

氟原子对含铕高分子发光材料荧光性能的影响

张秀菊^{1,2} 陈鸣才² 贾德民¹

(¹ 华南理工大学 广州 510640 ² 中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘 要 利用丙烯酸全氟酯和丙烯酸共聚合成含氟的共聚物, 再引入 Eu^{3+} , 从而制得稀土高分子发光材料。研究了氟原子对材料荧光性能的影响, 结果表明: 随着氟元素含量的增加, 荧光强度也随之增强。

关键词 氟 发光材料 铕离子

Effect of Fluorin Atom on the Fluorescence Performance of Polymer Materials Containing Europium Ion

Zhang Xiuju^{1,2}, Chen Mingcai², Jia Deming¹

(¹ South China of University of Technology, Guangzhou 510640)

(² Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract Copolymer was synthesized by acrylic acid and acrylic acid full-fluorin ester, then introducing europium ion into the copolymer. Effect of fluorin atom on the fluorescence performance was studied. The results show that the more the content of fluorin atom the stronger fluorescence performance.

Key words Fluorin, Luminescence material, Eu^{3+}

稀土荧光络合物以其优异的荧光性能在激光材料、光致发光、电致发光材料领域的潜在应用引起人们极大的研究兴趣。李存雄等^[1]研究发现当选用不同的 β -二酮类配体制得稀土荧光膜, 荧光强度有如下顺序: α -噻吩三氟乙酰丙酮(TTA)>乙酰丙酮(AA)>苯甲酰丙酮(BA)>二苯甲酰甲烷(DBM), 由于氟的取代减少了分子振动能量, 因此选择含氟的有机小分子化合物为配体, 荧光强度最强。李文连^[2]在其综述中也指出配体取代基对中心稀土离子发光效率有明显的影响, 由于氟取代氢离子, 减少了由于氢离子振动而引起能量消耗, 从而使铕离子的发光效率提高; 而在稀土高分子发光材料中, 选用含氟的高分子作为配体是否也有类似的规律, 至今未见报道。

1 实验方法

1.1 样品制备

1.1.1 丙烯酸全氟酯-丙烯酸共聚物的合成^[3] 1%的 AIBN 为引发剂, 二氧六环为溶剂, 量取一定量的丙烯酸和丙烯酸全氟酯于三口烧瓶中, 60°C 加热回流, 反应 24h, 反应产物为无色透明粘稠液体, 用乙醚沉淀, 乙醇溶解纯化。

张秀菊 女, 28 岁, 博士, 助理研究员, 主要从事功能高分子材料的合成与表征的研究。

2002-11-收稿, 2003-05-20 修回

1.1.2 Eu^{3+} -丙烯酸全氟酯-丙烯酸共聚物的合成 加入少量的 EuCl_3 水溶液于丙烯酸全氟酯-丙烯酸共聚物的乙醇溶液中, 80°C 加热搅拌 8h, 反应产物用蒸馏水洗涤数次, 除去未反应的 EuCl_3 , 然后减压蒸馏除去溶剂, 真空干燥。

1.2 仪器与测试方法

红外光谱采用美国 Analect 公司 RFX-65A 型傅立叶变换红外光谱仪测定, KBr 压片, 分辨率为 4cm^{-1} ; 荧光光谱仪, ORIEL 公司的 Modern 77400 型荧光分光光度计。钕含量用二甲酚橙作指示剂, 乙酸-乙酸钠作缓冲溶液, EDTA 滴定法测定。氟含量的测定: 称取 0.015g 样品, 精确至 0.0001g, 氧瓶置 5mL 1% NaOH 吸收液, 燃烧分解样品, 静置 0.5~1h, 吸收完全后用水冲洗瓶塞及铂丝, 加 9 滴茜素磺酸钠指示剂, 溶液呈红色, 滴加 HCl 至粉红色消失, 加 2mL 甲酸-甲酸钠缓冲液, 以硝酸钍标准溶液滴至粉红色为终点, 同时进行空白测定。

$$W(\text{F})/\% = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times M_{\text{F}}}{1000 \times m} \times 100$$

式中 V_1 为滴定样品耗硝酸钍标准溶液体积(mL), V_2 为滴定空白耗硝酸钍标准溶液体积(mL), c 为硝酸钍标准溶液的当量浓度(mol/L), m 为试样质量(g) M_{F} 为 F 的摩尔质量($19.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸与丙烯酸全氟酯共聚

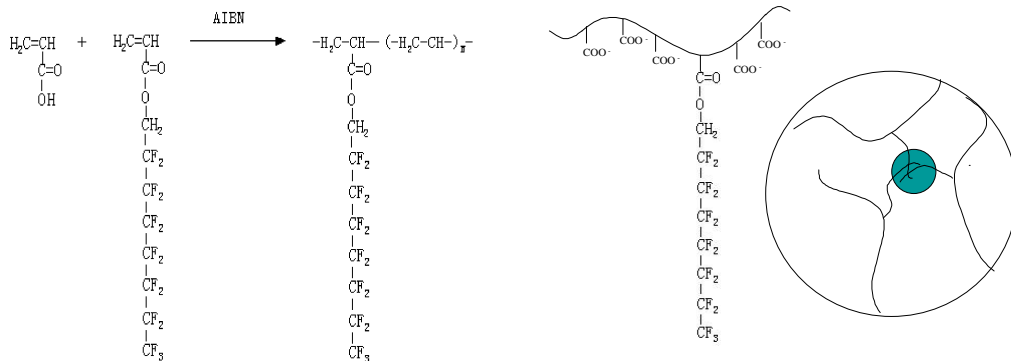


图 1 丙烯酸与丙烯酸全氟酯共聚物的结构式

Fig.1 The Structure of Copolymer of Acryl Acid and 1H,1H,11H-Perfluoro Undecyl Acrylate

