脂肪酸铕配合物掺杂聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯光致发光复合材料

林美娟　安　琪　胡　珍　曾惠卷　凌启淡*
（福建师范大学材料科学与工程学院，福建省高分子材料重点实验室　福州 350007）

摘　要　合成了正己酸铕、正辛酸铕、月桂酸铕和硬脂酸铕 4 种不同碳链链长的脂肪酸铕配合物，通过哈克转矩流变仪将铕配合物（质量分数 1%）机械掺杂于 3 种不同透明度的聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）和聚苯乙烯（PS）通用树脂中，制备了系列铕配合物掺杂聚合物光致发光复合材料，考察了配体、配合物、聚合物基体对复合材料的外观、透明性及其荧光性能的影响。结果表明，4 种脂肪酸铕配合物及其掺杂的复合材料在紫外光的激发下均在 593、617 nm 处发射强的 Eu^{3+} 离子 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$、$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁的特征荧光；脂肪酸配体的碳链长短对铕配合物及复合材料的发光影响较小；PE、PP 复合材料发光颜色与红光铕配合物相同，PS 复合材料因基体 PS 和 Eu^{3+} 离子的发光共同作用而呈现了玫瑰红的荧光发射。

关键词　脂肪酸，铕配合物，通用树脂，掺杂，复合材料，光致发光
中图分类号：O614；O632　　文献标识码：A　　文章编号：1000-0518(2014)10-1164-07
DOI：10.3724/SP.J.1095.2014.30605

聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）为五大通用塑料品种，其产量大、用途广、成型性好、价格便宜，主要用于制取薄膜、人造革、板材、管材、日用品和家用电器等。发光稀土配合物的荧光单色性好、发光强度高、发光寿命长，是一类具有独特性能的发光材料[1-3]。将发光稀土配合物作为发光中心引入上述聚合物基质材料中可以制成发光塑料、光能转换薄膜、防伪包装膜和收缩膜等，以拓宽这些通用塑料的应用范围[4]。

具有高的紫外光吸收系数以及对稀土离子具有很强配位能力的 β-二酮、芳香羧酸是稀土配合物的主要配体[5-6]，但存在着配合物在有机溶剂中溶解性差和在高分子基质中分散性差的缺点，且大多 β-二酮配体价格昂贵，致使在应用中受到一定的限制[1]。长期以来，以脂肪酸为配体的稀土配合物主要作为 PVC 热稳定剂[7]，而应用于发光材料领域研究较少[8]。本文以不同链长脂肪酸（正己酸、正辛酸、月桂酸和硬脂酸）为配体，合成了 4 种脂肪酸铕配合物，选用高透明的 PS、半透明的 PP 和不透明的 PE 3 种通用树脂作为基质材料，将铕配合物与 PE、PP 或 PS 树脂通过密炼，制备了系列铕配合物掺杂聚合物复合材料，着重对复合材料的荧光性能进行了研究。所制备的脂肪酸铕配合物复合材料价廉且发光性能良好，有一定的应用价值。

1　实验部分

1.1　主要原料、试剂和仪器

氧化铕（Eu_2O_3），纯度为 99.99%，上海跃龙有色金属有限公司；硝酸、NaOH、正己酸、正辛酸、月桂酸、硬脂酸，化学纯，国药集团化学试剂有限公司；α-噻吩甲酰三氟丙酮（HTTA），Aldrich 公司产品。聚乙烯（PE），HD5301AA，上海赛科石油化工责任有限公司；聚丙烯（PP），PP T30S 昆仑中国石油大连石化；聚苯乙烯（PS），福建泉州泉港海洋聚苯乙烯有限公司。

密炼加工采用 HAAKE Polylab OS 哈克转矩流变仪（德国）；红外光谱采用 Nicolet Avatar 360 型傅利叶变换红外光谱仪（美国 Nicolet 公司），KBr 压片法；荧光光谱采用 Edinburgh F900 型瞬态稳态荧光光谱仪（英国 Edinburgh 公司），激发和发射狭缝宽分别为 1.0 和 0.5 nm，取固体试样室温测试。

2013-11-29 收稿，2014-02-18 修回，2014-03-20 接受
福建省自然科学基金（2012J01031）、福建省科技厅（JK2012011）和国家自然科学基金（61250016）资助项目
通讯联系人：凌启淡，教授；Tel/Fax：0591-83464353；E-mail：qdling@fjnu.edu.cn；研究方向：信息功能材料与器件

