

# 转光薄膜用转光剂的研究进展

王 鹏,李 莹,王庆昭,寇小燕

(山东科技大学 化学与环境工程学院,山东 青岛 266510)

**摘 要:**农用薄膜是重要的农业生产资料,对其添加转光剂使之具有转光作用能够极大提高作物对太阳光的利用率,增加农业产量。按照转光剂的种类分别对有机染料、无机盐以及配合物三类常见转光剂进行了介绍,并对各类转光剂的转光机理和在塑料薄膜中的添加形式进行了说明,指出配合物类转光剂兼具有机化合物的易加工性和无机盐的高荧光转换强度的优点,是新型转光剂的发展方向。

**关键词:**转光膜;转光剂;转光机理

中图分类号:O614.33

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2011)04-0071-09

## The Status of Light Conversion Agent in Conversion Film

WANG Peng, Li Ying, WANG Qingzhao, KOU Xiaoyan

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266510, China)

**Abstract:** The films used in agriculture are important means of production in agricultural development, and adding the light conversion agent into the films can greatly improve the utilization ratio of sunlight for crops, increasing the agricultural production. According to the classification of light conversion agents, the three types of light conversion agent, such as organic dyes, inorganic salts and their coordination compounds are introduced respectively. The mechanism of light conversion for all types of light conversion agents and the adding modes in plastic films were expounded. Consequently, the development trend of new light conversion agent was presented.

**Key words:** light conversion film; light conversion agent; mechanism of light conversion

农业是我国经济发展的基础,提高农作物的单位产量是当务之急。较肥料、耕作等外部条件,充分利用太阳光进行光合作用更为廉价、方便,农用薄膜是太阳光利用的一个典型。我国已成为农用薄膜消耗量第一大国,近几年农用薄膜的年产量也位居世界前列,但是与发达国家相比,我国农用薄膜无论是品种还是质量都处于落后状态<sup>[1]</sup>,应用较多的还是提高地温的普通薄膜,而长寿膜、无滴膜、保温膜、转光膜、漫散射膜、反光膜等适合各种要求的功能性农用膜应用较少。功能性薄膜中,具有将紫外光转换为植物能够利用的红橙光功能的转光膜意义最为重大,可以极大地提高植物对太阳光的利用率,越来越受到世界各国的重视。阳光垂直入射到地面的波长范围为280~3 000 nm,但并非所有波长的光都能被植物利用,某些高能量的光不仅不能促进植物生长,反而具有破坏作用。转光膜能在保留普通农膜基本性能的基础上,按照植物生长需要将太阳光中对植物光合作用有害或无用的紫外光、绿光转化为光合作用所需的红光或蓝光,大量的农田试验<sup>[2-3]</sup>表明:农用转光膜能够有效地改善塑料温室透过的光质,提高光能综合利用率,使其有利于作物的生长,促进作物的早熟和增产。

收稿日期:2011-04-04

基金项目:山东省自然科学基金青年基金项目(Q2008B10)。

作者简介:王 鹏(1978—),男,山东安丘人,副教授,博士研究生,从事有机及配位化学方面的研究。

E-mail: Pengwang@sdu. edu. cn.

叶片是植物利用太阳能进行光合作用的主要器官,对植物叶片的吸收光谱进行分析表明<sup>[4-5]</sup>,绝大多数植物进行光合作用时所利用光的波长范围是 380~720 nm,而对波长在 720 nm 以上的光具有强烈的反射作用(图 1)。

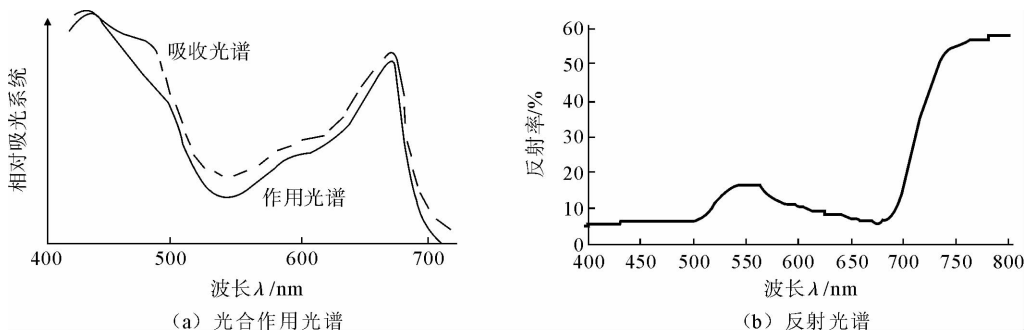


图 1 光合作用光谱和反射光谱图

Fig. 1 The spectrum of photosynthesis and spectrum of reflectance

光生态学研究表明:400~480 nm 的蓝紫光区及 630~680 nm 的红橙光有利于植物的光合作用,低于 400 nm 区域的紫外光对作物有害<sup>[6]</sup>。因此,将作物茎叶不能利用的紫外光等转换成蓝光和红橙光的塑料薄膜将同时具有增温保墒和提高光利用率的优点,能够显著提高农作物的产量<sup>[7-8]</sup>。同时,一些研究表明,由于增加了将蓝紫光转换为红光的转光剂,采用这种新型农膜的大棚可使棚内作物的叶枯、黄萎等病害减少 2% 左右<sup>[9]</sup>。这不仅促进了作物的生长,更使得绿色农业得以真正发展。因此,发展具有转光作用的农用薄膜具有深远的社会意义和经济价值。

转光膜的转光功能是通过将转光剂添加到农膜中实现的,所以,实现农膜光能转换、改善透过光质的关键在于转光剂的开发。转光剂属于光致发光材料,根据其转光情况一般分为有机染料、无机盐和配合物等类型,它们具有不同的应用特性。其中,配合物兼具有有机分子的易加工性及无机离子的强转光能力,具有广阔的发展空间。根据转光剂的不同,其加工和掺入方式也存在差异,因此,本文对转光剂的种类、转光剂的转光机理进行综述,并对转光剂与农用薄膜的结合及加工方式进行研究。

