

偕胺肟-稀土离子 Tb(Ⅲ)、Dy(Ⅲ)配合物坯布的制备及荧光性能研究

胡承功 徐珍珍 陶旭晨

(安徽工程大学纺织服装学院, 芜湖 241000)

摘 要 将腈纶(PAN)坯布与羟胺溶液反应,得偕胺肟腈纶坯布(AOCF),再将 AOCF 分别放入三氯化铽(TbCl_3)、三氯化镝(DyCl_3)溶液中,温度为 45°C , $\text{pH}=3$,反应 2.5h,分别制得偕胺肟腈纶坯布-铽离子配合物[AOCF-Tb(Ⅲ)]、偕胺肟腈纶坯布-镝离子配合物[AOCF-Dy(Ⅲ)]。对制得的坯布进行表征和荧光性能测试。研究结果表明:在紫外线激发波长为 320nm 时,AOCF-Tb(Ⅲ)的荧光发射波峰为 468.5nm;在紫外线激发波长为 300nm 时,AOCF-Dy(Ⅲ)的荧光发射波峰为 475.0nm。

关键词 腈纶坯布,偕胺肟化,荧光性能

Preparation of amidoxime-Tb(Ⅲ), Dy(Ⅲ) complex fiber and its fluorescent property

Hu Chenggong Xu Zhenzhen Tao Xuchen

(College of Textile and Clothing, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000)

Abstract The amidoxime fiber (AOCF) was prepared by reacting PAN in the hydroxylamine solution. Then, AOCF-Tb(Ⅲ)-PAN complex fibers, AOCF-Dy(Ⅲ)-PAN complex fibers were prepared by coordination reaction used AOCF and TbCl_3 , DyCl_3 , separately. The coordination reaction was carried out at 45°C about 2.5h with $\text{pH}=3$. The fluorescence emission peak of AOCF-Tb(Ⅲ) was at 468.5nm when the ultraviolet excitation wavelength was 320nm. And, when the ultraviolet excitation wavelength was 300nm, the fluorescence emission peak of AOCF-Dy(Ⅲ) was at 475.0nm.

Key words acrylic fabric, amidoximation, fluorescent property

功能纤维性能优良,在航空航天、医疗卫生和防伪等领域应用广泛,越来越受到人们的重视^[1-3]。将功能纤维制成坯布,可以保留功能纤维的原有特性。稀土离子由于特殊的电子结构,在紫外线的激发下,可以发出荧光^[4-7]。将稀土离子与聚丙烯腈纤维在一定条件下反应,可以制得稀土配合物荧光坯布^[8-9]。本研究以稀土铽离子[Tb(Ⅲ)]、镝离子[Dy(Ⅲ)]和 PAN 坯布为原材料,通过改变反应时的 pH 和温度,分别制得偕胺肟腈纶坯布-铽离子配合物[AOCF-Tb(Ⅲ)]、偕胺肟腈纶坯布-镝离子配合物[AOCF-Dy(Ⅲ)],并进行了测试,研究结果表明,制得的坯布具有荧光性能。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

三氯化二铽(Tb_2O_3)、三氯化二镝(Dy_2O_3),上

海跃龙有色金属有限公司;腈纶(PAN)坯布,安庆石化总厂;盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)、碳酸钠、乙二胺四醋酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_{208}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钙(CaCO_3)、二甲酚橙,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

电子天平(FC-104 型)、雷磁数字 pH 计(PHS-2F 型),上海精密科学仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(101-1 型),上海跃进医疗器械厂;磁力加热搅拌器(791 型),上海南汇电讯器材厂;数显恒温水浴锅(HH-2 型),常州国华电器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, S4800 型)、荧光光谱仪(XRF, HITACHI F-4500 型),日本日立公司。

1.2 样品制备

1.2.1 羟胺溶液制备

称取 73.7g 盐酸羟胺和 56.2g 无水碳酸钠分别放置于两个烧杯中,加入适量蒸馏水放在磁力加热

搅拌器进行搅拌溶解。在盐酸羟胺溶液中滴加碳酸钠溶液,保持适当的滴加速度,并搅拌。最后将溶液倒入 1L 容量瓶中定容,即制得 35g/L 的羟胺溶液。

1.2.2 氯化铽、氯化镝溶液制备

称取 0.1068g Tb_2O_3 放入洁净干燥的小烧杯中,加入约 15mL 浓盐酸,放置于电炉上加热一段时间,待冷却继续加入 20mL 浓盐酸,加热,直至溶液由红褐色变成透明状。这时将电炉停止加热,水浴加热至有结晶出现,溶解结晶,并将溶液转移至 250mL 容量瓶中定容。此时 $Tb(III)$ 的浓度为 0.002332mol/L。

称取 0.5068g Dy_2O_3 放入洁净干燥小烧杯中,按照上述同样方法制得氯化镝溶液,此时稀土离子 $Dy(III)$ 溶液的浓度为 0.02252mol/L。

