

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.04.003

高湿度下具有荧光指示功能的PET复合膜的制备与性能

西鹏, 褚君广

(天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为了制备出能在高湿度、易结雾环境下可持续发光的薄膜,以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜为基底,将具有优异疏水功能的新颖稀土发光配合物和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)均匀分散制成发光涂覆液,通过涂覆刮膜技术,制备出PET-PMMA发光复合膜,并对其进行测试表征。荧光分光光度计和共聚焦显微镜测试的结果表明:发光材料占聚合物PMMA的质量分数为1.50%时所制备的PET发光膜具有良好的表面均匀性和最佳的荧光性能,荧光强度可达到9 979 a.u.,在不同激发波长下PET-PMMA发光复合膜均可以显现出发光材料中Eu³⁺的特征荧光发射峰;测得发光复合膜的最佳紫外激发波长为350 nm,在最佳激发波长下发光复合膜具有较好的色纯度;通过对比发光复合膜浸泡在水溶液7 d内每天的荧光强度值,发现在发光材料仅有1.50%的前提下,样品的荧光强度损失仅有5%,这表明所制备的发光复合膜遇水易猝灭的弊端得到极大改善,这为PET农膜在潮湿、易结雾环境下实现长期稳定的荧光指示功能提供了重要基础。

关键词: PET复合膜; 有机稀土发光材料; 荧光指示; 高湿度

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)04-0012-07

Preparation and performance of PET composite membrane with fluorescence indication function in high humidity environment

XI Peng, CHU Junguang

(School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to prepare a film that can continuously emit light in a high humidity and fogging environment, a new rare earth luminescent complex with excellent hydrophobic function and PMMA was uniformly dispersed to make a coating solution based on PET film, and PET-PMMA luminescent composite film was prepared by coating wiping film technology, which was tested and characterized. The results of fluorescence spectrophotometer and confocal microscopy test show that the PET light-emitting film prepared when the luminescent material accounts for 1.50% of the mass fraction of polymer PMMA has good surface uniformity and the best fluorescence performance, and the fluorescence intensity can reach 9 979 a.u. PET-PMMA luminescent composite films can show the characteristic fluorescence emission peaks of Eu³⁺ in the starting light material at different excitation wavelengths. At the same time, the optimal ultraviolet excitation wavelength of the luminescent composite film was 350 nm, and the luminescent composite film has good color purity at the optimal excitation wavelength. By comparing the fluorescence intensity values of the luminescent composite film immersed in aqueous solution for one week, it was found that the fluorescence intensity loss of the sample was only 5% under the premise that the fluorescence loss of the material was only 1.50%. This shows that the disadvantages of the prepared luminescent composite film being easily quenched when exposed to water have been greatly improved, which provides an important basis for the long-term stable fluorescence indication function of PET agricultural film in humid and foggy environment.

Key words: PET composite film; organic rare earth luminescent materials; fluorescence indication; high humidity

有机稀土配合物因为其发光性能优异而被广泛应用到各个领域,但是由于稀土配合物中心离子半径

大且配位数高,配合物的配位结构复杂,使其发光和稳定性容易受到周围环境的影响,比如,大多数配合

收稿日期: 2022-10-21

基金项目: 天津市自然科学基金重点资助项目(18JCZDJC38300)

通信作者: 西鹏(1971—),男,教授,博士生导师,主要研究方向为功能高分子材料和有机稀土发光材料的分子结构设计与合成。

E-mail: xipeng@tiangong.edu.cn

物在水溶液中经常容易发生荧光猝灭现象。近年来,有研究发现,通过将稀土配合物在水溶液中组装成为有序的纳米材料能够有效地调节配合物的物理化学性质,比如增强发光、促进水分散性及增加可设计性等^[1-6]。聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜材料具有厚度均匀、透明性好、耐老化以及力学性能优异的特点,因此PET膜在外壳包装、多功能磁卡、农业用棚膜等多个方面有着较为广泛的应用^[7-12]。在近期的研究中,将有机稀土配合物和各种聚合物充分溶解后制备发光膜在各个方面的应用引起了研究人员的极大兴趣^[13-14]。研究人员将有机稀土配合物通过混合或者键合等方式加入到聚合物基质中,利用结构不同的有机稀土配合物制备了聚合物基荧光薄膜材料^[15-19]。但是普通有机稀土发光材料制备的荧光薄膜应用到潮湿、积水的环境中面临很大挑战,荧光很快会消失殆尽,起不到荧光指示作用,因此,制备出一种在有水条件下持续发光的PET薄膜,会为农业用棚膜等生产生活方面提供极大便利。

