

文章编号:1674-2869(2012)06-0056-03

# 原位本体聚合制备聚甲基丙烯酸甲酯/ 量子点纳米复合材料及其性能

张旺喜<sup>1</sup>, 张倩<sup>1,2</sup>, 龚兴厚<sup>1\*</sup>, 蒋久信<sup>1</sup>, 王小涛<sup>1</sup>, 刘嘉宁<sup>1</sup>

(1. 湖北工业大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430068;

2. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:**为了得到易于加工成型、且具有稳定发光性能的半导体纳米晶体材料,采用原位本体聚合的方法制备了聚甲基丙烯酸甲酯/硒化镉-硫化锌核壳量子点(PMMA/CdSe-ZnS)纳米复合材料,并对其进行了傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)、透射电镜(TEM)、热重分析(TGA)和光致发光光谱的测试. 研究表明:经原位本体聚合能成功制备透明PMMA/CdSe-ZnS纳米复合材料,硒化镉-硫化锌核壳量子点(CdSe-ZnS)在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基体中分散性好,粒径均一,且能长时间稳定发光,发光波长出现了少量的红移. 另外,量子点的加入对聚合物的热性能有一定的改善.

**关键词:**原位本体聚合; CdSe-ZnS; PMMA; 纳米复合材料

**中图分类号:** TQ322.2

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.06.014

## 0 引言

半导体纳米晶体材料,也称量子点(Quantum dots, QDs),因其具有独特的量子尺寸效应、表面效应和介电效应而表现出新奇的光电及化学性质,在发光材料、非线性光学材料、光敏材料、光催化材料等方面具有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>. 但是纳米颗粒的高表面能使其容易团聚,限制了它的应用范围<sup>[3]</sup>. 将量子点与聚合物材料复合,可以有效的防止纳米粒子团聚,有利于保持其发光稳定性,从而实现从纳米材料到功能器件的转化<sup>[4-5]</sup>. 关于聚合物/量子点复合材料的制备方法在文献[6]中有比较全面的综述. 而将量子点进行适当的表面修饰后,分散在聚合物单体中直接引发本体聚合的方法应用最为广泛<sup>[4-6]</sup>.

本文采用原位本体聚合的方法制备了PMMA/CdSe-ZnS核壳量子点纳米复合材料,对PMMA/CdSe-ZnS的光致发光性能、热性能、红外光谱、微观形貌等进行了研究.

## 1 试验

### 1.1 试剂及原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA):分析纯,北京益利精细化学品有限公司,使用前经减压蒸馏提纯;过氧化二苯甲酰(BPO):分析纯,国药集团化学试剂

有限公司; CdSe-ZnS核壳量子点的三氯化碳溶液:武汉珈源量子点开发技术有限公司,为使量子点稳定,量子点表面修饰有三正辛基氧化膦(tri-*n*-octylphosphine oxide),量子点浓度8 μmol/L、粒径4 nm左右;三氯化碳(CCl<sub>3</sub>),分析纯,天津市福晨化学试剂厂.

### 1.2 试样的制备

在试管中加入量子点溶液1 mL;待溶剂挥发完以后,加入2 mL新蒸馏的MMA单体和占MMA质量分数0.1%的BPO引发剂;室温下超声处理15 min以促使引发剂和量子点充分溶解到单体中;然后在90℃水浴锅中进行预聚合约25 min使之达到一定粘度;再将反应物趁热缓慢倒入玻璃模具中,并使之在60℃下进行低温后聚合12 h以上;最后脱模即得PMMA/CdSe-ZnS纳米复合材料. 纯的PMMA样品采用同样步骤制备.

### 1.3 表征与测试

取本体聚合得到的膜状样品进行傅立叶变换红外光谱仪(Magna-IR760型,美国Nicolet公司)测试.

将纯PMMA和PMMA/QDs用CCl<sub>3</sub>溶解,3 000转离心处理后用注射器吸取少量溶液滴于铜网上,利用透射电镜(TEM, JEOL 2010 HT型)观察,操作电压200 kV.