1.2.3 偕胺肟脒纶坯布(AOCF)制备

取脒纶坯布(10cm×10cm)小方块,放置于羟胺溶液中,振荡加热,温度为 70℃,pH=3~4,反应约 2h,将反应后的坯布用蒸馏水进行多次洗涤并烘干,即制得白色的偕胺肟脒纶坯布(AOCF)。

1.2.4 偕胺肟脒纶坯布-稀土离子配合物制备

将 AOCF 分别放入氯化铽、氯化镝溶液水浴反应,设置溶液的 pH=3,水温为 45℃,反应 2.5h 后,将坯布取出,洗涤烘干,分别制得 AOCF- $Tb(III)$ 、AOCF- $Dy(III)$ 。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

AOCF- $Tb(III)$ (a)、AOCF- $Dy(III)$ (b)的 SEM 图见图 1。从图 1(a)、图 1(b)可以看出,制得的 AOCF- $Tb(III)$ 、AOCF- $Dy(III)$ 表面显得凹陷不平,表现出明显的锯齿状,这是因为 AOCF 与 $Tb(III)$ 、

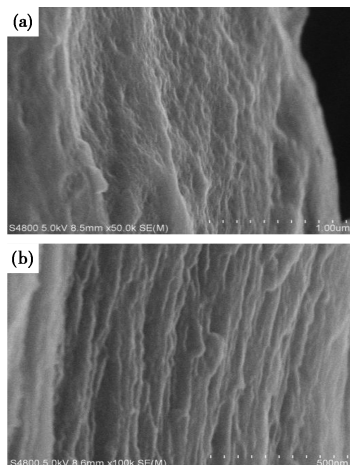


图 1 AOCF- $Tb(III)$ (a)、AOCF- $Dy(III)$ (b)的 SEM 图

$Dy(III)$ 溶液发生了反应,使其表面有大量的 $Tb(III)$ 、 $Dy(III)$ 离子,且分布比较均匀。

2.2 荧光性能分析

2.2.1 AOCF 坯布荧光性能分析

AOCF 坯布的荧光谱图见图 2。从图可以看出,当用紫外线激发波长为 300nm 时,AOCF 坯布的荧光发射波峰为 410nm。

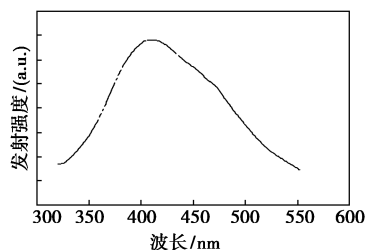


图 2 AOCF 坯布的荧光谱图

2.2.2 AOCF- $Tb(III)$ 荧光性能分析

AOCF- $Tb(III)$ 的荧光谱图见图 3。从图可以看出,在紫外线激发波长为 320nm 时,AOCF- $Tb(III)$ 的荧光发射波峰为 468.5nm。

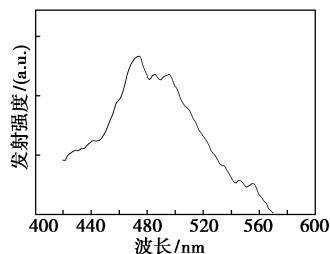


图 3 AOCF- $Tb(III)$ 的荧光谱图

2.2.3 AOCF- $Dy(III)$ 荧光性能分析

AOCF- $Dy(III)$ 的荧光谱图见图 4。从图可以看出,在紫外线激发波长为 300nm 时,AOCF- $Dy(III)$ 配合物坯布的荧光发射波峰为 475nm。

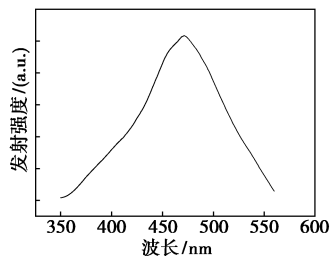


图 4 AOCF- $Dy(III)$ 的荧光谱图

通过图 2、图 3、图 4 相比较可以看出,在紫外线一定的激发波长激发下,AOCF 坯布、AOCF- $Tb(III)$ 、AOCF- $Dy(III)$ 均产生了一定的荧光效果。由于本研究采用的 PAN 坯布为针织物,在进行一系列的反应时,PAN 坯布与羟胺溶液、 $Tb(III)$ 溶液和

Dy(Ⅲ)溶液反应时,可能不是很充分,与 AOCF 坯布相比,AOCF-Tb(Ⅲ)、AOCF-Dy(Ⅲ)产生的荧光效果不如 AOCF 坯布直接反应的荧光效果。但是这种方法避免了坯布的纤维在反应时的损伤,使制得的坯布保持了原来的状态,坯布的密度和强度都不会发生改变,因而也具有一定的应用前景^[10-11]。

3 结论

以 PAN 坯布为原料,与羟胺溶液反应,制得 AOCF,将 AOCF 分别与稀土离子 Tb(Ⅲ)、Dy(Ⅲ)溶液反应,在 pH=3,温度为 45℃,反应 2.5h 条件下,制得 AOCF-Tb(Ⅲ)、AOCF-Dy(Ⅲ)。研究结果表明:AOCF 的表面变得粗糙,稀土离子 Tb(Ⅲ)、Dy(Ⅲ)与 AOCF 发生了配位反应;在紫外线激发波长为 320nm 时,AOCF-Tb(Ⅲ)的荧光发射波峰为 468.5nm,在紫外线激发波长为 300nm 时,AOCF-Dy(Ⅲ)的荧光发射波峰为 475.0nm。