1.3　脂肪酸铕配合物的合成

按 n(稀土离子):n(脂肪酸) = 1:3,将脂肪酸(正己酸、正辛酸、月桂酸或硬脂酸)溶于适量的蒸馏水中,在 60 ~ 70 ℃搅拌下缓慢加入 1 ~ 2 mol/L NaOH 溶液,调节溶液 pH 值为 7.0 ~ 9.0,皂化 0.5 h 后,滴加计量的$Eu(NO_3)_3$溶液至产生白色沉淀。继续搅拌反应 1 h 后,抽滤,水洗,真空干燥,得到白色固体粉末,分别制得正己酸铕、正辛酸铕、月桂酸铕和硬脂酸铕 4 种配合物,分别用$Eu(C_6)_3$、$Eu(C_8)_3$、$Eu(C_{12})_3$和$Eu(C_{18})_3$表示。

1.4　掺杂聚合物光致发光复合材料的制备

按表 1 的加料量以及加工条件,称取计量的聚合物基体、质量分数 1% 铕配合物和 0.02% HTTA,采用哈克密炼机密炼,塑化完全后制得系列铕配合物掺杂聚合物光致发光复合材料,分别用$Eu(C_6)_3$-PE(或 PP、PS)、$Eu(C_8)_3$-PE(或 PP、PS)、$Eu(C_{12})_3$-PE(或 PP、PS)和$Eu(C_{18})_3$-PE(或 PP、PS)表示。不同聚合物基体的实验条件如表 1 所示。

表 1　实验参数

Table 1　Experiment parameters

Resin	Process temperature/℃	Speed/(rad·min^{-1})	Process time/min	Resin mass/g	Complex mass/g	HTTA mass/g
PP	180	50	8	45	0.45	0.009
PE	160	50	8	44	0.44	0.008 8
PS	190	50	8	55	0.55	0.011

2　结果及讨论

2.1　红外光谱分析

图 1 为 4 种脂肪酸铕配合物红外光谱。由图 1 可见,4 种铕配合物的红外光谱基本相似,说明它们具有相似的结构特点。在脂肪酸配体中,羧酸出现在(1710 ± 10) cm^{-1}附近强的 C═O 伸缩振动峰、1320 ~ 1210 cm^{-1}的 C—OH 伸缩振动峰以及 1440 ~ 1395、938 cm^{-1}附近的 O—H 面内、面外弯曲振动[9-10],在形成稀土配合物之后均消失了,而均在 1550 和 1450 cm^{-1}附近分别出现了 COO^- 所特有的反对称和对称伸缩振动强的特征吸收峰,在 455 ~ 470 cm^{-1}出现了 Eu—O 伸缩振动吸收[11-12],说明脂肪酸配体中的羧基失去质子与稀土离子键合配位。羧酸根对金属离子的配位方式和类型,与红外光谱中羧基伸缩振动频率的移动方向、羧基反对称和对称伸缩振动吸收频率差 $\Delta\nu$ ($\Delta\nu = \nu_{as(COO-)} - \nu_{s(COO-)}$) 以及峰的分裂情况有着密切的关系[13]。一般认为,在单齿配合物中,配合物的羧基反对称和对称伸缩振动吸收频率差值 $\Delta\nu$ 最大,达到 200 cm^{-1}以上;在双齿(螯合)配合物中,则出现相反趋势,$\Delta\nu$ 值只有几十个波数;而桥式配合物 $\Delta\nu$ 差值介于单齿和双齿配位方式之间,$\Delta\nu$ 值 150 cm^{-1}左右[9,13]。4 种铕配合物的羧基反对称和对称伸缩振动吸收频率差 $\Delta\nu$ 在 75 ~ 103 cm^{-1},表明 4 种配合物的 $-COO^-$ 和 Eu^{3+} 离子的配位形式均为双齿(螯合)配位。

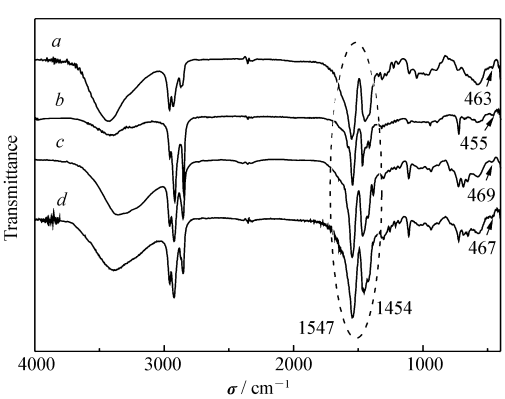


图 1　$Eu(C_6)_3$ (a)、$Eu(C_8)_3$ (b)、$Eu(C_{12})_3$ (c) 和 $Eu(C_{18})_3$ (d) 铕配合物的红外谱图

Fig. 1　IR spectra of the $Eu(C_6)_3$ (a), $Eu(C_8)_3$ (b), $Eu(C_{12})_3$ (c) and $Eu(C_{18})_3$ (d) complexes

