

PVA 基红光薄膜的制备及其性能研究

苏 艳 张 强 王 贝 邓 伟 梁迎春 杨朝龙* 李又兵

(重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400054)

摘 要 以纯红光材料稀土铕配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{TPY-OCH}_3$ 作为发光体, 将其掺杂到聚乙烯醇(PVA)基质中通过流延法制备一系列不同浓度的 PVA 红光薄膜。利用红外光谱、紫外-可见光光谱、荧光光谱、差示量热以及热重等手段对荧光薄膜的结构和性能进行了分析表征。结果表明: 铕配合物含量在 1%~7% (质量分数) 时, PVA 荧光薄膜的荧光强度并未出现浓度淬灭现象, 随着掺杂铕配合物浓度增加, 发光强度逐渐增强。另外, PVA 荧光薄膜的玻璃化温度随铕配合物含量升高而降低, 所有荧光薄膜失重 5% 时的热分解温度均在 230~240℃ 之间, 热稳定性较好, 能够满足其在众多领域的应用。

关键词 聚乙烯醇, 铕配合物, 荧光薄膜, 三联吡啶

Preparation of PVA red-light film and research on its property

Su Yan Zhang Qiang Wang Bei Deng Wei Liang Yingchun Yang Chaolong Li Youbing

(School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology,
Chongqing 400054)

Abstract A series of PVA red-light films were fabricated thought doping the pure red-light Eu-complex $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{TPY-OCH}_3$ into PVA matrix, then the structures and properties of PVA fluorescent films were characterized and analyzed by FT-IR, UV-Vis, PL, DSC and TGA, etc. The results showed that with the increase of concentration of europium complexes, the emission intensity of film gradually strengthen which the content of europium complexes from 1% to 7%, and the T_g of PVA fluorescence film decreased with the increase of europium complexes content. In addition, T_d -5% decomposition temperature of films all were from 230℃ to 240℃, which had better thermal stability and can be meet their application in many fields.

Key words PVA, europium complex, fluorescence film, terpyridyl

稀土发光材料因色纯度高、发光效率高在现代发光材料中备受瞩目。但是, 三价稀土离子的 $f^* \rightarrow f$ 跃迁属于禁阻跃迁, 跃迁较弱, 导致自由稀土离子的荧光极弱、发光效率低, 而 β -二酮化合物是一类优秀的螯合配位体, 在紫外光区有较强的吸收, 分子结构中烯醇式转变使 Eu^{3+} 的发光效率得到提高^[1-3]; 此外, 相关研究结果表明三联吡啶(Tpy)作为第二配体在铕配合物中不仅能够满足铕离子的配位数, 更为重要的是 Tpy 的能级与铕离子的能级很相近, Tpy 能够有效地将能量传递给铕离子^[4-6]。合理的选择第一、第二配体, 可以有效地将激发态能量通过非辐射跃迁传递给稀土离子, 处于高能级的激发态稀土离子再以辐射跃迁到低能级, 从而敏化稀土离

子发光^[7-9]。

聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性高分子, 其水溶液具有很好的粘接性和成膜性。PVA 本身具有生物相容性好、可降解性、毒性低和化学稳定性好等优点, 其在生物材料、医疗、农业和食品等领域都有广泛的应用前景^[10-12]。目前, 关于 PVA 荧光材料的研究报道并不少, 但是将 PVA 作为基体制备含稀土发光基质的荧光材料的报道却很少见。

本研究以 TTA(α -噻吩甲酰丙酮)为第一配体, Tpy-OCH₃ 为第二配体, 合成了一种新型铕配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{Tpy-OCH}_3$ 。然后将其掺杂到 PVA 基质中制备得到一系列的荧光薄膜, 并对它们的发光性能以及热性能进行分析报道。

基金项目: 国家自然科学基金(21404017); 重庆市创新能力建设项目以及重庆市社会事业与民生保障创新专项(cstc2013kjrc-qncr50003 和 cstc2016shmszx80052); 重庆市教委科学技术研究项目(KJ1709223)

作者简介: 苏艳(1995-), 女, 硕士研究生, 主要从事稀土聚合物发光材料方面的研究工作。

联系人: 杨朝龙(1985-), 男, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事有机光电材料方面的研究工作。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氢呋喃(THF)、无水乙醇、丙酮,均为分析纯,成都市科龙化工厂;聚乙烯醇(PVA),贝特试剂公司;配体 $[\text{Eu}(\text{TTA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、配体 TPY-OCH_3 ,实验室自制。

傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet Is-10 型),美国 Nicolet 公司,铕配合物测试利用 KBr 压片进行测试,PVA 荧光薄膜由于其透明性较好直接采用薄膜进行透光测试;荧光光谱仪(F-4600 型),日本日立公司;差示扫描量热仪(DSC Q20 型)、热重分析仪(TGA Q50 型),美国 TA 公司,测试时氮气保护,升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.2 实验方法

