

不同分子量 PDMS 与铕形成配合物的光谱特性研究

韩亚芬, 陆天虹, 李 邨, 黄晓华

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] Eu^{3+} 与不同分子量的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 形成的配合物 PDMS- $\text{Eu}(\text{III})$ 受紫外光激发后, 激发的 PDMS 将吸收的能量传递给 $\text{Eu}(\text{III})$, 使 $\text{Eu}(\text{III})$ 受到激发, 因而使其在可见光区的发射荧光峰增强. 由于 PDMS- $\text{Eu}(\text{III})$ 中不同分子量的 PDMS 的构象不同, 受光激发后的能量也不同, 因此, 含不同分子量 PDMS 配体的 PDMS- $\text{Eu}(\text{III})$ 从 PDMS 到 $\text{Eu}(\text{III})$ 的能量传递效率也不同, 使 $\text{Eu}(\text{III})$ 在可见光区的发射荧光峰峰强也不同. 当 PDMS 的分子量为 30 000 时, PDMS- $\text{Eu}(\text{III})$ 的能量传递效率最高, 可达 48.2%, 因而 $\text{Eu}(\text{III})$ 在可见光区的发射荧光峰峰强最强.

[关键词] 聚二甲基硅氧烷, 铕离子, 荧光光谱

[中图分类号] O613.72 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2007)02-0058-05

Study on Spectrum Properties of Eu^{3+} Complex With Different Molecular Weights of Polydimethylsiloxane

Han Yafen, Lu Tianhong, Li Cun, Huang Xiaohua

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract After PDMS- $\text{Eu}(\text{III})$ complexes formed from Eu^{3+} and PDMS is excited with ultraviolet light the excited PDMS would transfer the absorption energy to $\text{Eu}(\text{III})$, leading to the increase in the emission fluorescence peaks of $\text{Eu}(\text{III})$ in the visible area. Because the conformations of PDMS- $\text{Eu}(\text{III})$ complexes with PDMS of different molecular weights are different their energies are different after the excitation of the light. Thus their energy transfer efficiency from PDMS to $\text{Eu}(\text{III})$ are different, leading to the different intensity of the emission fluorescence peaks of $\text{Eu}(\text{III})$ in the visible area. When the molecular weight of PDMS is 30 000, the energy transfer efficiency of PDMS- $\text{Eu}(\text{III})$ is the highest. It reaches 48.2%. Therefore, the intensity of the emission fluorescence peaks of $\text{Eu}(\text{III})$ in the visible area is the highest.

Key words polydimethylsiloxane, Eu^{3+} , photoluminescence

0 引言

众所周知, 太阳光中含大量紫外光, 它们对植物的生长不利, 导致农作物减产, 因此把紫外光转化为对生物有益的可见光是一个十分重要的研究课题. 如在农用薄膜中加入把紫外光转化为可见光的转光材料, 就能提高农作物的产量和品质.

稀土离子因其丰富的能级和 $4f$ 电子的跃迁特性, 而具有一般元素无法比拟的发光性质. 但稀土离子因易与水或溶剂中的羟基振动耦合, 产生非辐射去活化作用, 从而荧光猝灭, 降低了它们的发光强度, 故限制了其在转光材料中的应用^[1]. 如找到合适的配体与稀土离子配位, 不但能稳定稀土离子荧光性质, 而且还可能把配体吸收的紫外光能量传递给稀土离子并实现紫外光到可见光的转换.

收稿日期: 2006-10-18 修回日期: 2007-01-10

基金项目: 国家自然科学基金 (20471030)、国家发改委稀土专项基金 (GFZ040628)、江苏省高新技术基金 (BG2005040) 资助项目.

作者简介: 韩亚芬 (1981-), 女, 硕士研究生, 主要从事稀土材料的学习与研究. E-mail: hanfeifei@njnu@163.com

通讯联系人: 黄晓华 (1958-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事稀土材料的教学与研究. E-mail: wxhhuang@yahoo.com

近来,发现 PDMS 是一种结构简单而应用广泛的有机硅高分子材料. 由于其含有特殊的 $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-)_n$ 结构单元而具有良好的生物相容性和化学稳定性, 如它能耐紫外光照射和耐氧化. 而且, 它可生物降解成二氧化碳和硅酸^[2], 对环境的污染很小, 所以在工业和生物医药领域有着广泛的应用前景^[3-4].

