

·快 报·

含 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米微晶的光学树脂的制备及性能研究*

王冬梅 林 权 谢振国 储振兴 张俊虎 杨 柏**

(吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室 化学学院 长春 130023)

关键词 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 纳米微晶, 荧光性质, 光学树脂

稀土 β 二酮的配合物因其具有 Antenna 效应, 发光强度明显增强; 而且它的激光性质也被证实^[1], 是应用价值极大的配合物. 稀土配合物与高分子的复合, 获得了兼具二者优良性能的功能材料, 有很好的应用前景. 通常二者的复合多采用直接掺杂、机械共混和熔融等方法. 但由于二者的相容性较差, 并且存在着浓度淬灭现象, 使获得高稀土含量、分散均匀的聚合物发光材料非常困难. 以往, 杨柏小组分别采用直接掺杂和原位复合的方法制备了含稀土配合物的光学树脂^[2,3], 但稀土配合物含量受到限制. 本文在文献[4,5]的基础上, 采用化学沉淀的方法, 制备了 30 ~ 300 nm $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的纳米微晶, 通过元素分析、红外光谱、差热-热重分析和透射电镜的测试, 确定了微晶的组成结构和尺寸, 并研究了其荧光性质; 同时利用微晶的表面效应和尺寸效应等物理和化学特性, 将其与高分子材料复合, 从而得到稀土含量达 50 wt% 分散均匀的发光材料, 很好地解决了上述问题. 这不仅为稀土纳米微粒提供了非常稳定的化学环境, 而且还使具有磁性激光等功能的光学树脂成为可能.

1 试剂及测试

氧化铕(Eu_2O_3)纯度为 99.99%, 苯乙烯(St)、双烯 A、引发剂 偶氮二异丁腈(AIBN)、硬脂酸纯化后使用. 二苯甲酰甲烷(DBM)、盐酸、氨水、氯化铵、乙醇、三羟甲基氨基甲烷、 α -甲基丙烯酸(MAA)、硝酸银均为分析纯. 日本岛津 UV-3100 可见-紫外分光光度计(将 550 nm 处的透射比记录为可见光透光率); 240C 型元素分析仪, 日本产 JEOL-2021 型电镜; 日本 RF-5301PC 荧光分光光度仪; 美国

Nicolet 公司 AVATAR 360 FT-IR 光谱仪; 美国尼高力公司(America Nicolet)Magna 560 FT-IR 型红外光谱仪; NETISCHDSC204 型示差扫描量热仪和 Perkin-Elmer TGA7 型热重分析仪.

2 不同粒径配合物微晶的制备及其与光学树脂的复合

取 50 mL 0.01 mol/L 的 DBM 乙醇溶液, 在电磁搅拌下滴入 15 mL 0.01 mol/L 的 EuCl_3 水溶液, 分别用不同 pH 值的稀氨水、浓氨水、pH = 8.2 和 pH = 9.2 的缓冲溶液调节 pH = 8 ~ 9, 逐渐有黄色沉淀析出, 继续搅拌 120 min, 然后抽滤. 用少量乙醇和大量去离子水洗涤多次, 直至用硝酸银检验没有 Cl^- , 置于真空干燥箱中干燥, 得到 30 ~ 300 nm 的浅黄色 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶样品. $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物的制备参见文献[6].

用合成的 30 nm 的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶(或 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物)按一定的配比加入 MAA/St(比例是 1:1)单体、0.5% 硬脂酸、0.5% 双烯 A 和引发剂 AIBN 配成溶液, 然后在 60℃ 水浴中预聚 20 min, 之后将具有一定粘度的溶液倒入装有两片玻璃板和硅橡胶垫圈的模具中, 密封好模具, 在 57℃ 下聚合 16 h, 然后以 5 K/min 速度逐步升温至 97℃, 并在此温度下聚合 2 h, 最后缓慢降温至室温, 降至室温后脱模, 开模即可得到供测试用的 3 mm 厚树脂样品.

3 不同粒径配合物微晶的表征

分别测试了配体 DBM、 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物的中红外光谱及 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物

* 2003-12-25 收稿, 2004-02-14 修稿; 国家自然科学基金(基金号 200340062)、国家重大基础性研究课题(2002 CB613401)资助项目;

** 通讯联系人

的远红外光谱.发现样品中 DBM 的主要振动特征峰 1593,1531 和 1470 cm^{-1} 分别位移至 1598,1541, 1475 cm^{-1} 处,而 DBM 配体的弱峰 1449 和 1521 cm^{-1} 分别在 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物中明显增强,对应了 $\text{Eu}-\text{O}$ 配位键的振动.在二者的远红外图所出现的 446,401 和 152 cm^{-1} 处的弱峰及在 359 cm^{-1} 处出现的强峰对应了 $\text{Eu}-\text{O}$ 配位键的振动的特征峰;说明了 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物中有 $\text{Eu}-\text{O}$ 配位键的存在.在此基础上,通过元素分析的结果($\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶的 C%:64.63 (64.13),H%:4.56(4.51),Eu%:17.98(18.05) 和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 C%:62.99 (62.79),H%:4.76 (4.65),Eu%:17.55 (17.67),括号里为计算值),进一步确定了微晶的结构为 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,配合物的结构为 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

