

超耐候荧光标识的性能及其应用研究

尹玉霞^{1,2} 刘 兵³ 甄志超⁴ 朱文飞²

(1.湖南城市学院材料与化学工程学院,益阳 413000;2.北京鼎一致远科技发展有限公司,北京 100102;
3.中国南方电网贵州电网有限责任公司贵阳供电局,贵阳 550001;4.中国科学院理化技术研究所,北京 100190)

摘 要 使用热转印技术打印制作了 5 个不同的超耐候热转印荧光标识,利用热重分析仪、数字亮度计、电子万能试验机、分光测色仪和紫外老化试验箱对荧光标识的热稳定性、发光性能、力学性能、耐老化性能进行表征,并用电子显微镜对标识拉伸断裂处的微观形貌进行观察。结果表明:荧光标识的热稳定性随着荧光粉含量的增加而增强;余辉亮度随着荧光粉含量的增加而增大,且余辉亮度呈现先急速后缓慢的衰减规律;拉伸强度和断裂伸长率随着荧光粉含量的增加呈下降趋势,且拉伸破损断口参差不齐,边缘有明显的卷曲变形现象;5 个荧光标识的亮度相差不大,表观均为黄绿色,经过紫外老化 2300h 后,标识表面无损坏现象,仅表观亮度减小,绿色和黄色有不同程度的消退,表现出超耐候特性;普通照明灯光照射激发 10min,在黑暗中标识的字迹和图案清晰可见。

关键词 荧光标识,余辉亮度,紫外老化,色值,超耐候

Study on property and application of super-weather-resistant phosphorous signboard

Yin Yuxia^{1,2} Liu Bing³ Zhen Zhichao⁴ Zhu Wenfei²

(1.College of Mecterials and Chemical Engineering Hunan City University,Yiyang 413000;
2.Beijing Dingyizhiyaun Science and Technology Development Co.,Ltd.,Beijing 100102;
3.China Southern Power Grid,Guizhou Power Grid Corp.,Guiyang Power Bureau,
Guiyang 550001;4.Technical Institute of Physics and Chemistry,CAS,Beijing 100190)

Abstract The thermal stability, phosphorous capacity, mechanical property and weather resistance of five signboards obtained by thermal-transfer printing were researched using thermo gravimetric analyzer,digital luminance meter,universal testing machine,color check and UV aging test chamber.The tensile fractured surface of sample S06 was observed by electron microscopy.It showed that with increasing concentration of phosphor powder,the thermal stability and afterglow brightness of signboards increased.The afterglow brightness of sample S06 decayed sharply in the first one minute and became slowly later.Tensile strength and elongation decreased while the concentration of phosphor powder increased.The image of tensile fractured surface showed exposed phosphor powder and curled elastic deformation of resin.The five signboards became light after aging 2300h.The letters and patterns on phosphorous signboards could be seen clearly in dark room owing the common light.

Key words phosphorous signboard,afterglow brightness,UV aging,color value,super weather resistance

荧光标识是一类在光线不足时或夜间使用的标志,可在低亮度环境中作业或疏散的人们起到警示指引作用,在生产生活中不可或缺。使用热转印打印、丝网印刷、喷绘等手段,将所需的警示指引内容加工到荧光复合材料上可制成荧光标识^[1-4]。荧光标识的发光是由一层添加了稀土发光粉的薄膜实现的,其中,稀土元素的电子可吸收光线能量跃迁至非稳定的激发态,当发光粉处于黑暗或光线不足时,跃迁的电子返回低能级的稳定态,从而释放此前跃迁吸收的能量,发出肉眼可见的光^[5-6]。荧光标识常用于建筑、交通运输、电力输送等行业,对标识在户

外环境中的耐候性要求较高,需经得起自然环境中的风吹日晒。因此,超耐候荧光标识的研究与评价尤为重要。

本研究评价了荧光粉含量对超耐候荧光标识的热稳定性、发光性能、力学性能、耐老化性能的影响,并观察了荧光标识拉伸断裂处的微观形貌。同时,对荧光标识在电力输送行业的应用进行了实例对比与评价。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

荧光标识,湖南鼎一致远科技发展有限公司。

基金项目:贵阳供电局职工技术创新项目(060100KK52180024-033)