本课题组曾以 PDMS 为配体, 合成了铕离子的配合物^[5], 发现它们有很好的转光性能, 与其他稀土高分子发光材料相比, 该类配合物合成工艺简单, 成本低廉而且发光性能良好. 在这基础上, 本文研究了不同分子量 PDMS 做配体, 与 Eu^{3+} 形成的高分子配合物 (PDMS-Eu(III)) 的荧光特性, 发现 PDMS 的分子量对 PDMS-Eu(III) 的荧光强度有较大影响, 提出了最合理的 PDMS 分子量, 为得到性能好的稀土高分子发光材料打下基础.

1 实验

1.1 试剂和仪器

Eu_2O_3 (> 99.99%) 为上海跃龙有色金属有限公司产品, PDMS 是常州龙城有限公司产品. 其余试剂均为分析纯.

红外光谱用德国 NicoletNexus-670 型红外光谱仪测定, 样品与 KBr 一起压片, 记录范围为 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$. 荧光光谱用 Ls50B 荧光光度计 (德国 Perkin-Elmer 公司) 测定, 用波长为 355 nm 的光测量激发荧光光谱. 紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱用 Lambda17 型紫外-可见分光光度计 (德国 Perkin-Elmer 公司) 测定. 光致发光荧光光谱用 Labram HR800 激光拉曼光谱仪 (法国 Jobin Yvon 公司) 测定, 激发光波长为 325 nm.

1.2 氯化铕的合成

取一定量的 Eu_2O_3 , 加热下用浓盐酸溶解, 缓慢加热除去过量盐酸, 待溶液表面析出晶膜后停止加热, 冷却, 过滤, 用丙酮洗 2~3 次. 长时间抽滤, 得到 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1.3 配合物的合成

把 2.5 g 的 PDMS 溶解在 12 mL 甲苯中, 把 0.037 g $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于无水乙醇中, 两种溶液混合, 搅拌 24 h 后, 放入膜具中, 在室温下溶剂自然挥发后成膜. 其中不同分子量 PDMS 用量是一定的, 均为 2.5 g 稀土离子的含量均为 PDMS 的 1%, 即 $m\text{ PDMS}:m\text{ EuCl}_3 = 100:1$.

2 结果及讨论

2.1 PDMS-Eu(III)配合物的表征

图 1 是 PDMS 和 PDMS-Eu(III) 的红外光谱. 比较两条谱线可以看出, 对 PDMS 在 $1\,097\text{ cm}^{-1}$ 左右处吸收峰归属于 Si-O-Si 的伸缩振动 (图 1, 曲线 a), 而对于 PDMS-Eu 相应的吸收峰位于 $1\,088\text{ cm}^{-1}$ 左右处 (图 1, 曲线 b), 这是由于 PDMS 中的假性硅氧双键与 Eu^{3+} 发生配位^[6], 在 PDMS 的假性硅氧双键上的氧孤对电子部分转移到 Eu^{3+} 外层空轨道上, 致使 Si-O 的 σ 共价键合力有所削弱, 从而使该特征吸收峰向低波数方向移动. 其次, PDMS 在 $3\,445\text{ cm}^{-1}$ 附近有很强的 Si-OH 的伸缩振动峰^[7], 而在 PDMS-Eu(III) 的红外光谱中, Si-OH 峰消失, 说明了 PDMS 中的端羟基也参与了反应. 这结果证明 Eu^{3+} 的确与 PDMS 发生配位键合而形成了络合物.

图 2 是不同分子量的 PDMS 和 PDMS-Eu(III) 的紫外吸收光谱 (a, b, c, d 对应的分子量分别为 10 000, 30 000, 50 000, 70 000). 由图可见, 不同分子量的 PDMS 膜的紫外吸收光谱基本相似, 最大吸收峰分别出现在 228 和 277 nm 处 (图 2 A), 均系 PDMS 链段的假性

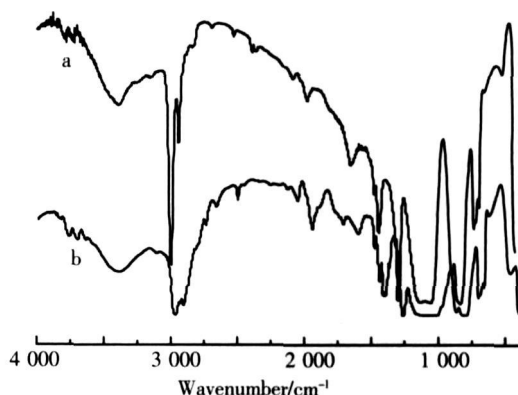


图 1 PDMS(a)和 PDMS-Eu(III)(b)的红外光谱

Fig.1 The IR spectra of PDMS(a) and PDMS-Eu(III)(b)