为了考察 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物的热稳定性,分别测试了其差热-热重谱图.发现对于 30 nm 的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶,其在 90 ~ 100℃ 的第一次失重,失重率约为 2.39%,相当失去一分子结晶水(理论值为 2.15%);对于配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,其在 90 ~ 100℃ 的第一次失重,失重率约为 4.39%,相当失去两分子结晶水(理论值为 4.19%);之后在 290 ~ 500℃ 之间微晶和配合物均有一连续的失重峰,相对应于配合物微晶经过复杂的氧化分解反应直至生成 Eu_2O_3 ,当温度高于 550℃ 时,TGA 曲线趋于平缓.且 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶的 DSC 曲线中在 110℃ 左右有一吸热峰,这对应了配合物微晶的熔点,与文献[7]相比,配合物熔点有所降低,这可能与合成的微晶的粒径大小变化有关;而 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物的 DSC 曲线中在 150℃ 左右才有一吸热峰,这比微晶的第一个吸热峰的温度要高.

为了观察 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3$

$\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物的微观结构,将采用不同 pH 值溶液所合成的一系列 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶和 $\text{Eu}-(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物分散于乙醇中,滴在铜网上,其透射电子显微镜照片为图 1.从中看出,采用不同的 pH 值的溶液制备的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶的粒径大小变化很大,从 30 nm 到 300 nm. $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的粒径变化被列在表 1 中,发现随着调节 pH 值的溶液浓度从 13.75 到 8.4, $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的粒径发生明显的变化,当 pH 值是 13.75 时粒径为 100 nm 且比较均匀,之后粒径变为 100 ~ 300 nm 和 30 ~ 80 nm 大小不等的微晶,pH 值较大时粒径大者居多,pH 值较小时粒径小者居多,pH 值等于 9.68 时粒径为 40 ~ 50 nm,有少量 150 nm 左右的微粒,pH 值等于 8.42 粒径为 30 ~ 50 nm,比较均匀.而 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物分散于乙醇中为 0.2 ~ 0.7 μm 的不规则结构.

将不同粒径的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶和 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物分散在乙醇溶液中,测试其在乙醇溶液中的紫外吸收光谱和荧光光谱,发现 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶都具有极其相似的吸收谱峰,最大吸收峰在 350 nm 附近,其主要来源于有机配体 DBM.随着 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶粒径由小到大的变化,其紫外吸收的最高峰发生了红移,这与纳米微粒的性质十分吻合.从荧光光谱中发现: $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶的粒径不同,其荧光激发和发射光谱的强度也略有不同,其最大激发波长在 397 nm 到 414 nm 之间,但不论粒径如何变化, $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶在乙醇溶液中的发射谱峰的位置都基本不变,发射谱峰主要在 548,594,613, 645 和 705 nm 处,其中以 613 nm 处为最强.以上各发射谱峰分别对应了 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 的跃迁.但对 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物而言,其最大激发波长在 349 nm 处,最大发射波长也在 613 nm 处,在相同浓度的条件下其荧光强度比微晶要低许多.

Table 1 Influence of the different pH solution to the size of nanocrystalline

Composition	Measured value pH	Particle diameter distribute
Strong $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	13.75	100 nm, uniformity
1:1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12.86	100 ~ 300 nm and 30 ~ 80 nm, 100 ~ 300 nm is most
1:2 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12.50	100 ~ 300 nm and 30 ~ 80 nm is half
1:4 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12.24	100 ~ 300 nm and 40 ~ 50 nm, the 40 ~ 50 nm is most
pH = 9.2 buffer solution	9.68	The most is 40 ~ 50 nm, only a little 150 nm
pH = 8.2 buffer solution	8.42	30 nm, uniformity

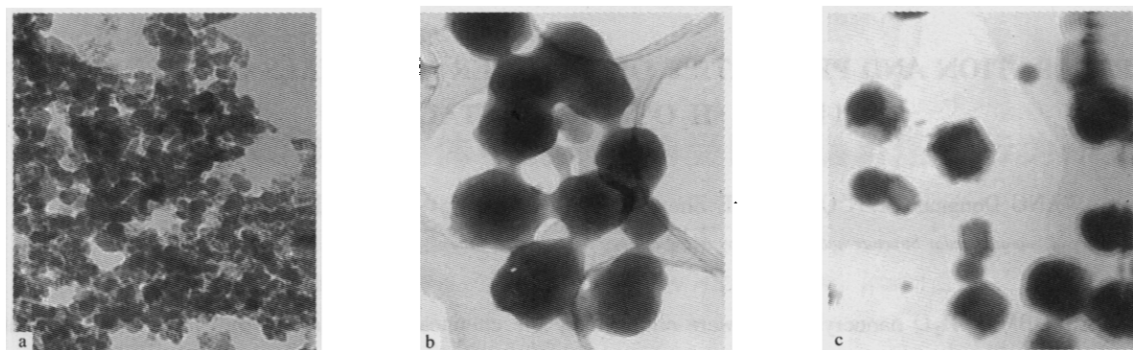


Fig. 1 TEM photograph of $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanocrystallines from different pH solution (a) 8.4, (b) 13.75 and (c) $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex (in ethanol)