单体丙烯酸与丙烯酸全氟酯经偶氮二异丁腈(AIBN)引发共聚, 反应式如图 1 所示。图中在水溶性的聚电解质分子链上引入了疏水性的含氟侧链, 这些含氟侧链在水溶液中必然在疏水性缔合作用的驱使下相互牵连, 形成缔合微区(如图中阴影部分所示)。

2.2 红外光谱

Eu^{3+} 与丙烯酸-丙烯酸全氟酯共聚物的络合物的红外谱图如图 2 所示, 出现 $\text{C}=\text{O}$ 峰的不对称伸缩振动和对称伸缩振动的 1542cm^{-1} 、 1452cm^{-1} 峰, 说明丙烯酸已与 Eu^{3+} 配位, 414cm^{-1} 处存在 $\text{Eu}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 也证实配位键的形成。

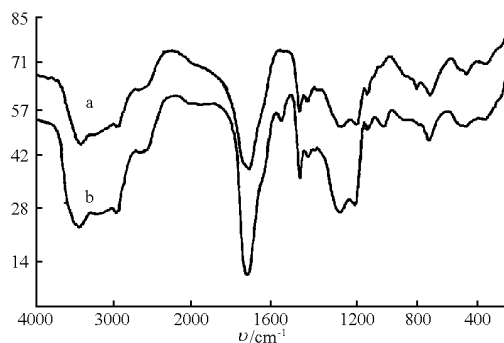


图 2 丙烯酸-丙烯酸全氟酯共聚物及 Eu^{3+} 与丙烯酸-丙烯酸全氟酯共聚物的络合物的红外谱图

Fig.2 IR Spectrum (a) Copolymer of Acryl Acid and 1H,1H,11H-Perfluoro Undecyl Acrylate (b) Complex of Eu^{3+} and Copolymer of Acryl Acid and 1H,1H,11H-Perfluoro Undecyl Acrylate

a 丙烯酸-丙烯酸全氟酯共聚物; b Eu^{3+} 与丙烯酸-丙烯酸全氟酯共聚物的络合物

2.3 荧光光谱

在激发波长 $\lambda=325\text{nm}$ 的激发下测定样品的发射光谱, 如图 3 所示, 从图中可看出, 样品在 615nm 均发射 Eu^{3+} 的特征荧光(以 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁为主), 样品的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁谱带显著强于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁谱带, 表明中心 Eu^{3+} 离子均处于低对称性位置。此外, 如图 4 所示, 样品的荧光强度在相同含铕量的前提下随含氟量的增加而增加。含氟化合物的性质主要取决于分子中的氟原子, 由于聚合物中氟的含量及其单元结构不同而引起物性的变化, 氟结合的电子离核更近, 电子与核的相互作用力也大, 所以极化率小, 电负性是所有元素中最高的, 另外因氟原子小, 故 C-F 键的结合能大, 键长短, 键能大, 这样可导致另一侧的金属-氧键成为离子键, 从而使铕离子的发光效率提高。这与含氟有机小分子化合物作为配体的规律是一致的。

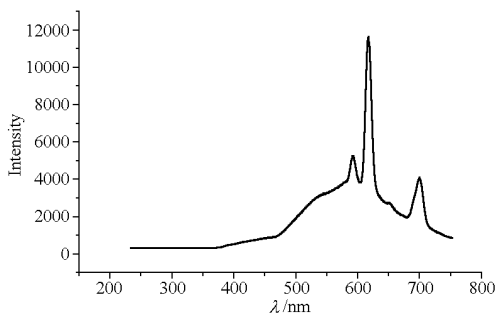


图 3 氟含量为 7.0%, 铕含量为 2.5% 的样品的荧光光谱图

Fig.3 Fluorescent Spectrum of Sample (F%:7.0%, Eu^{3+} :2.5%)

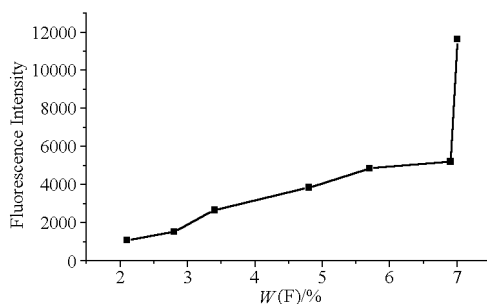


图 4 荧光强度与氟原子含量 (铕含量为 2.5%) 的关系

Fig.4 Fluorescent Intensity vs. the Content of Fluorine Atom (Eu^{3+} :2.5%)

参考文献

- [1] 李存雄. 贵州师范大学学报(自然科学版), 1994, 12(1): 6~10.
- [2] 李文连. 化学通报, 1991, (8): 1~9.
- [3] J Chen, M Jiang et al. Macromolecules, 1999, 32: 4861~4866.