped aluminum yttrium oxide (YAG: Ce) and europium doped calcium sulfide (CaS: Eu) were selected, and an organic lanthanide complex was synthesized as fluorescer. Luminescent unsaturated polyester resin (UPR) composites were prepared by adding luminescent rare earth powders into UPR during the curing process. The effects of the type and amount of fluorophores on the luminescent property of composites were investigated in details. The results show that the fluorophores remain their original luminescent characters in UPR. The prepared luminescent UPR composites can be excited under visible light or ultraviolet (UV) light, emitting yellow or red light. The luminescent properties of the composites are determined by the type of rare earth ion, Ce³⁺ doped luminescent UPR exhibits yellow-emission and Eu³⁺ doped luminescent UPR shows red-emission. The luminescent intensity of composites enhances with the increase of luminescent content. The optimum amount is 1%~2%.

Keywords: unsaturated polyester resin; luminescent material; luminescent property

不饱和聚酯树脂 (UPR) 是当前应用极为广泛的一种重要的热固性树脂, 它是由饱和的二元醇与不饱和的二元酸 (或酸酐) 缩聚而成的聚合物, 具有强度高、易加工、密度低等优点且原料易得、价格低廉, 其复合材料被广泛应用于交通、建材、电子等工业。近 20 年来对 UPR 复合材料性能的要求越来越高, 也促进了它的开发和应用。

目前, 对 UPR 的研究主要集中在增韧改性和控制体积收缩率上^[1-4], 极少将其作为树脂基体制备荧光材料。UPR 加工简单、灵活、成本低, 如能赋予其荧光功能, 可以在标识和路标中得到应用。

稀土离子具有特别的电子层结构和丰富的能级数量, 是一个巨大的发光宝库。稀土荧光材料具

有发光谱带窄、色纯度高、光吸收能力强、光转换效率高等特点, 使之成为一种应用广泛、性能优越的发光材料^[5-6]。按照基质的不同, 稀土发光材料可以分为两种^[7], 一种是稀土无机荧光材料, 如铕掺杂的硫化钙 (CaS: Eu) 和铈掺杂的钇铝石 (YAG: Ce), 将稀土离子掺杂到无机化合物基质中, 形成发光中心离子, 通过发光中心离子的能级跃迁产生荧光。另一种是稀土有机荧光材料, 如羟基苯甲酸四元稀土铕 (Ⅲ) 配合物 [Eu(DPA)₃phen], 选择合适的配体与稀土离子进行络合, 使配体能有效地把激发态能量

^{*} 国家自然科学基金项目 (21173145)

联系人: 戚嵘嵘, 副教授, 主要从事高分子材料加工与改性研究

收稿日期: 2012-10-18

传递给中心离子,进而产生荧光。

为了适应不同的使用条件,笔者选用了 CaS : Eu, YAG : Ce, Eu(DPA)₃phen 三种在不同环境下激发,并且可以发射出不同光线的荧光剂,通过物理掺杂的方法与 UPR 进行复合得到了三种荧光复合材料,考察了荧光剂种类和含量对复合材料荧光性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

UPR : 上海新天和树脂有限公司;

CaS : Eu : 上海师范大学;

YAG : Ce : 上海师范大学;

对羟基苯甲酸 (DPA) : 国药试剂有限公司;

邻菲罗啉水合物 (phen · H₂O) : 国药试剂有限公司;

三氧化二铈 (Eu₂O₃) : 国药试剂有限公司;

无水乙醇 (EtOH) : 国药试剂有限公司;

盐酸: 国药试剂有限公司;

过氧化苯甲酰 (BPO) : 经氯仿和乙醇精制, 国药试剂有限公司。

1.2 设备与仪器

搅拌器: 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;

平板硫化机: XLB-D 型, 湖州顺力橡胶机械有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Spectrum 100 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

紫外-可见分光光度计 (UV-DRS) : Cary 100 型, 美国瓦里安公司;