硅氧双键 (Si=O) 的不同能级的 $n-\pi^*$ 跃迁吸收^[8]. 不同分子量的 PDMS 与 Eu(III) 形成的配合物膜的紫外吸收光谱也基本相似, 但与 PDMS 的紫外吸收光谱相比, 谱峰变宽, 最大吸收峰红移 12 nm 左右, 位于 240 nm, 而且 277 nm 处的吸收峰消失 (图 2 B). 这可能是因为配体 PDMS 中的氧原子与 Eu^{3+} 发生了键合, 使 n 和 π^* 之间的能级差减小致使发生 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁所需的能量降低^[9]. 所有配体紫外特征吸收峰均发生红移并叠加形成强而宽的相应配合物特征吸收峰, 说明 Eu^{3+} 与配体间配位成键^[10].

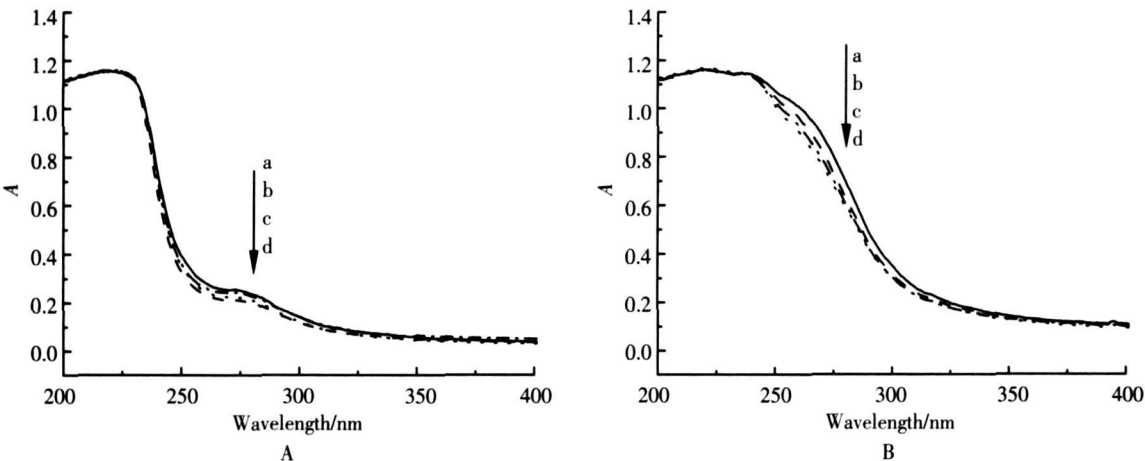


图 2 不同分子量的 PDMS(A)和 PDMS-Eu(III)络合物(B)的紫外吸收光谱

Fig.2 The UV-vis absorption spectra of different molecular weights of PDMS(A) and PDMS-Eu(III) (B)

2. 2 PDMS 分子量不同的 PDMS- Eu(III) 配合物的荧光特性

图 3 是不同分子量的 PDMS 和 PDMS- Eu(III) 络合物的荧光激发光谱 (a b c d 对应的分子量分别为 10 000 30 000 50 000 70 000). 由图 3A 可见, 不同分子量的 PDMS 的激发荧光峰峰位基本相同, 1 个主峰位于 295 nm 左右, 而一个小峰在 248 nm 左右, 但其峰强却有很大变化. 主峰强度依次为分子量 10 000 的 PDMS> 70 000> 30 000≈ 50 000, 即 PDMS 的主峰强度不随其分子量的增加而产生规律性的变化, 分子量为 10 000 时, PDMS 的主峰强度最大, 随分子量的增加而降低, 但在分子量大于 50 000 后, 主峰强度又增加.

当 PDMS 与 Eu(III) 形成络合物后, 在 248 nm 左右的小峰的峰位不变, 但主峰的峰值红移到 305 nm 左右, 红移约 10 nm, 主峰和小峰峰强之比也增加. 另外, 主峰的强度次序发生了一定的变化, 依次为分子量 10 000 的 PDMS> 30 000> 50 000> 70 000, 即 PDMS- Eu(III) 络合物的主峰的强度按 PDMS 分子量的增加而降低 (图 3 B).