4 含稀土配合物微晶的光学树脂的性质及表征

选择了 30 nm 的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶, 对它与 MAA/St 体系的相容性进行研究. 为了比较, 也把 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物与 MAA/St 体系复合, 由于二者的相容性较差, 配合物在 MAA/St 中的溶解度不超过 2 wt%. 而对 30 nm 的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶而言, 其在 MAA/St 中的溶解度为 50 wt% 左右, 分析其原因, 认为是由于 30 nm 的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的微晶具有表面效应、小尺寸效应的结果. 通过对把不同含量的 30 nm 的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶复合到 St/MAA 的光学树脂中的荧光光谱的测试, 发现随着稀土配合物微晶在光学树脂中含量的增加, 开始光学树脂的荧光增强, 当 30 nm 的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的含量达到 25% 时, 其荧光强度达到了最高值, 之后它们的荧光强度逐渐下降.

对含量为 20 wt% 的含 30 nm 的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶光学树脂的透明性进行测试, 发现复合

有微晶的光学树脂其透光率为 85% 以上, 具有较好的透光性能. 同时, 通过对含 30 nm 的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶光学树脂进行超薄切片, 测试其 TEM 发现, 在含量小于 20 wt% 时, 仍以 30 nm, 60 nm 或 100 nm 的微粒较均匀地分散在光学树脂中. 在含量大于 20 wt% 后, 仍有 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶以 30 nm, 60 nm 或 100 nm 的微粒分散在光学树脂中, 但由于含量的增加, 微晶在光学树脂中发生了团聚, 以成团的形式分散在光学树脂中.

综上所述, 本文采用化学沉淀的方法合成了 30 ~ 300 nm $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米微晶, 并将 $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微晶复合于光学树脂之中, 由于纳米微晶的表面效应和小尺寸效应, 其在高分子材料中的溶解度大大地提高, 因而获得了稀土含量达 50 wt% 的具有很好透明性和发光性质的光学树脂, 这种光学树脂的磁性、激光等性质将在以后的论文中介绍.

REFERENCES

- 1 Qian D J, Yang K Z, Nakahara H, Fukuda K. *Langmuir*, 1997, 13: 5925 ~ 5932
- 2 Wang D M, Zhang J H, Lin Q, Fu L S, Zhang H J, Yang B. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13: 2279 ~ 2284
- 3 Wang Dongmei (王冬梅), Lin Quan (林权), Yang Bai (杨柏). *Chem J Chinese Uni (高等学校化学学报)*, 2003, 24(5): 940 ~ 942
- 4 Hu Linxue (胡林学), Wang Baolan (王宝兰), Li Jianping (李建平), Li Xiaoqin (李小琴), Li Hongbin (李洪彬). *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 1997, 3(1): 56 ~ 59
- 5 Li Jianping (李建平), Tian Boyi (田波义), Ye Jian (叶剑), Duan Niejing (段聂晶), Hu Linxue (胡林学). *Journal of Hubei University (Natural Science Edition) (湖北大学学报 自然科学版)*, 1998, 20(1): 59 ~ 62
- 6 Yan B, Zhang H J, Wang S B, Ni J Z. *Materials Chemistry and Physics*, 1997, 51: 92 ~ 96
- 7 Birbaun E R, Forsberg J H, Marcus Y. *Gmelin Handbuch of Inorganic Chemistry (8th Edition Part D 3)*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1981. 194

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYMER MATERIALS CONTAINING $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ NANOCRYSTALLINES

WANG Dongmei, LIN Quan, XIE Zhenguo, CHU Zhenxing, ZHANG Junhu, YANG Bai

(Key Laboratory of Supramolecular Structure and Spectroscopy of Educational Ministry, Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanocrystallites were obtained by the chemical precipitation method. By the elemental analyzer, infrared spectrum, TGA-DSC and TEM, that the construction of nanocrystallines, the thermal properties and size were confirmed, in addition, fluorescence excitation and emission spectrum, ultraviolet absorption spectrums were investigation. Then the nanocrystallines were incorporated into the copolymer system of styrene and methyl acrylic acid, the fluorescence functional polymer nanometer material with high lanthanide content (50 wt%) were obtained. The experiment indicated that $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanocrystallines particle sizes were in 30 ~ 300 nm, it exhibited europium ion characteristic luminescence. The optical resins could provide a relatively stable environment for $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanocrystallines.

Key words Nanocrystallines, $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Luminescent properties, Optical resin