荧光分光光度计: Varian 型, 美国瓦里安公司。

1.3 试样制备

(1)Eu(DPA)₃phen 的制备。

含有 50 mL EtOH 的 250 mL 的圆底烧瓶中, 加入 5.52 g DPA(0.04 mol), 加热至 60 ℃, 搅拌 10 min。将 1.98 g phen · H₂O(0.01 mol) 加入烧瓶中, 搅拌 10 min。在 100 mL 小烧杯中加入 1.76 g Eu₂O₃(0.05 mol), 再加入 4 mL 盐酸, 溶液蒸至近干时, 加入少量去离子水, 继续蒸至近干, 如此反复 2 ~ 3 次, 产物保存在圆底烧瓶中。

(2)UPR / 荧光剂复合材料的制备。

将一定质量的荧光剂和 100 g UPR 混合后, 加入 1 g BPO, 混合均匀。混合物在真空烘箱中常温下抽真空 10 min 后, 倒入模具中在平板硫化机上固化。固化过程为 50 ℃ 下 2 h, 70 ℃ 下 10 h, 100 ℃

下固化 2 h。

1.4 性能测试

FTIR 分析: 采用 KBr 压片法对产物结构进行表征, 测试波数范围为 500 ~ 4 000 cm⁻¹;

紫外-可见分光光谱: 采用 UV-DRS, 测试波长范围 250 ~ 750 nm ;

荧光光谱: 采用荧光分光光度计分别测试样品的激发光谱和发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 有机荧光剂 Eu(DPA)₃phen 的制备与表征

第一配体选用的是 DPA, 其属于有机羧酸类配体, 与稀土离子的配位能力很强, 形成的配合物比较稳定, 且羧基氧离子能与稀土离子形成双齿螯合、双齿桥连和单齿等多种配位形式, 使得羧酸稀土类配合物具有层状、无限链状和网状聚合物等多种新颖的特殊结构^[8]。第二配体选用 phen, 其在紫外光区有很强的吸收, 配位后能极大地提高稀土配合物的荧光强度。合成方法采用化学沉降法, 反应方程式见图 1。

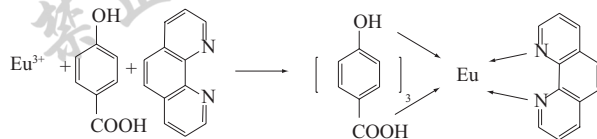


图 1 制备 Eu(DPA)₃phen 的反应方程式

DPA 和 phen 及制备得到的 Eu(DPA)₃phen 的 FTIR 谱图见图 2。由 DPA 的谱图可看出, 2 660, 2 549 cm⁻¹ 处是 DPA 中羧基的缔合峰^[9], 1 690 cm⁻¹ 处是 DPA 的羧基中羰基的特征伸缩振动峰。在稀土配合物中 DPA 配体在 2 660, 2 549, 1 690 cm⁻¹ 处的振动峰均已消失, 而在 1 519, 1 426 cm⁻¹ 处分别出现了羰基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动两个新峰, 这表明 DPA 中羧基已与稀土离子进行了配位。同时稀土配合物中 phen 高频区的特征振动峰^[10]δ_{C-C}(854 cm⁻¹) 和 δ_{C-H}(738 cm⁻¹) 移至 847 cm⁻¹

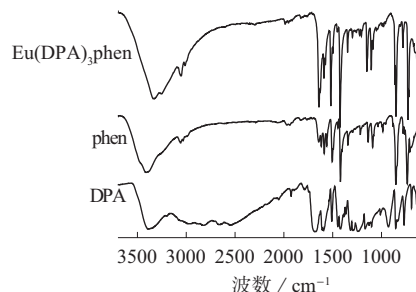


图 2 DPA 和 phen 及 Eu(DPA)₃phen 的 FTIR 谱图

和 729 cm^{-1} , 表明 phen 也参加了配位, 在配合物的 FTIR 谱图中 3338 cm^{-1} 处为配位水中羟基的振动峰, 说明配合物中有配位水的存在。综合以上结果, 可以得出配合物结构式为 $\text{Eu}(\text{DPA})_3\text{phen} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2 荧光剂的紫外-可见吸光性能研究

选用的三种不同荧光剂由于组成不同, 使得它们在紫外-可见光区的吸光范围不同。其中稀土无机荧光剂 $\text{CaS}:\text{Eu}$ 和 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 主要是通过无机基质 CaS 和 YAG 进行吸光, 而稀土有机配合物 $\text{Eu}(\text{DPA})_3\text{phen}$ 主要是通过配体 DPA 和 phen 进行吸光。荧光剂的吸光范围对其应用范围有很大的影响, 因此需要对其进行紫外-可见吸光光谱研究。

