

稀土铈聚氨酯发光材料的合成及性能

邱凤仙 史成亮 笪祖林 杨冬亚

(江苏大学化学化工学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 以对羟基苯甲酸和丙烯酰胺为配体, 合成了铈-对羟基苯甲酸-丙烯酰胺三元稀土配合物, 利用该三元稀土配合物中游离的羟基作为活性基团, 以二丁基二月桂酸锡(T-12)为催化剂, 与具有活性基团异氰酸根的甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)反应制备新的键合型稀土高分子聚氨酯发光材料。通过红外、热分析和荧光光谱分析表征了发光材料的结构、热稳定性和发光性能, 结果表明, TDI 中异氰酸根的特征 2270 cm^{-1} 吸收峰消失, 含羟基的铈配合物与异氰酸酯单体反应完全; 在 214 nm 波长激发下, 配合物及发光材料在 619 nm 和 592 nm 处均能发出较强的特征荧光, 预计在新型发光涂料方面有着广阔的应用前景。

关键词: 铈配合物; 稀土; 聚氨酯; 荧光光谱; 发光涂料

中图分类号: TQ050.4

引言

稀土元素因具有丰富的能级和 4f 电子跃迁等电子结构的特殊性而具有光、电、磁等许多特性^[1-2], 已在光致发光、激光材料以及太阳能转换材料等领域具有潜在的应用前景。然而, 稀土无机材料存在着难加工成型、价格高, 而稀土有机小分子配合物则存在稳定性差等问题, 这些因素限制了稀土发光材料更为广泛的应用。将稀土元素引入到高分子材料中, 使高分子材料兼具稀土离子发光强度高、色纯度高和高分子材料优良的加工成型性能等优点, 可为荧光材料开辟新的途径^[3]。

从 20 世纪 60 年代初, Wolff 等^[4]研究了铈-噻吩甲酰三氟丙酮在聚甲基丙烯酸甲酯中的荧光和发光性质以来, 一些学者^[5-7]利用稀土元素与高分子材料进行了大量的研究工作, 取得了一些值得关注的结果。研究方法基本分为两种: ①稀土小分子配合物直接与高分子混合得到掺杂的高分子荧光材料。该方法主要为物理混合, 相对比较简单, 但是存在许多局限性, 如稀土配合物与高分子材料之间相

容性差, 易发生相分离, 从而影响材料性能, 如强度受损、透明性变差、荧光分子在浓度高时发生淬灭作用, 导致荧光寿命降低; ②通过化学键合的方式先合成可发生聚合反应的稀土配合物单体, 然后与其他有机单体聚合得到发光高分子材料, 用这种方法制得的荧光材料中稀土离子分布均匀, 不成簇, 不出现浓度淬灭现象^[8]。

本文依据第二种方法, 首先合成含游离的羟基的稀土铈配合物, 并将其作为多元醇的单体, 在二丁基二月桂酸锡催化剂作用下, 与具有活性基团异氰酸根的芳香族二异氰酸酯, 即甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)反应, 制备了新的键合型稀土聚氨酯的发光材料。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

氧化铈(Eu_2O_3)、对羟基苯甲酸(HDBA)、95%乙醇、无水乙醇, 均为分析纯, 二丁基二月桂酸锡(T-12), 化学纯, 以上试剂国药集团化学试剂有限公司; 浓盐酸, 化学纯, 上海化学试剂有限公司; 乙醇钠-无水乙醇溶液的制备参考文献^[9]; 丙烯酰胺(AM)、二羟甲基丙酸(DMPA)、甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI), 工业品, 上海凌峰化学试剂有限公司。

元素分析采用 Foss Heraeus CHN-O-Rapid 型元素分析仪; 红外光谱测量采用 Nicolet Avatar 360 型傅立叶变换红外分析仪(KBr 压片法); 热重分析采用 Netzsch STA449C 型热分析仪, 在 N_2 保护下进

收稿日期: 2008-02-14

基金项目: 中国博士后科学基金(20070420973); 江苏省博士后科研资助计划项目(0602037B); 江苏大学高级人才基金(06JDG015/06JDG076)

第一作者: 女, 1965 年生, 教授, 工学博士

E-mail: fxqiuchem@163.com

行测试,升温速度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 激发光谱和发射光谱用 Varian Cary Eclipse 荧光分光光度计测试,狭缝宽度 5 nm , 激发源为 175 W 氙灯,光电倍增管电压 400 V ,扫描频率为 $600\text{ nm}/\text{min}$ 。