PMMA/QDs膜状样品的光致发光谱(PL)采

收稿日期:2012-04-17

基金项目:国家自然科学基金项目(项目号51173039、11174075)

作者简介:张旺喜(1974-),女,湖北监利人,硕士,实验师.研究方向:无机纳米粒子合成与应用研究.\*通信联系人

用 Cary Eclipse 型荧光分光光度计进行测试,激发波长为 298 nm.

使用 TGA (Netzsch STA449c, Jupiter) 测试 PMMA 和 PMMA/QDs 的热失重性能,试验温度为 20 ~ 400 °C,升温速率 10 K/min,氮气流速为 20 mL/min,样品质量为 12 mg.

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图 1 中的曲线 a 是纯 PMMA 的红外光谱, 2 843  $\text{cm}^{-1}$  为亚甲基的对称伸缩振动吸收峰;图中 2 951  $\text{cm}^{-1}$  处为甲基的不对称伸缩振动,而 1 386  $\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰为甲基的对称变形振动峰,这一峰证明了甲基的存在. 1 733  $\text{cm}^{-1}$  为 C=O 的伸缩振动,1 242  $\text{cm}^{-1}$  和 1 268  $\text{cm}^{-1}$  为 C—O 的伸缩振动吸收峰,1 733  $\text{cm}^{-1}$ 、1 242  $\text{cm}^{-1}$  和 1 268  $\text{cm}^{-1}$  处对应的吸收峰为 PMMA 的特征吸收峰,证明成功合成 PMMA. 曲线 b 是 PMMA/CdSe—ZnS 纳米复合材料的红外光谱图,从图中可以看出两条曲线没有非常明显的差别,这一方面是由于量子点在材料中所占质量百分比很少(小于 0.5%),峰比较弱而被覆盖;另一方面是由于材料凝聚态结构的限制,有些峰不能被检测到<sup>[7]</sup>.

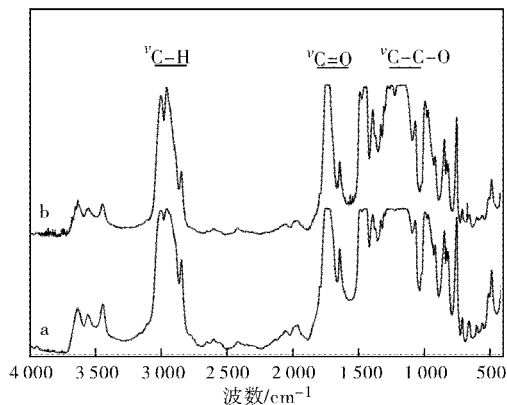


图 1 PMMA (a) 和 PMMA/CdSe-ZnS 纳米复合材料 (b) 的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of PMMA (a) and PMMA/CdSe-ZnS nanocomposite (b)

### 2.2 荧光光谱 (PL) 分析

图 2 为 CdSe—ZnS 量子点 PMMA/CdSe—ZnS 纳米复合材料的荧光发射谱,从图中可以看出, CdSe—ZnS 量子点的发射峰在 595 nm 左右,而且发射峰尖锐对称,发光峰的半高宽很小. PMMA/CdSe—ZnS 复合材料的最佳荧光发射峰在 605 nm 左右,与 CdSe—ZnS 量子点的峰位对比发生了 10 nm 的红移,而且也是尖锐、对称的,说明了量子点在聚合物基体中不仅稳定存在,而且粒径分布窄,单分散性好. 发生红移的原因可能是由于聚合物和 QDs 间较强的相互作用引起的. 天津大学杜

希文教授在研究氧化锌量子点的合成时也发现:当量子点表面修饰适量油酸后,也会出现发光谱红移的现象<sup>[8]</sup>.