以正辛酸铕配合物掺杂 PS、PP 和 PE 材料为例,测得$Eu(C_8)_3$-PS、$Eu(C_8)_3$-PP 和$Eu(C_8)_3$-PE 3 种复合材料的红外光谱图如图 2、3 所示。对比图 2 中的 a、b 两条曲线,可以看出,$Eu(C_8)_3$-PS 的曲线与空白 PS 的曲线类似。可能由于 Eu^{3+} 离子与苯环中的 π 电子的配位作用,共轭作用增强,使苯环上 C═C 共轭体系的振动谱带(1600 ~ 1500 cm^{-1}) 吸收峰增强;而 CH 中 $\delta_{C—H}$ 的弯曲振动吸收峰从1377 cm^{-1}红移至 1372 cm^{-1}处;苯环上 C—C、C—H 振动的倍频和合频引起的吸收峰(2000 ~ 1600 cm^{-1}) 相对强度

发生了明显的变化。这说明,可能由于 Eu^{3+} 离子与苯环之间配位使苯环中电荷分布发生变化,键力常数改变,特征频率也随之变化。图 3 中$Eu(C_8)_3$-PE 和$Eu(C_8)_3$-PP 两条曲线分别与空白的低密度聚乙烯和等规聚丙烯红外谱图相同,表明铕配合物可能只是物理掺杂于 PP、PE 中,彼此之间不存在相互的配位作用。

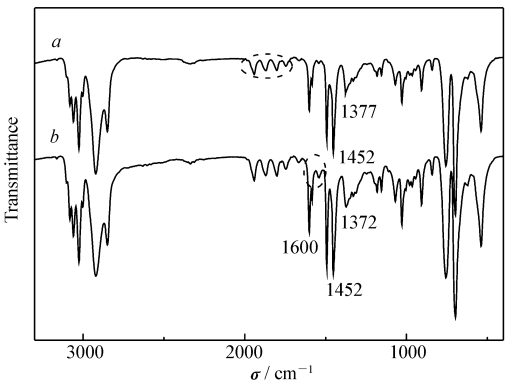


图 2 纯 PS(a)和 $Eu(C_8)_3$-PS(b)聚合物的红外谱图

Fig. 2 IR spectra of PS(a) and $Eu(C_8)_3$-PS(b) polymers

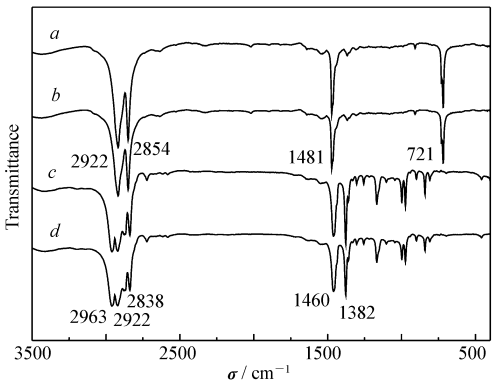


图 3 PE(a)、$Eu(C_8)_3$-PE(b)、PP(c)和 $Eu(C_8)_3$-PP(d) 的红外谱图

Fig. 3 IR spectra of the PE(a), $Eu(C_8)_3$-PE(b), PP(c) and $Eu(C_8)_3$-PP(d)

由于正辛酸铕配合物含量较低,其特征吸收峰强度较小,可能被聚合物红外光谱所覆盖,因此掺杂的聚合物复合材料的红外谱图与空白的聚合物基体基本相似。

2.2 铕配合物荧光光谱

图 4 为$Eu(C_6)_3$、$Eu(C_8)_3$、$Eu(C_{12})_3$和$Eu(C_{18})_3$ 4 种铕配合物室温下所测的荧光激发和发射谱图。从图 4 可见,4 种铕配合物的荧光谱图相似,在 617 nm 波长监测下,4 种铕配合物均在 317、362、375、381、385、395、416 和 465 nm 附近出现荧光激发峰,为稀土 Eu^{3+} 离子吸收能量被激发、跃迁至相应的激发态。获得最高效率的最佳激发波长在 395 nm 附近。