本文以有机稀土配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-tpy-mim}_2$ 为发光材料,其凭借烷基长链的疏水性及边端甲基咪唑基团的亲水性^[20],促使配合物在水溶液中进行自组装,为中心稀土 Eu^{3+} 提供了密闭疏水环境,从而达到有机稀土发光材料在水溶液中持续发光的效果。将发光材料加入到不同聚合物基质中均匀混合,利用涂覆技术,制备出含不同聚合物发光层的PET发光复合膜。同时,在确定含聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)发光层的复合膜荧光最强后,对PET发光复合膜进行工艺优化及性能研究,并通过先进的测试手段对复合膜在水溶液中荧光性能进行分析。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

实验原料:PET基膜,工业级,东莞市长安日辉塑料材料有限公司;二氯甲烷,分析纯,天津希恩思生化科技有限公司;六氟异丙醇(HFIP),分析纯,天津麦克林生化科技有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;PMMA、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚乙烯醇(PVA),均为工业级,山东优索化工科技有限公司;聚丙烯腈(PAN),工业级,天津博迪化工有限公司;醋酸纤维素(CA),分析纯,阿拉丁试剂有限公司; $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-tpy-mim}_2$ (tpy-mim_2 、氯化铕和TTA的摩尔比为1:1:3),自制。

实验仪器:CP224C分析天平,奥克斯仪器(上海)有限公司;F-380型荧光分光光度计、FTIR-650型傅里叶红外光谱仪,天津港东公司;Zeiss CSM700型真彩色共聚焦显微镜,德国Zeiss公司;SB-5200TDN超声波清洗器,宁波新芝生物科技股份有限公司;ZNR-B型智能恒温加热器、HJ-4型磁力搅拌器、电热恒温鼓风干燥箱,巩义市予华仪器有限公司;SZQ四面涂布器,台州市艾测仪器有限公司。

1.2 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-tpy-mim}_2$ 稀土发光材料的制备

具有优异疏水功能的新型有机稀土配合物合成路线如图1所示。

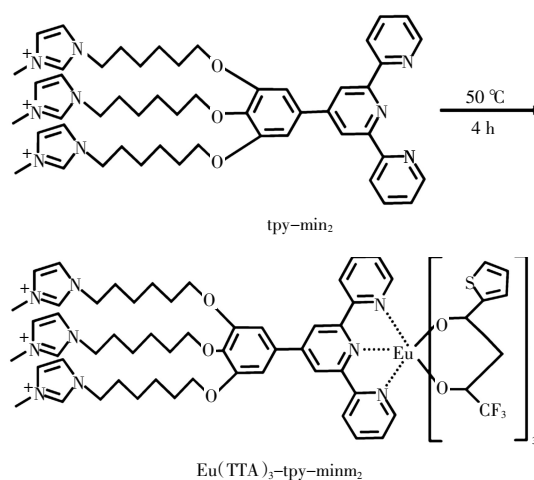


图1 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-tpy-mim}_2$ 合成路线

Fig.1 Synthesis route of $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-tpy-mim}_2$

将有机配体 tpy-mim_2 (550 mg, 0.5 mmol) 和 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.108 g, 0.5 mmol)、TTA (0.333 g, 1.5 mmol) 悬浮于甲醇 MeOH (10 mL) 中。将反应混合物加热至 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 反应 4 h, 通过过滤收集沉淀物, 用石油醚洗涤并干燥, 以 60% 的产率获得最终产物, 制备流程如图 2 所示。

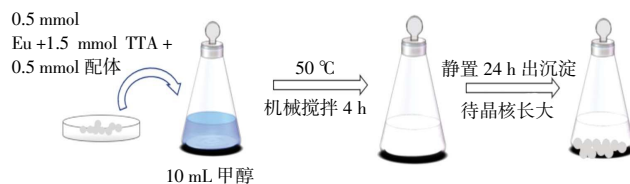


图2 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-tpy-mim}_2$ 稀土配合物制备流程示意

Fig.2 Schematic of preparation process of binary rare earth complexes of $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-tpy-mim}_2$