1.2.1 铕配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{TPY-OCH}_3$ 的制备

分别称取 20mmol $\text{Eu}(\text{TTA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.36g) 和 TPY-OCH_3 (0.67g),放入单口烧瓶中,然后量取 55mL THF 倒入烧瓶中,最后放入一个磁力搅拌子搅拌,此时溶液为乳白色。 75°C 搅拌反应 3h,反应结束后通过旋转蒸发仪去除溶剂,所得固体粉末用无水乙醇洗涤 3 次,每次约 50mL,洗涤后固体产物在 70°C 真空烘箱烘过夜,得目标产物 1.93 克,产率 95.5%。

1.2.2 PVA 荧光薄膜的制备

首先对纯 PVA 进行成膜性优良实验,取 50mL 去离子水溶液,分别加入质量分数为 1%、3%、5%、7% 和 9% 的 PVA 进行 5 组实验,分别记做 PVA-1、PVA-3、PVA-5、PVA-7 和 PVA-9。将 5 个样品分别在水浴锅内加热至 90°C ,待 PVA 完全溶解后滴在表面皿上,其后在通风橱内溶剂自然挥发 1d,成膜。撕下薄膜。实验表明:5% PVA 的成膜性最好,具体实验结果见表 1。因此,优选 PVA-5 进行成膜研究。

表 1 不同浓度的 PVA 成膜情况表

样品	实验结果
PVA-1	薄膜,易碎,不完整,有气泡
PVA-3	薄膜有气泡,取薄膜困难
PVA-5	膜完整,易取,透明,强度高
PVA-7	成膜时间久,不完整,强度低,易碎
PVA-9	成膜困难,薄膜不均匀

在 PVA-5 条件下,分别取 1%、3%、5% 和 7% 铕配合物进行掺杂,按比例称取 PVA 和铕配合物,

先把 PVA 在水浴锅内加热到 90°C 制得溶液,然后用 THF 溶解铕配合物,得到溶解的铕配合物,把上述两者溶液混合,充分搅拌,使其分散均匀,用滴管滴在干燥的表面皿上,在通风厨风干,贴上保鲜膜并适量扎上一定数量的小孔,静置,让溶剂自然挥发,待溶剂完全挥发后,将培养皿放入烘箱中烘干,最后撕下制得的荧光薄膜。所得荧光薄膜根据铕配合物掺杂量的不同,分别记做 PVA-5-1、PVA-5-3、PVA-5-5 和 PVA-5-7。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

TPY-OCH_3 和 $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{TPY-OCH}_3$ 的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知,相对于 TPY-OCH_3 而言, $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{TPY-OCH}_3$ 的 FT-IR 谱图在 580 和 459cm^{-1} 处出现了两个新的特征吸收峰,这分别归因于铕配合物中 $\text{N} \rightarrow \text{Eu}$ 和 $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ 的伸缩振动峰,表明 TPY-OCH_3 与铕离子成功配位。

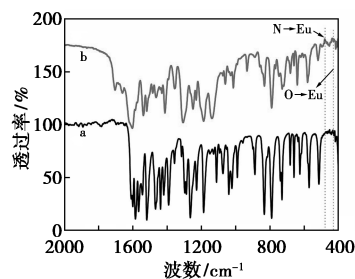


图 1 TPY-OCH_3 (a) 和 $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{TPY-OCH}_3$ (b) 的 FT-IR 谱图

PVA-5、PVA-5-1、PVA-5-3、PVA-5-5 和 PVA-5-7 的 FT-IR 谱图见图 2。由图可知,PVA 在 3300cm^{-1} 处的宽峰为 PVA 的羟基伸缩振动峰。此外,掺杂了铕配合物的红光薄膜在 1608cm^{-1} 处出现了新的伸缩振动峰,而纯 PVA 在此处没有吸收峰,这归属于铕配合物中 TTA 配体中羰基的伸缩振动峰,由于其与铕离子配位,从而使得该峰向低波数方

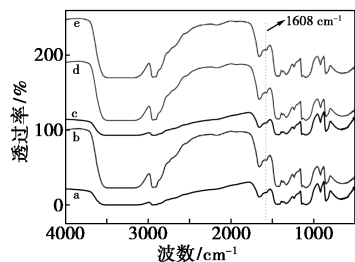


图 2 PVA-5(a)、PVA-5-1(b)、PVA-5-3(c)、PVA-5-5(d) 和 PVA-5-7(e) 的 FT-IR 谱图

向发生了移动。这表明铕配合物成功掺杂到了 PVA 基质中。

2.2 荧光光谱分析

对 PVA 荧光薄膜进行荧光光谱分析,结果见图 3。由图可知,铕离子 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁的特征发射峰主要在 550~720nm 范围内,发射光谱中并没有出现配体的发射峰,这表明配合物中能量由配体到发光中心铕离子之间的传递是非常有效的。也可以很清楚地看出铕离子的特征发射峰还是在 617nm 处,属于纯正的红光发射。此外,掺杂的 PVA 荧光薄膜在 617nm 处的发光强度均高于 $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{TPY-OCH}_3$ 在此处的发射强度,PVA-1、PVA-3、PVA-5 和 PVA-7 的发射强度分别为 $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{TPY-OCH}_3$ 的 3、6.3、10.1 和 15.1 倍。值得注意该系列 PVA 荧光薄膜并没有出现随着铕配合物含量的增加而出现浓度淬灭的现象,这表明 PVA 基质对铕配合物具有较好的敏化作用。综上,将 $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{TPY-OCH}_3$ 掺杂到 PVA 基质中制成的荧光薄膜是一种发光性能良好荧光材料。