三种荧光剂的紫外-可见光吸收图谱如图 3 所示。由图 3 可以看出, $\text{Eu}(\text{DPA})_3\text{phen}$ 荧光剂在 320 nm 紫外光区有强吸收; $\text{YAG}:\text{Ce}$ 荧光剂可吸收 455 nm 左右处的光; $\text{CaS}:\text{Eu}$ 荧光剂的吸收范围为 $420\sim 600\text{ nm}$ 。对比三种荧光剂, $\text{Eu}(\text{DPA})_3\text{phen}$ 主要吸收紫外光, 而 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 及 $\text{CaS}:\text{Eu}$ 则主要吸收可见光。 $\text{Eu}(\text{DPA})_3\text{phen}$ 和 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 的吸收峰较强, 吸收范围窄, 而 $\text{CaS}:\text{Eu}$ 的吸收峰强度不大, 但吸收的宽度较大, 为宽带吸收, 这使其能够从可见光中很宽的波长范围内吸收能量, 拓宽了其使用领域。

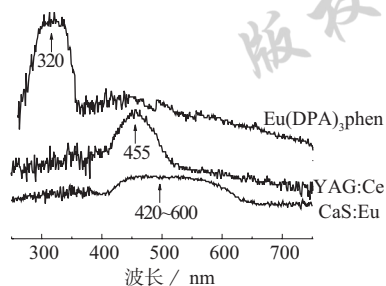


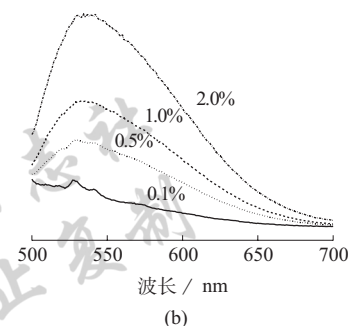
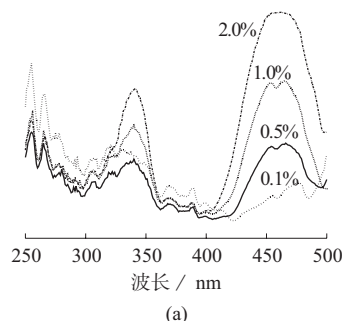
图 3 荧光剂的紫外-可见光吸收图谱

2.3 复合材料的荧光性能研究

(1) UPR/YAG:Ce 复合材料的荧光光谱。

不同荧光剂含量时 UPR/YAG:Ce 复合材料的激发和发射图谱见图 4。由图 4 可见, UPR/YAG:Ce 可被 $440\sim 470\text{ nm}$ 波长范围的光很好地激发, 其最大激发波长为 455 nm , 发出的光为黄绿光, 最大发射波长位于 535 nm 。随着荧光剂含量的增加, 其激发强度和发射强度均增加, 并在 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 含量为 2% 时达到最大。激发光谱中, 样品在 455 nm 处的显著吸收谱带对应于 $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^5\text{D}$ 的跃迁。发射谱图中 530 nm 处的显著谱带对应于 Ce^{3+} 的 $^5\text{D} \rightarrow ^4\text{F}$ 特征跃迁^[11]。对比纯 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 的紫外

-可见光吸收谱图及添加到 UPR 后的样品荧光光谱可发现, 其激发峰位置没有明显变化, 说明添加到 UPR 中后 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 的内部结构没有发生改变, 其发光机理没受影响。