1.2 含羟基的铈配合物的合成

将 2 mmol 的氧化铈完全溶于 15 mL 浓盐酸中,加热蒸发,得到固体氯化铈。待固体冷却后,加 20 mL 95% 乙醇溶解,得到透明的氯化铈-乙醇溶液。将 8 mmol 丙烯酸胺溶于适量乙醇中,然后把氯化铈的乙醇溶液滴入该丙烯酸胺溶液中,升温至 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$,再加入含 12 mmol 的对羟基苯甲酸的乙醇溶液,用醇钠调节反应液 pH 值为 $6.5\sim 7.5$,继续反应 5 h ,静置一夜,析出沉淀,抽滤,分别用乙醇和蒸馏水洗涤至产物无氯离子(用硝酸银溶液检验),再用丙酮洗涤一次,将产物真空干燥至恒重,得白色铈-对羟基苯甲酸-丙烯酸胺三元稀土配合物(complex)固体粉末。

配合物中的 C、H、N 含量采用采用 Foss Heraeus CHN-O-Rapid 型元素分析仪测定,稀土离子含量采用 EDTA 容量法测定^[10],该三元配合物测量值(%)为:C 45.16 ,H 3.58 ,N 4.03 ,Eu 20.62 ,按分子式组成为 $\text{Eu}(\text{AM})_2(\text{HDBA})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的计算值(%)为:C 44.82 ,H 3.76 ,N 3.87 ,Eu 21.01 ,各元素的实测值与理论计算基本相符。

1.3 稀土水性聚氨酯发光材料的合成

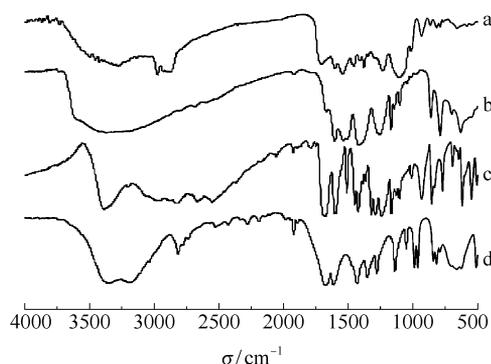
上述制备的三元配合物中含有游离的羟基-OH,将其作为单体,以二丁基二月桂酸锡(T-12)为催化剂,加入甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI),缓慢升温至 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温搅拌 3 h ,降温至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,用三乙胺调节 pH 至中性,用旋转蒸发器除溶剂,加水乳化,用乙二胺为扩链剂,保温搅拌 40 min ,反应结束,制得新型的键合型的含稀土聚氨酯(polyurethane,简称 PU)的发光材料(PU-complex)。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

分别对有机小分子、配合物(complex)及发光材料(PU-complex)进行 FT-IR 表征,结果如图 1。配合物(complex)的红外光谱与其配体的红外光谱存在明显的不同,说明配体在形成配合物后结构环境发生了改变。对羟基苯甲酸的羧基特征吸收峰在形成配合物后消失,在 1531 cm^{-1} 和 1415 cm^{-1} 处出现了吸收峰,说明与 Eu^{3+} 离子发生了配位。丙烯酸胺

配体中 C=C 键的伸缩振动吸收峰为 1610 cm^{-1} ,在配合物中,此吸收峰出现在 $1585\text{ cm}^{-1}\sim 1612\text{ cm}^{-1}$ 处,发生了红移;丙烯酸胺配体中 C=O 键的伸缩振动吸收峰位于 1675 cm^{-1} 处,且吸收很强,在形成配合物后此吸收峰消失,表明 Eu^{3+} 离子与丙烯酸胺发生了配位。同时,配合物于 $3410\sim 3440\text{ cm}^{-1}$ 出现一宽吸收峰,应为水分子振动吸收峰,表明配合物中含有结晶水。另外,PU-complex 图中,TDI 中-NCO 的特征 2270 cm^{-1} 吸收峰消失,表明配合物与异氰酸酯单体反应完全,进一步证明了合成的为键合型稀土聚氨酯发光材料。



a—PU 发光材料; b—三元配合物; c—对羟基苯甲酸; d—丙烯酸胺

图 1 单体、配合物及 PU 发光材料的红外谱图
Fig. 1 FT-IR spectra of PU-complex, complex, HDBA, AM

2.2 稀土聚氨酯发光材料的热性能

将发光材料进行热稳定性测试,其热重分析(TGA)曲线见图 2。TGA 曲线上有三个明显的失重台阶,图中(1)为低温阶段,主要为夹在高分子链中的小溶剂分子;(2)为配合物中有机小分子丙烯酸胺配体脱去;(3)为高温阶段,分解并分别脱去配体对羟基苯甲酸酸根和 TDI,最后剩下铈的氧化物,可