## 1 转光剂的种类

从目前转光膜的制备与应用研究状况来看,用于农膜的转光剂种类越来越多,主要可以分为三大类:有机染料类转光剂、无机盐类转光剂和配合物转光剂。

### 1.1 有机染料类转光剂

有机转光剂多为具有较好荧光发射性能的染料化合物,如还原红、荧光增白剂、蒽酮、罗丹明等,它们的共同特点是具有大的共轭  $\pi$  键和刚性平面结构,如多苯环或稠环结构。有机转光剂属于有机物,其最大特点是与棚膜基础树脂的相容性较好,以其制造的转光膜具有浓度可控,分散均匀,加工方便的特点,同时,该类转光剂用于塑料薄膜时不影响薄膜的自身强度及其他理化性质,这使得有机转光剂在农膜应用中具有很好的使用效果。并不是所有的有机染料都可以作为转光剂使用,考虑到成本和环保的要求,罗丹明类、蒽酮类和部分含氮杂环化合物的应用较为常见。

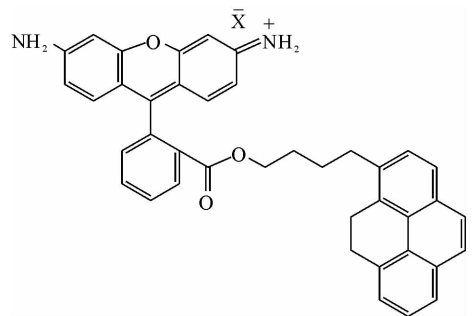


图 2 罗丹明类荧光染料的分子结构图

Fig. 2 The molecular structure of Rhodamine fluorescent dye

罗丹明类转光剂具有稳定性好、对 pH 值不敏感等特点。近年报道的新型罗丹明类荧光材料(图 2),其分子结构所示,主要是通过增加分子共平面性、结构刚性以及分子  $\pi$  电子共轭体系来提高荧光效率并使荧光

红移。高荧光量子产率、结构高度刚化、高稳定性的复杂的杂环罗丹明荧光染料是该领域的重要研究方向。

邵玉昌等<sup>[10]</sup>以 4-氨基二苯醚为原料合成了 10 个新结构三苯二噁嗪型荧光染料,经测试表明这些染料发色强度大( $\epsilon_{\max} > 7 \times 10^4$ ),荧光强度高(甲苯中  $\varphi = 0.43 \sim 0.78$ )。

余锡宾等<sup>[11]</sup>与江苏米可多农膜发展有限公司合作将有机转光剂用  $\text{SiO}_2$  凝胶化处理,使其包覆在  $\text{SiO}_2$  凝胶网络中,所得转光粉剂表层保留了适量的硅氧基团,改善了其与薄膜树脂的相容性、增强了转光膜的透光效果。

大连第九塑料厂在“一种仿生态农膜及其所用转光体系”专利<sup>[12]</sup>中使用紫精、冠醚、纤维素、淀粉等转光助剂,通过与转光剂形成复配体系提高了转光稳定性。

孟继武等<sup>[13]</sup>则研究了蒽酮类助剂的荧光特性,制成的转光膜经过 26 个月自然老化后荧光发射强度仅下降 52%,其荧光光谱形态没有变化而激发光谱稍有改变,表明发光分子周围介质场发生变化,即转光膜荧光强度下降主要是由聚乙烯树脂老化引起的。

另外,也有使用两种或两种以上有机染料使紫外光转换为红光的研究,如日本研究人员采用吡嗪类和苯并嘧啶类化合物的组合,使得含有机染料的转光薄膜具有将蓝紫光和紫外光全部转为红光的作用,植物能够利用的红橙光含量大为提高,效果较好<sup>[14]</sup>。

有机转光剂的主要缺陷是有机染料在长时间光照下易发生氧化分解,使用寿命较短。另外,转光强度较低、成本高及自身的颜色等缺陷也都限制了该类转光剂的应用。除这些化学因素之外,由于荧光染料多数具有苯环或稠环,在使用后的降解过程中存在潜在的危害,因此,目前实际应用中多采取与其他转光剂共用的方式,单纯使用有机染料转光膜的产量和使用量呈下降趋势。

## 1.2 无机盐类转光剂

相比于有机化合物,无机盐价格低廉,易于制备和储存,且耐高温性能好,无机盐类转光剂的应用较为广泛。常见的无机转光剂多为稀土离子或重金属离子掺杂的碱土铝酸盐<sup>[15]</sup>、氧化物<sup>[16]</sup>、硫化物<sup>[17]</sup>、钨酸盐和硅酸盐等。其中,无机化合物形成了规整的晶格,而引入的稀土离子或重金属离子于晶格之中,起到激活剂的作用。利用这些金属中心与晶格的相互作用而发光<sup>[18]</sup>。

由于无机物的结晶度较高,与薄膜树脂的相容性较差、难于分散,造成薄膜均匀性及透光率下降,加工性能较差。为克服这些缺陷,工业应用中很少直接使用无机盐作为转光剂,一般都采取对其改性的方式以提高无机转光剂与薄膜的相容性。

张希艳等<sup>[19]</sup>以正硅酸乙酯(TEOS)作为硅包膜剂,采用溶胶-凝胶法对  $\text{CaS:Eu}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$  荧光粉进行表面包膜处理,获得了包覆氧化硅膜层的荧光粉。对样品进行能谱分析,结果表明样品表面被包膜元素 Si、O 占据。包膜前后样品浸水悬浮液的 pH 值曲线表明包膜后发光粉的耐水性得到较大改善,包膜后样品的转换发光光谱峰形和峰值位置保持不变。

