

文章编号:1673-9981(2007)02-0147-03

夜光粉在塑料中的应用研究

黄奇书, 倪海勇, 李许波, 丁建红, 傅汉青, 李琼英

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

摘要: 通过模拟在聚丙烯发光塑料制备中,夜光粉与铁器摩擦过程及对塑料催化性能的研究,揭示了夜光粉在塑料中发黑的原因.通过夜光粉表面包裹高分子材料及调整塑料挤出温度及夜光粉含量,有效地解决了夜光粉在塑料中发黑等问题.

关键词: 夜光粉; 聚丙烯; 包膜; 稀土

中图分类号: TB381

文献标识码: A

稀土型夜光粉($\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu, Dy}$)经紫外光或日光激发后,能发射明亮、持久的绿色长余辉,具有发光亮度高、余辉时间长(大于20h)、材料化学性能稳定等特点,因此迅速成为世界各国研究的热点^[1-7].夜光粉在亮度、余辉及化学稳定性等方面均优于第一代ZnS长余辉发光材料,现已广泛用于涂料、油墨、纤维、标牌等方面.此外,夜光粉不含放射性元素,可安全地应用于塑料、服装、鞋帽、文具、开关、工艺品和体育用品等方面,具有巨大的市场前景.然而,将夜光粉用于塑料中会出现产品发黑、发光亮度下降及分散困难等问题.目前,在发光塑料领域中还是以ZnS自发光材料为主,每年需从德国、日本进口大量的ZnS自发光材料.因此,夜光粉在塑料中的应用已成为该产业发展所面临的急需解决的难题.本文就夜光粉在塑料中的应用进行了研究.

1 试验方法

将表面经包裹的夜光粉、聚丙烯(PP)塑料按一定比例混合后,调整挤出温度,用南京科亚生产的TE-35型双螺杆挤出机(长径比为43)挤出夜光粉与PP塑料的混合物,制备出发光塑料母粒.

用ST-900PM微弱光光度计测量夜光粉和发

光塑料母粒的余辉亮度,测试条件为:D65光源;照度1000 lux;激发时间10 min;温度(25±1)℃.

2 结果与讨论

2.1 夜光粉粒度对塑料产品发黑的影响

模拟塑料母粒生产过程,在密闭铁容器中分别加入广州有色金属研究院生产的夜光粉GL-4A(粒度25μm)、FD4(粒度46μm)及德国产ZnS(粒度

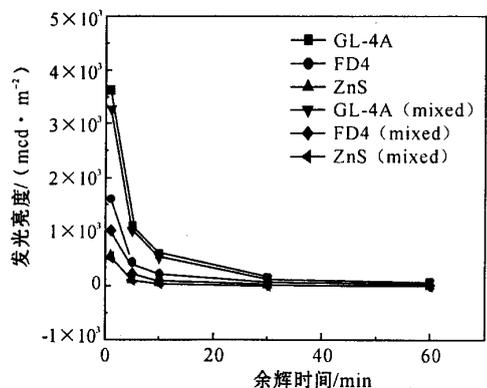


图1 余辉时间与发光亮度的关系图

Fig. 1 Relation between luminous brightness and afterglow time

收稿日期:2006-10-12

作者简介:黄奇书(1964-),男,广东汕头人,工程师.

26 μm)各 100g 和 500g PP 塑料,混料机转速为 100r/min,混料 20min 后,取样品 5g,测量其发光亮度.图 1 为 GL-4A,FD4,ZnS 夜光粉混料前后的余辉时间与发光亮度的关系.由图 1 可知,各种混料后的夜光粉的发光亮度均有所下降,其中混料后的 FD4 的发光亮度下降最为显著.

