DOI: 10. 13475/j.fzxb.20180203905

有机鎓盐掺杂对稀土铝酸锶夜光纤维 光谱蓝移的影响

李 靖¹,朱亚楠²,余 媛²,葛明桥²

(1. 宁波大学 联合学院,浙江 宁波 315211; 2. 生态纺织教育部重点实验室(江南大学),江苏 无锡 214122)

摘 要 针对稀土铝酸锶夜光纤维发光颜色单一的问题 采用微波煅烧法将具有共轭结构的光引发材料三芳基硫 鎓六氟锑酸盐(THFS) 和稀土激活的碱土铝酸锶发光材料相结合 ,以聚丙烯为基材通过熔融共混纺丝法制备出受 光激发后在黑暗处可发出蓝色光的功能纤维 ,探讨原料配比、熔融温度、激发条件等对纤维光谱特性的影响。结果 表明: 当 THFS 质量分数大于 0.5%时 ,纤维的发射光谱开始向短波方向移动 ,光谱产生蓝移;发光材料质量分数的 改变没有对纤维的发射峰造成影响 ,光谱蓝移效果不明显;随着激发波长的减弱 ,纤维的发射波长向短波长方向移 动 ,发射峰发生蓝移。

关键词 夜光纤维; 三芳基硫鎓六氟锑酸盐; 稀土铝酸锶发光材料; 发射光谱; 蓝移 中图分类号: TS 151 文献标志码: A

Influence of organic onium salt doping on spectrum blue-shift of rare earth aluminate strontium luminesent fiber

LI Jing¹, ZHU Ya´nan², YU Yuan², GE Mingqiao²

(1. Union College, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China; 2. Key Laboratory of Eco-Textiles
 (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract In order to solve single-light color for the rare-earth strontium aluminate luminescent fiber , the blue-light luminesent fiber doped with organic onium salt was prepared by combining photo-initiating material triaryl sulfonium hexafluoroantimonate (THFS) and rare earth-activated alkaline earth strontium aluminate luminescent materials by microwave calcination , and melt blend spinning using PP as matrix. Moreover , the influence of the ratio of the raw materials , melting temperature , excitation conditions and other factors on the spectral performance of the fiber was investigated. The results show that when the content of THFS reaches 0.5% , the emission spectrum moves toward the shortwave and the spectrum shifts blue. The change of the luminescent material has no effect on the emission peak of the luminescent fiber , and the effect of light blue shift is not obvious. As the excitation wavelength is weakened , the emission wavelength of the luminescent fiber moves toward the short wavelength , and its emission peak produces blue shift.

Keywords luminescent fiber; triarylsulfonium bexafluoroantimonate; rare-earth strontium aluminate luminescent material; emission spectrum; blue shift

近年来,各种新型有机发光材料不断涌现,而有 机鎓盐光引发材料可作为荧光材料而受到越来越多 的关注。该光引发材料是一种在紫外光固化体系中 起决定性作用的感光材料,其结构中含有共轭主链, 能够吸收辐射能 引发电子发生跃迁 ,是一类具有较 高荧光量子效率和光热稳定性的发光材料^[1]。三 芳基硫鎓六氟锑酸盐(THFS) 是光引发体系中引发 活性高且耐高温稳定性较好的产品 ,其吸收波长的

收稿日期: 2018-02-22 修回日期: 2018-10-14

基金项目:国家自然科学基金项目(51803096;51503082);纺织纤维及制品教育部重点实验室(武汉纺织大学)资助 项目(FZXW2017001)

第一作者: 李婧(1987—), 女, 讲师, 博士。主要研究方向为功能性纤维及其制品。E-mail: lj7980062@163.com。

范围较广,可将太阳光中不同波长的光进行有效吸收,并转换为更长波长的光,具有很高的光引发活性和发光效率^[1]。此外,THFS对发光颜色的调节作用也极为重要相比于传统的有机染料具有更宽的吸收光谱,更好的荧光量子产率,可被不同波长的激发光激发,因此,具有相对稳定的发光性能。