作者简介:尹玉霞(1982-),女,博士,主要从事高分子复合材料的制备、性能及应用研究。

热失重测试仪(TG,TGA2 型),梅特勒-托利多(中国)公司;分光测色仪(NS808 型),深圳市三恩时科技有限公司;数字亮度计(LS-150 型),柯尼卡美能达办公系统(中国)有限公司;电脑万能材料试验机(KJ-1065A 型),东莞市科健检测仪器有限公司;紫外老化试验箱(JY-UV-1200 型),东莞市精域环境测试设备有限公司;扫描电镜(SEM,JCM-6000 型),日本 JEOL 公司。

1.2 荧光标识材料的制备

荧光标识使用热转印打印机(DTP-500A 型)打印制作而成,选择 5 个不同余辉时长的超耐候热转印荧光标识,分别标记为 S02、S04、S06、S08 和 S10。

1.3 测试

采用 TG 测试标识样品的热性能,测试温度范围 50~800℃,升温速度 20K/min,测试气氛为氮气,气体流量 50mL/min;先将荧光标识样品使用标准光源激发 15min,再采用数字亮度计测试样品的余辉亮度,测试标准为 DIN 67510—1:2009-11;采用电脑万能材料试验机测试标识样品的拉伸强度和断裂伸长率,测试标准为 GB/T 1040.3—2006,样品为条型,拉伸速率 10mm/min;采用 SEM 观察试样拉伸断裂处的微观形貌,试样尺寸 4mm×4mm;采用分光测色仪测试标识样品的色值,并测试样品与其紫外老化后的 CIELAB 颜色差,测试标准为 ISO 9001—2015;采用紫外老化试验箱测试标识样品的老化性能,测试标准为 GB/T 18833—2012。使用 500W 紫外线灯连续照射,周期性喷水,喷水周期为 120min,其中 18min 喷水、102min 不喷水,经过 2300h 老化试验后的试样,用清水彻底冲洗,用软布擦干后进行相关性能测试。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

S02、S04、S06、S08 和 S10 的 TG 曲线见图 1。由图可见,5 种样品的 TG 曲线存在相似的变化趋势,均存在两个快速失重温区,一个在 300℃左右,另一个在 400~440℃。300℃左右的失重发生了荧光标识中丙烯酸压敏胶的分解^[7]。而 400~440℃的热失重则是荧光标识中薄膜基材树脂的分解,且最大失重速率温度随着荧光粉含量的增加而增大。S02、S04、S06、S08 和 S10 的分解残余量分别是 21.68%、22.83%、30.22%、36.02%和 36.74%,这可认为是不发生热分解的无机类复配荧光粉的总含量。由图 1 插图可见,相同质量分数的失重温度随

着荧光粉含量的增加而增大。S02 失重 45%(即质量分数 55%)的温度是 411.3℃,而 S06 是 420.3℃,提高了 9℃。这表明随着铝酸锶荧光粉含量的增加,荧光标识的热稳定性增强。这是因为铝酸锶荧光粉是无机物,分解温度较高,其吸收热能后形态和特性均无变化,从而降低了热传导效率,增强了荧光标识的热稳定性。

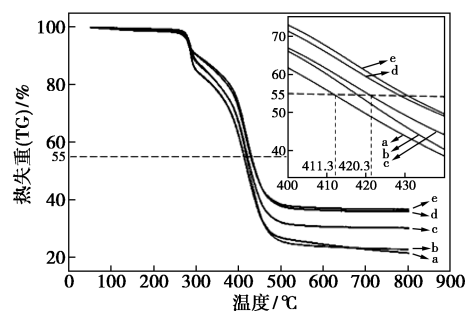


图 1 S02(a)、S04(b)、S06(c)、S08(d)和 S10(e)的 TG 曲线图(插图为局部放大图)

2.2 余辉亮度分析

S06 的余辉亮度衰减曲线见图 2。由图可见, S06 的余辉亮度呈现出先急速后缓慢的衰减趋势。在最初的 1min 内, S06 的余辉亮度由 8183mcd/m² 锐减到 1148mcd/m², 仅为原来的 14%, 降低了 86%。此后, S06 的余辉亮度衰减趋于平缓, 且在 60min 内维持约 20mcd/m² 的低余辉亮度水平。S06 的这种余辉亮度表现是由使用的荧光粉的发光过程特性决定的。铝酸锶荧光粉的激发能较低, 约为 3eV, 在极短的时间内, 跃迁的电子便可回到稳定的轨道^[8-9]。且铝酸锶荧光粉的荧光衰减首先经历一个快速过程, 然后在低发光强度范围内, 维持很长的发光时间^[10]。