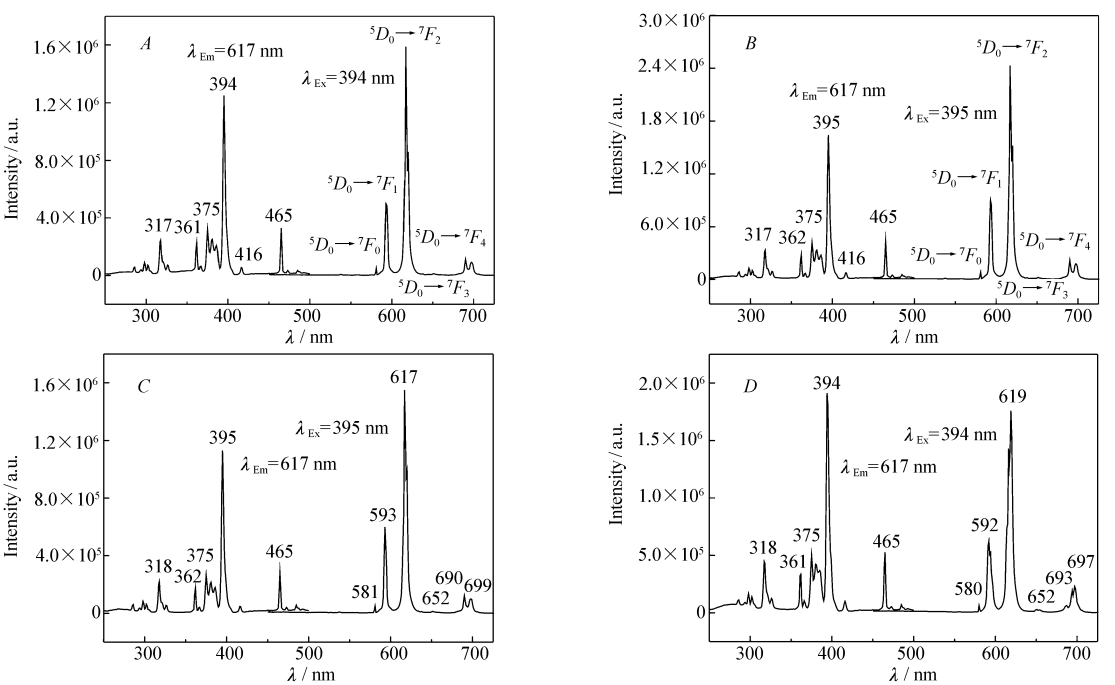


图 4 $Eu(C_6)_3$(A)、$Eu(C_8)_3$(B)、$Eu(C_{12})_3$(C)和 $Eu(C_{18})_3$(D)铕配合物的激发和发射光谱

Fig. 4 Excitation and emission spectra of the $Eu(C_6)_3$(A), $Eu(C_8)_3$(B), $Eu(C_{12})_3$(C) and $Eu(C_{18})_3$(D) complexes

在 395 nm 最佳波长激发下,测得 4 种铕配合物的发射光谱均显示了很强的 Eu^{3+} 离子的特征荧光,即在 580、593、617、650 和 700 nm 附近产生 5 条谱带,它的产生是由于 Eu^{3+} 离子的 $4F^6$ 电子壳层内 $^5D_0$ 跃迁引起的,这些跃迁可归属为 $^5D_0$ 亚稳态到 ^7F_J 基态的跃迁,即对应于 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_0$、$^5D_0\rightarrow{}^7F_1$、$^5D_0\rightarrow{}^7F_2$、$^5D_0\rightarrow{}^7F_3$ 和 $^5D_0\rightarrow{}^7F_4$ 跃迁[14],其中 617 nm 附近归属于诱导电偶极允许的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 跃迁的发射峰强度最大,为红光发射。4 种配合物荧光均很强,其中正辛酸铕发射峰最强,其余 3 种铕配合物的荧光发射强度较为接近,说明 4 种脂肪酸配体尤其是正辛酸配体的三重态能级与 Eu^{3+} 离子最低激发态能级均能较好地匹配,能有效地将激发态能量通过无辐射跃迁转移给 Eu^{3+} 离子的发射态,即通过 Antenna效应敏化 Eu^{3+} 离子的发光。$^5D_0$ 能级到 ^7F_J 基态能级的跃迁中,其中 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 属于典型的电偶极跃迁,对配位环境非常敏感,发射强度随 Eu^{3+} 离子配位环境不同而发生明显变化,而 $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ 是 Eu^{3+} 离子的磁偶极跃迁,磁偶极跃迁不受对称性限制,发射强度几乎不受配位环境的影响,因此可以用这两个发射带的强度比作为研究 Eu^{3+} 离子所处化学环境的探针,来推测配合物中心离子格位对称性的高低。4 种铕配合物荧光谱中,($^5D_0$-$^7F_2$/$^5D_0$-$^7F_1$)强度比为 2.6 ~ 3.2,表明 Eu^{3+} 离子均不处于对称中心。

2.3　加工时间对掺杂聚合物外观及发光性能的影响

采用哈克密炼机将铕配合物掺杂到聚合物材料中,加工时间对复合材料的外观及发光性能均具有较大的影响。实验以硬脂酸铕掺杂 PP 为例探讨了加工时间对聚合物外观及发光性能的影响,用365 nm 波长紫外灯照射观察掺杂复合材料的发光情况。不同加工时间对复合材料$Eu(C_{18})_3$-PP外观及发光性能如图 5 所示。由图 5 可见,当加工时间为 4 min 时,聚合物未充分塑化,可见未塑化的聚合物白色颗粒,同时发光较弱也不均匀。随加工时间延长,塑化越来越充分,当加工时间为 8 min 时塑化充分,同时发光也较好;当加工时间延长至 10 min 时,聚合物颜色稍加深,荧光减弱,所以加工时间以 8 min 为宜。