夏志科等<sup>[20]</sup>采用乙醇溶液中溶解脂肪酸和超声波分散的方法研究微米级  $\text{CaS:Eu}^{2+}$  荧光粉颗粒表面均匀包覆硬脂酸(SA)。用 IR 与 XRD 表征了包覆物(硬脂酸)与  $\text{CaS:Eu}^{2+}$  颗粒表面的结合情况。采用荧光光谱测试了荧光粉包覆前后的荧光性质和耐候性。用粒度分布表征了荧光粉的粒径变化情况,通过平均粒径推算出最佳包覆厚度是  $1.67 \mu\text{m}$ 。研究表明包覆后的荧光粉的耐候性能明显增强。

由于无机材料表面改性带来的粒度较大、成膜厚度过大等问题,无机转光剂的发展在改性方法及改性过程中颗粒度的保持等方面存在瓶颈。近年来,碱土金属硫化物系稀土无机发光材料成为应用于农膜光能转换技术发展的又一热点<sup>[19-24]</sup>,其原因是该类光能转换材料克服了有机荧光转光材料光稳定性能差、稀土有机配位化合物生产成本高,以及两者所共有的只能转紫外光、转光衰减快、转光效率低、转光光谱窄等缺点。它以碱土金属硫化物为基质,稀土铕离子或其它掺杂金属元素为激活剂,具有发光效率高、光热稳定性强、可转光源丰富、发射谱带宽,发射光谱与植物光合作用光谱(红光区部分)相吻合等优点,其发射峰值分别为 431, 609 和 630 nm,人工模拟了植物生长的最佳光照环境,对发展高科技农业具有重要的意义。

张希艳等<sup>[22]</sup>采用微波合成法快速合成了红外光激励发光材料  $\text{CaS:Eu}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ 。研究了输出功率对样品发光性能的影响, $\text{Eu}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$  双掺杂离子的不同掺杂浓度对发光性能的影响(确定了最佳掺杂浓度),不同助熔剂对发光性能的影响。SEM 照片显示样品粒径在 400~500 nm 范围内,光谱分析表明,样品的红外光

激励发光响应范围位于 800~1 600 nm,上转换发光峰值位于 655 nm,对应于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$  跃迁。

丁立稳等<sup>[23]</sup>分别用高温固相反应法和微波辐射法合成了  $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 。通过 X 射线衍射(XRD),扫描电子显微镜(SEM),激光衍射粒度分析仪和荧光光谱对样品的物相组成、形貌、粒径大小及分布和发光性能进行了表征。发现用微波辐射法制得的样品粒度小,粒径分布窄,发光强度高。

北京华盾包装材料公司秦立洁等<sup>[25]</sup>在对多种转光剂进行 3 年的系统实验研究后,进一步明确“无论选用有机或无机转光剂,温室还是大棚,种何种作物,转光剂均可以促进作物生长,实现增产和改善作物品质。”

目前,所研制的纯无机稀土光转换剂尽管提高了转光强度和使用寿命,但仍存在一些缺陷,如光稳定性差,转光衰减快以及随时间的延长透光率降低等问题,而且,由于普通无机盐在高分子薄膜中的分散性不好,使得形成的薄膜均匀性较差,不仅影响产品的外观光洁度,更会导致稀土团聚引起荧光猝灭,降低薄膜的转光效率。

### 1.3 有机金属配合物

稀土有机转光剂是利用有机配体络合稀土元素的配合物,该类配合物的发光与稀土无机盐的发光情况类似,都是利用稀土金属离子进行转光,具有发光亮度高、光色单一性好、光热稳定性强、不易老化、易于分散于各种溶剂和有机材料中等优点<sup>[26]</sup>。从荧光的激发光谱和发射光谱来看,铕-配合物激发带处于长波紫外光范围,由于配合物是个大的共轭体系, $\pi \rightarrow \pi^*$  吸收的强度特别高,吸收的能量通过分子内能量传递,使中心离子  $\text{Eu}^{3+}$  发出强烈的红光,吸收 365 nm 的紫外光,发射 612 nm 的红光<sup>[27]</sup>。稀土有机配合物兼具无机离子的强发光性能和有机配体的高相容性特点,克服了单纯使用有机或无机转光剂的缺点,其研究越来越受到重视。早在 1982 年,日本的山添胜彦<sup>[28]</sup>就将稀土荧光化合物添加到聚苯乙烯里制成了发光聚合物。而在 1985 年,苏联的 Golodkova 等<sup>[29]</sup>也已研制出了用于保温大棚膜的稀土光转换剂,该转换剂能吸收 97% 的 200~450 nm 范围的紫外光,并将其转换为 500~750 nm 的红橙光。

随着配位化学的发展,国内对该领域的研究也逐步展开。李建宇等<sup>[30]</sup>以可聚合的  $\beta$ -二酮螯合物、3-烯丙基-2,4-戊二酮(APD,图 3)单体,通过紫外光接枝聚合将其键合于聚乙烯膜,然后使接枝膜与  $\text{Tb}^{3+}$  发生配合反应制得绿色光致发光膜  $\text{Tb(III)-APD-g-PE}$ 。经过对膜的荧光光谱进行测定,发现与相应的固态  $\text{Tb(III)-APD}$  配合物相比其激发波长发生了红移,说明其发射光的波长比吸收光要长,产生了与植物吸收相匹配的光。

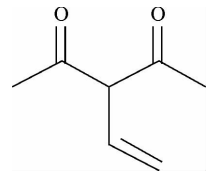


图 3 APD 结构式

Fig. 3 The APD structure formula

田君等<sup>[31]</sup>研究了固相配位化学反应法合成稀土- $\beta$ -二酮类配合物有机转光剂的方法(图 4),不需使用溶剂,具有高选择性、高产率、低能耗、工艺过程简单等优点,是一种符合绿色化学发展趋势的方法。