由于制备时避免了坯布的纤维在反应时的损伤,使制得的坯布保持了原来的状态,坯布的密度和强度都不会发生改变,具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 吴之传,汪学骞,陶庭先,等.螯合金属离子的腈纶纤维的制备及性能[J].纺织学报,2004,25(6):36-38.
- [2] 陶栋梁,张宏,崔玉民,等.不同有机碱对乙酰水杨酸铽配合物

荧光性能的影响[J].发光学报,2013,34(10):1295-1299.

- [3] 仇衍楠,孙丽宁,刘涛,等.近红外发光稀土配合物及杂化材料研究进展[J].中国稀土学报,2012,30(20):129-145.
- [4] Feng J,Zhang H J.Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review[J].Chem Soc Rev,2013,42(1):387-410.
- [5] 唐爱民,刘泽明,孙志华,等.荧光防伪纤维荧光特性及其在防伪纸中的应用研究[J].造纸科学与技术,2007,26(6):66-70.
- [6] 吴之传,陶庭先,汪学骞.偕胺肟纤维与 Fe(Ⅲ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)配合物的红外光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2004,24(4):440-443.
- [7] 徐君,刘伟生,唐瑜.稀土配合物杂化发光材料的组装及物理性质研究进展[J].中国科学(化学),2013,43(10):1272-1287.
- [8] 王永忠,张坤,陶栋梁,等.铽配合物 Tb(2-MBA)₃·2H₂O 和 Tb(2-MBA)₃phen 的荧光性能研究[J].中国稀土学报,2015,33(3):273-278.
- [9] Dai T T,Liu L,Tao D L,et al.Influence of Gd doping on the absolute quantum efficiency and lifetime of Eu_xGd_{1-x}(TTA)₃phen[J].China Chem,LETT,2014:25(6):892-896.
- [10] 王雅静,杨义洪,肖林久,等.Dy³⁺及单掺及 Dy³⁺,Er³⁺共掺 GdVO₄ 纳米粒子的制备及发光性能的研究[J].中国稀土学报,2014,32(3):289-296.
- [11] 李慧珍,贾亚丽,乔雪玲,等.耐高温型 4-卤代(氟、氯)苯甲酸铽配合物的合成及荧光性能研究[J].发光学报,2013,34(1):54-60.

收稿日期:2016-09-26

修稿日期:2017-10-27

(上接第 174 页)

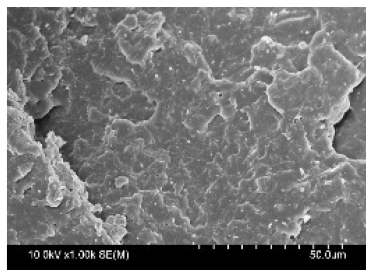


图 5 1# 母粒断面的 SEM 图

3 结论

成功制得 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒,研究了 EQ 粒子加入对 PP 功能母粒性能的影响。研究结果表明:掺杂 EQ 粒子后,制得的 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒的特征衍射峰强度增加,晶型主要为 α 晶型,晶粒尺寸有所减小,结晶度升高,EQ 粒子对 PP 有异相成核作用,在 EQ 添加量为 3%,加工温度为 210℃ 条件下,制得的 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒的熔融温度为 168.9℃,熔融热焓值为 99.8J/g,黏度

达到 80Pa·s,具有较好的性能。

参考文献

- [1] 陈丽娟.新型聚氨酯/含羟基填料有机/无机杂化材料的制备与性能[D].广州:华南理工大学,2010.
- [2] 陈庆华.无机粒子改性塑料环境友好型材料的环境协调性研究[C].长沙:中国塑协工程塑料专业委员会,2004.
- [3] 邹燕,纪彬彬,温变英.滑石粉、碳酸钙填充聚丙烯复合材料等温结晶行为的研究[J].中国塑料,2010,24(2):26-29.
- [4] 程博闻,康卫民,焦晓宁.复合驻极体聚丙烯熔喷非织造布的研究[J].纺织学报,2005,26(5):8-10,13.
- [5] Gun Woongbahng,Jong Doolee.Development of heat-generating polyester fiber harnessing catalytic ceramic powder combined with heat-generating supermicroorganisms[J].Textile Research Journal,2014,84(11):1220-1230.
- [6] 高绪珊.PP 共混纺丝纤维结构和性能的研究—热性能,力学性能,形态结构[J].合成纤维,1990,19(3):12-15.
- [7] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,1988,261-277.
- [8] 马沛岚,苑会林,王永刚.PP/纳米 CaCO₃ 原位复合材料流变性能[J].石化技术与应用,2004,22(1):55-57.

收稿日期:2016-10-26

修稿日期:2017-11-30