

文章编号:1673-9981(2011)02-0082-05

稀土铝酸盐长余辉发光材料的国内市场 需求及应用现状

李许波,黄奇书,雷一锋,丁建红,周绍辉,张震

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院),广东 广州 510650

摘要:分析了稀土铝酸盐长余辉发光材料国内市场需求的现状,以及其在塑料、纤维、涂料等行业中的研究应用现状.最后对长余辉发光材料的发展进行了展望,指出通过优化生产工艺,生产高亮度、低成本的不同粒径稀土铝酸盐长余辉发光材料,并通过粉体表面处理技术提高产品的应用性能,加速其产业的发展.

关键词: $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_4$; Eu, Dy; 长余辉; 夜光粉; 稀土

中图分类号: TQ 320.66

文献标识码: A

Eu, Dy 共掺铝酸盐发光材料俗称稀土铝酸盐长余辉发光材料、夜光粉、稀土蓄光发光材料或发光粉^[1],其经日光或室内光源激发 10~20 min 后,在暗处能持续发光 12 h 以上^[2],现已广泛应用于安全消防、应急照明指示^[3]、夜光塑料^[4]及夜光涂料^[5]等日常消费领域中.

近年来,随着人们对稀土铝酸盐长余辉发光材料发光特性的逐步认识,以及应用市场需求的变化,对稀土铝酸盐长余辉发光材料的初始发光亮度、余辉亮度、粒度分布、防水性能及与塑料相容性等一系列性能提出了更高的要求^[6].本文对稀土铝酸盐长余辉发光材料的国内市场需求状况进行了分析,并对其在塑料、涂料等行业中的应用进行了阐述,同时对其发展前景进行了展望.

1 市场需求分析

稀土铝酸盐长余辉发光材料已广泛应用于各大城市的门牌和街道路牌、地铁和高楼的消防安全通道标志及安全应急指示等方面^[7].除此以外,其在塑

料、陶瓷、油墨、纤维等方面的用量也逐年增长^[8].表 1 列出了 2006 年至 2010 年间稀土铝酸盐长余辉发光材料在塑料、油墨及纤维等方面需求变化的趋势^[9].

虽然近些年标牌及塑料行业仍然为稀土铝酸盐发光材料需求量最大的行业,但是随着人们对长余辉发光产品认识的提高及产品应用范围的扩大,其在发光膜、发光油墨、发光纤维等行业中的用量亦呈现逐年增加的趋势.通过对发光粉的粒径分析发现,粒径在 60~80 μm 夜光粉的用量基本保持不变,粒径小于 40 μm 的细粒径夜光粉的用量在逐年增加,同时出现了对粒径小于 10 μm 的适合发光纤维用的夜光粉的需求.所以,在大颗粒的稀土铝酸盐长余辉发光材料占主流的同时,应积极研发和生产高亮度的细粒径的稀土铝酸盐长余辉发光材料,以迎合市场发展的需求.

随着市场需求的变化,长余辉发光材料制品已经从发光特性向实用性、美观性等方向发展.如从发光标牌演变出了表面光滑、亮度极高的发光膜产品,从衣服上粘贴的发光膜饰品演变出可以纺织的发光纤维.在加入稀土铝酸盐长余辉发光材料后,制品有

收稿日期:2011-03-15

作者简介:李许波(1979-),山西平陆人,工程师,硕士.

了发光的特性,但是却破坏了制品原有的一些物理特性,如塑料的拉伸强度、纤维的断裂强度等.因此,需要开发一系列适合各行业的不同粒径的稀土铝酸

盐长余辉发光材料,同时加快材料的应用性能研究,以推进产业的发展.