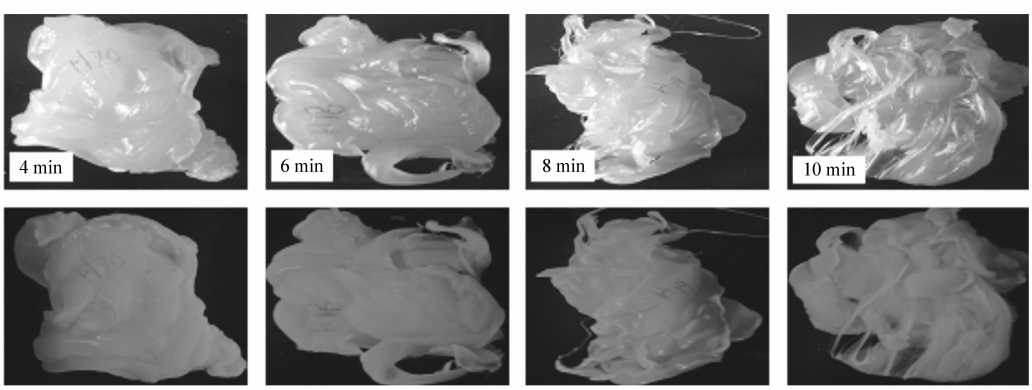


图 5　加工时间对 $Eu(C_{18})_3$-PP 复合材料的外观(上图)及紫外灯下发光(对应下图)的影响

Fig. 5　Effect of process time on the appearance(image above) of the $Eu(C_{18})_3$-PP composites and their luminescence (image below) under 365 nm ultraviolet light

2.4　配合物、聚合物基体对复合材料外观及发光性能影响

将$Eu(C_6)_3$、$Eu(C_8)_3$、$Eu(C_{12})_3$和$Eu(C_{18})_3$ 4 种铕配合物通过哈克密炼机机械掺杂于不同透明度的 PE、PP 和 PS 3 种基体中,用 365 nm 波长紫外灯照射观察掺杂复合材料的发光情况,结果如图 6 所示。由图 6 可见,同种塑料基体在相同的加工条件下掺杂不同碳链的铕配合物,得到掺杂复合材料的颜色、透明性及荧光强度相差较小。

考察铕配合物的掺杂对 3 种不同基体材料外观的影响,从图 6 可见,铕配合物的掺杂对 PE 外观基本无影响,但对 PP 以及 PS 都有一定的影响。与空白的 PP 相比,铕配合物掺杂后 PP 材料的颜色由白色变为微黄色,但掺杂前后透明度基本没有改变;而对透明的 PS 材料,铕配合物掺杂后却严重破坏了 PS 材料的透明性,掺杂 PS 复合材料变成不透明。

考察铕配合物的掺杂对聚合物材料荧光性能的影响,从图 6 可见,纯 PE、PP 和 PS 材料在 365 nm 波长紫外灯照射下,分别呈紫光、浅紫光和蓝紫光;4 种铕配合物掺杂后聚合物材料均发射出 Eu^{3+} 离子的特征红光。其中掺杂的 PE 和 PP 复合材料红光颜色相似,而掺杂的 PS 复合材料呈现玫瑰红荧光。