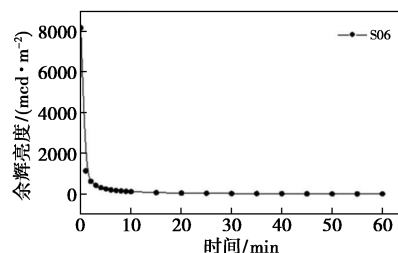


图 2 S06 的余辉亮度衰减曲线图

2.3 拉伸性能分析

荧光粉含量对荧光标识样品拉伸性能的影响见图 3。由图可见, 随着荧光粉含量的增加, 荧光标识样品的拉伸强度呈下降趋势, 由 47.3MPa(S02)降至 33.8MPa(S10)。断裂伸长率的变化趋势与拉伸强度相同。荧光粉含量增加使得荧光标识样品薄膜的基体树脂连续相减少, 再加之分散相荧光粉颗粒

与树脂之间的界面结合力不高,从而使荧光标识样品的拉伸性能下降,表现出了典型的无机填充影响变化规律^[11]。因此,随着荧光粉含量的增加,荧光标识样品的韧性变差,在使用时不宜大力撕扯。

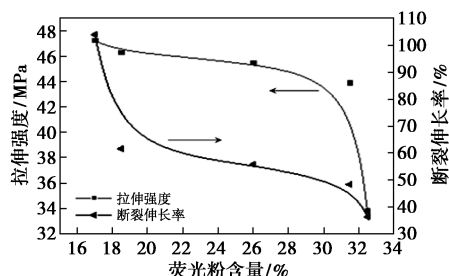


图3 荧光粉含量对荧光标识样品拉伸性能的影响

2.4 SEM 分析

图4为S06拉伸断裂处的SEM图。由图4(a)可见,在未破损的标识膜表面,分布着微小的颗粒状物质,这是拉伸变形后裸露的荧光粉颗粒。标识基体树脂具有黏弹性,拉伸时,连续相发生拉伸形变,而荧光粉填充颗粒是无机物,不变形。因而基体树脂和填充物之间因拉伸作用在两相界面产生相分离,填充颗粒因变形树脂的挤压而裸露^[11]。而从破损的标识膜表面图像可见,破损断口参差不齐,边缘有明显的卷曲变形现象。在图4(b)中可见,放大800倍后的断口处,树脂相的伸长变形更加清晰可见。

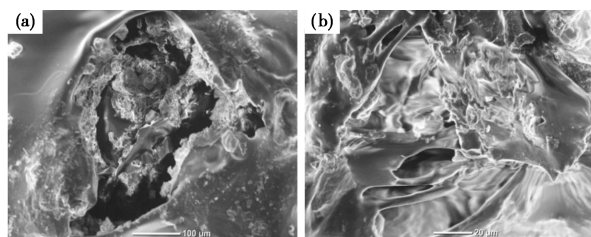


图4 不同分辨率下S06拉伸断裂处的SEM图

[(a)×200倍;(b)×800倍]

2.5 Lab 色值分析

荧光粉含量对荧光标识样品Lab色值的影响见图5。由图可见,随着荧光粉含量的增加,L值(表示明暗度)先增加后减小。在荧光粉含量为22.83%时达到极大值92.83,而含量36.74%时是极小值90.47,差值仅为2.36;另外,随着荧光粉含量的增加,a值(代表红绿色)呈现减少现象,而b值(代表黄蓝色)随着荧光粉含量的增加而增大。综合来看,L值的变化范围较小,5个荧光标识样品的亮度相差不大;随着荧光粉含量的增加,荧光标识样品的表现绿色和黄色越来越明显。这是因为铝酸锶荧光粉可吸收可见光区中波长400~450nm处紫光和

450~480nm处蓝光的能量,使得配体与金属离子之间发生电荷转移跃迁^[12],从而使得荧光粉的外观呈现出亮黄绿色。荧光标识呈现出的外观颜色是荧光粉本体颜色和含量的叠加效果。