孙妩媚等<sup>[32]</sup>合成了一系列稀土水杨酸配合物。分别研究了配合物的红外、紫外以及荧光光谱性质。研究表明:稀土和水杨酸主要通过羧基进行配位;配合物中水杨酸和稀土离子之间的能量传递是主要过程;水杨酸钐、水杨酸铽、水杨酸镱分子内能量传递效率高,具有很强的荧光性质。如图 5 所示,羧基与稀土离子有单齿、双齿或桥连配位的三种不同配位方式。配位方式的多样使得配合物的结构变得更为稳定,也能从中筛选发光良好的配合物。

赵艳芳等<sup>[33]</sup>首次合成了以 2,4,6-三吡啶基三嗪(TPTZ)(图 6)为配体,以钐、铕、铽和镱为中心的稀土配合物。荧光光谱的测试表明: $\text{Tb}^{3+}$  配合物具有较强的特征荧光发射,位于 490.4 nm 的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  跃迁很强,也就是说该配合物能够发射出较强的红橙光,促进农作物的生长。

张玺等<sup>[34]</sup>采用共沉淀法以偏苯三酸(TLA)为第一配体,邻菲咯啉(phen)为第二配体,合成了  $\text{La}^{3+}$  掺杂的双金属三元配合物  $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x(\text{TLA})\text{phen}(x=0,0.1,0.2,\dots,0.8)$ (图 7)。通过红外光谱、TGA-DTG 和扫描电子显微镜对配合物进行了结构表征,其荧光光谱表明:该系列配合物均表现为强的  $\text{Eu}^{3+}$  的特征荧光, $\text{La}^{3+}$  的掺入能增强配合物的的荧光强度,但发射峰的位置基本上没有变化。

由于小分子第二配体可以使稀土离子配位数趋于满足,用这种方法合成稀土高分子发光材料不会出现浓度猝灭现象,而且,如果使用二重态能级与稀土离子最低激发态能级具有良好匹配的第二配体,可以获得比较理想的发光效果。不足之处是反应过程中高分子配体与稀土离子作用的几率要比小分子配体小得多,

反应体系中大量存在的是小分子配体与稀土离子的一元配合物,而且反应难以定量进行,产物的组成很难控制在预期的比例之内,不一定能够获得最佳发光效果,因此在这一方面还有待于进一步的深入研究。

然而,由于稀土离子具有丰富的 d 或 f 空轨道,配位数较高(6~12),金属含量高时容易形成离子簇,往往会出现荧光淬灭现象。因而要制得高荧光强度的稀土高分子功能材料比较困难。但是有机金属配合物具有易加工、发光效率高、明显的特点,使得该类型的转光剂更有发展潜力。

## 2 转光剂的转光机理

转光剂的转光机理一般可以理解为:转光体系内含有易于被激发的金属离子或共轭结构,在太阳光的照射下金属离子中的电子或共轭的  $\pi$  电子吸收光子能量后被激发到不稳定的高能状态,当高能状态跃迁回到稳定的基态时以光子的形式释放出能量,由于吸收能量时电子会跃迁到多重激发态,而能量释放时则只能逐级返回,因此一般都是吸收低波长的高能光释放长波的低能光<sup>[26]</sup>。该过程可用图 8 表示。

根据发光剂的种类不同,转光的方式也存在差别。

### 2.1 有机染料类转光剂转光机理

强荧光的有机化合物必须具备以下条件:  
①具有大的共轭  $\pi$  键结构。共轭体系越大,离域  $\pi$  电子越易激发,荧光越易产生。因此,芳环越大,其荧光峰越向长波长方向移动且荧光强度也越强。  
②刚性平面结构,即分子要有一定的平面构型且具有一定的刚性。  
③具有供电子取代基。供电子取代基一般加强荧光,吸电子取代基减弱荧光,而饱和烃的取代基对荧光影响不大。

有机荧光化合物一般利用自身的广域共轭结构作为发色基团吸收紫外光,引起分子内  $\pi$  电子的能级跃迁,发射出光波。例如,吡嗪系荧光色素和苯并蝶啶系荧光色素可将紫外光转换成蓝光或将黄绿光转换成红橙光,罗丹明 6G 可将黄绿光转换成红橙光<sup>[6]</sup>。某些芳香族有机化合物的发色基团吸收了紫外光后,引起分子内  $\pi$  电子的能级间跃迁,然后发射出波长较长的红光<sup>[6,26]</sup>。这些光转换的机理都是共轭  $\pi$  键的激发-释放机理,因此发光波长的改变一般取决于有机染料的母体结构,其取代基能够使其发生较小的红移或蓝移,从而为发光调节奠定基础。

