

# BMA-Eu(AA)<sub>3</sub> 共聚物 /TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 杂化膜的制备及荧光性质<sup>\*</sup>

蔡 涛, 张 玲, 伍 青

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

**摘 要:** 采用溶胶-凝胶法制得了甲基丙烯酸丁酯 (BMA)-丙烯酸铕 (Eu(AA)<sub>3</sub>) 共聚物 /TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 杂化膜, 并用 FT-IR、热重分析、荧光光谱及膜综合性能测试对杂化膜的性能进行表征。研究发现 TiO<sub>2</sub> 可以增强杂化膜的荧光性质, 在 Ti/Si 摩尔比为 0.2 时, 薄膜荧光强度可以增大约 5 倍。

**关键词:** 甲基丙烯酸丁酯; 丙烯酸铕; 溶胶-凝胶法; 荧光

**中图分类号:** O632.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 04-0124-04

稀土荧光络合物以其优异的荧光性能在激光材料、光致发光材料<sup>[1-2]</sup>、电致发光材料领域的潜在应用引起人们极大的研究兴趣。若把稀土引入到高分子基质中, 制得兼具高分子良好加工成型性和稀土高转化率、高发光强度特性的新型材料, 这将是一类具有潜在应用价值和广泛用途的材料<sup>[3]</sup>。稀土金属有机高分子大多是通过稀土离子与高分子链上的配位基团反应来获得, 但存在聚合物中稀土含量受限制、不易定量控制、稀土离子聚集及不同稀土离子配位结构有较大差异等问题, 不利于作光、磁材料。然而通过稀土配合物与聚合物单体聚合的方法所制备的稀土金属有机高分子能较好地解决上述问题<sup>[4]</sup>。

本文用溶胶-凝胶法制得甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸铕共聚物 /TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 杂化膜 (PBMA-Eu(AA)<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>), 并研究了组分对该薄膜荧光强度的影响。

## 1 试验部分

**1.1 试剂** 氧化铕 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 由广州珠江冶炼厂生产,  $w$  为 99.99%; 甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 由汕头市光华化学厂生产, CP 级, 重蒸; 丙烯酸 (AA) 由汕头市西陇化工厂生产, CP 级; 钛酸正丁酯 (TBT) 和正硅酸乙酯 (TEOS) 由常州市新华活性材料研究所生产, CP 级; BPO 由湘中化学试剂开发中心出产; 乙醇、醋酸和盐酸为广州试剂厂生产的 AR 级试剂。

**1.2 仪器与测试方法** FT-IR 测试采用 Nicolet 205FTIR 红外光谱仪, 薄膜法测定; 热重分析采用岛津 TGA-50H 测试, 温度范围是 30~600 °C, 升温速度为 20 K/min, N<sub>2</sub> 气氛; 荧光光谱采用

HITACHI 公司的 F-4500 仪器测试, 狭缝宽度为 5 nm, 以 305 nm 为激发光波长, 采用 320 nm 的滤波片。薄膜力学性能测试中光泽度采用 KGZ-1A 型光泽度仪, 根据 GB1743-79 漆膜光泽度测定法; 硬度采用 Shore 氏硬度仪测定; 附着力用 QFZ-1 型涂膜附着力测定仪测定, 根据 GB1720-79 漆膜附着力测定法; 冲击性能用 QCJ 型涂膜冲击器测定, 根据 GB1732-79 漆膜耐冲击测定法; 柔韧性能用 QTX-1 型涂膜弹性测定仪测定, 根据 GB1731-79 漆膜柔韧性测定法。

## 1.3 甲基丙烯酸酯-丙烯酸铕杂化膜的制备

**1.3.1 丙烯酸铕 (Eu(AA)<sub>3</sub>) 的合成** 称取 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.5 g 在 250 mL 三口瓶中, 加入 45 mL 水及 35 mL AA, 控制温度在 90 °C 左右, 反应制得固体 Eu(AA)<sub>3</sub><sup>[3]</sup> 备用。

**1.3.2 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 溶胶的合成** 锥形瓶中按顺序加入一定量的乙醇、TEOS 和 TBT, 搅拌; 再向分液漏斗中加入蒸馏水, 乙醇和一滴 HCl (在此将该混合溶液称为水解液), 摇匀后慢慢滴加到锥形瓶中让 TEOS 和 TBT 慢慢水解制得溶胶备用。整个过程中所有操作均在搅拌条件下进行。