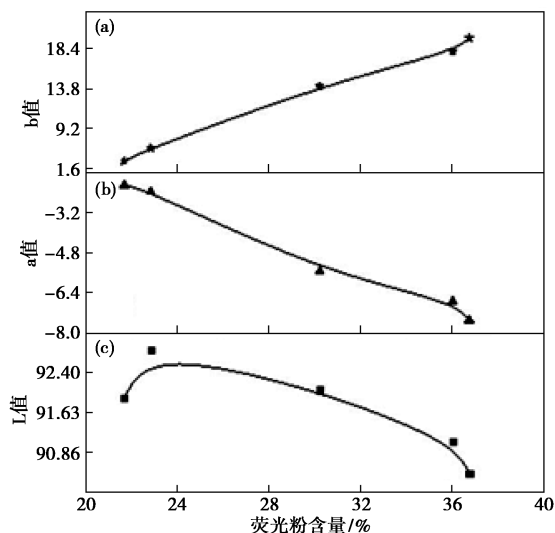


图5 荧光粉含量对荧光标识样品Lab色值的影响

[(a)b值;(b)a值;(c)L值]

2.6 紫外老化分析

对S06进行紫外老化试验,紫外老化2300h后,标识表面无裂缝、褶皱、刻痕、凹陷、气泡、侵蚀、剥离、粉化或变形等损坏现象。表1列出了S06的本色色值和紫外老化2300h后的Lab色值变化。由表1可见,紫外老化后,L值减少,a值增大,b值减少,ΔE值为5.08。因此,紫外老化后,标识外观亮度减小,绿色和黄色有不同程度的消退。标识的整体外观颜色变浅,这可能是由标识薄膜基材树脂的老化造成的。一般而言,铝酸锶荧光粉具有较高的热稳定性,可以紫外线为激发光源,因而荧光粉在紫外光线照射下不易变质破坏^[13]。综合外观质量和色值变化来看,荧光标识表现出超耐候特性。

表1 紫外老化前后S06的Lab色值

项目	L	a	b	ΔE
S06色值				
本色	92.06	-5.55	14.07	
紫外老化2300h后	90.87	-1.42	11.36	5.08

注:ΔE为总色差的大小。

2.7 荧光标识的现实应用实例

2.7.1 荧光标识的荧光效果应用对比

图6给出了荧光标识在光线照射下的效果及黑暗环境中的荧光效果,图6(a)中同时对对比张贴了3款不同的标识,分别是荧光背底标识、荧光字迹标识和无荧光效果的普通标识。图6(b)为普通照明灯

光照射激发 10min 的荧光效果图。由图可见,荧光背底标识在黑暗环境中背底呈荧光亮,字迹和图案无荧光。字迹的红色目视不可辨,但字迹内容和二维码图案清晰可见。荧光字迹标识在黑暗中背底无荧光黑色,字迹和图案呈荧光亮,且字迹内容和二维码图案清晰无误。相反的,无荧光效果的普通标识在黑暗中已经看不见,无论是背底还是字迹图案均不可见。

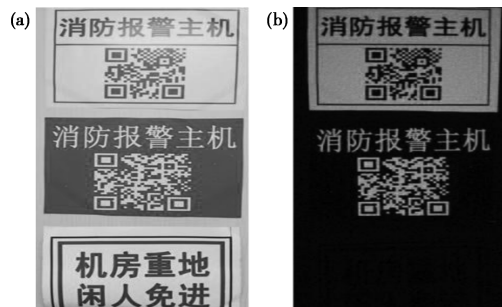


图6 荧光标识在光线下(a)及黑暗环境中(b)的效果图

2.7.2 荧光标识的现实应用实例

图7为荧光标识在电力输电线杆上的张贴应用,其中图7(a)为现实应用照片,图7(b)和(c)为输电线路标识在黑暗环境中的荧光效果。荧光标识在白天主动吸收自然界光线,标识开启吸光储能模式^[14]。荧光标识在电力输电线路的应用,可在夜晚或者光线不足的作业活动中,提高肉眼识别率,有效避免施工人员看不清标识内容,避免发生工程车损害电缆或电力设备的事故,预防安全事故和人为破坏断电的情况发生^[15]。