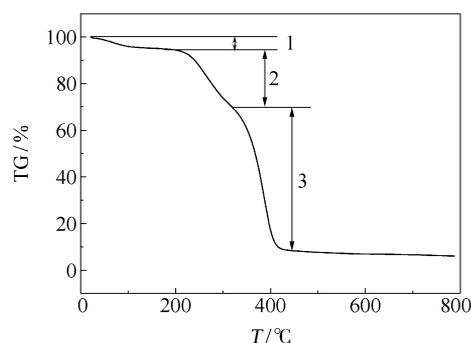


图 2 发光材料的 TGA 曲线

Fig. 2 TGA curve of PU-complex

见该发光材料从室温到 200℃ 之间具有较好的热稳定性。

2.3 荧光光谱分析

测定了配合物的激发光谱和发射光谱, 见图 3 和 4。

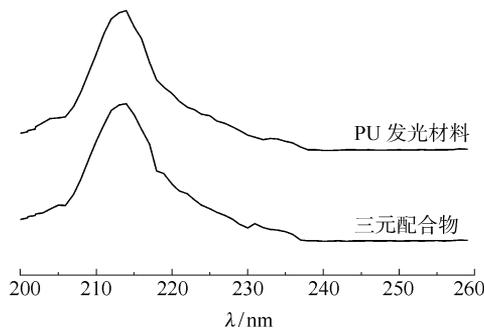


图 3 配合物及 PU 发光材料的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra of complex and PU-complex

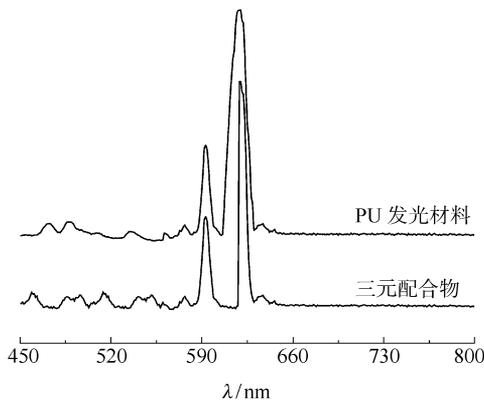


图 4 配合物及 PU 发光材料的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of complex and PU-complex

由图 3 可见, 配合物的最佳激发波长为 214 nm。图 4 可见, 在 214 nm 紫外光激发下, 配合物 (complex) 和含稀土发光材料 (PU-complex) 位于 619 nm、592 nm 左右都出现了两组强度不同的发射峰, 分属于 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁。其中 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 轨道跃迁所发射的为最强发射, 波长约 619 nm, 这是 Eu^{3+} 的特征红色发光, 单色性好, 这主要是因为是在稀土配合物中由配体到中心稀土离子存在 Forster 能量传递^[11], 配合物中的对羟基苯甲酸和丙烯酰胺配体吸收紫外光后, 进行 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 电子由基态 S_0 跃迁到最低激发单重态 S_1 , S_1 经系间穿越到激发三重态 T_1 , 通过键的振动耦合由最低激发三重态 T_1 向铈离子振动态能级进行能量转移, 铈离子的基态电子受激发跃迁到激发态; 电子由激发态能级返回基态时, 从而发射稀土铈离子 Eu^{3+}

的特征荧光。

另外也可看出合成的稀土高分子发光材料的荧光强度较配合物的荧光强度高, 这主要是由于形成聚合结构体系, 且能量给体 (即对羟基苯甲酸和丙烯酰胺) 大于能量受体 (Eu^{3+}), 使由配体第一单重激发态到配体的激发三重态的系间窜跃 ($S_1 \rightarrow T_1$) 得到增强, 提高 Eu^{3+} 的荧光性能, 即该材料具有稀土铈的高效单色荧光。研究了稀土高分子发光材料在 20~60℃ 范围内的荧光谱图 (见图 5), 由图可看出, 随着温度的升高, 荧光强度降低, 但变化不大, 说明具有较好的热稳定性, 预计该材料在优化有机电致发光器件 (OLEDs) 和发光油漆方面有着广阔的应用前景。

