

稀土铽三元配合物/橡胶复合材料的制备及荧光性能研究

杨程, 刘力, 张婉, 隋轶巍, 贺磊, 张立群

(北京化工大学北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室, 北京 100029)

摘要:采用稀土铽氧化物(Tb_4O_7)、邻苯二甲酸氢钾(KHPht)和邻菲罗啉(Phen)合成铽三元配合物 $Tb(Ph)_3Phen$,通过机械共混、交联成型制备 $Tb(Ph)_3Phen/NBR$ 或 $Tb(Ph)_3Phen$ /甲基乙烯基硅橡胶复合材料。扫描电子显微镜观察表明,机械混合后稀土配合物的粒径减小;荧光性能测试表明,当 $Tb(Ph)_3Phen$ 质量分数达到一定值时,复合材料的荧光性能比 $Tb(Ph)_3Phen$ 配合物好,且随着 $Tb(Ph)_3Phen$ 含量增大,复合材料的荧光强度增大,直到 $Tb(Ph)_3Phen$ 质量分数大于0.231时才出现“浓度猝灭”现象; $Tb(Ph)_3Phen$ 质量分数相同时, $Tb(Ph)_3Phen$ /甲基乙烯基硅橡胶体系的荧光强度比 $Tb(Ph)_3Phen/NBR$ 体系大。

关键词:稀土铽三元配合物;NBR;甲基乙烯基硅橡胶;复合材料;荧光性能

中图分类号: TB333; TQ333.7; TQ333.93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2004)05-0261-06

大多数芳香羧酸配体(如邻苯二甲酸氢钾)的三重态能级与稀土铽离子(Tb^{3+})的共振发射能级匹配较好,所形成的配合物能产生稀土离子的特征强烈发射,发光性能优良^[1~3]。这种配合物与稀土生物大分子配合物(氨基酸与稀土离子配合)有相近之处——都是羧基与稀土离子的配合,因此其结构研究对稀土生物大分子的结构探测和功能研究有指导作用^[4,5]。 Tb^{3+} 的主要发光谱线 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 接近人眼视见函数的最大值,是一类很有应用价值的发光物质^[6]。研究^[1,6,7]表明,将这种配合物加入到高分子基体中所形成的复合材料具有一定理论意义和应用价值。

有机稀土高分子发光材料的制备方法有3种:①将稀土荧光配合物通过共混的方式(常用的是溶液共混,例如将 Tb^{3+} 或 Eu^{3+} 的芳香族羧酸和杂环羧酸配合物与水溶性高分子同时溶解,加热成膜;也可以将研细的稀土配合物通过搅拌掺入水溶性高分子化合物溶液中,经处理加工得到表面光滑的高分子膜)均匀分布于高分子介质

中^[8];②将分子链上含有二苯甲酰甲烷(DBM)、苯甲酰丙酮(BA)或噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)等有机配体的聚合物与稀土离子(Tb^{3+} 或 Eu^{3+})反应形成高分子稀土配合物^[9];③首先合成可发生共聚反应的有机配合物发光单体,然后与有机单体聚合,形成高效发光的高分子配合物^[10]。

本工作采用稀土铽氧化物(Tb_4O_7)、邻苯二甲酸氢钾(KHPht)和邻菲罗啉(Phen)合成了铽三元配合物 $Tb(Ph)_3Phen$,首次通过机械共混、静态交联法制备了 $Tb(Ph)_3Phen$ /橡胶复合发光材料,并探讨了该材料的荧光性能。

1 实验

1.1 原材料

铽氧化物(Tb_4O_7),上海跃龙有色金属有限公司产品;邻苯二甲酸氢钾(KHPht),分析纯,北京益利精细化学品有限公司产品;邻菲罗啉(Phen),分析纯,北京市西中化工厂产品;盐酸(质量分数0.36~0.38,分析纯)、氨水(分析纯)和无水乙醇(分析纯),北京化工厂产品;NBR,牌号41,兰州化学工业公司产品;甲基乙烯基硅橡胶(MVQ),北京化工二厂产品;过氧化二异丙苯(硫化剂DCP),上海金龙化学试剂有限公司产品;硫化剂双25,北京化学试剂公司产品。