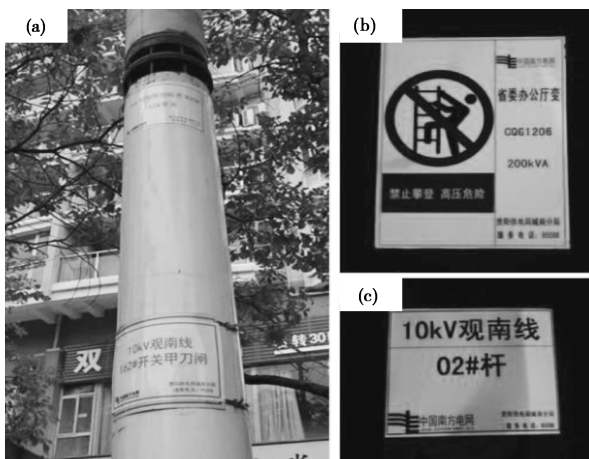


图7 荧光标识在电力输电系统中的应用实例图

[(a)电线杆;(b)、(c)电线杆标识夜间效果]

3 结论

(1)通过 TG 分析可知,5 个样品的分解残余量即荧光粉含量分别是 21.68%、22.83%、30.22%、

36.02%和 36.74%,且随着铝酸锶荧光粉含量的增加,荧光标识的热稳定性增强。

(2)荧光标识的余辉亮度在最初的 1min 内急速衰减至原始亮度的 14%,而后余辉亮度随着时间的增长而缓慢降低。

(3)随着荧光粉含量的增加,荧光标识的拉伸强度和断裂伸长率呈下降趋势,且拉伸破损断口参差不齐,边缘有明显的卷曲变形现象。

(4)随着荧光粉含量的增加,荧光标识的亮度相差不多,表观为黄绿色。经过紫外老化 2300h 后,荧光标识表面无损坏现象,但标识色值出现变化,外观亮度减小,绿色和黄色有不同程度的消退。

(5)普通照明灯光照射激发 10min,黑暗环境中标识的字迹内容和图案清晰可见,已在电力输电系统中得到现实的推广应用。

参考文献

- [1] 郑峰,宋剑斌,文月琴,等.铝酸锶荧光粉粒径对稀土荧光竹塑复合材料性能的影响[J].中国塑料,2015,29(9):22-26.
- [2] 刘安宁.稀土夜光膜安全标志牌制作工艺[J].印刷世界,2004(11):34.
- [3] 高巧侠.浅析丝网印刷质量的影响因素[J].广东印刷,2017(3):39-40.
- [4] 石利琴.影响喷墨印刷质量的关键因素分析[J].包装工程,2005(4):45-47.
- [5] 朱聪旭,徐辉,杨圆明,等. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 长余辉荧光材料的原位还原制备及其性能研究[J].硅酸盐通报,2017,36(11):3648-3652.
- [6] 胡育林,赵志超,李波,等.对 Fe^{3+} 响应的双发色团荧光 PVC 膜光物理性质的研究[J].功能材料,2011,42(Z):452-456.
- [7] 孙宁,陈婵,冯春云,等.热重-傅里叶变换红外光谱联用法研究超支化聚氨酯/丙烯酸酯的热性能及热分解机理[J].分析测试学报,2015,34(8):887-893.
- [8] 郑峰,杨越飞,张明昕,等.铝酸锶荧光竹塑复合材料的制备及性能研究[J].材料导报 B:研究篇,2015,29(7):45-51.
- [9] 马伟,万发荣,龙毅,等. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ 的粉末粒度与发光性能的关系[J].发光学报,2003,24(1):95-99.
- [10] Palilla F C, Luvine A X, Tomkus M R. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the MAl_2O_4 activated by divalent Europium[J]. Journal of Electro Chemical Society, 1968, 115(6):642-648.
- [11] Yin Yuxia, Zhang Yihe, Zhen Zhichao, et al. Thermal degradation and flame retarding characteristics of polypropylene composites incorporated with boron mud[J]. Composites Science and Technology, 2013, 85:131-135.
- [12] 周传仓.铕掺杂铝酸锶长余辉材料的制备技术及性能研究[D].绵阳:西南科技大学,2005.
- [13] 郭崇峰,吕玉华,苏锦.长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 的稳定性研究[J].中山大学学报(自然科学版),2003,42(6):47-50.
- [14] 袁莉,周洪庆,施建珍,等.长余辉光致发光材料铝酸锶铕制备技术进展[J].材料导报,2008,22(Z2):283-285.
- [15] 陈忠华,郭韦华,陈旭.输电线路防外力破坏荧光警示牌的研究与应用[J].科技创新与应用,2014(6):281-282.

收稿日期:2019-04-23