



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101775281 B

(45) 授权公告日 2013.04.17

(21) 申请号 201010100340.3

数据库》. 2009, (第 11 期), 13-18.

(22) 申请日 2010.01.22

审查员 吴浩

(73) 专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号

(72) 发明人 陆军 闫东鹏 卫敏 段雪

(74) 专利代理机构 北京太兆天元知识产权代理有限公司 11108

代理人 张韬 张洪年

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2006/086365 A1, 2006.08.17, 权利要求 1-10.

史雪萍. “紫外吸收剂柱撑水滑石的插层组装及结构与性能研究”. 《中国优秀硕士学位论文全文

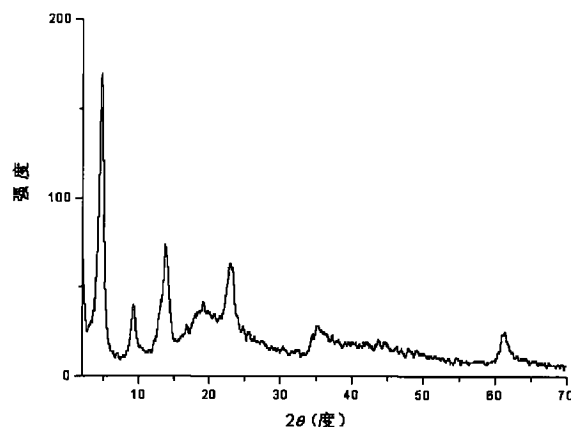
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了属于无机有机复合发光材料领域的一种荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料及其制备方法。即采用共沉淀法将带负电荷的荧光增白剂 CBS 引入水滑石层间, 构成均匀分散的荧光增白剂 CBS 插层的层状结构的无机有机复合材料。本发明的优点在于, 实现了荧光增白剂 CBS 的分子固定化, 有效地提高了荧光增白剂的耐光热稳定性, 同时制备出具有优异性能的插层结构固态蓝光发光材料, 拓展了荧光增白剂 CBS 和水滑石的应用范围。



1. 一种荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料的制备方法,其特征在于,其具体制备步骤如下:

a. 称取 1.282g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.938g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100ml 去 CO_2 、去离子水中得到溶液 A;

b. 将 1.055g 荧光增白剂 CBS 溶于 100ml 去 CO_2 、去离子水中得到溶液 B,将 A,B 溶液混合得到溶液 C,然后将溶液 C 倒入四口烧瓶中;

c. 另取 0.6g NaOH 溶于 100ml 去 CO_2 、去离子水中,在氮气保护条件下通过恒压漏斗向装有溶液 C 的四口瓶中滴加;

d. 滴加完毕后,用 NaOH 调节 pH 为 8.0,将四口瓶放入 70℃ 水浴中在氮气保护条件下反应 24h 后,将产物分别用去 CO_2 、去离子水充分洗涤并离心分离 6 次,70℃ 下真空干燥 20 小时,得到荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料。

一种荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机有机复合发光材料领域,特别是提供了一种荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 白颜色的物质通常会对可见光中的蓝光波段有吸收,而造成该物质的蓝色不足。荧光增白的作用原理是通过将一种能吸收紫外光并发射蓝紫色荧光的有机化合物(荧光增白剂)添加到所需增白物质中,通过荧光增白剂吸收紫外光而发射蓝光而补偿物品基体中的蓝色。

[0003] 双苯乙烯-联苯类荧光增白剂是当前化学工业中一类最为常用的荧光增白剂。其被广泛应用于洗衣粉、洗衣膏、液体洗涤剂以及印染、造纸等国民经济的各个行业。由于其具有良好的溶解性和分散性,在室温下,其对纤维、聚酰胺、蛋白纤维均有良好的增白效果。其同时具有耐次氯酸钠漂白等特点。