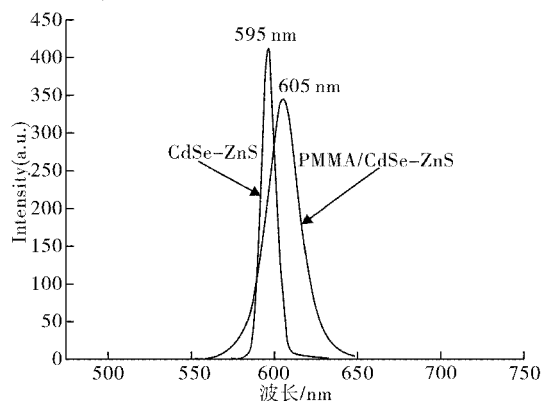


图 2 CdSe—ZnS 量子点 (a) 和 PMMA/CdSe-ZnS 纳米复合材料 (b) 的荧光发射谱

Fig. 2 PL spectra of CdSe—ZnS QDs (a) and PMMA/CdSe-ZnS nanocomposite (b)

### 2.3 透射电镜 (TEM) 分析

图 3 是以氯仿为溶剂的 PMMA/CdSe—ZnS 复合材料的透射电镜照片,图片右下角为样品在 365 nm 紫外光照射下的数码照片. 从数码照片可以看出样品在紫外光激发下,发明亮、均匀的橙红色光,与其对应的荧光峰相吻合,且样品常温放置几个月后,仍能稳定发光,说明量子点在聚合物中分散很均匀,且聚合物对量子点具有很好的稳定作用. 从 TEM 照片中可看出, CdSe—ZnS 纳米颗粒粒径非常均一,为 4 nm 左右,与量子点原始尺寸一致. 用注射器滴加到铜网上后,随着溶剂的挥发,大部分量子点都能均匀分布,虽然出现了少量的聚集,但 CdSe—ZnS 纳米颗粒仍能保持纳米尺度形貌,并没有观察到纳米粒子严重聚并的现象,说明原位本体聚合方法成功的制备了 PMMA/CdSe—ZnS 纳米复合材料.

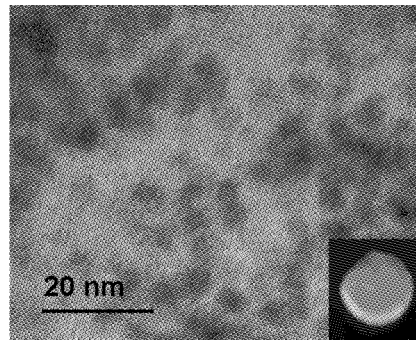


图 3 PMMA/CdSe-ZnS 纳米复合材料的 TEM 照片

Fig. 3 TEM Micrographs of PMMA/CdSe-ZnS nanocomposites

### 2.4 TGA 测试

图 4 为 PMMA 和 PMMA/CdSe—ZnS 的 TGA 曲线, PMMA 和 PMMA/CdSe—ZnS 的 TGA 曲线非

常类似,最大热失重速率均在 250 ~ 420 °C 之间,当温度达到 430 °C 时,重量损失均约为 100%,但 PMMA/CdSe - ZnS 最大热失重速率出现时的温度比 PMMA 有明显的提高,这一结果说明量子点的加入,及其在基体中的良好分散对聚合物的热性能具有明显的提高作用. 在 PMMA/CdS 复合体系中也具有类似的研究结果<sup>[9]</sup>.