表1 稀土长余辉发光材料国内市场需求现状

Table 1 The domestic market demand situation of rare earth long afterglow material

年份	百分比/%					
	标牌	塑料	发光膜	油墨	发光纤维	其它
	60~80 μm	40~60 μm	30~40 μm	20 μm	<10 μm	—
2006年	50	40	5	3	—	2
2007年	48	36	6	4	1	5
2008年	40	32	10	10	2	6
2009年	38	29	15	7	4	7
2010年	35	25	20	8	5	7

2 国内应用现状

2.1 发光塑料

发光塑料是通过在塑料母粒中添加长余辉发光材料,经注塑成型获得的^[10].在制备发光塑料的过程中,当稀土铝酸盐长余辉发光材料的添加量大于10%时,塑料会出现变脆、抗弯曲强度降低、拉伸强度及抗冲击性能下降,产品发黑等问题.崔文秀等人^[11]对PP,PS和ABS为基的发光塑料研究发现,当发光粉体的添加量大于10%时,发光塑料的亮度不再随发光粉含量增加而增大,而且其力学性能发生明显的变化.李建宇^[12]指出,随着长余辉材料含量的增加,会使发光塑料的抗拉伸强度和断裂伸长率降低,表面硬度有所提高.

文献^[13]指出,不同发光材料的加入量对塑料的拉伸强度、发光亮度有影响(图1和图2).其中载体为PP材料,粉体为广州有色金属研究院生产的GL-8C(粒径为5 μm),GL-4A(粒径为30 μm)及GL-2(粒径为70 μm)粉体.研究结果表明,随着稀土长余辉发光材料含量的增加,塑料的拉伸强度降低;随着粒度的变粗,塑料的拉伸强度降低较大;当添加较细的GL-8C长余辉发光粉,其加入量达到20%时,塑料的拉伸强度为34.81 MPa,与空白PP(拉伸强度为35.13 MPa)相比,仅下降了0.9%,而发光亮度却比加入GL-2粗粉的高出20%以上.由此可知,添加了超细稀土铝酸盐长余辉发光材料的PP基发光塑料,在不改变塑料物理性能的同时,也可具有较高的发光亮度.

万方数据

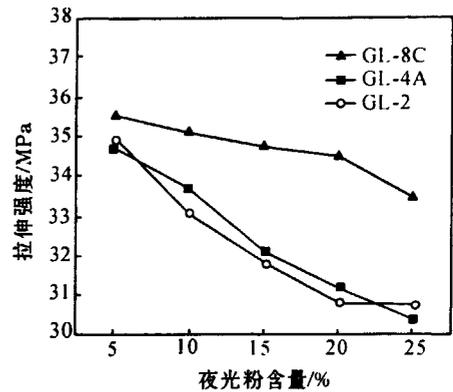


图1 不同粒度、含量的夜光粉对塑料拉伸强度的影响
Fig. 1 The effect of long afterglow material with different particle size and content on the tensile strength of PP plastic

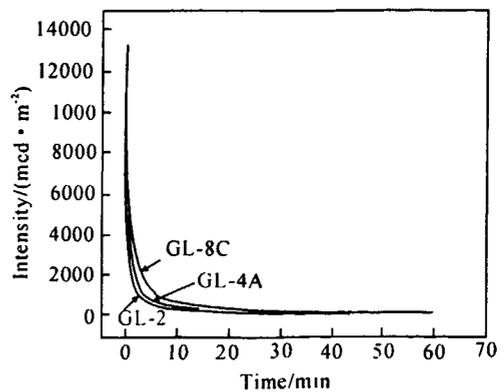


图2 PP塑料发光亮度与夜光粉粒度的关系
Fig. 2 The relation between the brightness of PP and the particle size of long afterglow material

2.2 发光纤维

纺织用的发光纤维,是先把超细稀土夜光粉分散在能与纺丝高聚物混熔的树脂载体中制成发光母粒,然后再将发光母粒混入高聚物中进行熔融纺丝而获得的^[14]。由于各类纺织纤维丝径需达到4~6 D的细度,因此夜光粉的粒径需小于10 μm,而高质量的发光纤维则要求粉体粒径小于5 μm。断裂强度是纤维力学性能的重要参数,也是反映纤维质量的一项重要指标。