1.3 PET 发光复合膜的制备

以聚合物 PMMA 为例,详细介绍 PET 发光复合膜制备过程,其余聚合物参考 PMMA 即可。不同聚合物溶液浓度及刮膜工艺参数如表 1 所示。

表 1 不同聚合物溶液浓度及刮膜工艺参数

Tab.1 Solution concentration and spinning parameters of different polymers

聚合物	溶剂体系	涂覆液质量分数/%	Eu(TTA) ₃ -tpy-mim ₂ 聚合物质量分数/%
PET	HFIP	8	1
PMMA	HFIP	12	1
CA	DMAC/Acetone ($m_{\text{DMAC}}/m_{\text{acetone}} = 4:1$)	16	1
PVDF	DMF/Acetone ($m_{\text{DMAC}}/m_{\text{acetone}} = 7:3$)	12	1
PAN	DMF	10	1
PVA	H ₂ O	8	1

称取 0.252 g PMMA, 将其溶解在 3 mL 六氟异丙醇(HFIP)中, 室温下磁力搅拌 24 h, 配制成质量分数为 12% 的均匀透明表面涂覆液。随后加入相对于聚合物质量分数为 1% 的发光材料, 持续搅拌 2 h。将 PET 基膜用无水乙醇超声清洗干燥后用透明胶带固定在平整的操作台上, 用塑料滴管取 1 mL 的发光涂覆液, 温度调至 55 ℃, 用刮膜器将其均匀涂覆在 PET 基膜表面, 待溶剂蒸发完全后, 将其放置在 55 ℃ 的鼓风烘箱中加热处理 3 h 后得到 PET 发光复合膜。制备流程如图 3 所示。

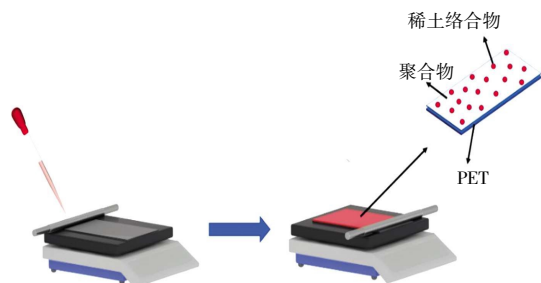


图 3 PET 发光膜制备流程

Fig.3 Schematic diagram of preparation process of PET luminous film

1.4 测试仪器及表征

使用天津港东公司的 F-380 型荧光分光光度计对样品的荧光性能进行测试, 将 PET 发光膜裁成合适尺寸样品, 放入模具中, 测试电压为 400 V, 狭缝宽度设定为 10 nm。使用德国 Zeiss 公司的 ZeissCSM700 型真彩色共聚焦显微镜分析薄膜样品表面粗糙度, 将薄膜样品用剪刀裁剪合适大小, 用双面胶将其固定在载玻片上, 置于真彩色共聚焦显微镜下观察表征。使用天津港东公司的 FTIR-650 型傅里叶红外光谱仪对 PET 发光膜表面进行红外吸收光谱测试, 采用 ATR 模式, 以空气作为背景, 扫描频率为 32 次/min, 测试范围为 4 000~500 cm⁻¹, 精度为 0.01 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的种类对 PET 发光复合膜的荧光性能的影响

图 4 给出了含有不同聚合物发光层的 PET 发光复合膜的荧光光谱。

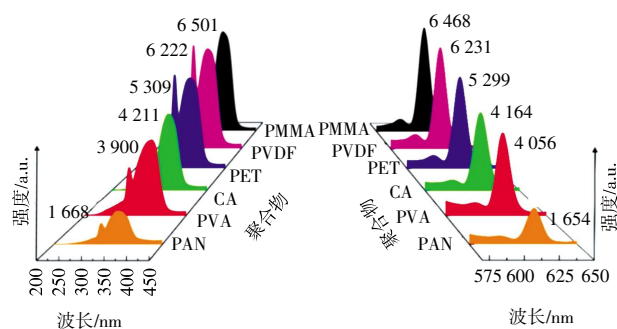


图 4 不同聚合物溶液制备的 PET 发光复合膜的荧光光谱

Fig.4 Fluorescence spectra of PET luminous composite films prepared from different polymer solutions

如图 4 所示, 含有不同聚合物发光层的 PET 发光复合膜的荧光强度从强到弱的顺序为 PMMA>PVDF>PET>CA>PVA>PAN。这主要因为 PMMA 是无定形聚合物, 质地均匀, 因此光线在材料内部传播时不会受到分子排列的影响, 能够均匀地传播, 从而产生较强的荧光强度。当发光层的材质为 PMMA 时所制备的 PET 发光复合膜的荧光强度可以达到 6 468 a.u。