## 1.3.3 甲基丙烯酸酯-丙烯酸铕杂化膜的制备

将一定量的丙烯酸铕用少量醋酸溶解后加入一定量的甲基丙烯酸丁酯, 以 BPO 为引发剂于 85 °C 的水浴中预聚 45 min 取出后, 将一定量的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 溶胶滴加到预聚物中, 搅拌均匀后涂膜, 于 85 °C 的水浴中固化 1 h 即可得到所需的杂化膜。

## 2 结果与讨论

**2.1 FT-IR 分析** 图 1 是 PBMA-Eu(AA)<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 杂化膜以及 AA-BMA 共聚物的红外光谱

\* 收稿日期: 2005-10-10

基金项目: 中山大学教师科研启动基金资助项目 (01-31120-1130019)

作者简介: 蔡涛 (1978 年生), 女, 助理实验师, E-mail: cesct@mail.sysu.edu.cn

图。曲线 a 中 1 738 cm<sup>-1</sup> 为酯羰基 C=O 的特征吸收峰; C—O—C 的反对称伸缩振动在 1 271 cm<sup>-1</sup>, 对称伸缩振动在 1 194 cm<sup>-1</sup>; 酯中的 C—O 键的不对称伸缩振动在 1 244 cm<sup>-1</sup>, 对称伸缩振动在 1 149 cm<sup>-1</sup>; 1 483、1 442、1 389 cm<sup>-1</sup> 为 C—H 键的一组变形振动吸收峰。曲线 b 中除了出现和曲线 a 相似的吸收峰外, 在 881、794 cm<sup>-1</sup> 处还出现了 Si—O<sup>[5-6]</sup> 和 Ti—O<sup>[7]</sup> 对应的伸缩振动吸收峰。与曲线 a 相比较, 曲线 b 的丙烯酸  $\nu_{C=C}$  振动吸收从 1 582 cm<sup>-1</sup> 移至 1 641 cm<sup>-1</sup>, 羧基反对称伸缩振动吸收峰从 1 558 cm<sup>-1</sup> 移至 1 550 cm<sup>-1</sup>, 并且吸收加强, 说明丙烯酸铈中丙烯酸根参与了配位。此外, 曲线 a 和 b 均在 1 062 cm<sup>-1</sup> 处存在一个弱的对应于 C—C 伸缩振动与 C—H 变形振动吸收峰, 这是 PBMA 间规立构的特征吸收峰, 可见共聚物中 BMA 链段是由间规立构为主组成的。

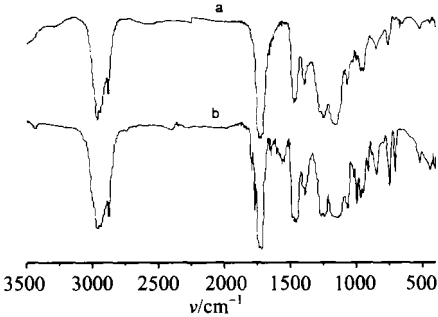


图 1 p(AA-BMA) (a) 和 PBMA-Eu(AA)<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> (b) 红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of p(AA-BMA) (a) and PBMA-Eu(AA)<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> (b)

(a)  $m(\text{AA}) : m(\text{BMA}) = 1 : 10$

(b)  $m(\text{Eu}(\text{AA})_3) : m(\text{BMA}) : m(\text{TiO}_2\text{-SO}_2) = 1 : 10 : 2$   
[Ti] : [Si] = 1 : 6

2.2 杂化膜的荧光光谱特性 由图 2 可看出纯 PBMA 薄膜在 550 ~ 750 nm 波长内没有荧光发射, 而 PBMA-Eu (AA)<sub>3</sub> /TiO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> 杂化膜都出现了铈的特征荧光: 596 nm 对应的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 磁偶极跃迁; 620 nm 对应的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 的电偶极跃迁; 699 nm 对应的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> 的电偶极跃迁; 但是在 650 nm 附近没有出现对应的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub> 的跃迁禁阻的荧光。由图还可以看出杂化膜在 620 nm 处的荧光强度很高, 其发射谱带远远大于 596 nm 处的发射谱带, 说明该杂化膜中不存在反演中心, 该结果与文献<sup>[8]</sup>报道一致。同时随着 Eu (AA)<sub>3</sub> 的质量含量的增加 620 nm 处的发射峰的半峰宽变窄: 由 Eu(AA)<sub>3</sub> : BMA : (TiO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>) 的质量比为 1 : 25 : 2 的杂化膜的 26

nm 减小到 Eu(AA)<sub>3</sub> : BMA : (TiO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>) 的质量比为 20 : 25 : 2 的杂化膜的 20 nm。