基金项目:国家自然科学基金与中国节能投资公司联合资助项目(50173004);国家“863”计划资助项目(2003AA324030)

作者简介:杨程(1978-),女,内蒙古集宁人,北京化工大学在读硕士研究生,从事稀土/聚合物复合材料的结构与性能研究。

1.2 试验设备与仪器

DGZ-401 型电热真空干燥箱,天津天宇机电有限公司产品;SHB-B95 型循环水真空泵,郑州长城科工贸有限公司产品;25 t 平板硫化机,上海第一橡胶机械制造厂产品;JIC-725 型双辊开炼机,广东湛江机械厂产品;S-250-Ⅲ型扫描电子显微镜(SEM),英国剑桥公司产品;Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪,英国 Malver 公司产品;Cintra20 型紫外光谱仪,澳大利亚 GBC 公司产品;D/MAX2500VB2+/PC 型 X 射线仪,日本理光公司产品;F-4500 型荧光光谱仪,日本日立公司产品。

1.3 试样制备

(1) $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 三元配合物的制备

反应按 $\text{Tb}_4\text{O}_7/\text{Phen}/\text{KHPhT}$ 的摩尔比为 0.25 : 1 : 3 进行。将 0.012 5 mol 的 Tb_4O_7 、30 mL 盐酸和 30 mL 水在 80~90 °C 下搅拌约 3 h,得澄清透明溶液。继续加热,将过量的盐酸蒸发掉,再加入 0.15 mol 的 KHPhT 、30 mL 乙醇和 30 mL 水,反应约 1 h,最后加入 0.05 mol 的 Phen 、30 mL 乙醇和 30 mL 水,再反应约 8 h,得澄清溶液。将反应物冷却至室温,用氨水将 pH 值调至 6~7,静置,沉淀,抽滤并多次洗涤沉淀至白色,80 °C 下先鼓风干燥,再真空干燥至质量恒定,得白色粉末状 $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 。

(2) $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ /橡胶复合材料的制备

在双辊开炼机上将 $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 按质量分数 0.048,0.091,0.167,0.231 和 0.286 分别加入到 NBR 或 MVQ 中混炼均匀,然后加入硫化剂(NBR 以双 25 作硫化剂,MVQ 以 DCP 作硫化剂),在平板硫化机(170 °C)上硫化成膜,得到 $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ /橡胶复合材料。

1.4 性能测试

$\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 粉体的颗粒尺寸由激光粒度分析仪测试,乙醇作分散相;颗粒形貌由 SEM 观察。NBR 和 MVQ 的紫外光谱(UV)由紫外光谱仪测试。 $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 粉体及其与橡胶的复合材料的 X 射线衍射(XRD)由 X 射线仪测试,X 射线波长为 $\text{K}\alpha^1=0.154\,056\text{ nm}$;荧光性能由荧光光谱仪测试,扫描速度 $2\,400\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描电压 400 V,扫描狭缝宽度:激发光(Ex) 5.0 nm,发射光(Em) 5.0 nm。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 粉体的激光粒度分析

$\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 粉体的粒度分布见图 1。

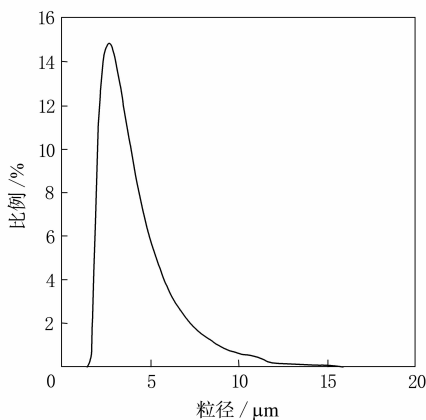


图 1 $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 粉体的粒度分布

由 $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 粉体的激光粒度分析结果可知,粒径(柱状晶体的厚度)在 1.905,2.791 和 5.091 μm 以下的 $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 粉体分别占 10%,50%和 90%。