文献[15]指出,不同夜光粉含量对PP纤维的断裂强度和亮度指标有明显影响(表2),其中发光粉体为自制,粒径为5~7 μm。研究结果表明,纤维的发光亮度随着发光材料含量的增加而增大,但PP纤维的断裂强度则随之降低。在纺丝的过程中发现,当夜光粉含量达到3%后,纤维会出现断头、绕辊等现象。

表2 不同夜光粉含量的发光纤维断裂强度对比

Table 2 The contrast of breaking tenacity of luminescent fiber with different content of long afterglow material

夜光粉含量 w/%	性能	
	断裂强度 /(cN · dtex ⁻¹)	发光亮度 /(mcd · m ⁻²)
0	5.7	—
1	5.6	1135
2	5.4	1430
3	5.0	1816
4	4.6	2120

司春雷^[16]使用大连路明公司生产的粒径为6.5 μm的夜光粉,对PP基质的长余辉发光纤维研究发现,当夜光粉的含量达到5%时,单丝的拉伸强度、伸长率、初始模量等性能较好,随着夜光粉含量的继续增加,纤维发光亮度增加,但力学性能均明显降低。徐长富等人^[17]对生产性能指标优良的发光丙纶所需的发光粉性能进行了探讨,所用发光粉粒径为4~7 μm,发现经0.5%钛酸酯偶联剂处理过的发光粉,其与聚丙烯树脂的亲合力提高。

2.3 发光涂料

发光涂料行业已经成为稀土铝酸盐长余辉发光材料用量增长最快的行业。发光涂料可分为油性和水性两种涂料^[18]。由于油性涂料中含有大量有机溶

剂,对环境有较大的污染,所以市场需求逐步由油性向水性涂料过渡。由于细粒径的粉体容易在涂料中分散且不易沉淀,为了提高发光涂料的成膜性、发光亮度及使用寿命,近年来都选用较小粒径的稀土铝酸盐长余辉发光粉体,但夜光粉在超细化后易出现化学稳性降低的问题。这是因为超细稀土蓄光发光材料的比表面积较大、活性高,易与水发生化学反应^[19],特别是将其应用在水性防伪油墨、涂料中时,其使用寿命降低。

张晓伟等人^[20],采用二硫代聚丙烯酰胺盐在酸性条件下反应生成的聚合物来包覆发光材料,制备出性能优良的苯丙基发光涂料,解决了在水性条件下发光粉体的水解和结块问题。常玉等人^[21]也制备出性能优良的多基材发光涂料。但他们均没有对其发光效果和使用寿命等进行讨论。文献[22]指出,粉体粒径、环境温度对稀土铝酸盐长余辉发光材料的水解会产生较为明显的影响(表3),温度越高水解越快,粒径越小越易水解。

表3 温度、粒径对夜光粉开始水解时间的影响

Table 3 The effect of temperature and particle size on the starting time of hydrolysis

粒径/μm	开始水解时间/min	
	20℃	50℃
60	240	90
5	30	18

为解决铝酸盐系发光材料的水解问题,在粉体表面包覆一层透明无机或有机物质,即无机包膜或有机包膜,这样可提高发光粉的耐水性,同时有机包膜可在无机物质和有机物质的界面之间架起分子桥,把两种性质悬殊的材料连接在一起,起到提高复合材料性能及增加粘接强度的作用。

常用的无机包膜材料包括SiO₂和Al₂O₃等。罗昔贤等人^[23]以正硅酸乙酯为原料,采用溶胶-凝胶法对铝酸盐稀土发光粉体进行二氧化硅包覆改性,在发光粉颗粒表面获得二氧化硅包覆层,该法能有效地改善发光粉体的耐水性能。韩丽^[24]以异丙醇铝为原料,硝酸作为胶溶剂,制备了铝的水溶胶,而后通过相转移法得到了氧化铝的有机溶胶,将发光粉放入有机溶胶内进行包膜,得到具有耐水性发光材料。