[0004] 从发光材料的角度分析,双苯乙烯-联苯类化合物的反式异构体会发生蓝色荧光,而其顺式异构体则不发荧光。因此其反式异构体是一类优质的蓝光发光材料。由于有机分子的耐光热稳定性相对较差,这在很大程度上降低了其相关产品的使用寿命,抑制了其发展。

[0005] 双金属复合氢氧化物又称为水滑石(Layered Double Hydroxides,简称为 LDHs)是一种代表性的阴离子型层状粘土材料,其具有层间离子可交换性,主体层板金属比例可调性,以及热稳定性等多种特点而倍受各国学者关注,通过插层组装和分子设计的思路,研究人员运用各种方法已将上百种具有功能特性的阴离子引入到 LDH 层间,形成了具有不同性能的阴离子型插层结构材料,在药物的存储和缓释,PVC 热稳定剂等多种领域具有广泛的应用前景。

[0006] 基于插层组装原理,将带负电荷的荧光增白剂 CBS :4,4-双(2-二磺酸根苯乙烯基)联苯分子引入层状材料水滑石层间,形成插层结构有机-无机复合物,有利于提高荧光分子的物理和化学稳定性,特别是其耐光热稳定性。同时有利于实现该荧光分子在微观尺度上定向排列和有序性。然而将荧光增白剂 CBS 或其衍生物分子插入层状材料水滑石层间的研究至今还未见报道。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料及其制备方法。将带负电荷的荧光增白剂 CBS :4,4-双(2-二磺酸根苯乙烯基)联苯分子经共沉淀法引入水滑石层间,构成均匀分散的荧光增白剂 CBS 插层的层状结构的无机有机复合材料,为提高荧光增白剂 CBS 光热稳定性提供可行性解决方案,同时得到一种层状结构的蓝光发光材料。

[0008] 本发明具体制备步骤如下：

[0009] a. 配制二价、三价金属阳离子摩尔比 $M^{2+}/M^{3+} = 2.0-4.0$ 的溶液 A, 其中二价金属阳离子浓度为 $0.01-1.6M$ ；

[0010] b. 配制与三价金属阳离子 M^{3+} 摩尔比为 $0.5-1.0$ 的荧光增白剂 CBS 溶液 B, 浓度为 $0.01-2.0M$, 将 A, B 溶液混合得到溶液 C, 然后将溶液 C 倒入四口烧瓶中；

[0011] c. 配制与步骤 a 中二价、三价金属阳离子摩尔总和的 2.0 倍的 NaOH 溶液, 浓度为 $0.01-3.0M$, 在氮气保护条件下通过恒压漏斗向装有溶液 C 的四口瓶中滴加；

[0012] d. 滴加完毕后, 用 NaOH 调节 pH 为 $8.0-10.0$, 将四口瓶放入 $50-80^{\circ}C$ 水浴中在氮气保护条件下反应 $12-24$ 小时后, 将产物分别用去 CO_2 、去离子水充分洗涤并离心分离 $3-6$ 次, $50-70^{\circ}C$ 下真空干燥 $15-20$ 小时后即可得到荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料。

[0013] 本发明所述的 M^{2+} 为 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 中的任何一种, M^{3+} 为 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 、 V^{3+} 中的任何一种。

[0014] 本发明优选制备条件如下：

[0015] a. 配制二价金属阳离子 Mg^{2+} 与三价金属阳离子 Al^{3+} 摩尔比为 2.0 的溶液 A, 其中二价金属阳离子浓度为 $0.05M$ ；

[0016] b. 配制与三价金属阳离子 Al^{3+} 摩尔比为 1.0 的荧光增白剂 CBS 溶液 B, 浓度为 $0.025M$, 将 A, B 溶液混合得到溶液 C, 然后将溶液 C 倒入四口烧瓶中；

[0017] c. 配制与步骤 a 中二价、三价金属阳离子摩尔总和的 2.0 倍的 NaOH 溶液, 浓度为 $0.15M$, 在氮气保护条件下通过恒压漏斗向装有溶液 C 的四口瓶中滴加；

