

共轭聚合物聚对苯撑乙烯膜的光稳定性研究

李晓娥^{1,2}, 阎宏涛¹, Durrant James R²

1. 西北大学化工系, 陕西 西安 710069
2. 伦敦帝国学院化学系, 英国 伦敦, SW7 2AY

摘要 采用 UV-Vis 吸收光谱、荧光光谱对 MDMO-PPV 膜和 MEH-PPV 膜进行了光稳定性测试, 最大吸收峰为 500 nm, 最大荧光强度峰分别为 580 和 589 nm。在氧的存在和光的辐射下, 均可降低它们的荧光强度。运用非均相光催化氧化技术, 利用固态纳米 TiO₂-PVC 复合膜, 对提高 PPV 膜的光稳定性进行了初探。

关键词 共轭聚合物; 光催化氧化; 纳米二氧化钛

中图分类号: O64 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)05-0743-04

共轭聚合物聚对苯撑乙烯 [PPV, Poly(*p*-Phenylene Vinylene)] 及其衍生物, 由于主链上 π 电子的高度离域, 呈现出良好的非线性光学性能、半导体特性和掺杂态的金属导电性, 及易加工(旋涂制膜)性能, 可广泛应用于信号处理、信号储存、太阳能转换材料、传感器、光电二极管、电缆、抗静电材料、可充电电池以及电磁屏蔽材料等。近年来, 共轭聚合物在半导体器件特别是发光器件上的商业应用前景, 引起科学界和工商界的浓厚兴趣, 取得了很大进展^[1-8]。共轭聚合物中, MDMO-PPV 和 MEH-PPV 作为 PPV 的两个衍生物, 以其优异的发光特性, 研究较多。可是, 由于共轭聚合物对光、氧气等非常敏感, 做成器件后, 其工作寿命和储存寿命与传统发光材料制得的器件相比较短, 成为其商业应用的主要问题^[9]。

本文利用 UV-Vis 光谱、荧光光谱分别对 MDMO-PPV 和 MEH-PPV 进行了光稳定性测试与分析, 探讨了利用固体纳米 TiO₂-PVC 复合膜的光致耗氧技术, 以提高它们光稳定性的可行性。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸异丙酯(97%, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI), 聚乙二醇(Carbowax, PEG, 分子量为 20 000)、聚氯乙烯(PVC)、氯苯、甲苯 MEH-PPV 等试剂均为 Sigma-Aldrich 公司生产。MDMO-PPV 系自制。实验用水为去离子水。

1.2 PPV 膜的制备

1.2.1 PPV 溶液配制

MDMO-PPV 和 MEH-PPV 分别溶解于氯苯和甲苯中,

配制成浓度为 $\sim 5 \text{ mg} \cdot \text{mL}$ 的溶液。

1.2.2 PPV 膜的制备

将 MDMO-PPV 和 MEH-PPV 溶液以旋转速度为 $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 旋涂于载玻片上, 旋转时间为 $\sim 70 \text{ s}$ 。

1.3 纳米 TiO₂-PVC 复合膜的制备

利用凝胶-水热法制备纳米 TiO₂ 浆料^[10]。一定量的钛酸异丙酯在室温下滴加于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO₃ 溶液中, 白色沉淀生成。升温至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 12 h, 完成解胶过程。然后, 将该溶液置于钛质高压釜中, 在 $200 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行水热反应 12 h。沉淀经超声分散和旋转蒸发, 得到含 TiO₂ 11wt% 的悬浮液。加入相当于纳米 TiO₂ 粒子质量 50% 的聚乙二醇(分子量为 20 000), 低速搅拌 24 h, 得到纳米 TiO₂ 浆料。将配好的 PVC 溶液与纳米 TiO₂ 浆料均匀混合, 然后涂覆于载玻片上, 室温下干燥, 得到纳米 TiO₂-PVC 聚合物复合膜。