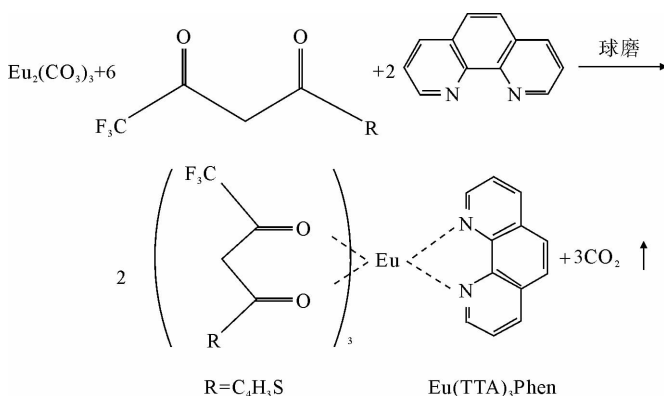


图 4 稀土有机转光剂的主要合成路线图

Fig. 4 The main synthesis route of rare earth organic conversion agent

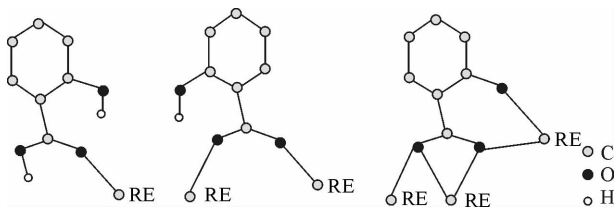


图 5 水杨酸根与  $RE^{3+}$  配位的三种方式图

Fig. 5 The three ways of salicylate coordination with  $RE^{3+}$

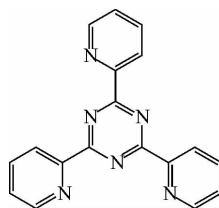


图 6 2,4,6-三吡啶基三嗪(TPTZ)结构式

Fig. 6 2,4,6-pyridyl triazine(TPTZ)

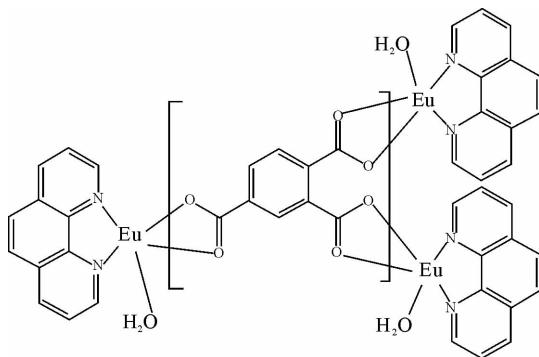


图 7  $Eu_{1-x}La_x$ (TLA)phen 三元配合物的配位结构图

Fig. 7 The coordination structure of  $Eu_{1-x}La_x$ (TLA)phen ternary complex

## 2.2 无机盐类转光剂转光机理

无机盐类转光剂按照金属离子的种类一般分为两种转光机理:自身发光和晶格发光。晶格发光的转光剂一般主要由两种以上金属元素化合物组成,其中一种金属元素形成特定的晶格结构,该晶格结构可形成发光中心,在激活剂(一般为稀土金属或重金属离子)作用下形成发光中心,使晶格中的离子得到能量,发生电子跃迁,由激发态返回基态时发出相应波长的光,从而实现光的转换。

Oxley 等<sup>[35]</sup>提出了一个设计发光体系的敏化机理,通过改变低聚物连接体的长度来调节整个配体的三重态能级,从而达到对能量传递

(energy transfer) 过程的控制。其机理如图 9 所示。自身发光机理多见于稀土无机盐类转光材料。稀土离子发射是由两个不同的能量转移机制所致,一个是 4f 层内的跃迁,另一个是从 5d 向 4f 的跃迁。稀土离子发光的特殊性主要来自于未填满的 4f 层中的电子:4f 电子的层内跃迁受稀土离子所处化学环境影响小,且最外层的 5d 电子能屏蔽晶体场的影响,所以稀土离子的荧光发射光谱的波长一般固定,与稀土离子结合的阴离子或配体只能影响无机盐转光剂的发光强度。

根据上述转光机理,用于转光膜的无机盐多为掺杂型的晶格发光类无机盐,如硫化物掺铽或铕等,发光波长较为固定,人们对其采取不同处理方法的目的是提高其与薄膜树脂的结合程度以提高产品的加工性能。

## 2.3 金属配合物类转光剂的转光机理

自 1942 年 Weissman<sup>[36]</sup>第一次用紫外光激发铕配合物观察到中心离子铕的荧光发射光谱以来,

人们就稀土配合物的发光和能量传递过程做了大量研究,提出了不少关于分子间或分子内能量传递的机理<sup>[37-40]</sup>。普遍接受的观点是:适当的有机配体与稀土离子配位后,将吸收的能量通过分子内能量传递的方式传递给稀土离子,敏化稀土离子发光,有效地增强了稀土离子的荧光性能,这一现象称为天线(antenna)效应。其过程主要分为三个阶段:①配体吸收能量发生  $\pi-\pi^*$  吸收,电子由基态  $S^0$  跃迁到激发单线态  $S^1$ ;②配体-稀土离子能量传递,一般是配体先由  $S^1$  经系间窜越到激发三线态  $T^1$ ,再通过键的震动耦合弛豫到最低激发三线态后向稀土离子震动能级进行能量转移,稀土离子的基态电子受激发跃迁到激发态;③电子由激发态能级回到基态,并发出稀土离子的特征荧光。配体的三重态能级与稀土离子的激发态能级相匹配是合成具有良好发光性能的稀土配合物的先决条件。其次,配体的引入为电荷迁移跃迁(Ligand  $\rightarrow$  Metal Charge Transfer, LMCT)提供了条件。跃迁是电子由以配体特征为主的轨道(u 对称性)向以金属特征为主的轨道(g 对称性)跃迁,在此过程中实现稀土离子的激发。稀土荧光配合物的功能配体主要有各种类型的  $\beta$ -二酮、芳香羧酸,杂环化合物中的联吡啶、邻菲罗啉、8-羟基喹啉和吡啶等的衍生物以及其他含氮、氧配位基团的中性配体,如大环聚醚、大环多酮、杯芳烃类衍生物、卟啉类、酞菁类和多烯化合物等。影响稀土配合物的因素可简单表述为配体的吸收强度和配体与稀土离子的能量传递效率和稀土离子本身的发光效率。