[0018] d. 滴加完毕后, 用 NaOH 调节 pH 为 8.0 , 将四口瓶放入 $70^{\circ}C$ 水浴中在氮气保护条件下反应 24 小时后, 将产物分别用去 CO_2 、去离子水充分洗涤并离心分离 6 次, $70^{\circ}C$ 下真空干燥 20 小时后即可得到荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料。

[0019] 本发明的优点在于：充分利用水滑石层状材料的主体层板结构的稳定性强的特点, 并利用其空间限域作用以及主客体之间的相互作用, 将荧光增白剂 CBS 引入水滑石层间, 实现荧光分子的固定化, 同时提高了荧光增白剂的耐光热稳定性, 为水滑石应用于荧光增白材料和固体发光材料领域提供研究基础。

附图说明

[0020] 图 1 为本发明实施例 1 制备的荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料的 XRD 谱图；横坐标为 2θ , 单位：度；纵坐标为强度。

[0021] 图 2 为本发明实施例 2 制备的荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料的 XRD 谱图；横坐标为 2θ , 单位：度；纵坐标为强度。

[0022] 图 3 为本发明实施例 1 制备的荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料在 $360nm$ 紫外光条件下激发得到的荧光发射光谱；横坐标为波长, 单位：纳米；纵坐标为强度。

[0023] 图 4 为本发明实施例 2 制备的荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料在 $360nm$ 紫外光条件下激发得到的荧光发射光谱；横坐标为波长, 单位：纳米；纵坐标为强度。

[0024] 图 5 为本发明实施例 1 制备的荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料的热重-吸放热 (TG-DTA) 曲线；横坐标为温度, 单位：摄氏度；纵坐标分别为吸（放）热量 (DTA), 单位：微伏；质量百分数 (TG), 单位：%。

具体实施方式

[0025] 实施例 1：

[0026] a. 称取 1.282g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.938g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100ml 去 CO_2 、去离子水中得到溶液 A；

[0027] b. 将 1.055g 荧光增白剂 CBS 溶于 100ml 去 CO_2 、去离子水中得到溶液 B，将 A、B 溶液混合得到溶液 C，然后将溶液 C 倒入四口烧瓶中；

[0028] c. 另取 0.6g NaOH 溶于 100ml 去 CO_2 、去离子水中，在氮气保护条件下通过恒压漏斗向装有溶液 C 的四口瓶中滴加；

[0029] d. 滴加完毕后，用 NaOH 调节 pH 为 8.0，将四口瓶放入 70℃ 水浴中在氮气保护条件下反应 24h 后，将产物分别用去 CO_2 、去离子水充分洗涤并离心分离 6 次，70℃ 下真空干燥 20 小时，得到得到荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料。

[0030] 对产物进行表征：由 XRD 图可知，荧光增白剂 CBS 经反应进入 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 为 2 : 1 的镁铝水滑石层间，出现了系列 001 取向的衍射峰，其层间距在 1.92nm，排除了碳酸根进入水滑石层间的干扰，证明了荧光增白剂 CBS 插层成功；由荧光光谱可知，复合材料的发射光谱在 481nm 左右出峰，发出蓝色荧光，较之于纯的荧光增白剂 CBS 稀溶液，该复合发光材料的发光光谱具有红移效应，再次表明分子成功进入层间；热重 - 吸放热测量即 TG-DTA 表征显示荧光增白剂 CBS 进入到水滑石层间以后，荧光增白剂 CBS 的热分解温度相对于单纯的荧光增白剂 CBS 提高约 55℃，表明荧光增白剂 CBS 的热稳定性明显提高。

[0031] 实施例 2：

[0032] a. 称取 2.975g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.876g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50ml 去 CO_2 、去离子水中得到溶液 A；