1.4 UV-Vis 和荧光光谱

将两种 PPV 膜置于石英样品池中, 使用 UV-Vis 分光光度计(Shimadzu UV 1601)和 FluoroMax-2 荧光光谱仪, 分别测定它们在有氧、无氧、有光、无光辐射的条件下的 UV-Vis 光谱、荧光光谱。然后, 将 PPV 膜和纳米 TiO₂-PVC 聚合物复合膜同时置于石英样品池中, 测定 365 nm 照射下, PPV 荧光强度的变化。

2 结果与讨论

2.1 PPV 的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱

MDMO-PPV 和 MEH-PPV 的化学结构见图 1, 紫外-可见吸收光谱示于图 2。吸收光谱说明两种 PPV 的最大吸收峰在可见光区, 为 500 nm。这一吸收峰是由它们结构中的 π

π^* 电子跃迁产生的。图 3 为两种 PPV 在 500 nm 激发波长下的荧光光谱, 二者的发射光谱所对应的最大波长稍有偏差, 分别为 580 nm(MDMO-PPV) 和 589 nm(MEH-PPV)。

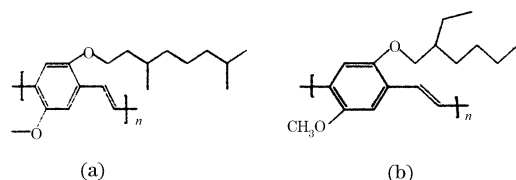


Fig. 1 Chemical structure of MDMO-PPV (a) and MEH-PPV (b)

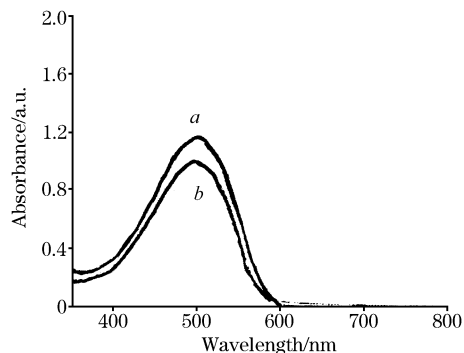


Fig. 2 UV-Vis spectra of pristine MDMO-PPV (a) and MEH-PPV (b)

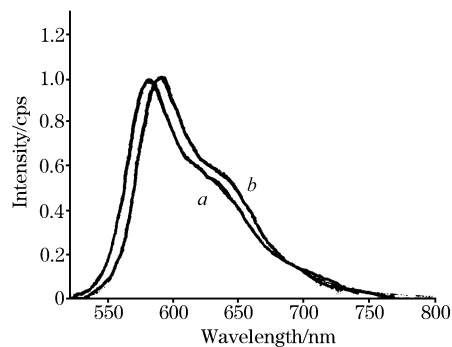


Fig. 3 Fluorescence spectra of pristine MDMO-PPV (a) and MEH-PPV (b)

2.2 光和氧气存在下 PPV 的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱

为了探讨光和氧气的存在对 PPV 膜稳定性的影响, 测定了 MDMO-PPV 在光和氧气存在下的吸收光谱, 结果见图 4。图 4 表明 MDMO-PPV 的最大吸收峰在有氧和光照下蓝移。从 500 移至 493 nm。该谱图的无因次化(即最大吸收峰值为 1)是为了说明 UV-Vis 谱图的加宽和蓝移, 并且峰值降低很多。这一现象表明共轭聚合物共轭长度减小或聚合物长链被剪断^[8]。

在光辐射和氧气存在下, MDMO-PPV 和 MEH-PPV 的荧光光谱分别示于图 5 和图 6。可见, 二者的荧光强度均降低得很快, 这表明由于光辐射和氧猝灭引起的荧光强度降低在全波长范围内是存在的^[4]。因此, 氧的存在和光的辐射均