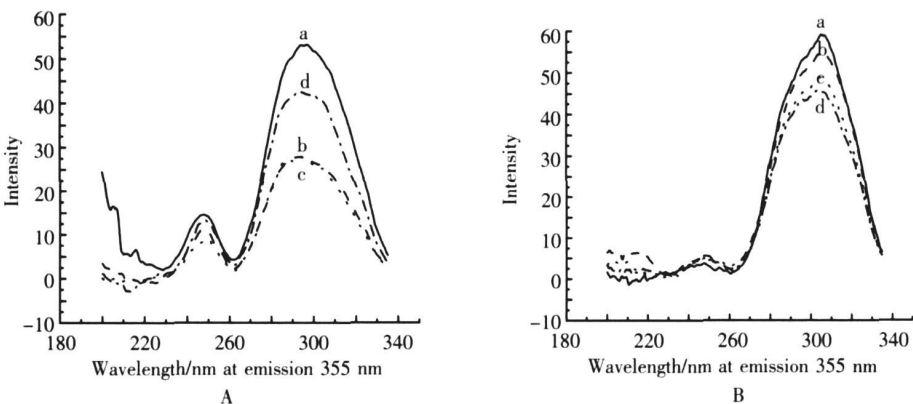


图 3 不同分子量的 PDMS(A) 和 PDMS-Eu(III)络合物(B)的荧光激发光谱

Fig.3 The excitation fluorescence spectra of different molecular weights of PDMS (A) and PDMS-Eu(III) (B)

上述的结果可能与不同分子量的 PDMS 构象不同有关. 一般来说, PDMS 分子为螺旋结构, 硅氧键朝向螺旋轴, 甲基面外, 屏蔽着硅氧键. 随着分子量的增大, 峰位不发生移动, 表明荧光基团的结构没有发生变化. 但构象发生某种程度的变化, 使硅氧键的暴露程度不同, 而使 PDMS 的分子量会对 PDMS 荧光强度产生影响. PDMS 与 Eu^{3+} 键合后, 由于 Eu^{3+} 主要与硅氧键发生作用, 硅氧键的结构发生变化引起荧光峰峰

位的移动, 并使络合物中 PDMS构象随分子量的变化与 PDMS的不同. 因此, PDMS-Eu(III)络合物的荧光峰强度随 PDMS分子量变化的规律与 PDMS的不同.

图 4为 Eu^{3+} 、PDMS和 PDMS-Eu(III)的光致发射光荧光光谱 (PDMS分子量: 30 000). 由图可见, Eu^{3+} 在可见光区 592 616和 696 nm 处的 3 个发射峰 (图 4 曲线 c), 分别对应于 Eu^{3+} 的 $5D_0 \rightarrow 7F_6$, $5D_0 \rightarrow 7F_2$, $5D_0 \rightarrow 7F_4$ 跃迁. PDMS的特征发射峰分别在 400和 500 nm 左右 (图 4 曲线 a). 在 PDMS-Eu(III)的光致发射光荧光光谱 (图 4 曲线 b)中, 相应于 PDMS的在 400和 500 nm 处的发射峰及相应于 Eu^{3+} 的在 592 616和 696 nm 处的发射峰都能观察到. 但在 400和 500 nm 处的发射峰峰强要比 PDMS的弱, 而在 592 616和 696 nm 处的发射峰峰强要比 Eu^{3+} 的分别增强 273%、520% 和 246%. 这是由于在 PDMS-Eu(III)受光激发后, 激发的 PDMS将吸收的能量传递给 Eu(III), 因此, PDMS配体的发射峰峰强下降, 而 Eu(III)受到激发, 发射峰增强. 将 PDMS和 PDMS-Eu(III)在 400~ 520 nm 范围内的峰面积进行积分, 得出 PDMS向 Eu(III)的能量传递效率为: $1 - I_{\text{配合物}} / I_{\text{配体}} \times 100\% = 48.2\%$.