[0033] b. 将 1.406g 荧光增白剂 CBS 溶于 100ml 去 CO_2 、去离子水中得到溶液 B，将 A、B 溶液混合得到溶液 C，然后将溶液 C 倒入四口烧瓶中；

[0034] c. 另取 1.2g NaOH 溶于 100ml 去 CO_2 、去离子水中，在氮气保护条件下通过恒压漏斗向装有溶液 C 的四口瓶中滴加；

[0035] d. 滴加完毕后，用 NaOH 调节 pH 为 10.0，将四口瓶放入 50℃ 水浴中在氮气保护条件下反应 12h 后，将产物分别用去 CO_2 、去离子水充分洗涤并离心分离 6 次，50℃ 下真空干燥 15 小时，得到得到荧光增白剂 CBS 插层水滑石复合发光材料。

[0036] 对产物进行表征：由 XRD 图可知，荧光增白剂 CBS 经反应进入 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 初始摩尔比为 2 : 1 的锌铝水滑石层间，出现了系列 001 取向的衍射峰，003 衍射峰出现在 4.6° 左右，其层间距在 1.91nm，该层间距与实施例 1 方法中得到的样品层间距十分接近，而其结晶规整度较高；由荧光光谱可知，复合材料的发射光谱在 470nm 出峰，发出蓝色光，表明荧光增白剂 CBS 成功进入水滑石层间，与实施例 1 方法中得到的样品相比，其最大发射波长出现蓝移现象。

