

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 20/06

C08F 2/00 C09K 11/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01133257.3

[43] 公开日 2002 年 3 月 6 日

[11] 公开号 CN 1338478A

[22] 申请日 2001.9.17 [21] 申请号 01133257.3
 [71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
 地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号
 [72] 发明人 姬相玲 李 斌 蒋世春
 陈延明 张洪杰 姜炳政

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
 代理人 曹桂珍

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 高聚合物/稀土化合物纳米杂化发光材料的合成方法

[57] 摘要

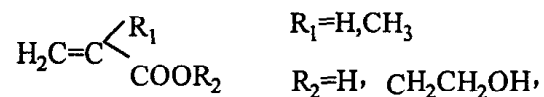
本发明提供一种高聚合物/稀土化合物纳米杂化发光材料的合成方法,采用传统的 sol-gel 反应,将无机组分的前驱体正硅酸乙酯,乙烯基单体和稀土化合物都加入到溶胶体系中,在弱酸,如乙酸的存在下水解和缩合,搅拌反应成为均相溶胶,然后凝胶化。之后利用热聚合方法引发单体聚合,从而获得有机/无机纳米杂化发光材料。本发明中所使用的 sol-gel 法和自由基聚合法简单易行,易于工业化。可作为发光显示和滤波材料应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种高聚物/稀土化合物纳米杂化发光材料的合成方法，其特征在于采用的乙烯基单体结构如下式：



采用的稀土配合物如下：

铕(III)2-噻吩甲酰三氟丙酮 1, 10-邻菲罗啉配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{phen}$;

铕(III)2-噻吩甲酰三氟丙酮十六烷基吡啶配合物 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}\text{Eu}(\text{TTA})_4$;

铽(III)水杨酸配合物 $\text{Tb}(\text{Sal})_3$;

铽(III)水杨酸 1, 10-邻菲罗啉配合物 $\text{Tb}(\text{Sal})_3 \cdot \text{phen}$

铽(III)乙酰丙酮 1, 10-邻菲罗啉配合物 $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{phen}$

乙烯基单体是丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟乙酯；在制备过程中，将正硅酸乙酯（TEOS），乙烯基单体，稀土配合物以及催化剂同时加入到 N, N-二甲基甲酰胺（DMF）中，正硅酸乙酯和乙烯基单体的重量百分比为 90-10%：10-90%，加入水、冰醋酸和过氧化苯甲酰（BPO），它们的重量比为水：冰醋酸：正硅酸乙酯 = 0.3-1.5：0.1-0.5：1，过氧化苯甲酰：乙烯基单体 = 0.001-0.01：1，

稀土配合物占正硅酸乙酯和乙烯基单体的总重量的 0.1-3%，正硅酸乙酯：N，N-二甲基甲酰胺=0.5-1:1(g/mL)，搅拌溶液，反应进行 4 小时后，形成均相的溶胶，凝胶的制备温度为 30-50℃，最后形成凝胶。

高聚物/稀土化合物纳米杂化发光材料的合成方法

技术领域：本发明属于高聚物/稀土化合物纳米杂化发光材料的合成方法。

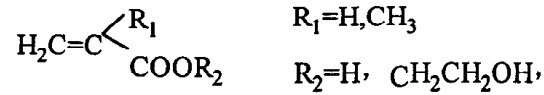
背景技术：有机/无机纳米杂化材料是近十几年来迅速崛起的，涉及高分子化学与物理、无机化学、生物科学、胶体化学和材料科学等多学科交叉的前沿领域之一。稀土化合物具有发光、磁性和催化等特性。就发光性能而言，具有发光强度高、色纯度高等特点。但一般的稀土化合物是经高温烧结得到的，这样的粉末样品是不溶解和不熔化的物质，作为分散相很难均匀地分散在高聚物的基体中，而具有有机配体的稀土化合物不仅具有优异的发光性能，还具有良好的溶解性，使制备高聚物/稀土化合物杂化发光材料成为可能。本发明的合成技术以传统的制备玻璃和陶瓷的方法，即溶胶-凝胶法为基础，将稀土配合物引入到溶胶体系中，溶胶经水解和缩合后，得到凝胶，稀土配合物分散在凝胶块中。八十年代中期以来，人们将罗丹明 6G 等激光染料掺入到 SiO_2 凝胶中，在可调谐染料激光增益介质方面做了一些工作（①D. Avnir, D. Lery, R. Reisfeld J Phys Chem 1984, 88, 5956;②E. T. Knobbe, B. Dunn, P. D. Fuqua, F. Nishida Appl Opt 1990, 29, 2729;③A. J. Berry, T. A. King, J Phys D: Appl Phys