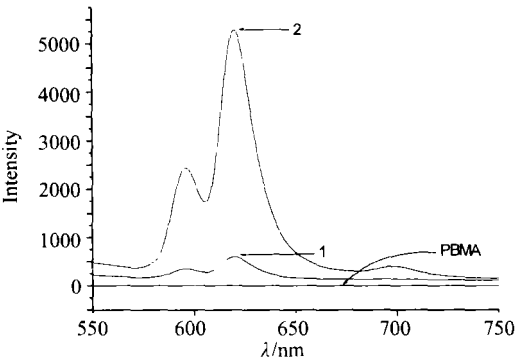


图 2 PBMA-Eu(AA)<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> 杂化膜的荧光光谱图

Fig. 2 Fluorescence spectra of PBMA-Eu(AA)<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>

(1)  $m(\text{Eu}(\text{AA})_3) : m(\text{BMA}) : m(\text{TiO}_2\text{-SO}_2) = 1 : 25 : 2$

[Ti] : [Si] = 1 : 8

(2)  $m(\text{Eu}(\text{AA})_3) : m(\text{BMA}) : m(\text{TiO}_2\text{-SO}_2) = 20 : 25 : 2$

[Ti] : [Si] = 1 : 8

图 3 (a) 是在改变 Eu(AA)<sub>3</sub> 含量的条件下测得的杂化膜的荧光强度比较图。由图 3 (a) 可以看出杂化膜的荧光强度随着体系中 Eu(AA)<sub>3</sub> 含量的增加而不断增强, 在 Eu(AA)<sub>3</sub> /BMA 质量比为 0.8 时还发出很强的荧光, 并没有出现荧光淬灭现象。其主要原因是杂化膜中由于 Eu<sup>3+</sup> 配位结构单元比较分散地镶嵌在聚合物分子链中, 由于受空间位阻的影响以及配位链节的阻隔, 使得 Eu<sup>3+</sup> 发光结构单元难于接近、聚集<sup>[9]</sup>, 因此可以很好的避免稀土离子浓度猝灭的发生。

图 3 (b) 是不同 [Ti] : [Si] 的杂化膜的荧光强度比较图。由图可以看出, 当 [Ti] : [Si] = 0 的时候即无机组分为纯 SO<sub>2</sub>, 薄膜的荧光强度较低, 但是 TiO<sub>2</sub> 溶胶的引入使得薄膜的荧光强度有了较大的提高, 并且随着 [Ti] : [Si] 值的逐渐增大, 薄膜的荧光强度也逐渐增大。当 [Ti] : [Si] = 0.2 时, 薄膜的荧光强度约是纯 SO<sub>2</sub> 时的 5 倍。杂化膜的荧光强度随 TiO<sub>2</sub> 溶胶含量的增大而增强, 这是因为 TiO<sub>2</sub> 是光敏性物质, 在受激发光照射时能很有效地吸收能量<sup>[10-11]</sup>, 再将这部分能量传递给荧光发射中心离子 Eu<sup>3+</sup>, 使得 Eu 发射的荧光得到加强。

2.3 杂化膜的热分解性质 图 4 和表 1 是 PBMA 及杂化膜的热重分析数据, 曲线 a 与曲线 b 和 c 比较可以看出杂化膜的最大失重温度比 PBMA 的提高近 100 °C, 说明杂化膜的热稳定性比 PBMA 的好。比较曲线 b 和曲线 c 可以得出: 随着 Eu (AA)<sub>3</sub> 的质量含量的增大, 薄膜的热稳定性增大。