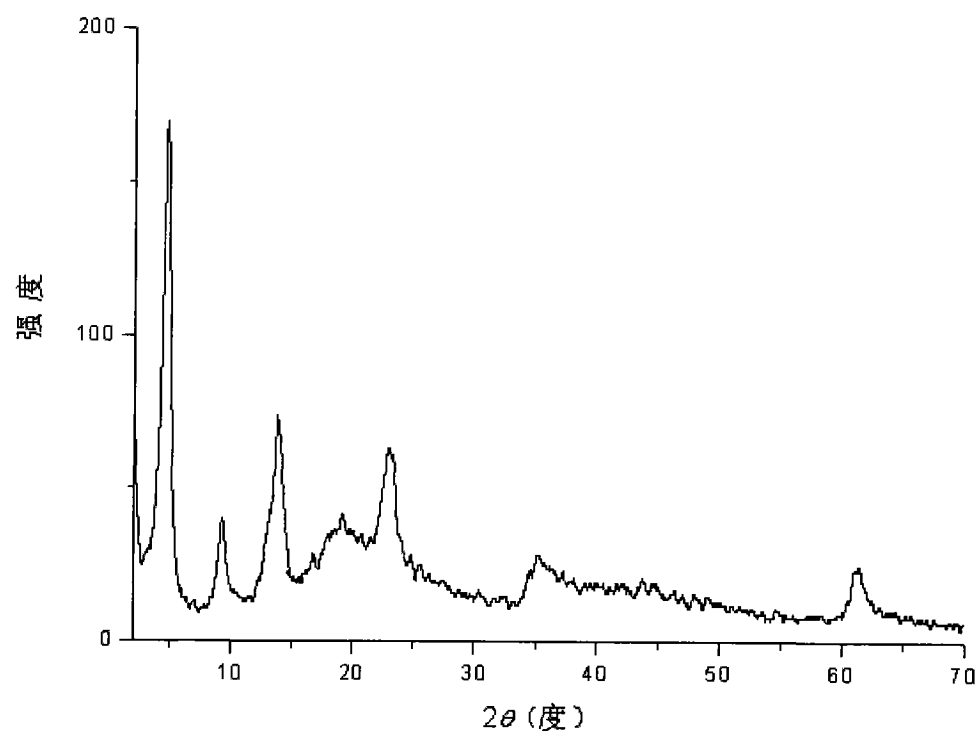


图 1

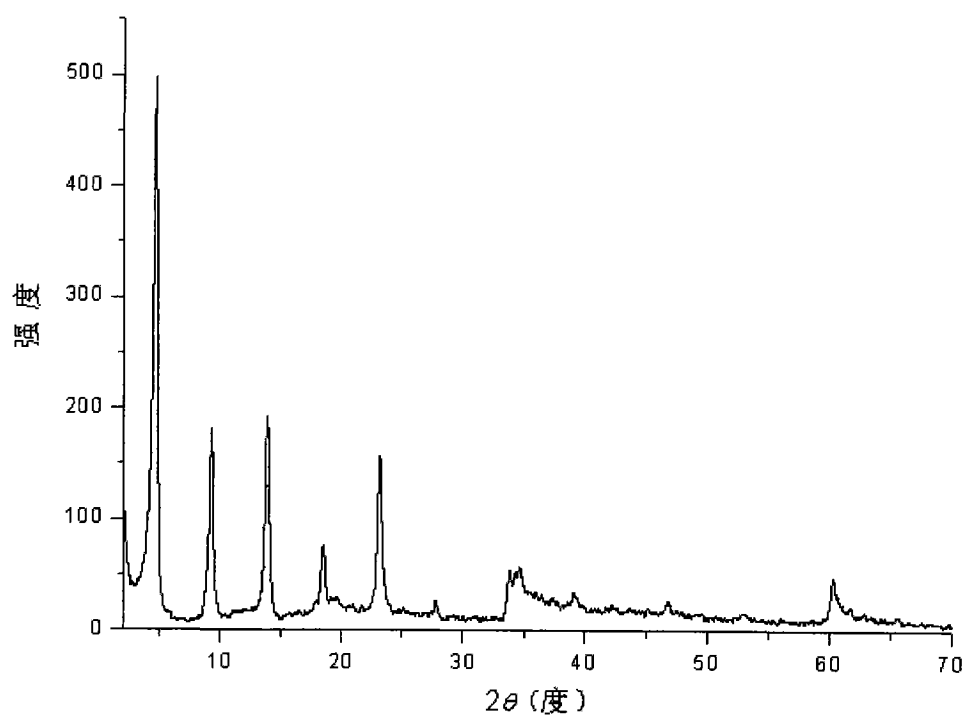


图 2

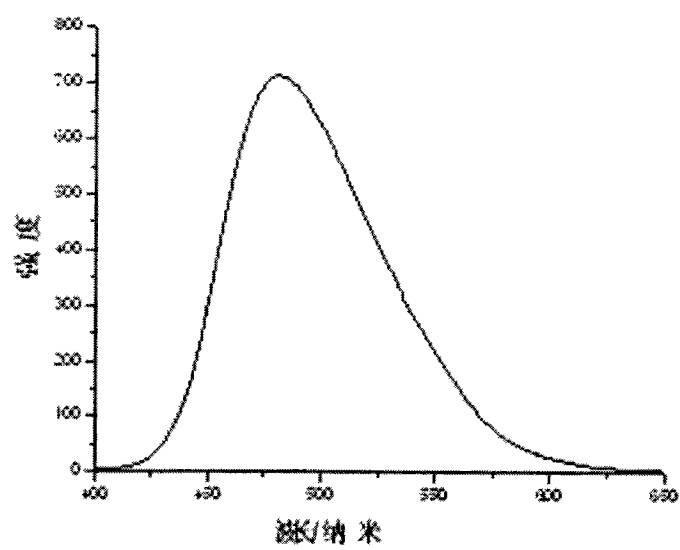


图 3

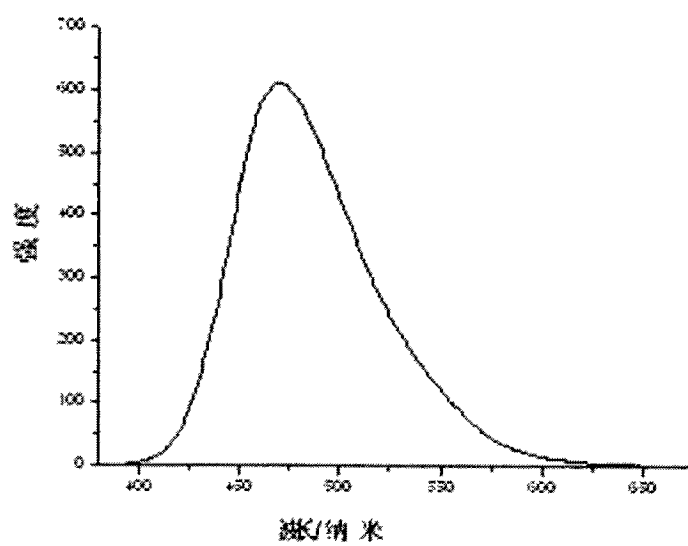


图 4

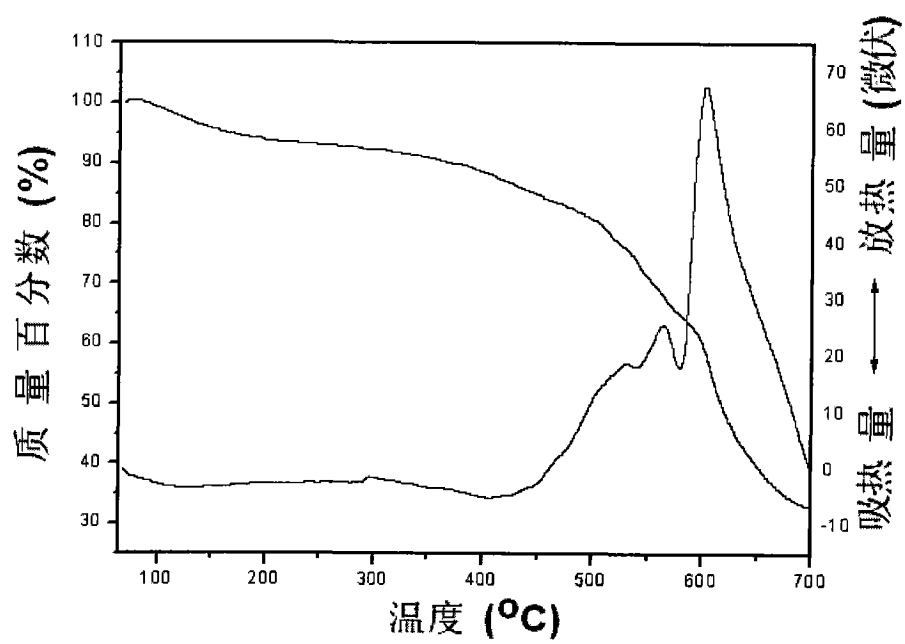


图 5

专利名称(译)	一种荧光增白剂CBS插层水滑石复合发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN101775281B	公开(公告)日	2013-04-17
申请号	CN201010100340.3	申请日	2010-01-22
[标]申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
当前申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
[标]发明人	陆军 闫东鹏 卫敏 段雪		
发明人	陆军 闫东鹏 卫敏 段雪		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	张韬		
审查员(译)	吴浩		
其他公开文献	CN101775281A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了属于无机有机复合发光材料领域的一种荧光增白剂CBS插层水滑石复合发光材料及其制备方法。即采用共沉淀法将带负电荷的荧光增白剂CBS引入水滑石层间，构成均匀分散的荧光增白剂CBS插层的层状结构的无机有机复合材料。本发明的优点在于，实现了荧光增白剂CBS的分子固定化，有效地提高了荧光增白剂的耐光热稳定性，同时制备出具有优异性能的插层结构固态蓝光发光材料，拓展了荧光增白剂CBS和水滑石的应用范围。