2.2 $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 粉体及其复合材料的 SEM 分析

$\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 粉体及其复合材料的 SEM 照片见图 2。

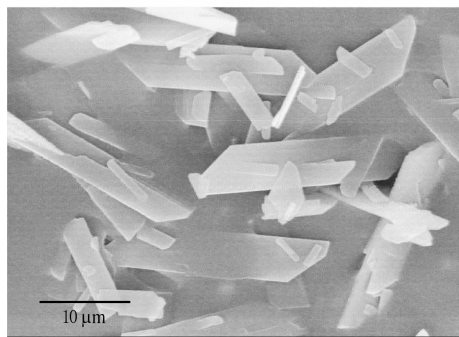
从图 2 可以看出, $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 的原生粒子为规整柱状晶体,最小厚度约 2 μm , $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 粒子在与橡胶基体混合时经机械剪切,粒子尺寸显著减小,形状由规整晶体变为准粒状结构,这有利于 $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 粒子与有机基体的界面结合,使配合物与橡胶大分子间形成可能的配位环境,减少因非辐射跃迁造成的能量损失,提高发光效率。

2.3 $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 粉体及其复合材料的 XRD 分析

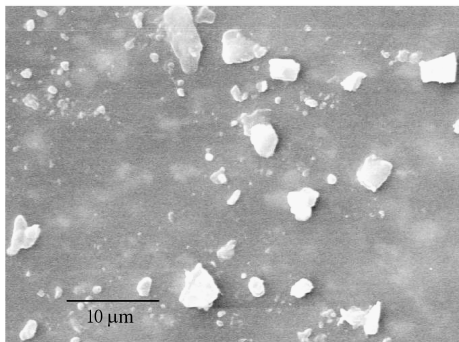
$\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 粉体及 $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ /橡胶复合材料的 XRD 分析结果见图 3 和 4。

从图 3 可以看出,在衍射角度 $2\theta=7.481^\circ$ 处出现了一个尖而强的结晶峰,在 $2\theta=22.641^\circ$, 38.221° 和 39.560° 处也分别出现了较强的结晶峰,表明 $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 的结晶性很强且晶体较规整,这与图 2(a)的 SEM 分析结果一致。

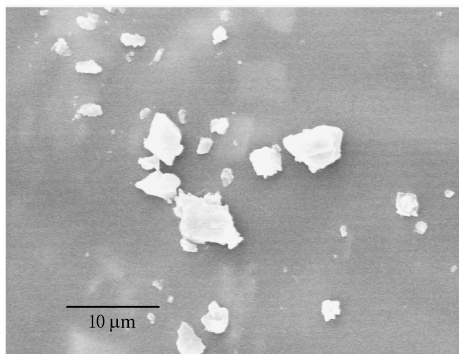
对比图 3 和 4 可以看出, $\text{Tb}(\text{Pht})_3\text{Phen}$ 与



(a) $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}$ 粉体



(b) $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}/\text{NBR}$



(c) $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}/\text{MVQ}$

图 2 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}$ 及其复合材料的 SEM 照片

复合材料中 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}$ 的质量分数为 0.167。

NBR 和 MVQ 复合后结晶强度大幅度下降,这主要是由浓度效应所引起的,加工过程中强烈的机械剪切和高温交联对其晶体也有一定程度的破坏。 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}/\text{NBR}$ 复合材料的结晶强度略高于 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}/\text{MVQ}$ 。 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}$ 的几个主要结晶峰位在复合前后没有发生变化,说明复合材料中分散相的结晶结构没有发生变化。