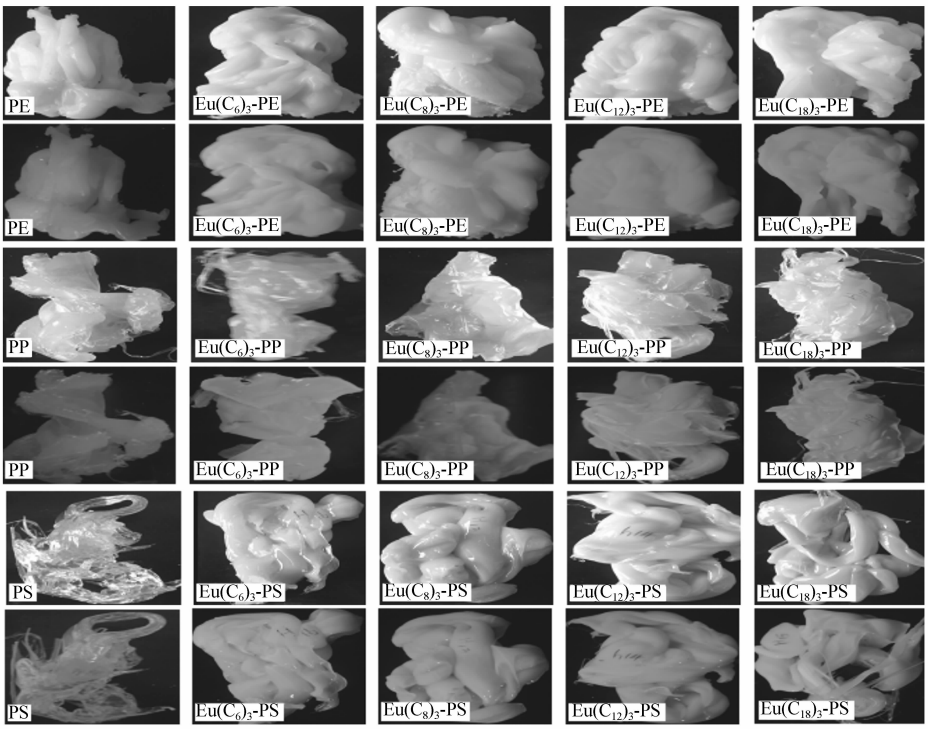


图 6 复合材料的外观及 365 nm 波长紫外灯照射下的发光情况

Fig. 6 Appearance of the composites and their luminescence under 365 nm ultraviolet light

稀土离子的发光特性,主要取决于稀土离子 4*f* 壳层电子的性质,随着 4*f* 壳层电子数的变化,稀土离子表现出不同的电子跃迁形式和极其丰富的吸收和发射光谱。由于稀土离子的 4*f* 电子处于内壳层,被外层 5*s*5*p* 所屏蔽,故基质对其发光特性影响不大。PE、PP 和 PS 基质均不影响 Eu^{3+} 离子的红光发射,但在 365 nm 波长紫外灯照射下掺杂 PS 材料发出与掺杂 PP 或 PE 材料的荧光颜色不同的玫瑰红荧光。原因是空白透明 PS 材料在紫外灯照射下呈现蓝紫光,而稀土 Eu^{3+} 离子的特征荧光是红光,因此掺杂 PS 复合材料表现的玫瑰红的荧光是 PS 的蓝紫光和 Eu^{3+} 离子的红光的组合。

2.5 复合材料荧光光谱分析

4 种脂肪酸铕配合物掺杂聚合物复合材料的荧光谱图相似。以正辛酸铕掺杂聚合物为例,$Eu(C_8)_3$-PE、$Eu(C_8)_3$-PP、$Eu(C_8)_3$-PS掺杂聚合物复合材料的激发光谱及发射光谱如图 7 所示。从图 7 可见,用 618 nm 波长监测下,3 种复合材料均在 300 ~ 400 nm 出现了强而宽的荧光激发光谱,获得最高效率的最佳激发波长均在 350 nm 附近,而位于 394 nm 归属于 Eu^{3+} 离子的 $^7F_0$-$^5L_6$ 激发跃迁的强度很小,说明掺杂聚合物复合材料主要是基体和配体被激发。

在 354 nm 波长激发下,3 种掺杂聚合物均在 580、593、617、652 和 698 nm 处出现了 Eu^{3+} 离子的特

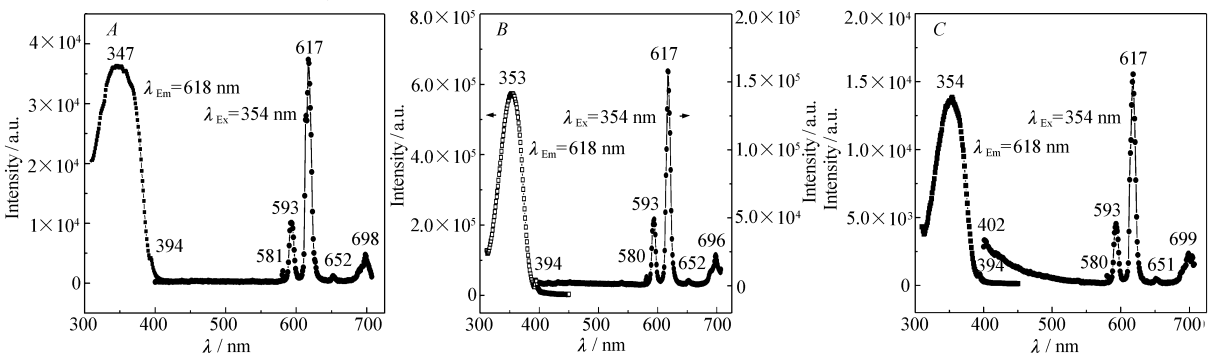


图 7 $Eu(C_8)_3$-PE(*A*)、$Eu(C_8)_3$-PP(*B*)和 $Eu(C_8)_3$-PS(*C*)复合材料的荧光激发和发射谱图

Fig. 7 Excitation and emission spectra of the $Eu(C_8)_3$-PE(*A*), $Eu(C_8)_3$-PP(*B*) and $Eu(C_8)_3$-PS(*C*) composites