1989, 22, 1419;④L. R. Matthews, E. T. Knobbe Chem Mater 1993, 5, 1697;⑤T. Jin, S. Tsutsumi, Y. Deguchi, K. Machida, G. Adachi, J Electrochem Soc 1995, 142, L195; ⑥T. Jin, S. Inoue, S. Tsutsumi, K. Machida, G. Adachi J Non-Cryst Solids 1998, 223, 123)。但由于无机高分子 SiO₂的机械加工性能差,难以满足光学功能材料的要求。

发明内容: 本发明的目的是提供一种高聚物/稀土化合物纳米杂化发光材料的合成方法。本方法采用溶胶-凝胶(sol-gel)法将稀土化合物和高分子单体同时加入到烷氧基硅溶胶中,烷氧基硅水解和缩合后形成 SiO₂凝胶,高分子单体存在于 SiO₂凝胶块中,后经加热,使单体热聚合,这样有机高分子与无机高分子 SiO₂形成互穿网络,稀土配合物均匀分散在这种有机/无机杂化网络中,材料光学透明,并保持稀土离子(Eu³⁺, Tb³⁺)的特征发光,即具有红色和绿色荧光。

本发明将 SiO₂这样的无机高分子的前驱体与有机高分子单体同时引入到溶胶体系中,先凝胶形成无机高分子网络,凝胶块经加热后,有机高分子单体热聚合得到高聚物/稀土化合物纳米杂化发光材料。机械力学性能优良的有机高分子的引入大大增加了块状杂化材料的韧性。由于稀土化合物的分散尺寸在 100nm 以内,材料光学透明。通常水、酸性、温度、浓度等条件对稀土化合物有淬灭效应,因此荧光效率降低。这里,稀土配合物在透明块状杂化材料中,保持其特征的稀土离子的发光,在紫外光的激发下,可发出耀眼的红色、绿色荧光。

本发明采用的乙烯基单体结构如下式：



采用的稀土配合物如下：

铕(III)2-噻吩甲酰三氟丙酮 1, 10-邻菲罗啉配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{phen}$;

铕(III)2-噻吩甲酰三氟丙酮十六烷基吡啶配合物 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}\text{Eu}(\text{TTA})_4$;

铽(III)水杨酸配合物 $\text{Tb}(\text{Sal})_3$;

铽(III)水杨酸 1, 10-邻菲罗啉配合物 $\text{Tb}(\text{Sal})_3 \cdot \text{phen}$

铽(III)乙酰丙酮 1, 10-邻菲罗啉配合物 $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{phen}$

乙烯基单体是丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟乙酯。在制备过程中，将正硅酸乙酯（TEOS），乙烯基单体，稀土配合物以及催化剂同时加入到 N，N-二甲基甲酰胺（DMF）中，正硅酸乙酯和乙烯基单体的重量百分比为 90-10%：10-90%，加入水、冰醋酸和过氧化苯甲酰（BPO），它们的重量比为水：冰醋酸：正硅酸乙酯=0.3-1.5：0.1-0.5：1，过氧化苯甲酰：乙烯基单体=0.001-0.01：1，稀土配合物占正硅酸乙酯和乙烯基单体的总重量的 0.1-3%，正硅酸乙酯：N，N-二甲基甲酰胺=0.5-1:1(g/mL)，搅拌溶液，反应进行 4 小时后，形成均相的溶胶，凝胶的制备温度为 30-50℃，最后形成凝胶。

之后将反应器封口，在封口材料上扎一些小孔，放在室温下缓慢干燥 3-4 周；在 60-80℃下加热聚合 10-30 小时，此时乙烯基单体聚合成聚合物，即聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸羟乙酯、聚甲基丙烯酸羟乙酯。然后在 70-100℃下干燥一周；得到在紫外光下激发可发出耀眼的红色和绿色荧光的杂化发光块。