通过以上分析, 在发光材料浓度相同条件下, PET 发光复合膜的结构构建上选用 PMMA 作为发光功能层的主体材料时, 所制备的 PET 发光复合膜的荧光强度最好。为了后文讨论方便, 将带有 PMMA 发光功能层的 PET 发光复合膜简称为 PET-PMMA 发光复合膜。

2.2 PET-PMMA 发光复合膜的工艺优化和荧光性能分析

2.2.1 涂覆液的浓度对 PET-PMMA 发光复合膜的荧光性能的影响

图 5 给出了不同浓度的 PMMA 涂覆液制备的 PET 发光复合膜的荧光光谱。由图 5 可见, PET 发光复合膜的荧光强度从高到低的顺序为 PMMA 涂覆液的质量分数 12%>10%>14%>8%>16%>6%。当涂覆液的质量分数为 12% 时所制备的 PET 发光复合膜的荧光强度可以达到 6 427 a.u。这是由于 PMMA 含量的过多或过少都会影响涂覆液的流动性, 导致制备出的复合膜表面不均匀, 降低发光材料对紫外光的吸收, 所以荧光强度也会下降。

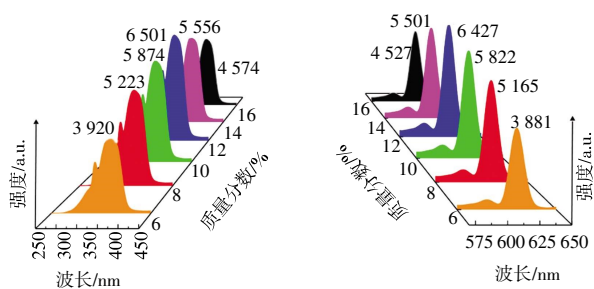


图 5 不同浓度的 PMMA 涂覆液制备的 PET-PMMA 发光复合膜的荧光光谱

Fig.5 Fluorescence spectra of PET-PMMA luminescent composite films prepared by PMMA coating solutions at different concentrations

2.2.2 发光材料的浓度对 PET-PMMA 发光复合膜的荧光性能的影响

图 6 给出了 Eu(TTA)₃-tpy-mim₂ 质量分数为 0.50%~1.75% 时制备的 PET 发光复合膜的荧光光谱。

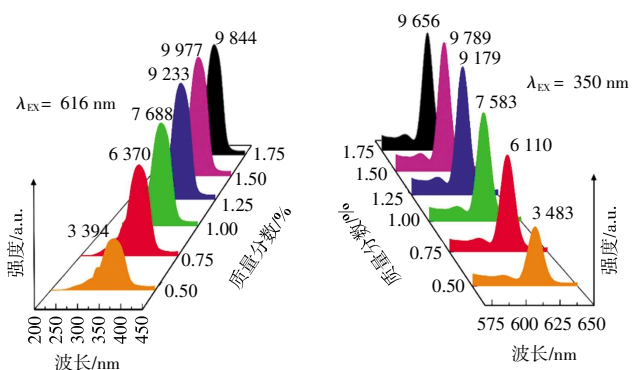


图 6 不同浓度的发光涂覆溶液制备的 PET-PMMA 发光薄膜的荧光光谱

Fig.6 Fluorescence spectra of PET-PMMA luminescent films prepared with different luminescent coating solution concentrations

从图 6 中可以看出, 随着发光材料浓度的增加 PET 发光复合膜的荧光强度逐渐增大, 在 1.25% 之后趋于稳定, 其最高的荧光强度对应发光材料的质量分数为 1.50%, 荧光强度可达到 9 789 a.u.。

2.2.3 发光材料在 PET-PMMA 发光复合膜表面分布的均匀性对荧光性能的影响

图 7 为不同浓度的发光材料制备的 PET 发光复合膜的共聚焦显微镜照片, 成功揭示了发光材料浓度对 PET 发光复合膜荧光强度的影响规律。

由图 7 可见, 复合膜表面粗糙度随着发光材料浓度的增加呈现出先减小后增加的趋势。当发光材料质量分数为 0.50%~1.00% 时, 由于发光材料浓度较低, 导致涂覆在 PET 膜表面不均匀, R_a 值大于 0.1。当发