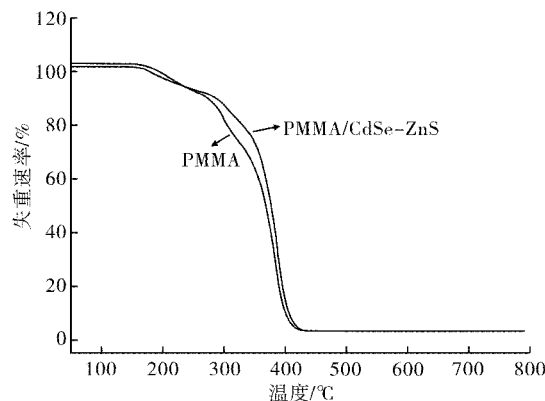


图 4 PMMA 和 PMMA/CdSe - ZnS 的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curves of PMMA (a) and PMMA/CdSe - ZnS nanocomposite (b)

### 3 结 语

本文采用本体聚合法合成了透明块体 PMMA/CdSe - ZnS 复合材料,实验结果证实: CdSe - ZnS 量子点在 PMMA 基体中能够均匀的分散,并且易于长期保存,另一方面,量子点的加入对聚合物的热性能也有一定程度的提高. 本方法解决了量子点容易团聚、液体状态难以长期保存,且发光不稳定的问题,为量子点器件的发展使用提供了一种有效的制备方法.

## Synthesis and characterization of PMMA/CdSe nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization

ZHANG Wang-xi<sup>1</sup>, ZHANG Qian<sup>1,2</sup>, GONG Xing-hou<sup>1</sup>, JIANG Jiu-xin<sup>1</sup>, WANG Xiao-tao<sup>1</sup>, LIU Jia-ning<sup>1</sup>

(1. Department of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** For preparing semiconductor nanocrystal with steady luminescence and good processability, poly methyl methacrylate (PMMA)/CdSe - ZnS nanocomposites were prepared by in situ bulk polymerization. Fourier transform infrared spectrometer, transmission electron microscopy, thermal gravimetric analysis and fluorospectrophotometer were used to characterize the nanocomposites. The results indicate that the transparent PMMA/CdSe - ZnS nanocomposites can be fabricated by in situ bulk polymerization, quantum dots with steady luminescence are uniform distribution in polymer, the emission wavelength has a slight red shift, additionally, the thermal property of PMMA is improved by adding CdSe - ZnS QDs.

**Key words:** in situ bulk polymerization; CdSe - ZnS; PMMA; nanocomposite

### 参考文献:

- [1] Li L S, Alivisatos A P. Semiconductor nanorod liquid crystals and their assembly on a substrate [J]. *Adv Mater*, 2003, 15(5): 408 - 411.
- [2] Schlamp M C, Peng X G, Alivisatos A P. Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer [J]. *J Appl Phys*, 1997, 82(11): 5837 - 5842.
- [3] Myung N, Bae Y, Bard A J. Enhancement of the photoluminescence of CdSe nanocrystals Dispersed in CHCl<sub>3</sub> by oxygen passivation of surface states [J]. *Nano Lett*, 2003, 3(6): 747 - 749.
- [4] Khanna P K, Singh N, Charan S, et al. The processing of CdSe/Polymer nanocomposites via solution organometallic chemistry [J]. *Mater Chem and Phys*, 2006, 97(2-3): 288 - 294.
- [5] Pang L, Shen Y, Tetz K, et al. PMMA quantum dots composites fabricated via use of pre-polymerization [J]. *Optics Express*, 2005, 13: 44 - 49.
- [6] 黄玉刚, 朱祖钊, 李光吉, 等. II - VI 族半导体量子点及其聚合物纳米复合材料的制备 [J]. *合成材料老化与应用*, 37(3): 32 - 37.
- [7] Wei S, Sampathi J, Guo Z, et al. Nanoporous PMMA - quantum dots nanocomposite fibers toward biomedical applications [J]. *Polymer*, 2011, 52: 5817 - 5829.
- [8] Fu Y S, Du X W, Kulinich S A, et al. Stable aqueous dispersion of ZnO quantum dots with strong blue emission via simple solution route [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 16029 - 16033.
- [9] Patidar D, Agrawal S, Saxena S N. Glass transition activation energy of CdS/PMMA nano-composite and its dependence on composition of CdS nano-particles [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2011, 106: 921 - 925.

本文编辑: 龚晓宁