图 5是不同分子量 PDMS与相应的 PDMS-Eu(III)的光致发射光荧光光谱. 由图可见, PDMS-Eu(III)在 592 616和 696 nm 处 Eu(III)的发射峰峰强明显比 PDMS增加, 而且对不同分子量 PDMS配体的增强效应也不一样, 对分子量为 10 000 30 000 50 000和 70 000的 PDMS配体, 相应的能量传递效率依次为 28.8%、48.2%、23.2% 和 1.8%. 由此可见, PDMS分子量在 30 000时, PDMS-Eu(III)的能量传递效率最

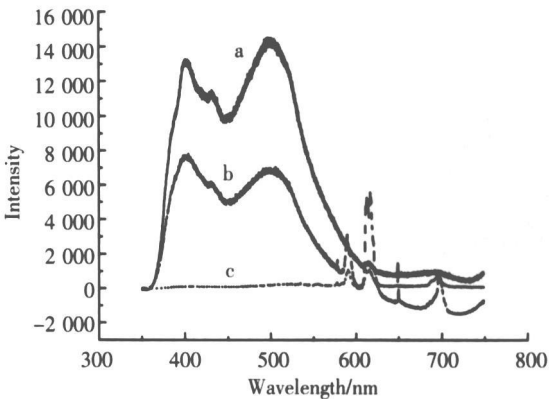


图 4 PDMS(a),PDMS-Eu(III)(b)和 Eu^{3+} (c)的光致发射光光谱图
Fig.4 The photoluminescence spectra of PDMS(a), PDMS-Eu(III)(b) and Eu^{3+} (c)

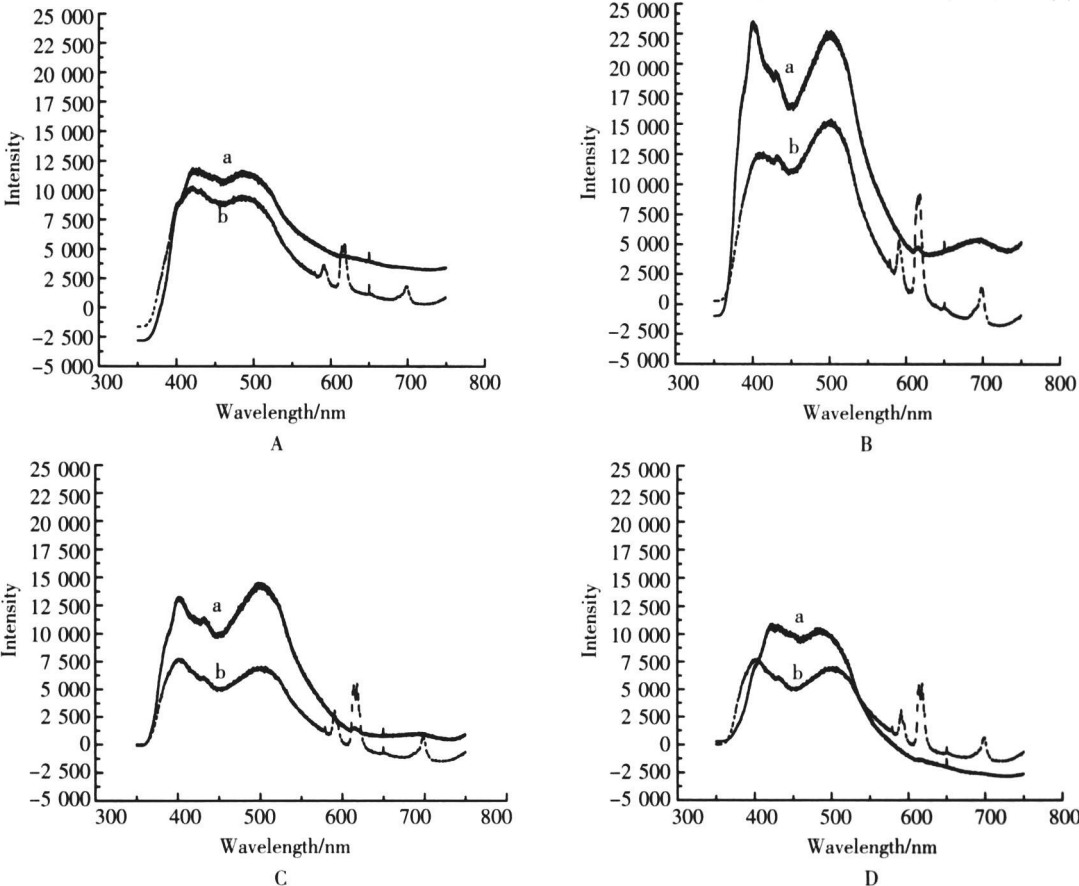


图 5 分子量为 10 000(A)、30 000(B)、50 000(C)和 70 000(D)的 PDMS(a)与相应的 PDMS-Eu(III)络合物(b)的光致发射光光谱
Fig.5 The photoluminescence spectra of PDMS(a), the complexes of Eu(III) and corresponding PDMS(b) with the molecular weight: 10 000(A)、30 000(B)、50 000(C) and 70 000(D)