征发射峰,掺杂 PE 和 PP 均未出现来自聚合物自身的荧光发射峰,而掺杂 PS 出现基体 PS 的蓝紫光发射。这可能是由于基体 PE 尤其是 PP 和 Eu^{3+} 离子的能级较匹配,基体吸收能量后能有效地将能量传递给稀土 Eu^{3+} 离子,显示较强 Eu^{3+} 离子的特征荧光;而基体 PS 吸收能量后没有将能量传递给稀土 Eu^{3+} 离子,自身从三重态能级回到基态发射弱的苯环 $\pi\rightarrow\pi^*$ 的荧光。

通过发射光谱数值,计算了 4 种铕配合物和 3 种复合材料的色坐标,$Eu(C_6)_3$、$Eu(C_8)_3$、$Eu(C_{12})_3$ 和 $Eu(C_{18})_3$ 的色坐标分别为(0.639,0.342)、(0.637,0.344)、(0.638,0.342)和(0.625,0.345),CIE1931 色坐标图如图 8 所示;$Eu(C_8)_3$-PE、$Eu(C_8)_3$-PP 和 $Eu(C_8)_3$-PS 的色坐标分别为(0.618,0.335)、(0.599,0.320)和(0.449,0.232),CIE1931 色坐标图如图 9 所示,与图 6 中在 365 nm 紫外灯照射下发光颜色相似。从图 8 和图 9 的色坐标图可以看出,PE、PP 复合材料的发光颜色与铕配合物相似,PS 复合材料的发光颜色因基体 PS 和 Eu^{3+} 离子发光共同作用而呈现玫瑰红的荧光。

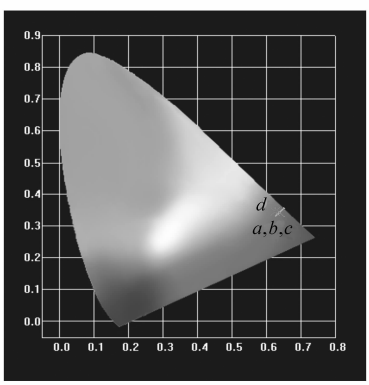


图 8　$Eu(C_6)_3(a)$、$Eu(C_8)_3(b)$、$Eu(C_{12})_3(c)$ 和 $Eu(C_{18})_3(d)$配合物的 CIE1931 色坐标图

Fig. 8　CIE1931 chromaticity coordinates for the $Eu(C_6)_3$ (a), $Eu(C_8)_3$ (b), $Eu(C_{12})_3$(c) and $Eu(C_{18})_3$(d) complexes

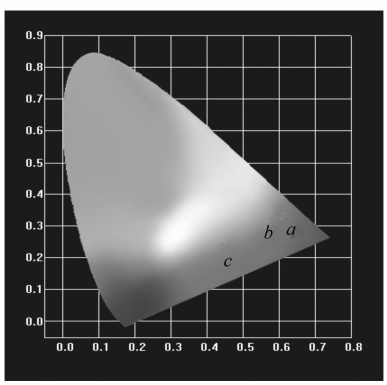


图 9　$Eu(C_8)_3$-PE(a)、$Eu(C_8)_3$-PP(b)和 $Eu(C_8)_3$-PS(c)复合材料的 CIE1931 色坐标图

Fig. 9　CIE1931 chromaticity coordinates for the $Eu(C_8)_3$-PE(a), $Eu(C_8)_3$-PP(b) and $Eu(C_8)_3$-PS(c) composites

3　结　论

4 种脂肪酸铕配合物均发射强的 Eu^{3+} 离子的特征红光;脂肪酸配体的碳链长短对铕配合物及复合材料的发光影响较小;脂肪酸铕的掺杂基本不影响 PE、PP 材料的外观及透明性,但却严重影响了 PS 材料的透明性,PS 复合材料显示不透明。在紫外光激发下,PE、PP 复合材料仅发射 Eu^{3+} 离子的特征红光,而 PS 复合材料表现玫瑰红的荧光发射是基体 PS 的蓝紫光和 Eu^{3+} 离子的红光的组合。

参　考　文　献

[1] LI Jianyu. Rare Earth Luminescent Materials and Their Applications[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2003:154-213 (in Chinese).
李建宇. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003:154-213.

[2] Armelao L,Quici S,Barigelletti F,*et al*. Design of Luminescent Lanthanide Complexes:from Molecules to Highly Efficient Photo-Emitting Materials[J]. *Coord Chem Rev*,2010,**254**(5/6):487-505.

[3] Pietraszkiewicz M,Mal S,Pietraszkiewicz O. Novel, Highly Photoluminescent Eu(Ⅲ) and Tb(Ⅲ) Tetrazolate-2-pyridine-1-oxide Complexes[J]. *Opt Mater*,2012,**34**:1507-1512.