本发明的优点在于用有机高分子大大增加无机高分子网络 SiO₂ 的韧性，这样的基体材料，具有较好的力学性能和加工性能，可以磨制抛光，而加入的千分之几含量的稀土配合物，例如，稀土 β-二酮类配合物和稀土羧酸类配合物，使这种透明的块状杂化样品具有优良的发光性能，在紫外光激发下可发出红色和绿色荧光。

具体实施方式如下：

实施例 1

含 Eu(TTA)₃• phen 的红色杂化发光材料

取正硅酸乙酯 1.8g，甲基丙烯酸羟乙酯 0.2g，水 0.54mL，冰醋酸 0.18g，BPO 2mg，Eu(TTA)₃• phen 2mg，分别加入到 1.8mL 的 N,N-二甲基甲酰胺（DMF）中，搅拌溶液 4 小时，在 30℃下凝胶，凝胶块在室温陈化 4 周，60℃下加热聚合 10 小时，最后在 70℃下干燥 1 周，得淡黄色透明块状样品。

实施例 2

含 Eu(TTA)₃• phen 的红色杂化发光材料

取正硅酸乙酯 0.2g，丙烯酸 1.8g，水 0.3mL，冰醋酸 0.1g，BPO

1.8mg, $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{phen}$ 60mg, 分别加入到 0.4mL 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 搅拌溶液 4 小时, 在 50°C 下凝胶, 凝胶块在室温陈化 3 周, 80°C 下加热聚合 30 小时, 最后在 100°C 下干燥 1 周, 得淡黄色透明块状样品。

实施例 3

含 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}\text{Eu}(\text{TTA})_4$ 的红色杂化发光材料

取正硅酸乙酯 0.4g, 甲基丙烯酸 1.6g, 水 0.14mL, 冰醋酸 0.2g, BPO 8mg, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}\text{Eu}(\text{TTA})_4$ 5mg, 依次加入到 0.8mL 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 搅拌溶液 4 小时, 在 40°C 下凝胶, 凝胶块在室温陈化 3 周, 70°C 下加热聚合 20 小时, 最后在 80°C 下干燥 3 天, 100°C 下干燥 4 天, 得淡黄色透明块状样品。

实施例 4

含 $\text{Tb}(\text{Sal})_3$ 的绿色杂化发光材料

取正硅酸乙酯 1.8g, 丙烯酸羟乙酯 0.2g, 水 0.9mL, 冰醋酸 0.36g, BPO 2mg, $\text{Tb}(\text{Sal})_3$ 60mg, 分别加入到 1.8mL 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 搅拌溶液 4 小时, 在 40°C 下凝胶, 凝胶块在室温陈化 4 周, 70°C 下加热聚合 10 小时, 最后分别在 80°C 下干燥 3 天, 100°C 下干燥 4 天, 得淡紫色透明块状样品。

实施例 5

含 $\text{Tb}(\text{Sal})_3 \cdot \text{phen}$ 的绿色杂化发光材料

取正硅酸乙酯 0.8g, 甲基丙烯酸羟乙酯 1.2g, 水 0.4mL, 冰醋酸

0.4g, BPO 3mg, $\text{Tb}(\text{Sal})_3 \cdot \text{phen}$ 20mg, 分别加入到 1.6mL 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 搅拌溶液 4 小时, 在 30°C 下凝胶, 凝胶块在室温陈化 3 周, 80°C 下加热聚合 20 小时, 最后在 100°C 下干燥 1 周, 得淡紫色透明块状样品。

实施例 6

含 $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{phen}$ 的绿色杂化发光材料

取正硅酸乙酯 1.2g, 丙烯酸羟乙酯 0.8g, 水 0.5mL, 冰醋酸 0.5g, BPO 4mg, $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{phen}$ 40mg, 分别加入到 1.8mL 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 搅拌溶液 4 小时, 在 40°C 下凝胶, 凝胶块在室温陈化 4 周, 60°C 下加热聚合 30 小时, 最后分别在 70°C 下干燥 3 天, 100°C 下干燥 4 天, 得淡紫色透明块状样品。