

蒽酮高分子复合物发光体的光老化研究

孟继武 任新光

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

摘要 通过555nm 单色光照射下的2小时人工老化和露天中26个月自然老化, 研究了蒽酮高分子复合物发光体的光老化性质, 经过26个月的自然老化发光峰值强度下降了48%, 树脂的光透过率下降了40%, 表明光老化的原因主要是树脂老化引起的.

关键词 蒽酮, LDPE, 荧光光谱, 光老化

1 引 言

有机材料的种类万倍于无机材料, 开展有机光致发光材料的研究是一个有着广阔前景的研究课题. 但由于有机发光材料的光老化问题限制了其发展. 近年来通过有机分子与高分子复合物的研究大大地提高了光抗老化性质, 加之成本低廉, 其研究和应用均得到了发展^[1,2]. 通过人工光和自然光老化实验进行蒽酮聚乙烯复合物(AOPE) 发光体的光老化性质的研究.

2 实 验

2.1 AOPE 膜的制备及光谱实验

采用浮染法将 AO 分散到 LDPE 树脂中, 通过挤出吹塑法制出 LDPE 膜, 膜厚 0.08mm, 幅宽4m. 膜的荧光光谱和激发光谱采用日立 F-4000型荧光分光光度计进行测量, 透射光谱的测量加了自制的固、液体吸收光谱测试组件.

2.2 AOPE 膜的人工老化

剪裁 5cm^2 一块 AOPE 膜插入 F-4000型荧光分光光度计样品架上, 激发光定为 555nm, 激发光带宽调至20nm, 监控662nm 荧光峰进行时间扫描, 观察荧光强度随激发时间的变化.

2.3 AOPE 膜的自然老化

剪裁下一块 100cm^2 的 AOPE 膜放置于上下午均能照到阳光的露天地, 经过阳光和寒暑等自然环境老化26个月, 每月进行一次光谱测量, 采用水 Raman 光谱峰值强度对激发光强度进行校正.

3 结果和讨论

图1示出了 AOPE 发光体的荧光光谱和激发光谱, 两谱形成了明显的镜对称, 这是

分子发光的特征. 通常情况下分子发光大多为分立中心发光. 光致发光样品的光老化是指发光样品经使用后, 其发光强度随着使用时间的加长而降低, 光致发光样品因老化引起荧光强度下降分两期, 初期时样品在光激发下发光强度急剧下降, 后期样品在长时间激发下发光衰减很慢. 分立中心发光的光老化衰减曲线用以下函数表达^[3]

$$I_t = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

式中 I_0 : 未经老化时的荧光强度, 时间常数 τ ; $I_t = I_0/e$ 时的 t 值, I : 激发光强度. AOPE 发光体初期光老化性质示于图2, 经过2小时光照射发光峰的强度提高了10%, 存在着诱

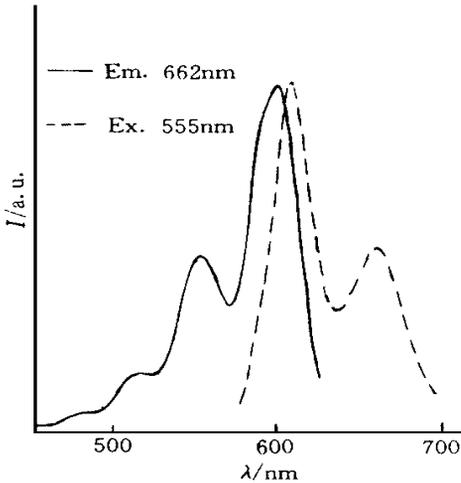


图1 AOPE 膜的荧光光谱和激发光光谱

Fig. 1 Fluorescence and excitation spectra of AOPE film.

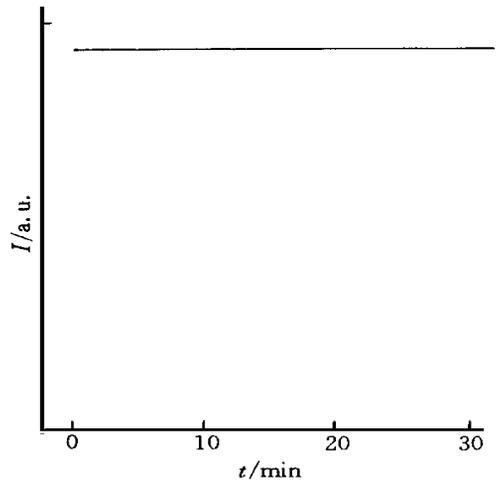


图2 AOPE 膜的初期光老化性质

Fig. 2 Property of light aging on early AOPE film.