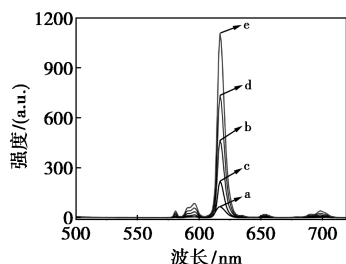


图3 $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{TPY-OCH}_3$ (a)、PVA-5-1(b)、PVA-5-3(c)、PVA-5-5(d) 和 PVA-5-7(e) 的荧光发射光谱图

2.3 热性能分析

对铕配合物掺杂后的 PVA 荧光薄膜进行热性能分析,结果见表 2 和表 3。

表2 铕配合物含量对 PVA 荧光薄膜玻璃化温度(T_g)的影响

	PVA	PVA-5-1	PVA-5-3	PVA-5-5	PVA-5-7
玻璃化温度/ $^{\circ}\text{C}$	70.1	68.4	68.1	67.1	66.4

由表 2 可知,纯 PVA 的玻璃化温度为 70.1 $^{\circ}\text{C}$,PVA-5-1、PVA-5-3、PVA-5-5 和 PVA-5-7 的玻璃化温度均低于纯 PVA。铕配合物含量对 PVA 荧光薄膜的玻璃化温度也有不同的影响,随铕配合物含量增高,其玻璃化温度降低,这可能是因为铕配合物是小分子,掺杂到 PVA 基质中后对 PVA 分子链起到了一定润滑作用,降低了玻璃化温度。

由表 3 可知,纯 PVA、PVA-5-1、PVA-5-3、PVA-5-5 和 PVA-5-7 的 $T_d-5\%$ 分别为 233、240、

表3 PVA 荧光薄膜的热重分析实验数据

试样	PVA	PVA-5-1	PVA-5-3	PVA-5-5	PVA-5-7
$T_d-5\%/^{\circ}\text{C}$	233	240	238	235	223

注: $T_d-5\%$ 为失重 5%时的温度。

238、235 和 223 $^{\circ}\text{C}$ 。所有体系在 100 $^{\circ}\text{C}$ 之前都会有一定量的质量损失,原因是 PVA 极易吸水,样品中有部分水无法除净所致。PVA-5-1、PVA-5-3、PVA-5-5 和 PVA-5-7 的 $T_d-5\%$ 高于纯 PVA,说明铕配合物的掺杂可以稍微提高样品的热稳定性,这可能是因为铕配合物掺杂后由于 PVA 中的羟基与铕离子相互作用从而提高了 PVA 荧光薄膜的热稳定性所致。但总的来说,对热稳定性影响不大。PVA-5-1、PVA-5-3、PVA-5-5 和 PVA-5-7 的 $T_d-5\%$ 均在 230~240 $^{\circ}\text{C}$ 之间,能够满足其在众多领域的应用。

3 结论

以 TTA 为第一配体,TPY-OCH₃ 为第二配体,合成了一种新型铕配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{TPY-OCH}_3$,同时选择生物相容性较好的 PVA 作为基质,将铕配合物掺杂到 PVA 基质中,通过溶剂自然挥发的方法,成功制备得到了 PVA 荧光薄膜。荧光分析结果表明,所有荧光薄膜在 617nm 处出现铕离子特有的红光发射峰,均表现为纯正的红光发射,即使铕配合物的掺杂量达到 7% 也没有出现浓度猝灭现象。更重要的,掺杂后的 PVA 荧光薄膜位于 617nm 处的发射强度均高于 $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{TPY-OCH}_3$ 的发射强度,这表明 PVA 对铕配合物具有较好的敏化作用。热性能实验结果表明,PVA 荧光薄膜的 $T_d-5\%$ 位于 230~240 $^{\circ}\text{C}$ 之间,具有较好的热稳定性,能够满足日常使用的要求。

参考文献

- [1] Xie Z L, Xu H B, Geßner A, et al. A transparent, flexible, ion conductive, and luminescent PMMA ionogel based on a Pt/Eu bimetallic complex and the ionic liquid [Bmim][N(Tf)₂][J]. J Mater Chem, 2012, 22(16): 8110-8116.
- [2] Raj D B, Francis B, Reddy M L, et al. Highly luminescent poly (methyl methacrylate)-incorporated europium complex supported by a carbazole-based fluorinated β -diketonate ligand and a 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene oxide co-ligand[J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(19): 9055-9063.

(下转第 83 页)