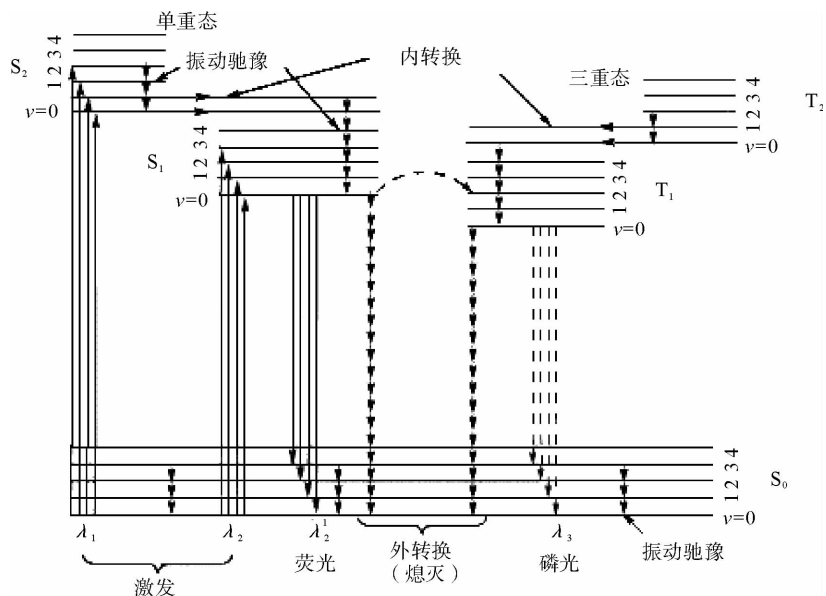


图 8 转光剂转光机理图

Fig. 8 The light conversion mechanism of light conversion agent

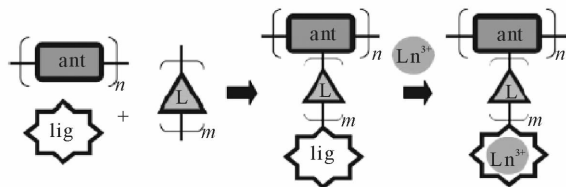


图 9 敏化调节机制图

Fig. 9 The mechanism sensitizing of adjustment

由此可见,作为中心离子的稀土金属发光与普通无机盐发光机理是相同的,但有机配体较无机阴离子能提供更多的激发能量,该种天线效应能够显著提高稀土离子的发光强度。由于存在合适的 LMCT,具有广泛离域性和电子流动性的 TTA 配体构成的稀土金属配合物才能具有最佳的荧光发射强度,得到广泛应用。同时,有机配体的合理修饰能够提高配合物与薄膜树脂的结合牢固程度,因此采取合理的方式获得廉价易得的金属配合物作为转光剂是该类型转光剂发展的重点。

### 3 转光剂的添加形式

材料性质与功能添加剂的添加方式存在密切关系,合适的添加方式能够使材料具备最佳的物化性能。对于转光剂在聚合物材料中的添加方式,也存在物理混合和化学键合两种方式。

#### 3.1 物理混合

物理混合是指转光剂没有与薄膜树脂发生化学反应或者说不存在化学键的结合。这是转光剂引入的一种比较简单的方法,包括附染法、母料共混等。

附染法常用于有机转光剂,将转光剂用白油等浸润后直接与树脂及其它功能性木料掺混,经热熔混炼、吹塑即可获得良好的薄膜。此法尤其适合少量实验膜的制备。此法制备简单,尤其适合少量实验膜的制备。

母料共混法是利用具有特殊功能的分散相材料与高分子基体通过共混加工或共混反应加以复合,是一种简单、有效、灵活、经济的技术方式。基于这种技术,人们已获取了大量的特种高分子复合材料<sup>[41]</sup>。

燕山石化树脂所张文想等<sup>[42]</sup>选择分散性树脂和 PE-LD 树脂复配物为载体树脂,与转光剂一起经过双螺杆挤出机混炼,此法所得转光膜各项性能均较好地满足了使用要求。

采用该方法制备材料相对简单,但是存在许多局限性。因为该方法主要为物理混合,如稀土配合物与高分子材料之间相容性差,容易发生相分离,从而影响材料性能,导致强度受损,透明性变差。稀土配合物在基质材料中分散性欠佳,导致荧光分子在浓度高时发生淬灭作用,致使荧光寿命降低。

#### 3.2 化学键合

化学键合也称为嵌段共聚法,是指将转光剂与薄膜树脂以化学键的方式直接键合,使发光剂与高分子单体共聚从而嵌入高分子链,可以克服物理混合带来的不均匀及团聚现象,从而避免薄膜制备中的不均匀现象。采用此方法一般先制得含有特定官能团如羧基、磺酸基的配体单体,与稀土离子配位形成发光配合物后利用配体上剩余的共聚官能团与高分子单体进行共聚,可以获得嵌段共聚的高分子材料。采用此方法的困难之处在于配位化合物合成后往往难溶于有机溶剂,因此无法顺利与高分子单体共聚。一种较好的改进方法是将配体单体、高分子单体、稀土离子和第二配体的混合物直接在引发剂的作用下发生共聚反应,从而可一步制得具有转光性能的高分子材料。该方法也被称为原位聚合。

王冬梅等<sup>[43]</sup>制备了含有稀土配合物  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  的高分子基质材料聚乙烯吡咯烷酮(PVP)复合薄膜,通过元素分析、红外光谱、紫外光谱和荧光光谱的测试确定了配合物的组成及结构,证明该薄膜能够吸收蓝紫光,具有较好的红光发射性质。

### 4 转光剂发展展望

目前研究报道的蒽酮类有机荧光颜料分散性好,能充分利用大量的绿黄光,但其产品价格昂贵,发光强度较弱,限制了其应用;硫化物等无机型转光剂,光谱匹配性较好,但存在着易潮解和在农膜中分散性差的缺陷;有机稀土配合物的荧光发射性能最佳,但存在锐峰发射、易团聚等问题。三种转光剂的研究中,以有机稀土配合物最具有发展前途:可以方便地改变配体结构以实现性能调控,易于以嵌段共聚方式达到分子水平的均匀混合,不改变高分子材料本身的物化性能等。第二配体的存在虽能提高稀土离子的发光性能,但由于第二配体在配合过程中较难控制,存在加工繁琐及配位不充分的现象,因此具有包结结构的配体将具有广阔的发展潜力和应用空间,值得进一步研究。

#### 参考文献:

[1]胡泽善,李岚华,邵承斌,等.转光膜材料及研究现状[J].材料导报,2008,22(增2):290-293.