高. 这是由 PDMS 特定的结构所致. PDMS 中的 Si-O-Si 键角较大, 易于内旋转^[11], 形成螺旋结构, 硅氧键在螺旋内, 甲基在外, 屏蔽着硅氧键^[12], 导致了 Eu^{3+} 只能与 PDMS 分子链中部分氧原子配位. 在 PDMS 的分子量为 30 000 时, 可能暴露在外的氧原子数最多, 与 Eu^{3+} 结合的氧原子数量相应的增多, 因而传递能量的效率增大, 使 $\text{Eu}(\text{III})$ 的特征荧光发射峰增强最大.

3 结论

由红外和紫外吸收光谱的测量表明, Eu^{3+} 能与不同分子量的 PDMS 形成 PDMS- $\text{Eu}(\text{III})$ 配合物. 这种配合物的形成能使 $\text{Eu}(\text{III})$ 在可见光区的发射荧光峰得到增强. 这主要是由于在 PDMS- $\text{Eu}(\text{III})$ 受光激发后, 激发的 PDMS 将吸收的能量传递给 $\text{Eu}(\text{III})$, 使 $\text{Eu}(\text{III})$ 受到激发, 发射荧光峰增强. 由于 PDMS- $\text{Eu}(\text{III})$ 中不同分子量的 PDMS 的构象不同, 受光激发后的能量也不同, 因此, 含不同分子量 PDMS 配体的 PDMS- $\text{Eu}(\text{III})$ 从 PDMS 到 $\text{Eu}(\text{III})$ 能量传递效率也不同, 使 $\text{Eu}(\text{III})$ 在可见光区的发射荧光峰峰强也不同. 当 PDMS 的分子量为 30 000 时, PDMS- $\text{Eu}(\text{III})$ 的能量传递效率最高, 可达 48.2%, 因而 $\text{Eu}(\text{III})$ 在可见光区的发射荧光峰峰强最强.

[参考文献]

- [1] Wang L F, Ji Q, Glass T E, et al. Synthesis and characterization of organosiloxane modified segmented polyether polyurethanes[J]. Polymer, 2000, 41(13): 5 083-5 093
- [2] Christine S. Environmental degradation pathways for the breakdown of polydimethylsiloxanes[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 1998, 69: 203-207.
- [3] Erbil C, Kazancigil E, Uyanik N. Synthesis, characterization and thermoreversible behaviours of poly(dimethylsiloxane) / poly(N-isopropylacrylamide) semi-interpenetrating networks[J]. Eur Polym J, 2004, 40: 1 145-1 154.
- [4] Chaudhry A N, Billingham N C. Characterization and oxidative degradation of a room-temperature vulcanised poly(dimethylsiloxane) rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73(3): 505-510
- [5] Xu J, Huang X H, Zhou N L, et al. Synthesis, XPS and fluorescence properties of Eu^{3+} complex with polydimethylsiloxane[J]. Materials Letters, 2004, 58(12/13): 1 938-1 942
- [6] Urbanová M, Morita H, Dmek V, et al. IR laser photosensitized decomposition of trimethyl(2-propynyloxy)silane for chemical vapour deposition of polydimethylsiloxane phases[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998, 44(2): 219-226
- [7] 张若桦, 詹有力. 钕(III)的双亚砷混配合物的合成、表征及其荧光光谱[J]. 无机化学学报, 1995, 11(2): 140-146
- [8] Silverstein R M, Bassler G C, Morrill T C. Spectrometric Identification of Organic Compounds[M]. New York: Wiley, 1981: 320
- [9] 范玉华, 毕彩丰, 姜润田, 等. 稀土硝酸盐与 N,N'-二(邻羟基苯亚甲基)联苯胺配合物的合成与表征[J]. 稀土, 1995, 16(3): 1-4
- [10] Guo D C, Shu W G, Zhang W. Synthesis and luminescence properties of reactive ternary europium complexes[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 24(9): 1 028-1 031
- [11] 何曼君, 陈维孝, 董国侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2002
- [12] 王世敏, 吴崇浩, 赵雷, 等. 聚二甲基硅氧烷/SiO₂杂化材料的制备与性能研究[J]. 材料科学与工程, 2003, 21(2): 205-207.

[责任编辑: 丁 蓉]