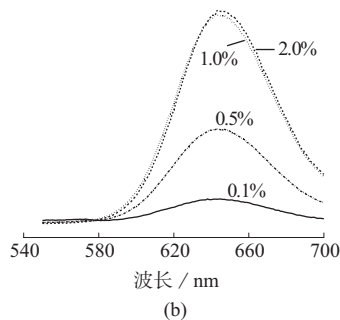
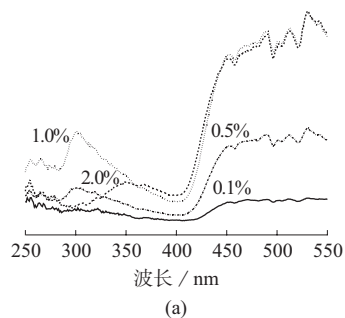


a—激发图谱; b—发射图谱

图 4 不同荧光剂含量 UPR/YAG:Ce 复合材料的激发和发射图谱

(2) UPR/CaS:Eu 复合材料的荧光光谱。

不同荧光剂含量时 UPR/CaS:Eu 复合材料的激发和发射图谱见图 5。由图 5 可以看出, UPR/



a—激发图谱; b—发射图谱

图 5 不同荧光剂含量 UPR/CaS:Eu 复合材料的激发和发射图谱

CaS : Eu 可被 420 ~ 600 nm 波长范围的光很好地激发,发出的光为红光,最大发射波长位于 544 nm。随着荧光剂含量的增加,其激发强度和发射强度均增加,分别在 CaS : Eu 的含量为 1%, 2% 时达到最大。CaS : Eu 的红光发射对应于 Eu^{2+} 的 ${}^4\text{F}_6({}^5\text{D}_{1/2}) \rightarrow {}^4\text{F}_7({}^8\text{S}_{7/2})$ 宽带发射^[12]。位于 420 ~ 600 nm 的宽带光谱为主激发带,其激发峰值位于 544 nm,是由于 Eu^{2+} 的 ${}^4\text{F}_7 \rightarrow {}^4\text{F}_6({}^5\text{D}_{1/2})$ 跃迁引起所致。对比纯 CaS : Eu 荧光剂的紫外 - 可见光吸收图谱及添加到 UPR 后的样品荧光光谱可发现,其激发峰的位置没有发生变化,说明添加到 UPR 中后, CaS : Eu 的内部结构没有发生改变,其发光机理没受影响。

(3)UPR / Eu(DPA)₃phen 复合材料的荧光光谱。

荧光剂含量 1% 时 UPR / Eu(DPA)₃phen 复合材料的激发和发射图谱见图 6。由图 6 可见, UPR / Eu(DPA)₃phen 可以在 320 nm 紫外光下激发,最大发射波长为 612 nm,此峰属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 能级跃迁特征峰。与 UPR / CaS : Eu 复合材料相比,由 Eu(DPA)₃phen 配合物制备的可发红光的 UPR / Eu(DPA)₃phen 复合材料的发射峰较尖锐,荧光单色性好,而且可以将紫外光转换到可见光区,可以应用于抗紫外材料中。

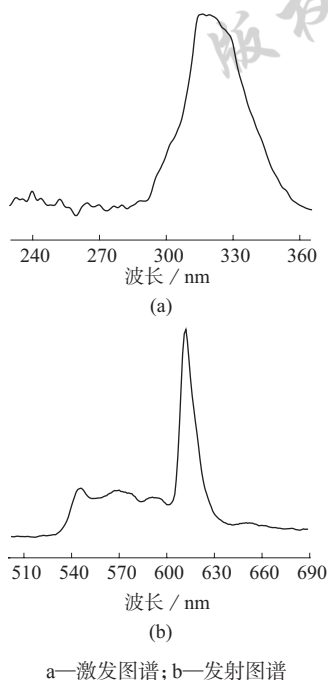


图 6 UPR / Eu(DPA)₃phen 的激发和发射图谱

综合比较三种荧光材料,可以得出, UPR / YAG : Ce 和 UPR / CaS : Eu 复合材料主要在可见

光区被激发,而 UPR / Eu(DPA)₃phen 复合材料在紫外光区被激发,这与之前荧光剂的紫外 - 可见吸光光谱结果相一致。复合材料产生的荧光主要取决于稀土离子的种类,含 Ce 的荧光材料发出黄绿色荧光,含 Eu 的荧光材料发出红色荧光。

3 结论

为扩大 UPR 的应用范围,制备了 UPR / 荧光剂复合材料,并研究了其荧光性能。结果表明, UPR / YAG : Ce 被 440 ~ 470 nm 波长范围的光很好地激发,发出的光为黄绿光; UPR / CaS : Eu 在 420 ~ 600 nm 波长范围内均能被很好地激发,发出的光为红光; UPR / Eu(DPA)₃phen 可在 310 ~ 320 nm 紫外光区范围内激发,发出红光。UPR / 荧光剂复合材料的发光强度随荧光剂添加量的增加而增强,并在 1% ~ 2% 处达到最大。

