

齐聚苯撑乙烯/MCM-41 纳米复合材料的制备

赵晓亮², 林航¹, 汤钧¹, 刘钧松³

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130021; 2. 东北师范大学化学学院, 长春 130024;
3. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130021)

摘要 制备了一种齐聚苯撑乙烯(OPPV)/MCM-41 复合材料. 氮气吸附等温线结果证明了 OPPV 被成功包覆在 MCM-41 中. 紫外-可见光谱结果表明, OPPV 以近乎单分散的状态分布在 MCM-41 孔道中. 荧光光谱结果表明, 与 OPPV 相比, OPPV/MCM-41 复合材料具有更强的光稳定性和更高的发光效率.

关键词 齐聚苯撑乙烯; 介孔 MCM-41; 复合材料

中图分类号 O631; O611

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)08-1680-03

在纳米尺寸水平上由有机/无机两相构成纳米复合材料, 具有结合并裁剪材料综合性能, 近年来受到越来越多的关注^[1]. 包覆和限域共轭聚合物在二氧化硅基材上所形成的纳米复合材料由于其改善的导电性、环境稳定性、力学性能及其它光电性能已在很多领域得到了应用^[2,3]. 其中聚苯撑乙烯(PPV)具有光致发光效率高, 电荷传输性能好, 可修饰等优点, 一直是人们研究的热点材料之一^[4,5].

由于共轭齐聚物能够提供相应聚合物的结构与电子性能, 近年来得到了广泛的关注^[6,7]. 我们曾利用溶胶-凝胶技术制备了一种齐聚苯撑乙烯(OPPV)/二氧化硅复合薄膜材料^[8,9]. 本文将 OPPV 组装到介孔 MCM-41 中, 制备了 OPPV/MCM-41 纳米复合材料. 在组装过程中, 由于齐聚物与孔道内有较强的界面相互作用, 使得齐聚物以有利于发光的近乎单分散的无序状态分布在孔道中, 得到了光稳定性强, 发光效率高的纳米复合发光材料.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯(TEOS)、甲醇、十六烷基三甲基溴化铵和浓氨水均为分析纯试剂.

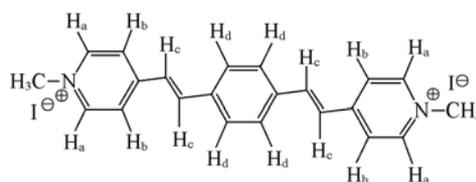
N₂ 吸附等温线由 ASAP2010 吸附仪测定. 紫外-可见光谱由日本 Shimadzu UV-3100 紫外-可见光谱仪测定. 荧光光谱由日本 Shimadzu RF-5301PC 荧光光谱仪测量, 狭缝宽度为 3 nm, 扫描速度为中速. 在光稳定性实验中, 样品用 30 W 高压汞灯照射.

1.2 实验过程

1.2.1 OPPV 的合成 按照文献[5]方法合成. ¹H NMR(400 MHz, CD₃OD), δ: 8.67(4H_a), 7.74(4H_b), 7.13(4H_c), 7.46(4H_d), 2.38(6H); 元素分析(% , C₂₂H₂₂N₂I₂ 计算值): C 45.72(46.48), H 4.01(3.90), N 4.91(4.93). 结构式如 Scheme 1 所示.

1.2.2 MCM-41 分子筛的制备 按 Kresge 等^[10]提供的方法合成 MCM-41 分子筛. 将合成的 MCM-41 在马弗炉中于 450 ~ 500 °C 焙烧 5 ~ 6 h.

1.2.3 OPPV/MCM-41 纳米复合材料的制备 将处理后的 MCM-41 和 OPPV 按质量比 10:1 溶解在甲醇



Scheme 1 Structure of OPPV

收稿日期: 2009-01-15.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2007CB808000)资助.

联系人简介: 汤钧, 男, 博士, 副教授, 主要从事光电功能材料的合成及组装研究. E-mail: chemjtang@jlu.edu.cn

刘钧松, 男, 博士, 副教授, 主要从事无机纳米功能材料的研究. E-mail: jsliu@jlu.edu.cn

和水的混合溶剂中, 在室温下搅拌 48 h, 过滤, 反复用混合溶剂洗涤至滤液无色为止, 室温干燥.

2 结果与讨论

OPPV/MCM-41 纳米复合材料结构示意图见图 1.