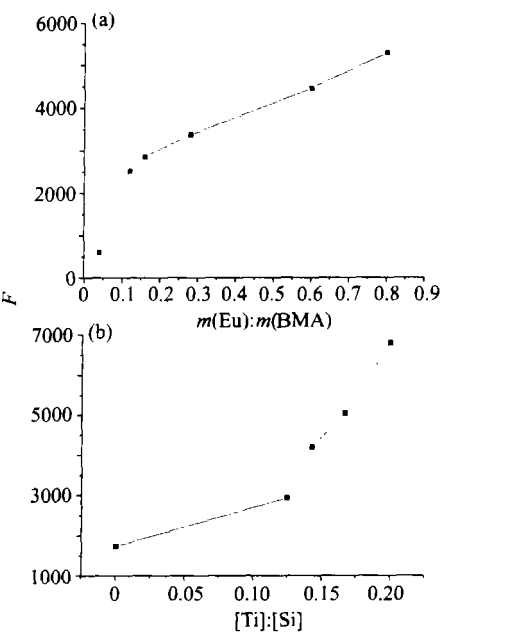


图 3 620 nm 处不同的  $\text{Eu}(\text{AA})_3/\text{BMA}$  质量比 (a) 和不同  $[\text{Ti}]/[\text{Si}]$  (b) 的杂化膜的荧光强度比较

Fig. 3 Fluorescence intensities of different  $m(\text{Eu}(\text{AA})_3)/m(\text{BMA})$  (a) and  $[\text{Ti}]/[\text{Si}]$  (b) at 620 nm

表 1 杂化膜热失重数据

Tab. 1 TG for hybrid films

| 样品 | $m(\text{Eu}(\text{AA})_3)/m(\text{BMA})$ | $T_{10\%}/^\circ\text{C}$ | $T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$ |
|----|-------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| a  | 0                                         | 207.3                     | 298.26                          |
| b  | 0.4                                       | 236.6                     | 382.90                          |
| c  | 0.8                                       | 280.2                     | 389.06                          |

表 2  $\text{Eu}(\text{AA})_3$  含量对杂化膜力学性能的影响

Tab. 2 Effect of  $\text{Eu}(\text{AA})_3$  content on the properties of hybrid films

| 样品 | $\frac{m(\text{Eu}(\text{AA})_3)}{m(\text{BMA})}$ | Lustre<br>/% | Adhesion<br>( $^\circ$ ) | Pencil<br>Hardness | Impact strength<br>( $\text{kg}\cdot\text{cm}$ ) | Flexibility<br>mm |
|----|---------------------------------------------------|--------------|--------------------------|--------------------|--------------------------------------------------|-------------------|
| 1  | 0.05                                              | >200         | 1                        | B                  | >50                                              | 1                 |
| 2  | 0.15                                              | 157.9        | 1                        | 2B                 | >50                                              | 1                 |
| 3  | 0.25                                              | 112.2        | 1                        | 2B                 | >50                                              | 1                 |

薄膜组成为  $m(\text{BMA})/m(\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2)=25/2$   $[\text{Ti}]/[\text{Si}]=1/8$

参考文献:

[ 1 ] BAIZHIV. Luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  complexes of branched macrocyclic ligands containing Four 2-2'-bipyridine units[ J]. Angew Chem Int Ed Engl 1991, 30( 2): 190-191.

[ 2 ] ZHANG H J, FU L S, WANG S B. Luminescence characteristics of europium and terbium complexes with 1,10-phenanthroline *in situ* synthesized in a silica matrix by a two step sol-gel process[ J]. Mater Lett 1999, 38: 260-264.

[ 3 ] 汪联辉, 凌启淡, 章文贡. 甲基丙烯酸甲酯与稀土配合物单体的共聚合研究[ J]. 高分子学报, 2000( 1): 19-25.

[ 4 ] 王洪祚, 李志安, 宋贵珍, 等. 不同合成方法对稀土离子聚体荧光性质影响[ J]. 高分子材料科学与工程, 1994( 3): 27-30.

[ 5 ] 罗云婷, 赵爱华, 吴承佩. 紫外光固化掺铕 ( $\text{Eu}^{3+}$ ) 聚胺酯膜的制备与性能[ J]. 稀土, 2001( 1): 9-12.

[ 6 ] BOURGET L, CORRIU R J B, LECLERCQ D et al. Non hydrolytic sol-gel routes to silica[ J]. J Non Cryst Solids 1998, 242( 2): 81-91.