稀土铝酸锶夜光纤维是一种新型的环保节能型 纤维,其是以成纤聚合物为基材,在纺丝过程中添加 稀土铝酸锶发光材料和纳米级助剂,采用熔融纺丝 工艺制备的具有夜光效果的光致发光纤维^[2-3]。该 夜光纤维具有余辉性能出众,耐紫外线辐射和化学 性能稳定等优势,是目前研究最多、应用最广、发光 性能最好的蓄光型发光纤维之一,已被广泛应用于 纺织服装等领域^[4-6]。夜光纤维的主要发光原料是 稀土铝酸锶发光粉(SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺),其发射光 光谱分布在510~530 nm 之间的黄绿色光区,发光 颜色单调,应用受到限制。目前蓝色光发光材料的 晶格结构和稀土离子的能级跃迁导致其发光性能较 差,达不到实际纤维应用的要求,成为蓝色光夜光纤 维发展的瓶颈。

本文主要通过研究 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺发光材 料含量、三芳基硫鎓六氟锑酸盐添加量和激发波长 3 个评价指标,探究掺杂 THFS 的稀土夜光聚丙烯纤 维光谱蓝移的主要影响因素,以期为夜光纤维光谱 蓝移的配方设计和纤维光色开发提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

碳酸锶(SrCO₃)、氧化铝(Al₂O₃)、氧化 铕(Eu₂O₃)、氧化镝(Dy₂O₃)、硼酸(H₃BO₃)、无水乙 醇(熔点为165℃),上海国药集团化学试剂有限公 司;硅烷偶联剂KH550,沸点为217℃,南京优普化工 有限公司;纺丝级聚丙烯(PP)切片,无锡太极集团。

1.2 样品制备

掺杂 THFS 的稀土夜光聚丙烯纤维的制备工艺 主要包括 3 个步骤。

首先采用微波煅烧法制备 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺ 发光材料。将原料 SrCO₃、Al₂O₃、Eu₂O₃、Dy₂O₃和 H₃BO₃ 按 n(Sr) :n(Al) :n(Eu) :n(Dy)为 1:2: 0.025:0.025 在研钵中混合均匀,其中 H₃BO₃ 占混 合物原料总量的 5%(物质的量),然后加入适量无 水乙醇研磨30 min,使其混合更加均匀,在 80 ℃条 件下烘干后放入氧化铝方舟,再置入微波煅烧炉中 以碳粉为还原剂充分煅烧 2 h,煅烧温度设置为 1 400 ℃,自然冷却后取出样品,所得煅烧后的成品 经再次研磨筛选制得粒径为 1~8 μm 的稀土铝酸锶 夜光粉。

其次是采用 KH550 偶联剂改性稀土铝酸锶夜 光粉。稀土铝酸锶夜光粉表面极易吸附一层水膜, 影响其发光性能。硅烷偶联剂可与夜光粉表面的亲 水基团羟基发生反应,形成氢键并缩合成 SiO—M 共价键(M 表示发光颗粒表面)。同时,硅烷各分子 中的硅醇又相互缔合聚集形成网状结构的薄膜覆盖 在夜光颗粒表面,使夜光粉表面有机化。具体制备 步骤是将一定量的稀土铝酸锶夜光粉加入到无水乙 醇中,超声分散 30 min,然后加入适量的 KH550 硅 烷偶联剂,在60℃恒温水浴中搅拌4h,并逐滴滴加 物质的量浓度为2 mol/L 的乙酸调节 pH 值约为3, 最后用无水乙醇抽滤洗涤 3 次,在 90 ℃烘箱干燥 24 h 得到备用样品。

最后是熔融纺丝。将聚合物 PP 切片干燥(减 少熔体水解和后拉伸时产生毛丝或断头的现象,保 证纺丝的顺利进行)后,与自制的改性(SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺)夜光粉以及购买的三芳基硫鎓六氟锑酸 盐按照一定质量比(10:1,其中三芳基硫金鎓六氟 锑酸质量分数为0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%) 在熔融纺丝机中混合,加入纺丝助剂后经双螺杆挤 出机的挤压,最后牵伸、卷绕出掺杂THFS的稀土夜 光聚丙烯纤维样品。

1.3 测试与表征

1.3.1 物相测试

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD ,德国 Bruker 公司) 分析样品的物相结构。测试条件: 采 用铜靶 CuKα(λ = 0.154 06 nm),功率为 1 600 W, 扫描范围为 10°~70°,扫描速度为 4(°)/min。

1.3.2 发射光谱测试

采用 HITACHI 650-60 型荧光分光光度计(日本 日立公司) 测试掺杂 THFS 稀土夜光纤维的发射光 谱。测试条件: 氙灯作激发光源,狭缝宽度为1~ 5 nm,激发波长为 365 nm,扫描速度为 1 200 nm/min ,室温环境。