[4] Akiyama S, Yokoo T, Murase T, *et al*. New Rare Earth Complex, Rare Earth Complex Fluorescent Substance and Fluorescent Substance-Containing Composition, Laminate, Color-Converting Film, Light-Emitting Device, Illumination Device and Image Display Device Using the Fluorescent Substance:JP,2009023914[P],2009-09-02.

[5] Eker B,Yilmaz M D,Schlautmann S,*et al*. A Supramolecular Sensing Platform for Phosphate Anions and an Anthrax Biomarker in a Microfluidic Device[J]. *Int J Mol Sci*,2011,**12**(11):7335-7351.

[6] Souza E R,Zulato C H F,Mazali I O,*et al*. Synthesis and Photoluminescent Properties of Lanthanides Acetoacetanilide Complexes[J]. *J Fluoresc*,2013,**23**(5):939-946.

[7] ZHENG Yuying,HU Yang. Rare Earth Complex Heat Stabilizers for PVC and Their Preparing Method:CN,101289550B

[P],2008-06-13(in Chinese).
郑玉婴,胡阳. PVC 用稀土复合热稳定剂及其制备方法:中国,101289550B[P],2008-06-13.
[8] HU Zhen, LIN Meijuan. $(C_8H_{15}O_2)_x(C_{12}H_{23}O_2)_y$ Eu/PMMA Luminescent Material[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2009, **26**(6):646-650(in Chinese).
胡珍,林美娟. 脂肪酸铕配合物/PMMA 的合成及发光性能[J]. 应用化学,2009,**26**(6):646-650.
[9] WENG Shifu. Fourier Transform Infrared Spectral Analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010:306-328(in Chinese).
翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2010:306-328.
[10] ZHAO Yaoxing, SUN Xiangyu. Spectrum Analysis of Organic Molecular Structure[M]. Beijing: Science Press, 2010:202(in Chinese).
赵瑶兴,孙祥玉. 有机分子结构光谱解析[M]. 北京:科学出版社,2010:202.
[11] Abbs Fen Reji T F, Jeena Pearl A, Rosy Bojaxa A. Synthesis, Characterization, Cytotoxicity, DNA Cleavage and Antimicrobial Activity of Homodinuclear Lanthanide Complexes of Phenylthioacetic Acid[J]. *J Rare Earths*, 2013, **31**(10):1009-1016.
[12] Gao B J, Zhang W, Zhang Z G, *et al*. Preparation of Polymer Rare Earth Complex Using Salicylic Acid-Containing Polystyrene and Its Fluorescence Emission Property[J]. *J Lumin*, 2012, **132**(8):2005-2011.
[13] Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds[M]. HUANG Deru, WANG Renqing, Trans. Beijing: Chemical Industry Press, 1991:256-257(in Chinese).
中本一雄,著. 无机和配合物的红外与拉曼光谱[M]. 黄德如,汪仁庆,译. 北京:化学工业出版社,1991:256-257.
[14] ZHANG Siyuan. Spectroscopy of Rare Earth Ions—Spectral Property and Spectral Theory[M]. Beijing: Science Press, 2008:13(in Chinese).
张思远. 稀土离子的光谱学——光谱性质和光谱理论[M]. 北京:科学出版社,2008:13.

Polyethylene, Polypropylene or Polystyrene Photoluminescence Composites Doped with Fatty Acid Europium Complexes

LIN Meijuan, AN Qi, HU Zhen, ZENG Huijuan, LING Qidan*
(*Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou* 350007, *China*)

Abstract Fatty acid europium complexes were synthesized with hexanoic acid, octanoic acid, lauric acid or stearic acid as the ligands. The polyethylene (PE), polypropylene (PP) or polystyrene (PS) photoluminescence composites doped with europium complexes were prepared by the Haake torque rheometer. The influences of ligands, europium complexes and polymer matrixes on the appearance, transparency and luminescence properties of the composites were investigated. These fatty acid europium complexes and their composites emit strong characteristic luminescence of europium ions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ and $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ respectively, at 593, 617 nm under ultraviolet light excitation. The luminescence of europium complexes and their composites are less affected by the chain length of the fatty acid. The PP or PE composites emit only characteristic red fluorescence of the Eu^{3+} ions under ultraviolet light, while a rosy fluorescence emission of the PS composites is demonstrated to arise from a combination of strong red light-emitting of the Eu^{3+} ions and weak blue-violet light-emitting of the PS matrix.

Keywords fatty acids, europium complexes, general resin, doping, composite, photoluminescence

Reveived 2013-11-29; Revised 2014-02-18; Accepted 2014-03-20

Supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province (No. 2012J01031), Educational Commission of Fujian Province (No. JK2012011), the National Natural Science Foundation of China (No. 61250016)

Corresponding author: LING Qidan, professor; Tel: 0591-83464353; Fax:; E-mail: lingqd@fjnu.edu.cn; Research interests: information functional materials and devices