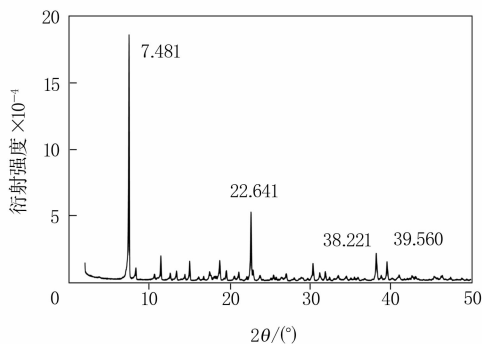


图 3 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}$ 粉体的 XRD 分析

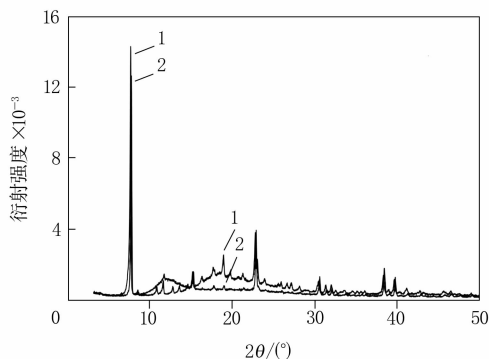


图 4 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}/$ 橡胶复合材料的 XRD 分析

1— $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}/\text{NBR}$; 2— $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}/\text{MVQ}$ 。

$\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}$ 的质量分数为 0.167。

2.4 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}$ 粉体及其复合材料的荧光性能

$\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}$ 粉体及 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}/$ 橡胶复合材料的发射光谱见图 5 和 6。

从图 5 和 6 可以看出, $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}/$ 橡胶复合材料在波长 490.6, 545.2, 584.4 和 620.2 nm 处都出现了特征发射峰,但在 545.2 nm 处最强。 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}$ 的质量分数对 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}/$ 橡胶复合材料在 545.2 nm 处荧光强度的影响如图 7 所示。

从图 5 ~ 7 可以看出,复合材料中 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}$ 的质量分数在 0.048~0.231 范围内时, $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}/\text{NBR}$ 和 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}/\text{MVQ}$ 体系的荧光强度均随着 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}$ 含量的增大而增大,直到质量分数到 0.231 以上时才出现“浓度猝灭”现象;在 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}/\text{NBR}$ 和 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}/\text{MVQ}$ 体系中,当 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}$ 的质量分数分别大于 0.091 和 0.048 时,复合材料的荧光强度大于 $\text{Tb}(\text{Phth})_3\text{Phen}$ 配合

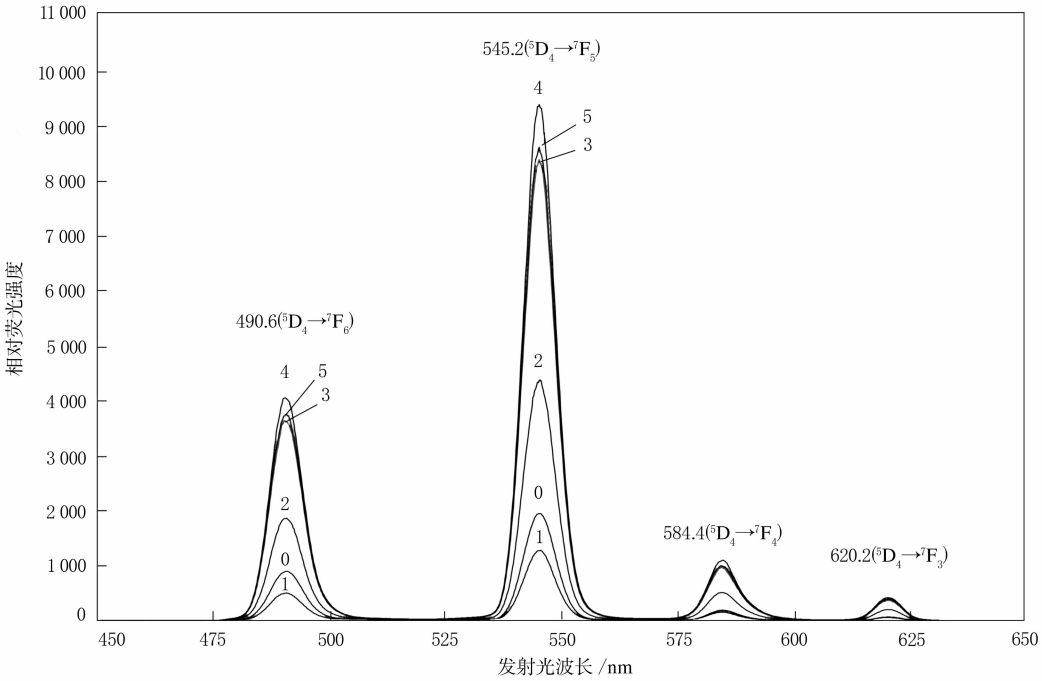


图5 Tb(Phen)₃Phen 粉体及 Tb(Phen)₃Phen/NBR 复合材料的发射光谱(激发光波长为 310 nm)
0—Tb(Phen)₃Phen 粉体;1~5 为 Tb(Phen)₃Phen/NBR 复合材料,Tb(Phen)₃Phen 质量分数
分别为 0.048,0.091,0.167,0.231 和 0.286。