- HU Zeshan, LI Lanhua, SHAO Chengbin, et al. Light conversion film and its investigation status[J]. *Materials Review*, 2008, 22(s2): 290-293.
- [2] 孟继武, 郑容儿, 李茂生, 等. 光生态膜对水稻秧苗生态的影响[J]. *青岛海洋大学学报*, 2003, 33(2): 312-316.  
MENG Jiwu, ZHENG Ronger, LI Maosheng, et al. Improvement of rice seedling ecology using photo-ecology film[J]. *Journal of Ocean University of Qingdao*, 2003, 33(2): 312-316.
- [3] 冯迎春. 光转换膜在农业上的应用概述[J]. *西北植物学报*, 2001, 21(3): 600-604.  
FENG Yingchun. Application of light-conveying agricultural film[J]. *Acta Botanica Boreali-occidentalia Sinica*, 2001, 21(3): 600-604.
- [4] 张颂培, 李建宇, 陈娟, 等. 我国农用转光膜的研究进展[J]. *中国塑料*, 2003, 17(11): 19-23.  
ZHANG Songpei, LI Jianyu, CHEN Juan, et al. Research progress of light conversion agricultural films in China[J]. *China Plastics*, 2003, 17(11): 19-23.
- [5] 沈允钢, 王天铎. 光合作用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984.
- [6] 张培专, 康军. 农膜荧光转光技术进展[J]. *现代塑料加工应用*, 1999, 11(1): 58-61.  
ZHANG Peizhuan, KANG Jun. Recent advance in light transition technique for farm[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 1999, 11(1): 58-61.
- [7] 肖尊宏, 谭松庭, 王霞瑜, 等. 一种新型稀土光转换剂的合成及其与塑料相容性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(1): 145-148.  
XIAO Zunhong, TAN Songting, WANG Xiayu, et al. Synthesis of a novel rare earth light conversion agent and study on its compatibility in plastics[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(1): 145-148.
- [8] 肖尊宏, 马宇平, 李国政. 一种新型稀土光转换剂的合成及其对烤烟光合作用的影响[J]. *烟草科技*, 2004, 208(11): 40-42.  
XIAO Zunhong, MA Yuping, LI Guozheng. Synthesis of a novel rare earth light conversion agent and its effect on photosynthesis of tobacco[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2004, 208(11): 40-42.
- [9] 王铁军, 李晓君. 聚乙烯转光棚膜的加工及应用研究[J]. *中国塑料*, 1997, 11(3): 46-50.  
WANG Tiejun, LI Xiaojun. Study on the processing and application of PE light conversion greenhouse film[J]. *China Plastics*, 1997, 11(3): 46-50.
- [10] 邵玉昌, 杨锦宗. 由4-氨基二苯醚合成三苯二噁嗪荧光染料[J]. *精细化工*, 2006, 23(1): 90-93.  
SHAO Yuchang, YANG Jinzong. Syntheses of triphenodioxazine fluorescent dyes from 4-aminodiphenyl ethers[J]. *Fine Chemicals*, 2006, 23(1): 90-93.
- [11] 余锡宾, 丁云峰, 王则民. 新型转光剂的制备及在农膜中的应用[J]. *中国塑料*, 2001, 15(10): 75-78.  
YU Xibin, DING Yunfeng, WANG Zemin. Preparation of new light conversion agent and its application in agricultural films[J]. *China Plastics*, 2001, 15(10): 75-78.
- [12] 吴鸣, 邹承厚, 刘菁. 一种仿生态农膜及其所用转光体系[P]. 中国, CN1204658, 2001-10-31.
- [13] 孟继武, 任新光. 蒽酮高分子复合物发光体的光老化研究[J]. *发光学报*, 1999, 20(2): 155-157.  
MENG Jiwu, REN Xinguang. Study of light aging on macromolecule compound of anthrone[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 1999, 20(2): 155-157.
- [14] 高桥弘, 犹原刚士, 松进宣夫, 等. 农业用波长转换材料[P]. 中国, CN1072945, 1993-06-09.
- [15] 傅茂媛, 邱克辉, 高晓明.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$  荧光粉的合成与发光性研究[J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(增1): 22-24.  
FU Maoyuan, QIU Kehui, GAO Xiaoming. Synthesized of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$  and luminescence[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2003, 21(s1): 22-24.
- [16] 剪明明, 徐真武, 徐键, 等. 掺  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  的  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  有机-无机杂化光学薄膜[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(11): 2090-2093.  
JIAN Mingming, XU Zhenwu, XU Jian, et al.  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  Organic-inorganic hybrid optical films doped with  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 38(11): 2090-2093.
- [17] 丁立稳. PE膜中日光转换材料的合成与表面改性[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2004.
- [18] 于兰平. 无机荧光材料的工艺研究与开发[J]. *天津化工*, 2003, 17(5): 35-36.  
YU Lanping. The research and development of the preparation of inorganic fluorescent materials[J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2003, 17(5): 35-36.