取混料 20min 后的夜光粉 FD4,浸泡在 150ml 的 10% 硝酸溶液中,加热 1h,再向溶液中加入 KSCN,溶液变为血红色.由此证明,在该溶液中存在 Fe^{3+} .这是由于稀土型夜光粉属于单斜晶系,表面存在不规则的棱角(见图 2).另外,FD4 夜光粉为铝酸盐体系,颗粒表面硬度大,硬度为 7(金刚石的硬度为 10),在塑料加工过程中夜光粉与螺杆、料桶等铁器表面发生摩擦,使得部分 Fe 粘附在其表面,从而造成产品发黑现象,而 Fe 又是荧光淬灭剂,进一步导致了产品发光亮度下降.而粒度细的 GL-4A 夜光粉与螺杆、料桶之间的摩擦力较小,因此对产品发黑的影响较小,产品的发光亮度下降不明显.因此,在发光塑料的制备中选用 GL-4A 为宜.

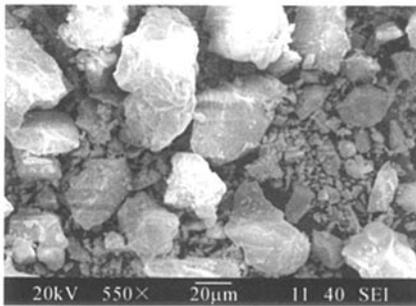


图 2 FD4 的 SEM 图
Fig. 2 Phosphor FD4 SEM

2.2 稀土离子对塑料催化老化性能的影响

高温固相反应制备的夜光粉表面存在少量裸露的稀土离子 Eu 和 Dy,下面研究稀土离子对塑料催化老化性能的影响.分别取 10g PP 塑料溶解在 150ml B & J PP 级溶剂中,待溶液呈粘稠状后,加入 10g FD4 并搅拌,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干,制得 PP 塑料和夜光粉的混合物.然后分别在 185, 205, 225 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 30min,取样观察混合物表面颜色变化情况.结果显示,混合物表面没有出现发黑现象.因此,在塑料加工过程中,少量裸露的稀土离子在短时间是不会影响塑料的催化老化性能.

2.3 夜光粉表面包覆

为了解决发光塑料加工过程中,由于夜光粉表面直接与螺杆、料桶等铁器接触而引起产品发黑的问题,采用有机高分子材料包裹夜光粉,其表面形貌如图 3 所示.夜光粉表面被包裹后,避免了直接与螺杆、料桶的摩擦,极大降低了产品的发黑程度.由于包裹的有机材料具有较好的透光性,包裹后的夜光粉发光亮度仅下降了 5%.同时,通过表面包裹高分子材料,大大提高了夜光粉在塑料中的分散性能,改善了产品的外观均匀度.

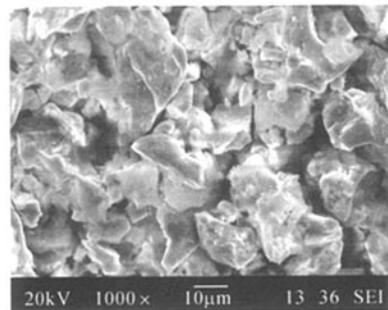


图 3 表面被包裹的夜光粉的 SEM 图
Fig. 3 Coated phosphor SEM

2.4 挤出温度的影响

挤出温度对发光塑料的发光性能的影响如图 4 所示.由图 4 可知,当挤出温度为 210 $^{\circ}\text{C}$ 时,产品 1 min 时的发光亮度达到了 1625.7 mcd/m^2 ;挤出温度过高或过低都将影响产品的发光亮度.这是由于挤出温度对塑料粘度、流动性有影响,随着温度升高,塑料的流动性能增强,夜光粉与螺杆、料桶的摩

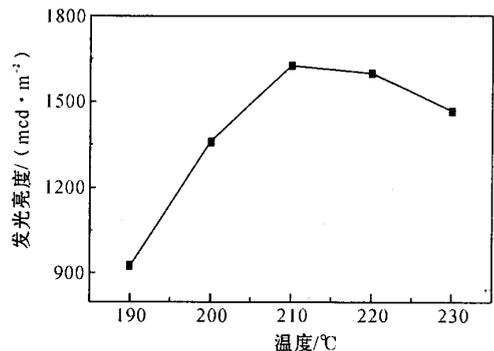


图 4 挤出温度与发光亮度的关系曲线
Fig. 4 Relation between plastic brightness and extrude temperature