1.3.3 发光色谱测试

采用 PR-650 型光谱辐射分析仪(杭州浙大三色仪 器有限公司)测试掺杂 THFS 夜光纤维的色品坐标。 测试条件: 检测光源用 D65 标准光源 视角为 10°。

2 结果与分析

2.1 物相分析

分别对改性后的 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺发光粉、 THFS、聚合物 PP 切片、掺杂 THFS 聚丙烯夜光纤维

样品进行 XRD 测试,结果如图1所示。可以看出: 改性后 SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺发光粉的 XRD 衍射峰的 峰型尖锐, 2θ 在 20.0°、28.4°、29.5°、35.1°处存在 较强的衍射峰,查看 JCPDS 标准卡片 NO.34-0379, 并结合 MDI 软件分析得出该材料的物相成分属于 α -SrAl₂O₄ 的单斜晶系磷石英晶体结构 ,且晶格常数 为 a = 0.844 2 nm b = 0.882 2 nm c = 0.516 1 nm , $\beta = 93.41^{\circ}$ 与未改性发光粉的晶格常数一致 ,表明 KH550 硅烷偶联剂对 SrAl₂O₄: Eu²⁺ Dy³⁺发光粉的晶 格结构没有产生影响;还可看出,聚合物 PP 基材的 峰型比较光滑,且 2θ 在 14.3°、17.1°和 18.7°处的衍 射峰较强属于典型的大分子结构;而 THFS 的 XRD 图谱中衍射峰较多 2θ 在 17.2°、20.0°、20.4°、24.2°、 37.0°处的衍射峰较强 掺杂 THFS 夜光纤维衍射峰多 且杂 出现了属于改性后 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 发光粉、 聚合物 PP 切片以及 THFS 三者的特征峰,表明复杂 的纺丝工艺没有对 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 发光粉、聚合 物 PP 切片和 THFS 的晶格结构产生影响。由此可 见 掺杂 THFS 稀土夜光纤维的晶格结构保证了 SrAl₂O₄: Eu²⁺ ,Dy³⁺发光粉的发光性能和 THFS 的光 引发性能 同时也验证了掺杂 THFS 稀土夜光纤维 纺丝工艺的可行性。







2.2 夜光纤维光谱蓝移的影响因素

2.2.1 SrAl, O₄: Eu²⁺ Dy³⁺发光材料质量分数

图 2 示出添加不同质量分数 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 发光材料对夜光纤维发射光谱的影响结果。

由图 2 可看出,随着 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 发光材 料质量分数的增加 夜光纤维的发射波长没有改变, 峰值分别位于 425、525 nm 附近,归属于 THFS π 电 子的瞬态发光和发光材料 Eu^{2+} 离子的 4f⁶5d¹→4f⁷ 跃迁发光,但是位于 425 nm 附近的 THFS 的发射峰 强呈现逐渐减弱趋势,而 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 发光材





Fig.2 Emission spectra of PP luminscent fiber with different contents of $SrAl_2O_4$: Eu²⁺ ,Dy³⁺

料的发射峰强度呈现先增大后减小的趋势,且当发 光材料质量分数为5%时,夜光纤维位于525 nm 处 的发射峰强度最大,继续增加其质量分数,相对强度 减弱。

以上结果可解释为: 当激发光一定的前提下 随着 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺发光材料质量分数的增加,一 部分激发光可被 THFS 选择性吸收,而另一部分光 能受到 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺的吸收、反射和折射,过 多的发光材料不仅能够吸收光能,还可将光能储存 到陷阱能级中,通过热扰动作用缓慢释放,从而持续 发光一段时间,但是随着发光材料质量分数的增加, 纤维内部 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺颗粒团聚现象加剧,部 分发光材料因荧光淬灭在纤维内部被包埋而不能有 效地接受光能,从而无法得到 THFS 给体传递的能 量,因此,纤维内部激发发射效率降低,整体光能下 降导致 525 nm 处的强度减弱。

2.2.2 THFS 质量分数

图 3 示出不同质量分数的 THFS 对聚丙烯夜光 纤维发射光谱的影响。可以看出,掺杂 THFS 的稀 土夜光聚丙烯纤维发射光谱为宽带双光谱,发射峰 分别位于 400~450 nm 之间和 520 nm 附近。随着 THFS 质量分数的增加,位于 520 nm 附近的发射峰 波长几乎不变,但是发射峰的相对强度逐渐降低,而 400~450 nm 之间的发射峰强度呈现逐渐增大的趋 势,当 THFS 质量分数达到 0.5%时,发射强度下降, 发射光谱开始向短波方向移动,光谱产生蓝移。