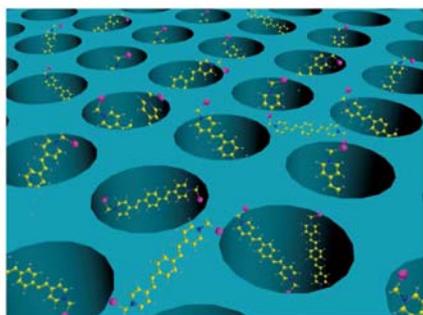


Fig. 1 Structural scheme of OPPV/MCM-41 nanocomposite

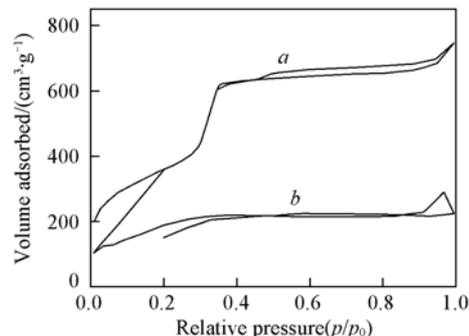


Fig. 2 N₂ adsorption isotherms of MCM-41 (a) and OPPV/MCM-41 composite (b)

图 2 为 OPPV 在 MCM-41 中组装前后的吸附等温线. 由图 2 可以看出, OPPV 在 MCM-41 中组装前后的吸附等温线发生了明显的变化, 组装后的吸附量明显减少, 这是由于 OPPV 组装到了孔道中引起的. 组装前后孔参数的变化见表 1. 从表 1 可以看到, 由于 OPPV 组装到孔道中使孔径、孔容、孔表面积都相应减少. OPPV 在 MCM-41 中组装前后的孔径从 2.88 nm 变为 1.86 nm, 和吸附等温线只是量的减少而不是完全消失的结果一致. 由此可以确认 OPPV 以自组装的方式载入到 MCM-41 中.

Table 1 Pore parameters of MCM-41 and OPPV/MCM-41 composite

Sample	Pore surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Pore size/nm
MCM-41	1300.54	1.16	2.88
OPPV/MCM-41	659.26	0.45	1.86

图 3 为 OPPV 水溶液 (10⁻⁵ mol/L) 和 OPPV/MCM-41 的紫外-可见吸收光谱. 由图 3 可以看到, 两者的吸收峰都出现在 382 nm 处, 此吸收为 OPPV 带-带跃迁引起的吸收. 由于 OPPV 在组装到 MCM-41 孔道过程中, 与孔内表面有较强的静电相互作用, 使得自聚的机会降低, 而最终可能以一种无序的排列方式分散在孔道中. 表现在与溶剂化单分子状态存在的 OPPV 水溶液相似的紫外-可见吸收光谱^[8,9].

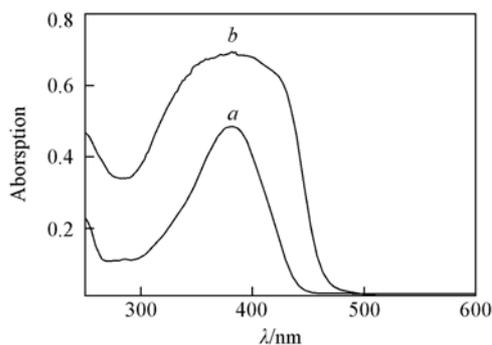


Fig. 3 Fluorescence spectra of OPPV/MCM-41 composite (a), methanol solution of OPPV (b), and OPPV powder (c) ($\lambda_{ex} = 400$ nm)

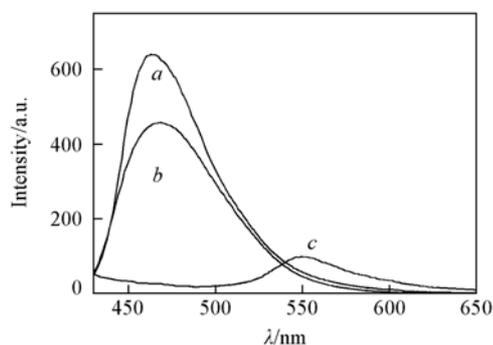


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of methanol solution of OPPV (a) (10⁻⁵ mol/L), and the OPPV/MCM-41 composite (b)

OPPV 水溶液、OPPV 固体和 OPPV/MCM-41 的荧光光谱如图 4 所示. 由图 4 可以看到, OPPV/MCM-41 组装体的荧光较 OPPV 固体粉末有明显蓝移和增强, 这是由组装过程使 OPPV 在孔道中成为近乎单分子的分布状态所致. 相对于 OPPV 固态的荧光, OPPV 组装体的相对发光效率提高了 35 倍. 这是由于二氧化硅孔道的隔离和限域对 OPPV 发光效率提高起到了关键的作用^[8,9].