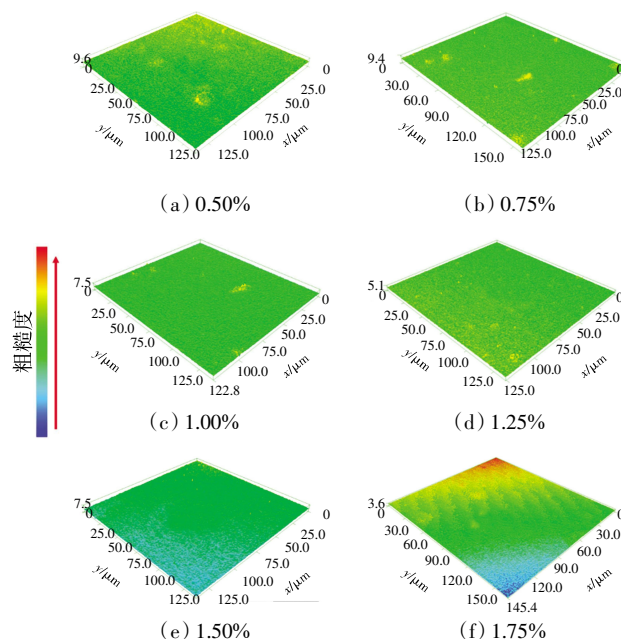


图 7 不同浓度的发光材料制备的 PET-PMMA 发光复合膜的真彩色共聚焦显微镜照片

Fig. 7 True-color confocal microscope photographs of PET-PMMA luminescent composite films prepared from different concentrations of luminescent materials

材料质量分数为 1.25%、1.50% 时, 发光材料正好完全覆盖膜的表面, 均匀分布在 PET 基膜上, $R_a = 0.098$ 和 $R_a = 0.084$ 。当发光材料浓度为 1.75% 时, 由于发光材料浓度较高, 形成部分聚集状态导致很难均匀分散, R_a 值大于 0.1。在膜表面不均匀的情况下, 当激发光照射在膜表面时会因膜表面粗糙度太大造成漫反射现象发生, 这极大地削弱了 PET 发光复合膜对激发光的吸收比例, 从而导致其发光强度降低。

为了验证发光材料的质量分数为 1.50% 时所制备的 PET 发光复合膜表面的均匀性, 从 PET 发光复合膜上任意选取 5 个点并对其进行红外吸收光谱分析和荧光光谱测试, 其测试结果如图 8 所示。

从图 8(a) 中可以看出, PET 发光复合膜上 a~e 点的红外吸收光谱基本相同, 这表明在 PET 发光膜表面的不同位置其组成结构一致; 从图 8(b) 中看到各点荧光强度值基本一致。因此, 可以判断出发光材料被均匀分散到 PET 发光复合膜表面。

2.2.4 PET-PMMA 发光复合膜的最佳荧光激发波长

图 9 给出了在不同波长紫外光激发下 PET-PMMA 发光复合膜的荧光发射谱图。

从图 9 中可以看出, 发光复合膜在不同紫外光激发下均展现出 Eu³⁺ 的特征荧光发射光谱, 其荧光发射峰分别位于 593 nm、616 nm 和 724 nm 处, 这分别对应

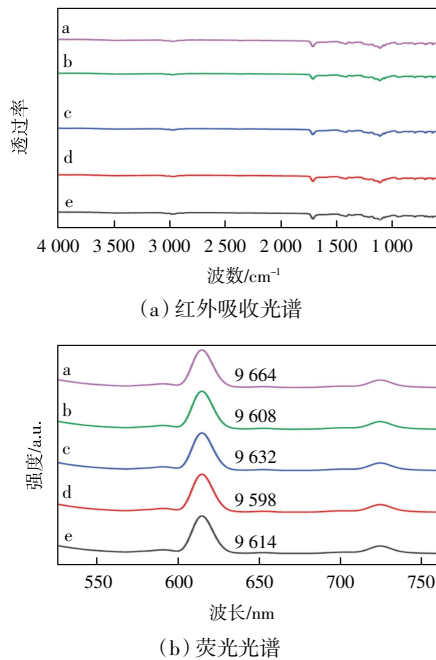


图 8 PET-PMMA 发光复合膜红外吸收光谱和荧光光谱

Fig.8 Infrared absorption and fluorescence spectra of PET-PMMA luminescent composite film