擦力降低,发光亮度提高,但是温度过高将影响塑料的热稳定性;而温度过低,塑料熔体粘度增大,与螺杆、料桶的摩擦力增加,发光亮度降低。因此,适宜的挤出温度为210℃。

2.5 夜光粉含量对塑料发光亮度的影响

夜光粉含量对塑料发光亮度的影响见图5。随着塑料中夜光粉含量的增加,产品的发光亮度也逐步增加。在试验过程中发现,随着夜光粉含量的增加,与螺杆、料桶表面的摩擦力增大,产品开始出现发黑现象。为此选用塑料中夜光粉含量为40%。

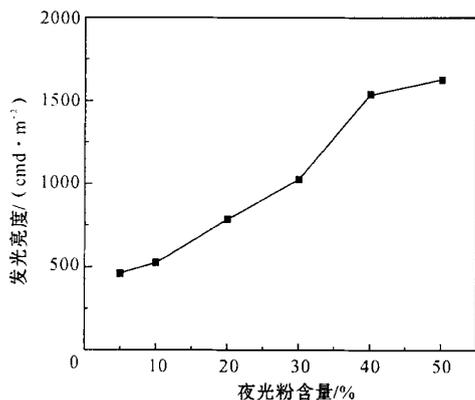


图5 夜光粉含量与发光亮度的关系

Fig. 5 Relation between plastic brightness and phosphor concentration

3 结论

(1) 通过模拟聚丙烯发光塑料的制备过程,揭示了发光塑料发黑的根本原因是由于夜光粉与螺杆、料桶表面的直接摩擦;夜光粉表面裸露的稀土离子不会对

PP塑料产生催化老化现象。

(2) 高分子材料包裹夜光粉表面之后,避免了夜光粉与螺杆、料桶的直接接触,降低了产品的发黑程度,提高了夜光粉在塑料中的分散性及改善了产品的外观均匀度。

(3) PP发光塑料母粒制备的最佳挤出温度为210℃,夜光粉适宜含量为40%。

参考文献:

- [1] PALILLA F C, LECINE A K. Study on the reduction of Eu^{2+} Eu^{3+} in $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25} : \text{Eu}$ prepared in air atmosphere [J]. Journal of Electrochemistry Society: Solid State Science, 1968, 115(5): 642.
- [2] 宋庆梅, 陈暨耀. 铝酸锶铕磷光体的合成及发光特性 [J]. 复旦学报, 1991, 12(2): 144.
- [3] 宋庆梅, 陈暨耀. 掺镁的铝酸锶铕磷光体的发光体特性 [J]. 复旦学报, 1995, 34(2): 103.
- [4] MATSUZAWA T, AOKIY, TAKEUCHIN, et al. Preparation of the uhrafine $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ need-like phosphor and its optical properties [J]. Journal of Electrochemistry Society, 1996, 143(3): 2670.
- [5] ANDREW J R, MAI Y W. Synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ phosphor nanometer powders by sol-gel processes and its optical properties [J]. Material Science and Engineering, 1999, 267(2): 265.
- [6] YUGE C Y, SHIH W Y, SHIH W H, et al. Luminescence of Eu in strontium aluminates prepared by the hydrothermal method [J]. Journal of American Ceramic Society, 2000, 83(8): 1879.
- [7] DING D Y, WANG D Z. Combustion synthesis and photoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ phosphor nanoparticles [J]. Journal of Material Letter, 2000, 45(1): 6.

Study on application of long afterglow phosphor in plastic

HUANG Qi-shu, NI Hai-yong, LI Xu-bo, DING Jian-hong, FU Han-qing, LI Qiong-ying
(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The reason of plastic blacked was posted by stimulating friction procedure of both long afterglow phosphors and polypropylene and catalyzing performance of phosphor during machining luminous plastic, and the technique question was solved by coating phosphor with macromolecule material and adjusting extrusion temperature and phosphor concentration.

Key words: long afterglow phosphor; polypropylene; coating; rare earth