将发光分子组装到 MCM-41 中, 通过孔道隔离发光分子以减少其同氧和其它发光分子的相互作用应当是提高其光稳定性的有效途径. Xu 等^[11]将稀土配合物组装到 MCM-41 中, 使组装体的光稳定性得到了提高. OPPV 组装到 MCM-41 中的光稳定性测试结果见图 5, 实验中所用光源为 30 W 高压汞灯, 用在紫外灯照射下荧光强度降低 50% 的时间 $t_{1/2}$ 表征光稳定性. 从图 5 可以看到, OPPV/MCM-41 组装体的光稳定性明显提高, $t_{1/2}$ 从固体粉末的 36 h 增加到 Sol-gel 复合物的 92 h, 组装体的光稳定性得到了明显的提高.

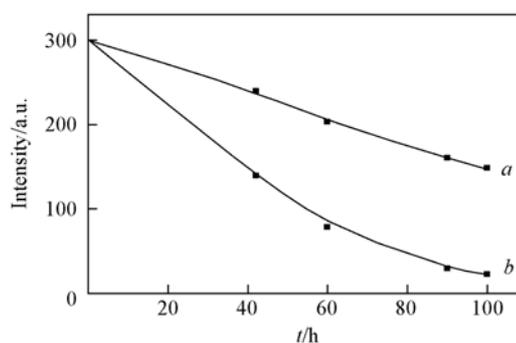


Fig. 5 Changes of fluorescence intensity with the irradiation time for OPPV/MCM-41 composite (a) and OPPV powder (b)

参 考 文 献

- [1] Nguyen T., Schwartz B. J., Tolbert S. H. Science[J], 2001, **288**: 652—655
- [2] McCaughey B., Costello C., Lu Y. F. Adv. Mater. [J], 2003, **15**: 1266—1269
- [3] Nguyen T., Wu J. J., S Tolbert S. H., et al. Adv. Mater. [J], 2001, **13**: 609—611
- [4] Pattantyus-Abraham A. G., Wolf M. O. Chem. Mater. [J], 2004, **16**: 2180—2186
- [5] Alvaro M., Corma A., Garcia H. Chem. Mater. [J], 2004, **16**: 2142—2147
- [6] Tang J., Yu X. Q., Lin W. R., et al. Chinese Science Bulletin[J], 2003, **48**: 2166—2170
- [7] Tour J. M. Chem. Rev. [J], 1996, **96**: 537—564
- [8] TANG Jun(汤钧), CAO Ya-An(曹亚安), WANG Ying-Xie(王莹谢), et al. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2001, **22**(4): 698—699
- [9] Tang J., Wang C., Yang B. J. Mater. Chem. [J], 2001, **11**: 1370—1373
- [10] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., et al. Nature[J], 1992, **359**: 710—717
- [11] Xu Q. H., Li L. S., Yu J. H., et al. Microporous Mesoporous Materials[J], 2000, **38**: 351—358

Preparation of Oligo(*p*-phenylkene vinylene)/MCM-41 Nanocomposite Material

ZHAO Xian-Liang², LIN Hang¹, TANG Jun^{1*}, LIU Jun-Song^{3*}

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China;

2. Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China;

3. Key Laboratory of Superhard Materials Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract Preparation of an oligo(*p*-phenylkene vinylene) (OPPV) inside the channels of the mesoporous silica MCM-41 was described. Presence of OPPV was observed by N₂ adsorption isotherms. Fluorescence spectra results show that the luminescent peak of the OPPV in the composites undergo a blue shift about 80 nm and its emission intensity is enhanced compared with that of OPPV in solid state, and the photostability is much better, all of which make such composites of more practical significance.

Keywords Oligo(*p*-phenylkene vinylene); Mesoporous silica MCM-41; Composite material

(Ed.: D, Z)