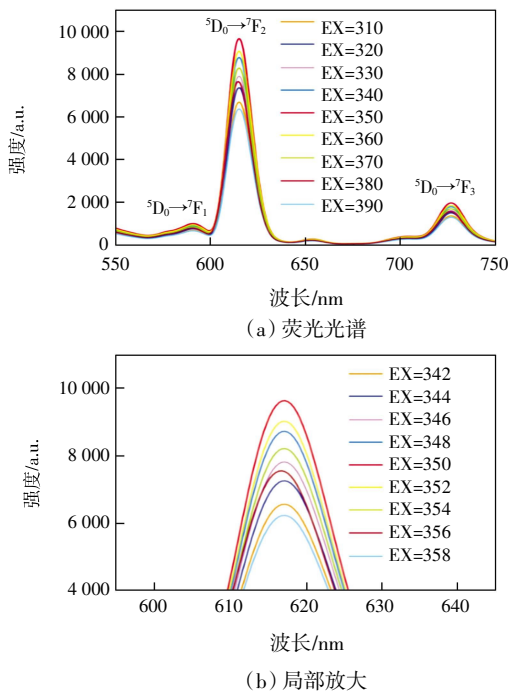


图 9 不同紫外波长激发下的 PET-PMMA 发光复合膜的荧光光谱

Fig. 9 Fluorescence spectra of PET-PMMA luminescent composite film excited by different UV wavelengths

Eu³⁺的 ⁵D₀→⁷F₁、⁵D₀→⁷F₂ 和 ⁵D₀→⁷F₃ 的电子能级跃迁, 其中最强特征发射峰位于 617 nm 处。通过对 PET-PMMA 发光复合膜的荧光发射谱的对比分析, 其最佳激发波长 EX 为 350 nm。

2.2.5 PET-PMMA 发光复合膜在水溶液中荧光性能的稳定性

普通稀土配合物中心离子半径大且配位数高, 配合物的配位结构复杂, 使其发光和稳定性容易受到周围环境的影响。比如, 大多数稀土配合物的发光容易被所处环境中 O—H 键振动所淬灭, 所以普通发光薄膜不具备在水溶液中持续发光指示功能。PET-PMMA 发光复合膜由于涂覆了具有优异疏水功能的稀土发光材料 Eu(TTA)₃-tpy-mim₂, 这种两性性单体在水溶液中会发生自组装行为, 可以将稀土 Eu³⁺包埋在密闭疏水的空间内, 达到在水溶液中长期稳定存在、持续发光的效果, 为今后各个行业发光薄膜的荧光指示功能提供了良好前景。图 10 给出了涂覆液质量分数为 12%、发光材料质量分数为 1.50% 的 PET-PMMA 发光复合膜在水溶液中荧光变化的过程。由图 10 可见, 7 d 后复合膜的荧光强度趋于稳定, 总强度损失只有 5%。

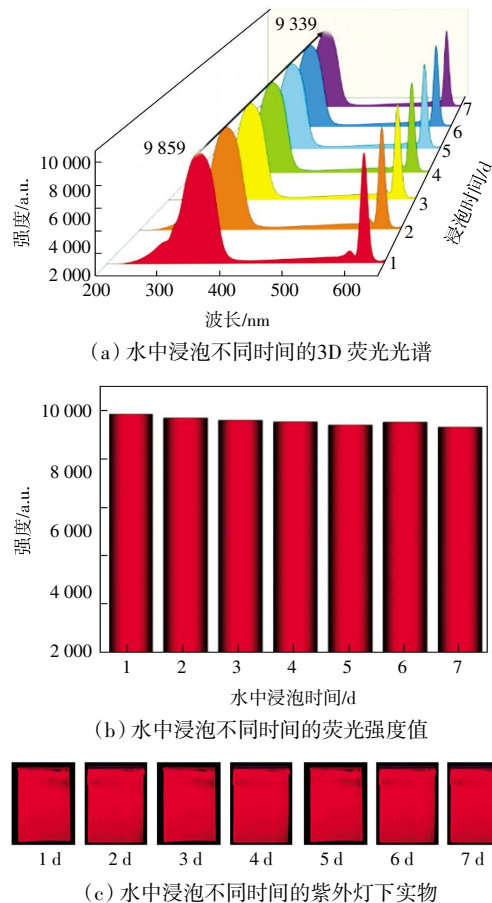


图 10 PET-PMMA 发光复合膜水溶液中荧光性能稳定性

Fig.10 Fluorescence stability of PET-PMMA luminescent composite film in aqueous solution