导荧光增强现象(RILE). AOPE 膜的后期老化性质示于图3. 一般情况下发光中心结构决定其光谱的峰位, 而周围介质场主要影响其发光效率. 发光样品的老化原因主要有两个方面: 1发光中心的结构发生了变化, 2发光分子周围介质场发生了改变. 第一种情况时分子的激发态发生大的变动, 其光谱要发生明显的改变. 第二种情况时介质的分子老化引起介质场的变化, 这主要影响发光中心的跃迁几率即影响发光强度, 对光谱形状影响不大, 图4示出了经过26个月自然老化后的 AOPE 膜的荧光光谱和激发光谱. 与图1比较 AOPE 的激发光谱未发生变化, 荧光光谱的610nm 发射带也没发生变化, 662nm 发射带明显降低了. 这说明发光中心结构有了改变, Hukel 分子轨道理论给出了多核共轭分子的能量 E ^[4].

$$E = \alpha + 2\beta \cos(p\pi/n) \quad (p = 1, \dots, n) \quad (2)$$

式中 α 为碳原子轨道能量, β 为相邻原子间的交换积分, n 为核中 π 电子数. 由(2)式可以看到共轭分子发生了断键就降低了 π 电子数, 使分子能级密度降低, 基态与激发态之间的能级差提高, 光谱发生蓝移. 由图3可以看到经26个月自然老化 AOPE 膜发光强度降低了48%, PE 膜撕裂强度明显下降, 雾度明显提高, 662nm 光的透射率下降了40%, 可以看到 AOPE 光老化的原因主要是 PE 树脂老化引起的, 这由图3的光老化曲线呈非指数函数也可以反映出来. 通过改变共轭分子的 π 电子数, 通过改变高分子材料中多种有

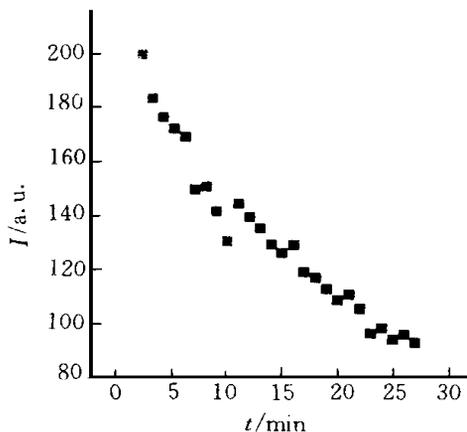


图3 AOPE 膜的后期光老化性质

Fig. 3 Property of light aging on late AOPE film.

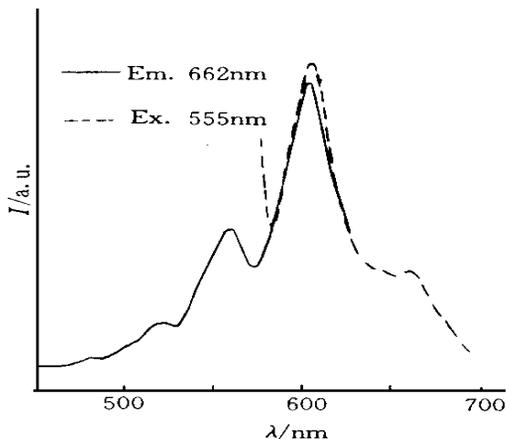


图4 经老化的 AOPE 膜的荧光光谱和激发光谱

Fig. 4 Fluorescence and excitation spectra of AOPE film after light aging.

机共轭分子的添加,可以得到任意波长激发下的任意波长的发光.有机共轭分子与高分子复合物显著提高了抗老化性质,这样就扩大了在农业、工业上的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Meng Jiwu, Hou Shangong, Yang Yuhua *et al.* Chinese Journal of Applied Ecology, 1993, **4**(1): 102.
 [2] Meng Jiwu, Ren Xinguan, Peng Lianqun *et al.*, 1997, **18**(3): 265.
 [3] Luminescence of Solids Press of University of Sci&Tech. of China, Hefei, 1976: 220 (in Chinese).
 [4] 藤永茂, 分子轨道法, 岩波书店, 东京, 1987, 327.

STUDY OF LIGHT AGING ON MACROMOLECULE COMPOUND OF ANTHRONE

Meng Jiwu Ren Xinguan

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

(Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Science, Changchun 130021)

Abstract

Aging propertys on compound of anthrone were studied with artificial (at 555nm homogeneous light, 2h) and natural aging (exposed to the light of day by 26 months). The results show that fluorescence intensity of the natural aging and transmissivity of the resin were decreased 48% and 40% respectively, and reason of light aging is main the resin aging.

Key words anthrone, fluorescence spectrum, light aging