常用的有机包膜的原料主要包括有机硅偶联剂和钛酸酯偶联剂等。吕兴栋等人^[25],采用硅烷偶联剂(WAPS)改性发光粉,成功地与甲基丙烯酸甲酯接枝。

3 展望

综上所述可知:稀土铝酸盐长余辉发光粉体的粒径较粗时,在制备过程中容易出现发光塑料发黑、增容性差、力学性能下降等问题,以及在发光纤维的制备过程中出现断头、绕辊等现象;超细粉体表面活性大,易在发光涂料中出现水解、分层等问题。因此,粒径和表面活性问题是目前夜光粉市场应用中存在的主要问题。

目前,工业化生产应用的合成技术为高温固相法。采用该法合成的超细稀土铝酸盐长余辉发光材料,其激活中心分布极不均匀,破碎分级得到的粒度在 $10\ \mu\text{m}$ 以下的发光材料的发光亮度低、体色发灰、表面形貌不规则。而溶胶-凝胶法^[26]、燃烧法^[27]、水热法^[28]等合成方法,存在产品质量不稳定、不能批量化生产、工艺复杂、成本高、环境污染等问题,无法获得大量的低成本超细稀土铝酸盐长余辉发光材料,较难工业化推广使用。所以,需要开发出适合工业化生产要求的超细粉体合成技术,抛弃目前采用的多次球磨工艺,在合成过程中控制粉体晶粒的大小,一步合成高亮度、细粒径的稀土铝酸盐长余辉发光粉体。

关于铝酸盐系发光材料的表面处理技术的报道比较多,这些包膜技术虽然改善了粉体的表面性能,但工艺较为复杂,生产量较小,工艺环节之间的浪费较为严重,导致成本较高,市场难以接受。所以,需要开发出可以批量化生产,且相对简单的后处理工艺,以配合粉体的生产和推广,这样才能较好地推进产业的发展。

4 结语

(1)分析了近5年稀土铝酸盐长余辉发光材料应用市场的变化,粒径在 $60\pm 10\ \mu\text{m}$ 的粉体用量最大,粒径小于 $40\ \mu\text{m}$ 的粉体用量逐渐增加。

(2)通过分析稀土铝酸盐长余辉发光材料在不同应用领域中的应用可以发现:大颗粒的粉体容易造成发光塑料的表面发黑、亮度下降、力学性能降

低,发光纤维存在断头、绕辊等现象;而发光涂料则因为选用细粒径的粉体后出现沉降、分层、结块等现象,降低了使用寿命。

(3)通过开发超细稀土铝酸盐长余辉发光材料的合成工艺,生产不同粒径的系列粉体;通过改进表面处理技术,解决超细稀土铝酸盐长余辉发光材料的表面活性问题,提高稀土铝酸盐长余辉发光材料在塑料中的增容性及水性涂料中抗水解性。

参考文献:

- [1] PALILLA F C, LEVINE A K, TOMKUS M R. Fluorescent properties of alkaline earth aluminate of the type MA_2O_4 activated by divalent europium [J]. J Electrochem Soc, 1968, 115(6): 642-644.
- [2] 宋庆梅, 陈暨耀. 铝酸锶磷磷光体的合成及发光特性[J]. 复旦学报:自然科学版, 1991, 12(2): 144-150.
- [3] 肖志国, 罗昔贤. 蓄光型发光材料及其制品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [4] 孙家跃, 杜海燕. 固体发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [5] 张天之, 苏锵, 王树彬. $\text{MA}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+} \text{Re}^{3+}$ 长余辉材料性质的研究[J]. 发光学报, 1999, 20(2): 170-174.
- [6] MATSUZAWA T, AOKI Y, TAKEUCHI N, et al. A new phosphorescent phosphor with high brightness $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143: 2670-2673.
- [7] 万体智, 汤玲. 铝酸锶磷磷发光材料及其发光特性研究[J]. 光谱实验室, 1999(5): 511-513.
- [8] 孙继兵, 王海容. 长余辉发光材料研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(2): 189-194.
- [9] BEM D B, SWART H C. Characterization of luminescent and thermal properties of long afterglow $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor synthesized by combustion method[J]. J Polymer Composites, 2011, 32(2): 219-226.
- [10] 李建宇. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 10.
- [11] 崔文秀, 苑会林. 添加铝酸盐类长余辉发光粉的夜光塑料性能研究[J]. 塑料工业, 2006, 34(增刊): 284-286.
- [12] 李建宇. 稀土聚合物发光材料[J]. 中国照明电器, 2005(5): 11-14.
- [13] 黄奇书, 倪海勇, 李许波, 等. 夜光粉在塑料中的应用研究[J]. 材料研究与应用, 2007, 1(2): 147-149.
- [14] 张裕, 申晓萍. 稀土发光纤维的特性与应用[J]. 中国纤检, 2005(5): 45-46.
- [15] 夏磊. 荧光纤维用稀土发光材料的合成及其性能研究

- [D]. 天津:天津工业大学,2008.
- [16] 司春雷.长余辉发光聚丙烯纤维的研究[J].辽宁化工,2003,32(1):22-23.
- [17] 徐长富,张锦虹,刘欣,等.蓄光型发光丙纶[J].合成纤维,2003(3):20-23.
- [18] 喻胜飞,皮丕辉.稀土铝酸盐长余辉蓄能发光涂料的研究进展[J].涂料工业,2007,37(3):47-50.
- [19] 郭崇峰,吕玉华,苏锵.长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 的稳定性研究[J].中山大学学报:自然科学版,2003,42(6):47-50.
- [20] 张晓伟,张定军,顾玉芬,等.水性内墙发光涂料的制备与研究[J].现代涂料与涂装,2008,11(2):15-18.
- [21] 常玉,梁剑锋.超长余辉蓄能发光涂料的制备[J].中国涂料,2007,22(11):29-31.
- [22] 侯志青,李志强,刘东州,等.长余辉荧光粉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 的包膜研究[J].河北大学学报:自然科学版,2008,28(3):248-251.
- [23] 罗昔贤,郑孝全,段锦霞,等.碱土铝酸盐长余辉发光材料的后处理研究[J].硅酸盐学报,2003,31(11):1058-1062.
- [24] 韩丽.溶胶液相转移法制备改性有机铝溶胶包膜长余辉发光粉[J].涂料工业,2007,37(10):49-51.
- [25] 吕兴栋.铝酸锶长余辉发光材料的超细粉体制备、构效关系及其应用研究[D].长沙:中南大学,2005.
- [26] 宋庆梅,陈暨耀.掺镁的铝酸锶发光材料的发光特性[J].复旦学报:自然科学版,1995,34(1):103-106.
- [27] 孙继兵,王海容.长余辉发光材料研究进展[J].稀有金属材料与工程,2008,37(2):189-194.
- [28] 肖琴,肖丽媛,刘应亮.纳米 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料的制备与性能[J].无机化学学报,2010,26(7):1240-1244.

Present situation of the domestic market demand and application of rare earth aluminate long afterglow materials

LI Xubo, HUANG Qishu, LEI Yifeng, DING Jianhong, ZHOU Shaohui, ZHANG Zhen

Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: The domestic market demand of rare earth aluminate long afterglow materials and their application in the industries of plastic, fiber and dope are analyzed in this paper. And through looking forward to the development of rare earth aluminates long afterglow material, it is pointed out that the industrial development of the materials can be accelerated by optimizing the production process to produce high-brightness, low-cost rare earth aluminate long afterglow materials with different particle size and improving performance of the products by surface treatment.

Key words: $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_4$; Eu, Dy; long afterglow; luminescent material; rare earth