2.2.6 PET-PMMA 发光复合膜的荧光色纯度

图 11 为 PET-PMMA 发光复合膜的 CIE 色坐标的色度图。

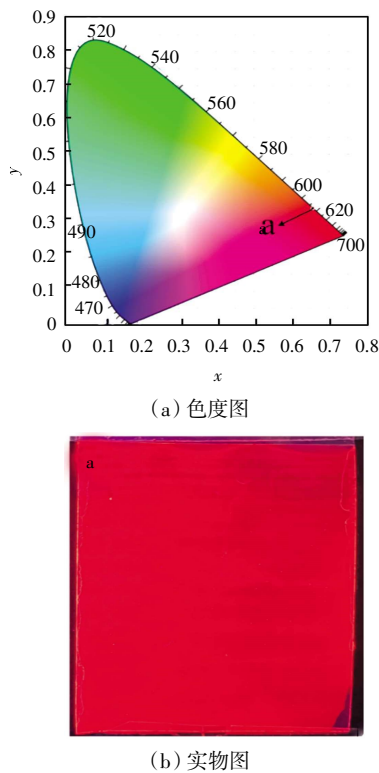


图 11 PET-PMMA 发光复合膜 CIE 色坐标的色度图及紫外光下实物图

Fig.11 Chromaticity diagram of CIE color coordinates of PET-PMMA luminescent composite film and physical diagram under ultraviolet light

样品的 CIE 色坐标精准定位出以 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-tpy-mim}_2$ 为发光材料制备的发光复合膜的荧光颜色及色纯度。从图 11 可以看出, PET-PMMA 发光复合膜在最佳激发波长下其 CIE 色坐标在红光色区, 并且显现出较高的荧光色纯度, 在紫外灯下发出靓丽的红光。

3 结 论

本文合成了一种具有优异疏水功能的有机稀土发光材料 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-tpy-mim}_2$, 将其与聚合物混合溶解成均一透明溶液后, 以 PET 膜为基膜, 通过涂覆刮膜技术制备 PET 发光复合膜, 利用先进的测试手段对 PET 复合膜的结构与性能进行分析, 结论如下:

(1) 通过对多种聚合物制备的发光复合膜对比, 选择 PMMA 作为发光功能层荧光强度最好, PMMA 涂覆液的最佳质量分数为 12%。同时探究确定了 PET-PMMA 发光复合膜的最佳紫外激发波长为 350 nm, 在最佳紫外波长激发下发光复合膜显示出最佳的色纯度。

(2) 将发光材料浓度对 PET 发光复合膜的荧光性

能的影响进行系统分析, 结果表明当发光材料质量分数为 1.50% 时所制备的 PET 发光复合膜具有最佳的荧光性能并且薄膜表面粗糙度较低, 发光材料能够均匀分散。

(3) 通过浸泡在水溶液中不同天数的荧光对比, 发现 PET-PMMA 发光复合膜的荧光强度损失仅有 5% 左右, 体现出了 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{-tpy-mim}_2$ 发光材料优异的防水功能, 这为 PET 农膜在有水的环境中进行荧光指示提供了良好前景。

参考文献:

- [1] 苏平如, 王涛, 唐瑜. 稀土发光配合物在水溶液中的组装及生物成像研究[J]. 中国稀土学报, 2021, 39(1): 77-87. SU P R, WANG T, TANG Y. Assembly and bioimaging of rare-earth luminescent complexes in aqueous solution[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2021, 39(1): 77-87(in Chinese).
- [2] 周峻峰, 王立, 陈涛, 等. 经两亲嵌段共聚物自组装制备纳米胶束[J]. 化学进展, 2005, 17(6): 1102-1109. ZHOU J F, WANG L, CHEN T, et al. Preparation of nanomicelles through self-assembly of amphiphilic block copolymers [J]. Progress in Chemistry, 2005, 17(6): 1102-1109(in Chinese).
- [3] LIU J, MORIKAWA M A, KIMIZUKA N. Conversion of molecular information by luminescent nanointerface self-assembled from amphiphilic Tb(III) complexes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(43): 17370-17374.
- [4] LUAN K, MENG R Q, SHAN C F, et al. Terbium functionalized micelle nanoprobe for ratiometric fluorescence detection of anthrax spore biomarker[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(5): 3600-3607.
- [5] ZHANG G P, ZHU H X, CHEN M J, et al. Aggregation-induced emission of Eu(III) complexes balanced with bulky and amphiphilic imidazolium cations in ethanol/water binary mixtures[J]. Chemistry: A European Journal, 2018, 24(59): 15912-15920.
- [6] LI Q R, SONG S H, FENG Z Y, et al. Luminescent vesicles self-assembled directly from an amphiphilic europium complex in an ionic liquid[J]. Langmuir, 2020, 36(11): 2911-2919.
- [7] AWAJA F, PAVEL D. Recycling of pet[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(7): 1453-1477.
- [8] GALDI M R, INCARNATO L. Influence of composition on structure and barrier properties of active PET films for food packaging applications[J]. Packaging Technology and Science, 2011, 24(2): 89-102.
- [9] JEON D H, LEE K H, PARK H J. The effects of irradiation on physicochemical characteristics of PET packaging film[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 71(5): 1059-1064.
- [10] PING X, WANG M Z, GE X W. Surface modification of