参考文献

- [1] Benny C A, Thachil E T. Modification of isophthalic unsaturated polyester resin using elastomers bearing reactive functional groups progress in rubber[J]. *Plastics and Recycling Technology*, 2004, 20(4):247-266.
- [2] Seyhan A T, Florian H G, Metin T, et al. Critical aspects related to processing of carbon nano-tube / unsaturated thermoset polyester nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(2):374-379.
- [3] Guhanathan S, Devi M S. Synthesis and application of multilayered core shell particles for toughening of unsaturated polyester resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94(2):511-528.
- [4] Ramis X, Cadenato A, Morancho J M, et al. Polyurethane-unsaturated polyester interpenetrating polymer networks: thermal and dynamic mechanical thermal behavior[J]. *Polymer*, 2001, 42(23):9469-9479.
- [5] Gao X R, Hu M, Lei L X, et al. Enhanced luminescence of europium-doped layered double hydroxides intercalated by sensitizer anions[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47:2104-2106.
- [6] 吴惠霞, 徐丽霞, 忻驰洋, 等. 掺杂镧、钇的铽(Ⅲ)乙酰丙酮三元配合物的合成及荧光性质研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25:69-72.
- [7] Wu Huixia, Xu Lixia, Xin Chiyang et al. Synthesis and photoluminescence properties of Tb^{3+} -acetylacetonate ternary complexes doped with La^{3+} or Y^{3+} [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25:69-72.
- [8] Wang Y H, Li B, Zhang L M, et al. Improved photoluminescence properties of a novel europium(III) complex covalently grafted to organically modified silicates[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 349:505-511.
- [8] Tan C L, Wang Q M. Photophysical studies of novel lanthanide

- (Eu³⁺ and Tb³⁺) luminescent hydrogels[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2011, 14: 515–518.
- [9] 何玉鲜, 西鹏, 黄象安. 羟基苯甲酸四元稀土 Eu(Ⅲ) 配合物的合成和表征及荧光性能[J]. 东华大学学报, 2007, 33(5): 682–686.
- He Yuxian, Xi Peng, Huang Xiang'an. Synthesis, characterization and luminescence properties of the quaternary rare earth complex of Eu(Ⅲ) with DPA and Phen[J]. Journal of Donghua University, 2007, 33(5): 682–686.
- [10] Yang C L, Luo J X, Ma J Y, et al. Synthesis and photoluminescent properties of four novel trinuclear europium complexes based on two tris- β -diketones ligands[J]. Dyes and Pigments, 2011, 92: 696–704.
- [11] 黎学明, 陶传义, 孔令峰, 等. 亚微米级 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ 荧光剂的共沉淀法合成、表征及光致发光[J]. 无机化学学报, 2007, 23(8): 1409–1414.
- Li Xueming, Tao Chuanyi, Kong Lingfeng, et al. Synthesis and luminescent characterization of submicron-sized Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ yellow phosphor by coprecipitation method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(8): 1409–1414.
- [12] Sun X L, Hong G Y, Zhang G L, et al. The luminescence properties of CaS:Eu²⁺ excited by pico-second laser pulse[J]. Journal of Luminescence, 2001, 92: 307–310.

帝斯曼落成全新耐高温聚酰胺生产设施

全球领先的生命科学与材料科学公司——荷兰皇家帝斯曼集团, 目前已经建成第三座 Stanyl®ForTii™ 耐高温聚酰胺生产设施。该工厂与帝斯曼现有的两家工厂同处于荷兰赫伦。作为一种全新的聚合物, Stanyl®ForTii™ 高性能聚酰胺被广泛应用于电子、汽车和其它市场, 因此需要增加其产能以满足市场需求的强劲增长。

帝斯曼工程塑料业务部全球总裁 Roelof Westerbeek 表示: “我们很高兴, 客户对这种高性能聚合物表现出浓厚兴趣。在首次推向市场后的短短四年间, 我们已将产能扩大了两次。此举表明帝斯曼对材料科学的坚定承诺, 并将继续投资以满足客户对可持续创新材料的需求。”