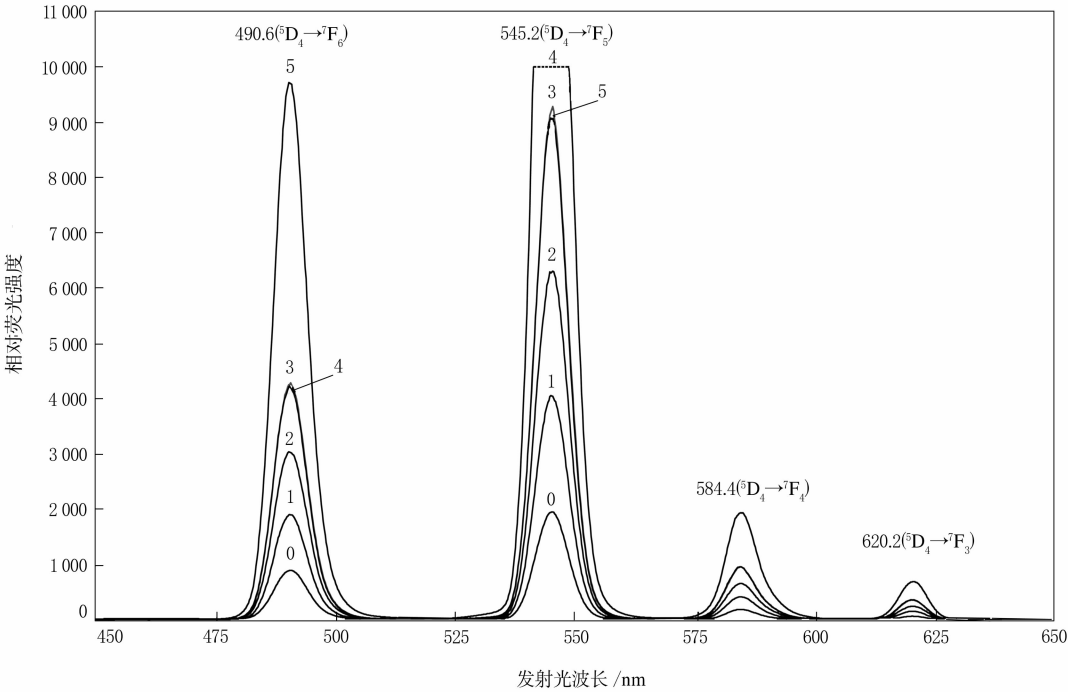


图6 Tb(Phen)₃Phen 粉体及 Tb(Phen)₃Phen/MVQ 复合材料的发射光谱(激发光波长为 310 nm)
0—Tb(Phen)₃Phen 粉体;1~5 为 Tb(Phen)₃Phen/MVQ 复合材料,Tb(Phen)₃Phen 质量分数分别为 0.048,0.091,
0.167,0.231 和 0.286;(6D₄→7F₅)545.2 nm 处 4 的峰尖超过测试范围,未画出。