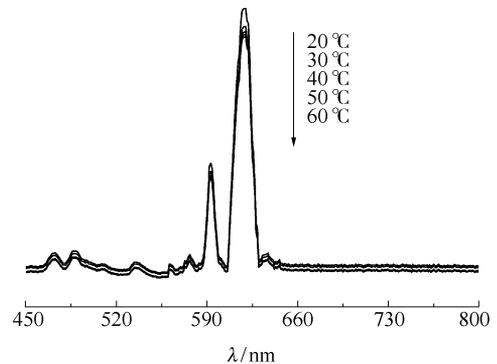


图 5 不同温度下 PU 发光材料的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of PU-complex at different temperatures

3 结论

制备了键合型稀土聚氨酯发光材料。在多种配体的协同作用下, 该材料具有较好的热稳定性, 在 214 nm 波长光的激发下, 发射 Eu 的特征荧光红光且单色性好, 随着温度的升高, 荧光强度变化不大, 仍能保持较高的荧光强度, 可以作为发光涂料等候选材料。

参考文献:

- [1] Daniel A M E, Le H N, Benjamin C, et al. Thiophene-containing poly (arylene-ethynylene)-alt-poly (arylene-vinylene)s: Synthesis, characterisation and optical properties[J]. Polymer, 2005, 46(23): 9585 - 9595.
- [2] Jiu Hongfang, Ding Jianjun, Sun Youyi, et al. Fluorescence enhancement of europium complex co-doped with terbium complex in a poly(methyl methacrylate) matrix [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(3):

- 197–202.
- [3] 马居良,倪惠琼,章小兵. 稀土/高分子光致发光材料的研究现状和展望[J]. 安徽化工, 2007, 33(1): 8–12.
- [4] Wolff N E, Pressley R J. Optical maser action in an Eu^{3+} -containing organic matrix[J]. Applied Physics Letters, 1963, 2(8): 152–153.
- [5] 李秀芳, 邓振波, 张元元, 等. 铽配合物 $\text{Tb}(\text{o-MBA})_3\text{phen}$ 与 PVK 掺杂体系的发光机理[J]. 发光学报, 2007, 28(1): 39–43.
- [6] 郑新友, 吴有智, 朱文清, 等. 联苯乙烯类蓝色发光材料 DPVBi 的合成及发光性质研究[J]. 发光学报, 2003, 24(3): 265–268.
- [7] Zhao L M, Yan B. Novel polymer-inorganic hybrid materials fabricated with in situ composition and luminescent properties[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353(52–54): 4654–4659.
- [8] 潘远凤, 郑安呐, 胡福增, 等. 稀土铈苯甲酸丙烯酸邻菲罗啉四元配合物与苯乙烯共聚物的研究[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2006, 32(1): 65–68.
- [9] 司航. 有机化工原料[M]. 北京: 化工出版社, 1999: 101.
- [10] 郭栋才, 易立明, 舒万良, 等. 铈-芳香羧酸-丙烯酸三元配合物的合成及发光性能研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(11): 2003–2006.
- [11] 白峰, 邓振波, 高新, 等. 苯甲酰水杨酸铽与 PVK 混合体系的发光特性[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(6): 652–655.

Preparation and properties of a rare earth europium polyurethane luminescence material

QIU FengXian SHI ChengLiang DA ZuLin YANG DongYa

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang Jiangsu 212013, China)

Abstract: A ternary complex $\text{Eu}(\text{AM})_2(\text{HDBA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was synthesized using the ligands *p*-hydroxybenzoic acid (HDBA) and acrylic amide (AM). The labile —OH functional group in the ternary complex was used to react with the —NCO functional group of toluene diisocyanate (TDI) in the presence of a dibutyltin dilaurate (T-12) catalyst. A novel photoluminescent material containing both rare-earth and polyurethane polymer was obtained and characterized by FT-IR, thermogravimetric analysis and fluorescence spectroscopy. The characteristic IR absorption band of isocyanate at 2270 cm^{-1} was not present in the product showing that all the monomer had been consumed. Both the ternary complex and photoluminescent polymer material emitted characteristic fluorescence at 619 nm and 592 nm after excitation at a wavelength of 214 nm, and have potential applications as new luminescent paint.

Key words: europium complexes; rare-earth; polyurethane; fluorescence spectrum; luminescent paint