- [19]张希艳,卢利平,米晓云,等. 硫化物基荧光粉的表面包覆及性能研究[J]. 长春理工大学学报:自然科学版,2007,30(4):1-3.  
ZHANG Xiyun, LU Liping, MI Xiaoyun, et al. Surface coating and characterization of sulfide phosphor[J]. Journal of Changchun University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2007, 30(4): 1-3.
- [20]夏志科,廉世勋,尹笃林,等. 硬脂酸对超微 CaS:Eu 荧光粉的表面包覆改性[J]. 湖南师范大学自然科学学报,2007,30(1):64-67.  
XIA Zhike, LIAN Shixun, YIN Dulin, et al. Stearic acid coating for CaS:Eu phosphor[J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2007, 30(1): 64-67.
- [21]张琳,王永生,孙力,等. 锰掺杂对 CaS:Eu 光激励发光性能的影响[J]. 中国稀土学报,2004,22(2):284-287.  
ZHANG Lin, WANG Yongsheng, SUN Li, et al. Influence of doped manganese on photostimulated luminescence properties of CaS:Eu[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(2): 284-287.
- [22]张希艳,米晓云,柏朝晖,等. CaS:Eu<sup>2+</sup>/Sm<sup>3+</sup> 的微波合成与发光性能研究[J]. 稀有金属材料与工程,2007,36(11):1996-1999.  
ZHANG Xiyun, MI Xiaoyun, BO Zhaohui, et al. Microwave synthesis and luminescence properties of CaS:Eu<sup>2+</sup>/Sm<sup>3+</sup>[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(11): 1996-1999.
- [23]丁立稳,廉世勋,尹笃林,等. CaS:Eu<sup>2+</sup> 的性质与合成方法的关系[J]. 湖南师范大学自然科学学报,2004,27(1):48-50.  
DING Liwen, LIAN Shixun, YIN Dulin, et al. Relation Between the properties of CaS:Eu<sup>2+</sup> and synthesized methods[J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2004, 27(1): 48-50.
- [24]HU Y S, ZHUANG W D, YE H Q, et al. Preparation and luminescent properties of (Ca<sub>(1-x)</sub>, Sr<sub>x</sub>)S:Eu<sup>2+</sup> red-emitting phosphor for white LED[J]. Journal of Luminescence, 2005, 111(3): 139-145.
- [25]秦立洁,田岩. 高光能农膜转光剂性能的研究[J]. 中国塑料,2002(3):53-57.  
QIN Lijie, TIAN Yan. Research on the properties of high-light conversion agent used in agricultural films[J]. China Plastics, 2002(3): 53-59.
- [26]任峰,曲丽娜,宋桂兰,等. 含稀土发光离子的有机转光剂研究的进展[J]. 济南大学学报:自然科学版,2006,20(3):224-227.  
REN Hao, QU Lina, SONG Guilin, et al. Development and view of organic light conversion agents containing rare earth luminescence ions[J]. Journal of Jinan University: Science and Technology, 2006, 20(3): 224-227.
- [27]李文连. 一种农用薄膜[P]. 中国, CN1105040A, 1995-07-12.
- [28]山添勝彦. 透明発光性ポリマ一組成物及び光変換材[P]. 日本, JP57143354, 1982-09-04.
- [29]GOLODKOVAL N, LAPAE A F. Polymer material for coating hot greenhouses[P]. UK, 2158833A, 1985-09-05.
- [30]李建宇,曾红,于群,等. 稀土配合物-PAA-PE 膜的荧光光谱[J]. 光谱学与光谱分析,2001,21(1):208-211.  
LI Jianyu, ZENG Hong, YU Qun, et al. Fluorescence spectra of the rare earth complex-PAA-g-PE films[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2001, 21(1): 208-211.
- [31]田君,尹敬群,欧阳克氩,等. 固相配位化学合成稀土有机转光剂[J]. 江西科学,2002,20(4):199-202.  
TIAN Jun, YIN Jingqun, OUYANG Kexian, et al. Synthesis of rare earth organic light conversion agents by solidstate coordination method[J]. Jiangxi Science, 2002, 20(4): 199-202.
- [32]孙妮娟,杨旭武,张航国,等. 稀土水杨酸配合物的光谱性质[J]. 光子学报,2006,35(10):1593-1596.  
SUN Wujuan, YANG Xuwu, ZHANG Hangguo, et al. Spectra of rare earth complexes with salicylate[J]. Acta Photonica Sinica, 2006, 35(10): 1593-1596.
- [33]赵艳芳,赵永亮,白峰. 2,4,6-三吡啶基三嗪稀土配合物的红外光谱和荧光性能[J]. 稀土,2008,29(2):86-89.  
ZHAO Yanfang, ZHAO Yongliang, BAI Feng. Infrared spectra and luminescent properties of complexes of rare earth with 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine[J]. Chinese Rare Earths, 2008, 29(2): 86-89.
- [34]张黎,董丽敏,姜建新,等. La<sup>3+</sup> 掺杂 Eu<sup>3+</sup> 偏苯三酸邻菲咯啉三元配合物的合成和荧光性能[J]. 发光学报,2010,31(1):131-136.  
ZHANG Jun, DONG Limin, JIANG Jianxin, et al. Synthesis and fluorescence properties of Eu<sup>3+</sup>-trimellitic acid-1,10-phenanthroline ternary complexes doped with La<sup>3+</sup> ion[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2010, 31(1): 131-136.
- [35]OXLEY D S, WALTERS R W, COPENHAFFER J E, et al. Mono-and terfluorene oligomers as versatile sensitizers for the luminescent Eu<sup>3+</sup> cation[J]. Inorganic Chemistry, 2009(48): 6332-6334.
- [36]WEISSMAN S I. Intramolecular energy transfer: The fluorescence of complexes of europium[J]. Journal of Chemical Physics, 1942, 10(4): 214-217.