( 下转第 129 页 )

这是由于随着  $\text{Eu}(\text{AA})_3$  质量含量的增大, 杂化膜中形成的以  $\text{Eu}$  为中心的金属交联点也不断增加, 体系的交联度增大所致。

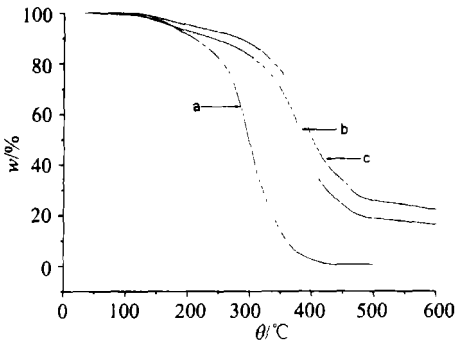


图 4 PBMA (a)和 PBMA- $\text{Eu}(\text{AA})_3/\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$  杂化膜热失重图

Fig. 4 TG curves of PBMA (a) and PBMA- $\text{Eu}(\text{AA})_3/\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$

(b)  $m(\text{Eu}(\text{AA})_3)/m(\text{BMA})/m(\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2)=10/25/2$   
 $[\text{Ti}]/[\text{Si}]=1/8$   
(c)  $m(\text{Eu}(\text{AA})_3)/m(\text{BMA})/m(\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2)=20/25/2$   
 $[\text{Ti}]/[\text{Si}]=1/8$

2.4 杂化膜的力学性能 杂化膜的力学性能见表 2。由表 2 可以看出, 杂化膜具有较好的力学性能, 有很好的附着力、抗冲击性能和柔韧性, 但是随着  $\text{Eu}(\text{AA})_3$  含量的增加, 薄膜的硬度和光泽度会有所降低。

Detem ination of Borneol and Muskone in Lyophil ed Powder of  
“Xing Nao Jing” by Gas Chrom atography

LIU Li, WANG Yu-qin, ZHANG Wei-dong, ZHONG Shan  
(Guangdong Key Laboratory of Emergency Test Chinese National Analytical Center  
Guangzhou 510070, China)

**Abstract** Gas chromatography was employed for the quantitative assay of borneol and muskone in lyophil ed powder of “Xing Nao Jing”. A good separation of borneol and muskone with other components in the sample was achieved on NNOWAX column and the resolution degree was higher than 2.0. The linear range is 2.03~0.000 230 mg / mL with  $r=0.999\ 9$  for borneol and 1.09~0.000 109 mg / mL with  $r=0.999\ 9$  for muskone. The recoveries of the method were in the range of 94.1%~99.6% and 93.3%~98.4% for borneol and muskone respectively. The method is simple, rapid, accurate and precise with a relative standard deviation less than 3.0%, and can be used for the quality control of lyophil ed powder of “Xing Nao Jing”.

**Key words** gas chromatography; borneol; muskone; *N, N*-dimethylformamide

(上接第 126 页)

[ 7 ] ZHANG J Y, BOYD I W. Low dielectric constant porous silica films formed by photo induced sol gel processing [ J ]. Mater Sci in Semiconductor Processing 2000 3 ( 5 ): 345 - 349.

[ 8 ] 张秀菊, 叶晓光, 贾德民. 一种新型稀土高分子光致发光材料的制备 [ J ]. 中国塑料, 2004 18 ( 8 ): 74 - 77.

[ 9 ] ZHENG M P, JIN Y P, JIN G L, et al. Characterization of  $\text{TiO}_2$ -PVP nanocomposites prepared by the sol gel method [ J ]. J Mater Sci Lett 2000 19 ( 5 ): 433 - 436.

[ 10 ] 王永为, 吴凤清, 阮圣平. 纳米晶  $\text{TiO}_2$  薄膜的制备、表征及其光催化性能的研究 [ J ]. 功能材料, 2003 34 ( 1 ): 93 - 94.

[ 11 ] 陈传志, 周祚万. 纳米氧化锌的制备及其中红外、紫外可见光吸收特性 [ J ]. 功能材料, 2004 35 ( 1 ): 97 - 98.

Study on the Europium Acrylate Polybutyl Methacrylate  
Hybrid Films and Their Fluorescence Properties

CAI Tao, ZHANG Ling, WU Qing  
(School of Chemistry and Chemical Engineering Sun Yat sen University Guangzhou 510275 China)

**Abstract** Hybrid films were prepared by copolymerization of europium acrylate and butyl methacrylate using  $\text{TiO}_2$ - $\text{SD}_2$  sol as addition agent. They were characterized by FT-IR, TGA and fluorescence spectrometry. The hybrid films showed high intensity of fluorescence and increased with the increasing of the content of europium acrylate without concentration quench.  $\text{TiO}_2$  could increase the fluorescence intensity of the films obviously with about 5 times.

**Key words** butyl methacrylate; europium acrylate; sol gel; fluorescence