以上结果可以解释为:在 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 发 光材料质量分数不变的前提下,THFS 质量分数的 增加 促使纤维内部 THFS 光引发材料吸收的光能 增加 在保持激发光源总量不变的条件下,一定程度 上减少了发光材料对光的反射和吸收,从而导致 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 发光材料中 Eu^{2+} 离子的 $4f^65d^1$ →



图 3 不同质量分数 THFS 制得的夜光纤维 的发射光谱

Fig.3 Emission spectra of luminscent fiber with different contents of THFS

 $4f^7$ 跃迁能量较少,使得发光材料的及时发光和余辉 发光逐渐减弱,因此,位于 520 nm 处的特征发射峰 强度下降。随着 THFS 质量分数的增加,其分子结 构中的共轭双键可获得充足的光能,通过 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃 迁、 $S_2 \rightarrow S_0$ 跃迁,或者由高级激发三重态到低级激 发三重态的跃迁产生荧光^[7],且荧光的特征发射峰 位于 440 nm 左右,由此可见,THFS 共轭体系跃迁的 光谱与 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 发光材料中 Eu^{2+} 离子跃 迁的光谱叠加,使得最终纤维的发射光谱产生蓝移 效果。

2.2.3 激发波长

选取在 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺发光材料质量分数 为 5%,THFS 掺杂质量分数为 0.5%,PP 质量分数 为 94.5%的条件下制备样品,检测在不同激发波长 290、315、340、365、390、415 nm 下的掺杂 THFS 的稀 土聚丙烯夜光纤维的发射光谱,以确定纤维光谱蓝 移的最佳激发波长。激发波长对聚丙烯纤维发射光 谱的影响结果如图 4 所示。



34 小回放友波太恒烈下茶闪洗役元纤维的友別元盲 Fig.4 Emission spectra of luminous fiber at different excitation wavelengthes

从图 4 可看出 位于 290 nm 处的紫外光可激发

夜光纤维中的 THFS 从而使其发出 380 nm 的发射 波长 而在 520 nm 处未检测到夜光纤维中归属于 $SrAl_{2}O_{4}: Eu^{2+} Dy^{3+}$ 发光材料的发射谱线,原因是该 发光材料的特征激发波长位于 360 nm 附近^[8-9] 而 THFS 可以吸收紫外和可见光,且最大吸收波长不 超过 400 nm^[10-11]。随着激发波长的增大,掺杂 THFS 稀土夜光纤维的发射光谱波动范围较大,当 不同波长的可见光对纤维进行激发时,样品的发射 光谱均呈现 2 个明显的发射峰,位于 380~450 nm 和 480~550 nm 之间,分别归属于 THFS 中共轭双键 光解释放的电子跃迁和稀土发光材料中 Eu^{2+} 的 5 d 电子能级跃迁。同时 随着激发波长的增大 特征发 射峰位置逐渐向长波方向移动。当采用 415 nm 的 检测波长激发夜光纤维时,纤维的发射光谱呈直线 状态 ,未检测到明显的发射谱线 ,但是在 365 nm 激 发波长检测下 样品的双发射光谱最为明显 发射峰 分别位于 430 和 520 nm 附近 发光强度较其他波长 激发下相对较高。由此可推断,掺杂 THFS 的稀土 夜光纤维的最大激发波长位于 365 nm 特征发射峰 位于 430 和 520 nm 附近。

研究发现,未添加 THFS 的稀土夜光纤维在激 发波长为 365 nm 条件下,在 520 nm 附近有特征发 射峰^[12]。纤维中掺杂 THFS 后,同样在 365 nm 的激 发波长下可检测出短波方向的另外一个发射峰,此 发射峰与稀土铝酸锶夜光纤维相比,发射光谱蓝移。 在激发波长从紫外光增大到可见光的过程中,掺杂 THFS 稀土夜光纤维的发射光谱整体向长波方向移 动,光谱明显红移。

3 结 论

1) THFS 的添加没有对纤维中发光材料及聚合物聚丙烯切片的物相结构造成破坏,夜光纤维内部 各组分之间均具有良好的独立性。

2) SrAl₂O₄: Eu²⁺ ,Dy³⁺发光材料质量分数的改变 没有对夜光纤维的发射峰造成影响 ,光色蓝移效果 不明显 ,但是 ,随着发光材料含量的增多 ,激发和发 射效率都明显降低 ,纤维内部整体光能下降。