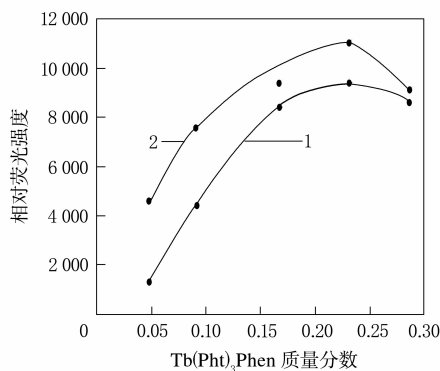


图7 Tb(PhT)₃Phen 的质量分数对 Tb(PhT)₃Phen/橡胶复合材料在 545.2 nm 处荧光强度的影响

1—Tb(PhT)₃Phen/NBR; 2—Tb(PhT)₃Phen/MVQ。

物本身的荧光强度,在主要发光谱线(⁵D₄→⁷F₅) 545.2 nm 处,其最高荧光强度则分别是 Tb(PhT)₃Phen 配合物本身荧光强度的 4.8 和 5.2 倍。这个数值比目前文献^[1,7]报道的以 Tb³⁺ 为基础的高分子复合材料的发光强度都高。分析认为,当 Tb(PhT)₃Phen 粉体堆砌在一起时,接触表面由于产生能量传递,易发生“猝灭”现象,致使其发光强度下降;在其分散于橡胶中后,由于基体所产生的隔离效果,使得粉体间由直接接触而产生的“浓度猝灭”现象消失,只有当复合材料中粉体含量大到一定程度而开始产生聚集时这种“浓度猝灭”现象又会发生。

从图 7 可以看出,在 Tb(PhT)₃Phen 配合物含量相同的条件下,Tb(PhT)₃Phen /MVQ 体系较 Tb(PhT)₃Phen/NBR 体系的发光性能好。测试荧光性能时,所选的激发光源是波长为 310 nm 的紫外光[Tb(PhT)₃Phen 三元配合物在此处能获得最佳荧光发射]。为了分析原因,测试了 NBR 和 MVQ 的紫外光谱,如图 8 所示。

从图 8 可以看出,NBR 和 MVQ 分别对波长为 180~320 和 180~250 nm 的紫外光有强烈的吸收作用。因此在 Tb(PhT)₃Phen/NBR 体系中紫外光会被基体 NBR 大量吸收,减小了复合材料中 Tb(PhT)₃Phen 配合物的受激强度,其发光性能降低。而 MVQ 中紫外光在 310 nm 处几乎完全透过,因此 Tb(PhT)₃Phen /MVQ 体系中的发光物质 Tb(PhT)₃Phen 可以充分地受紫外光激发而发射出较强烈的荧光。因此,制备发光复合

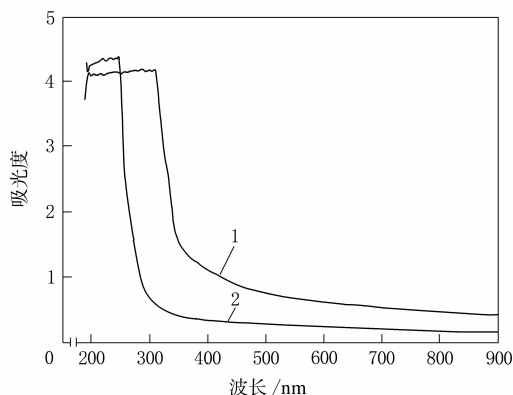


图8 NBR 和 MVQ 的紫外光谱

1—NBR; 2—MVQ。

材料时应尽量选择紫外光高透过性的聚合物基体。

3 结论

(1)在反应温度为 80~90 °C, Tb₄O₇, KHPht 和 Phen 的摩尔比为 0.25 : 3 : 1 的条件下得到 Tb(PhT)₃Phen 配合物;将 Tb(PhT)₃Phen 与橡胶材料混炼均匀,然后加入硫化剂,170 °C 下在平板硫化机上交联成膜制得 Tb(PhT)₃Phen/橡胶复合发光材料。

(2)Tb(PhT)₃Phen/橡胶复合材料的发光强度随 Tb(PhT)₃Phen 含量的增大而增大,直到 Tb(PhT)₃Phen 的质量分数大于 0.231 时才出现“浓度猝灭”现象。

(3)当 Tb(PhT)₃Phen 的含量达到一定值时,Tb(PhT)₃Phen/NBR 和 Tb(PhT)₃Phen /MVQ 复合材料的发光强度比 Tb(PhT)₃Phen 配合物粉体本身的发光强度大。

(4)在 Tb(PhT)₃Phen 配合物含量相同时,Tb(PhT)₃Phen /MVQ 体系的发光性能较 Tb(PhT)₃Phen/NBR 体系好。

参考文献:

- [1] 闫冰. 稀土有机配合物的发光、能量传递机制及其应用研究[D]. 长春:中国科学院长春应用化学研究所,1998.
- [2] 寿涵森,叶建萍. 苯甲酸铽络合物发光性能的研究[J]. 应用化学,1988,5(3):9-13.
- [3] 孙长英,段志帮. 镧系稀土及钇芳羧酸固体配合物的发光[J]. 稀土,1995,16(3):36-39.