帝斯曼 Stanyl® 和 Stanyl®ForTii™ 产品系列业务总监 Ivo Lansbergen 表示: “与液晶聚合物或聚邻苯二甲酰胺等替代解决方案相比, Stanyl®ForTii™ 具有极低的翘曲和环境影响, 这是其成为一些主要 OEM 首选材料的主要原因。目前, Stanyl®ForTii™ 已被广泛应用于当今蓬勃发展的 IT 行业, 例如智能手机、平板电脑和超级本等。”

当前, 电子行业设计师面临一项重大挑战: 即如何制作出在组装至印刷电路板 (PCB) 后不会变形的连接器; 连接器和印刷电路板的厚度日益降低, 长度日益增加, 致使这种挑战的难度与日俱增, 现在有了 Stanyl®ForTii™, 这一难题便迎刃而解。Stanyl®ForTii™ 拥有较低的线性热膨胀系数 (CLTE), 不仅能够与 PCB 的 CLTE 相匹配, 而且与钢和铝的 CLTE 相近, 因此汽车客户能够实现比以往更积极的金属替代方案, 减轻质量、提高燃油经济性并减少排放。

Stanyl®ForTii™ 具有出色的耐高温性和力学性能, 刚度极高, 所有阻燃等级均不含卤素和红磷阻燃剂。 (慧聪网)

美研究人员呼吁在隔热材料中禁用阻燃剂

据《科学日报》(Science Daily) 报道, 美国研究人员正在呼吁修改美国的建筑规范, 因为有一项研究表明, 通常在泡沫保温材料中强制添加的阻燃剂不仅对人体健康和环境有害, 而且对于本身已经有防火隔热层的建筑物来说, 再添加阻燃剂对防火没有任何帮助。

《科学日报》称, 来自加州大学研究中心和劳伦斯伯克利国家实验室的研究人员对 1970 年代至今的防火安全文献资料进行了研究。

该报道称, 研究人员得出结论, 在聚苯乙烯、聚异氰酸酯和聚氨酯等塑料保温材料中添加卤代有机化合物既费钱, 又没有效果, 而且对环境有害。

这些结论被发表在最新一期的《建筑物研究和信息》上。

(塑新网)

伊士曼非邻二甲酸酯增塑剂需求有望增长

伊士曼化工已在 2012 年将 2011 年收购的一座工厂改建为非邻苯二甲酸酯增塑剂生产厂, 因为该产品颇受发达国家青睐且其市场需求在整个增塑剂行业来说处在领先地位。

2011 年, 伊士曼耗资 1 亿美元从斯特林化工收购德州一工厂。目前该厂正在生产伊士曼 168 非邻二甲酸酯增塑剂, 这将使其整体产能提高 60%。

伊士曼增塑剂业务总监 Steve Cullen 指出, 北美和欧洲市场非邻二甲酸酯增塑剂需求年增长率在 7%, 这对整个增塑剂行业需求度来说是极高的。

非邻二甲酸酯增塑剂应用广泛, 涉及 PVC, 玩具, 育儿用品, 食品接触材料, 医疗仪器等产品生产。终端市场包括建筑业、医疗保健业以及婴幼儿护理用品等。

伊士曼在过去三年陆续收购工厂, 目前已拥有 10 座非邻二甲酸酯增塑剂生产厂, 为北美、拉丁美洲、欧洲以及亚洲提供货源。

Cullen 预计未来约 95% 的增塑剂会用来柔化 PVC 管材, 且随美国建筑业复苏, 需求有望增长。 (慧聪网)

帝人碳纤维增强热塑性塑料厂投运

日本帝人有限公司近日宣布, 其位于日本爱媛县松山的碳纤维增强热塑性塑料 (CFRTP) 中型工厂开始运营。

该工厂采用帝人专有技术生产 CFRTP 及组件, CFRTP 组件比模塑复合材料制品所需的时间大大缩短, 成型时间不到 1 min, 可以实现快速成型和性能评估测试, 包括复杂的大型部件的生产。CFRTP 组件具有显著的轻量化优势, 在汽车和其它工业领域应用广泛。 (石化信息网)