3) 不同质量分数 THFS 制备的稀土夜光纤维具 有不同的发光强度 ,发射光谱曲线也各异。随着 THFS 光引发材料质量分数的增大 ,位于 520 nm 附 近的发射峰位置未发生改变 ,发射峰强度下降 ,而位 于 400~450 nm 范围内的 THFS 特征发射峰位置和 强度均发生改变 ,发射峰强度呈现逐渐增大趋势; 当 质量分数超过 0.5% ,峰强度开始下降 ,发射光谱向 短波方向移动 ,光谱产生蓝移 ,且随着 THFS 质量分 第1期

数的增加 纤维蓝移效果更加明显。

4) 掺杂 THFS 稀土夜光纤维的激发波长影响其 发射波长。随着激发波长的减弱,夜光纤维的发射 波长逐渐向短波长方向移动,发射峰蓝移。 FZXB

参考文献:

[1] 张变香, 郭一力, 杨丽花, 等. 一种新型芳基硫鎓盐光 引发剂的合成及应用[J]. 影像科学与光化学, 2015(2):177-182.

> ZHANG Bianxiang, GUO Yili, YANG Lihua, et al. Synthesis and application of a new aryl sulfonium salt photoinitiator [J]. Imaging Science and Photochemistry, 2015(2):177–182.

- [2] 徐燃霞,葛明桥,李永贵. 蓄能型夜光纤维染色性能的探讨[J]. 印染 2005 (18):9-11. XU Ranxia,GE Mingqiao,LI Yonggui. Dyeing properties of luminous fiber with energy storage type [J]. China Dyeing & Finishing, 2005 (18):9-11.
- $[\ 3\]$ WEI X , FAN J , ZHOU X , et al. Study on ${\rm Sr_2MgSi_2O_7}$: Eu^{2+} ,Dy^{3+} long-afterglow luminescent materials via solhydrothermal synthesis [J]. Transactions of the Indian Ceramic Society , 2017 , 76(1) : 50–55.
- [4] 李婧,朱亚楠,葛明桥,等.绣花商标用夜光纤维的光 效对比分析[J].纺织学报,2015,36(1):77-80.
 LI Jing, ZHU Ya'nan, GE Mingqiao, et al. Comparative analysis on lighting for embroidery efficiency of luminous fibers trademark [J]. Journals of Textile Resedrch, 2015,36(1):77-80.
- [5] 李婧,葛明桥. 蓄能型夜光机绣织物的余辉亮度研 究[J]. 化工新型材料,2015,43(9):150-152. LI Jing, GE Mingqiao. Study on afterglow brightness of

accumulating luminous computer-embroidery fabric [J]. New Chemical Materials , 2015 , 43(9) : 150-152.

- [6] LI J, CHEN Z, GE M. Computer aided design of luminous fiber embroidered fabric and characterization of afterglow performance [J]. Textile Research Journal, 2016, 86(11): 1162–1170.
- [7] 陈云,邵亚,范丽娟. 共轭高分子材料荧光颜色的调节 机理及方法[J]. 化学进展, 2014, 26(11): 1801-1810.
 CHEN Yun, SHAO Ya, FAN Lijuan. Regulating mechanism and methods of conjugated polymer fluorescent color [J]. Progress in Chemical, 2014, 26(11): 1801-1810.
- [8] FAN G , XIAO G , ZHANG Z , et al. Modification of optical properties of SrAl₂O₄: Eu²⁺ ,Dy³⁺ phosphor by terbium doping [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society , 2012 , 40(1): 85–89.
- [9] HUANG S, TENG F, XU Z. Electrooptical properties of nanoscale and bulk SrAl₂O₄: Eu ,Dy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis , 2009 , 29(12) : 3220–3222.
- [10] LALEVEE J, BLANCHARD N, TEHFE M A, et al. Efficient dual radical/cationic photoinitiator under visible light: a new concept [J]. Polymer Chemistry, 2011, 2(9): 1986-1991.
- [11] CRIVEllO J V. The discovery and development of onium salt cationic photoinitiators [J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 1999, 37 (23): 4241-4254.
- [12] LI J, CHEN Z, GE M Q. Researches on preparation and luminescent properties of chromatic rare – earth fiber based on SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ [J]. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2016, 18(3/ 4): 288–293.