- [4] Richardson F S. Terbium(Ⅲ) and europium(Ⅲ) ions as luminescent probes and stains for biomolecular[J]. Chem. Rev., 1982, 82(3): 541-550.
- [5] 倪嘉缙. 稀土生物无机化学[M]. 北京: 科学出版社, 1995. 9-21.
- [6] 汪联辉. 稀土金属配合物及其高分子的合成与光、磁性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 1998.
- [7] 赵 莹. 铈、铽荧光络合物及其与高分子复合发光材料研究

[D]. 北京: 北京大学, 1998.

- [8] Leplyanin G V, Kuznetsov S I. Polymer compositions for agricultural film covers[J]. Otkrytiya Izobret, 1989, 9: 122-132.
- [9] 金钱东, 张杨昆. 稀土荧光络合物 LB 膜研究[J]. 物理化学学报, 1993, 9(2): 48-54.
- [10] 李建宇. 稀土高分子配合物发光材料的合成[J]. 现代化工, 2001, 21(4): 13-17.

收稿日期: 2003-11-25

Preparation of Tb(Pht)₃Phen/rubber composites and characterization of their fluorescent property

YANG Cheng, LIU Li, ZHANG Wan, SUI Yi-wei, HE Lei, ZHANG Li-qun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The ternary complexes of rare earth terbium were synthesized with terbium oxide (Tb₄O₇), potassium hydrogen phthalate(KHPht) and ortho-phenanthroline(Phen). The Tb(Pht)₃Phen/NBR or MVQ composites were prepared by mechanical blending and crosslinking. It was found by SEM that the particle sizes of complexes reduced by mechanical blending. The test results showed that the fluorescent property of composites, in which the content of Tb(Pht)₃Phen reached a certain level, were better than that of Tb(Pht)₃Phen complexes; the fluorescent intensity of composites increased as the content of Tb(Pht)₃Phen increased, and the “fluorescent quenching” wouldn’t appear until the content of Tb(Pht)₃Phen was greater than 23.1%; and the fluorescent intensity of MVQ composite was greater than that of NBR composite.

Keywords: Tb(Pht)₃Phen; NBR; MVQ; composite; fluorescent property

青岛高校软控被认定为“国家规划布局内重点软件企业”

中图分类号: TP311.5 文献标识码: D

近日, 青岛高校软控股份有限公司顺利通过了国家发展和改革委员会、信息产业部、商务部、国家税务总局的联合审核, 被认定为“国家规划布局内重点软件企业”, 成为国内唯一一家获此资质的立足于轮胎行业、从事应用软件开发的企业, 也是目前青岛市唯一一家通过该认定的软件企业。

该公司作为依托于青岛科技大学发展起来的国家级重点高新技术企业和国家级骨干软件企业, 自成立以来, 始终坚持“否定自我、持续创新”的企业精神, 致力于信息化改造传统产业,

主要从事轮胎生产工艺、设备过程控制及信息集成系统的研究, 并已在轮胎行业取得了显著成果, 为整个行业的信息化建设做出了突出贡献。该公司的核心产品——密炼机上辅机控制系统、小料自动配料称量控制系统、轮胎企业管控网络 ACS-ERP 系统、子午线轮胎成型工序信息集成系统等已在多家知名轮胎企业得到广泛应用, 适应了轮胎生产低能耗、低污染、高效率、环保的发展趋势。

此次认定显示了国家对该公司在行业内所取得成果的充分肯定, 更为公司进一步加大开发行业应用软件的力度、开展信息技术的国际合作、拓宽应用领域起到了积极的推动作用。

(青岛高校软控股份有限公司 吴海燕供稿)