- poly(ethylene terephthalate) (PET) film by gamma-ray induced grafting of poly(acrylic acid) and its application in antibacterial hybrid film[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, 80(4): 567-572.
- [11] TAMIZIFAR M, SUN G. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers via controlled radical graft polymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(11): 45990.
- [12] 袁东芝, 邓康清, 杨柱. PET 型光学薄膜用涂层及相关技术研究现状[J]. *化学与黏合*, 2012, 34(2): 59-64.
YUAN D Z, DENG K Q, YANG Z. The Current situation of the research on coatings and relative technology used in PET optical films[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2012, 34(2): 59-64 (in Chinese).
- [13] GAO W X, GE W Y, SHI J D, et al. Stretchable, flexible, and transparent SrAl₂O₄: Eu²⁺@TPU ultraviolet stimulated anti-counterfeiting film[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126949.
- [14] SHU D K, XI P, LI S W, et al. Morphologies and properties of PET nano porous luminescence fiber: Oil absorption and fluorescence-indicating functions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(3): 2828-2836.
- [15] 路芳, 麦裕良, 史华红. 含饱和配位铈(III)配合物转光膜的制备及其性能研究[J]. *塑料科技*, 2018, 46(7): 76-80.
LU F, MAI Y L, SHI H H. Preparation and performance of light conversion film containing saturable coordination complexes of europium(III)[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(7): 76-80 (in Chinese).
- [16] SAHOO J, LAKSHMI D S, SUBRAMANIAN P S, et al. Synthesis, characterization and photo-physical properties of Eu(III) complexes and its luminescent thin films[J]. *Optical Materials*, 2017, 70: 83-91.
- [17] WEI C, MA L, WEI H B, et al. Advances in luminescent lanthanide complexes and applications[J]. *Science China Technological Sciences*, 2018, 61(9): 1265-1285.
- [18] KAI J A, FELINTO M C F C, NUNES L A O, et al. Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tunable multicolour PMMA films doped with lanthanide- β -diketonate complexes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(11): 3796.
- [19] 西鹏, 王妍. PET 薄膜表面多孔结构的有效调控及成孔工艺[J]. *天津工业大学学报*, 2021, 40(3): 10-14.
XI P, WANG Y. Effective controlling of porous structure on PET film surface and pore formation mechanism[J]. *Journal of Tiangong University*, 2021, 40(3): 10-14 (in Chinese).
- [20] LI Z Q, HOU Z H, FAN H X, et al. Organicinorganic hierarchical self-assembly into robust luminescent supramolecular hydrogel[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(2): 160437.

本文引文格式:

西鹏, 褚君广. 高湿度下具有荧光指示功能的 PET 复合膜的制备与性能[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(4): 12-18.

XI P, CHU J G. Preparation and performance of PET composite membrane with fluorescence indication function in high humidity environment[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(4): 12-18 (in Chinese).

(上接第 11 页)

- [16] AHMADIZADEGAN H, TAHRIRI M, TAHRIRI M, et al. Polyimide-TiO₂ nanocomposites and their corresponding membranes: Synthesis, characterization, and gas separation applications[J]. *Solid State Science*, 2019, 89: 25-36.
- [17] KOTOWICZ J, CHMIELNIAK T, JANUSZ-SZYMANSKA K. The influence of membrane CO₂ separation on the efficiency of a coal-fired power plant[J]. *Energy*, 2010, 35(2): 841-850.
- [18] MAHDIZADEH S J, GOHARSHADI E K. Multicomponent gas separation and purification using advanced 2D carbonaceous nanomaterials[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(41): 24255-24264.
- [19] WILLIAM J K. Membrane technology in the chemical industry [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 194(2): 277.
- [20] 张颖, 王志, 王世昌. 高分子膜结构对气体传递的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004(4): 24-27.
ZHANG Y, WANG Z, WANG S C. Effect of polymer membrane structure on gas transfer [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2004(4): 24-27 (in Chinese).

本文引文格式:

丁晓莉, 王巍骥, 张乾坤, 等. 聚酰亚胺复合膜的制备及其在沼气提纯中的应用[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(4): 7-11, 18.

DING X L, WANG W J, ZHANG Q K, et al. Preparation of polyimide composite membrane and its application in biogas purification[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(4): 7-11, 18 (in Chinese).