可降低 MDMO-PPV 的荧光强度, 损坏 PPV 膜。

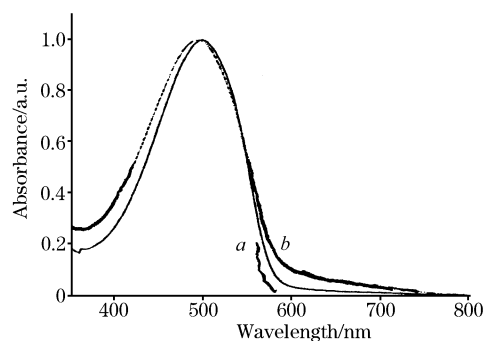


Fig. 4 UV-Vis spectra of pristine MDMO-PPV film (a) and of film after irradiation for 260 min (b)

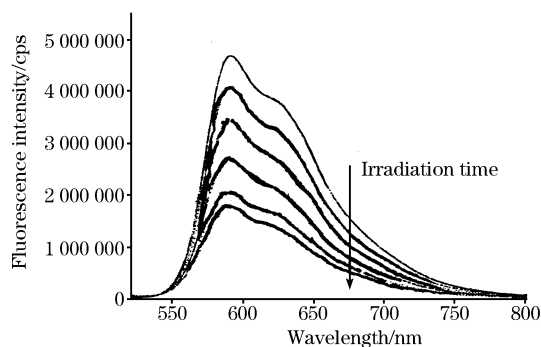


Fig. 5 Fluorescence spectral changes of MDMO-PPV observed during irradiation

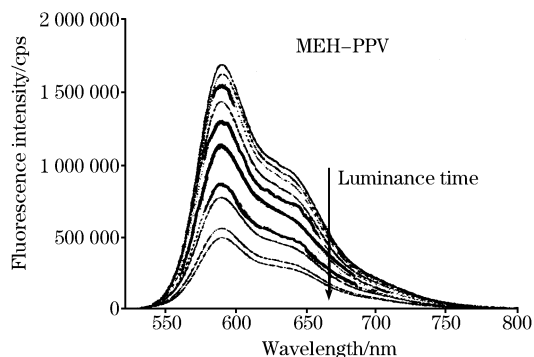


Fig. 6 Fluorescence spectral changes of MEH-PPV observed during luminance

2.3 光致耗氧提高 PPV 的光稳定性

上述实验表明, 氧的存在和光的辐射均可降低 PPV 的荧光强度, 损坏 PPV 膜。鉴于光致耗氧技术可以利用紫外光辐射使半导体材料产生光致电子-空穴对, 光致空穴可与表面羟基反应, 生成可以氧化污染物使之矿化的吸附羟基自由基($\text{TiOH} \cdot^+$); 而光致电子可还原 TiO_2 表面吸附氧, 生成过氧离子($\cdot\text{O}_2^-$), 进一步还原成过氧化氢(H_2O_2), 最终生成水。光催化氧化有机物的同时伴随着分子氧的消耗。因此, 合成一种固态纳米 TiO_2 -PVC 复合膜, 并将其用于封闭体系消耗氧用以保护 PPV 膜, 有可能提高 PPV 膜的光稳

定性。

在最大荧光强度对应的波长处,将 PPV 的无因次荧光强度对光照时间作图,其结果见图 7 和图 8。比较图 7a, b 和 c,可以看出 UV 365 nm 辐射 90 min 后,有氧存在下,MDMO-PPV 的荧光强度降低很快。但是,将固态纳米 TiO₂-PVC 复合膜放置于样品池中,UV 365 nm 辐射可消耗样品池中的氧气,此时 MDMO-PPV 的荧光强度降低不多。当然与无氧紫外光辐射的曲线 a 相比,还是有所下降。相同的结果可以同时从图 8 中观察到。所以,实验证明,合成的固态纳米 TiO₂-PVC 复合膜,在紫外光照射下,可用于封闭体系消耗氧气,以提高 PPV 膜的光稳定性。

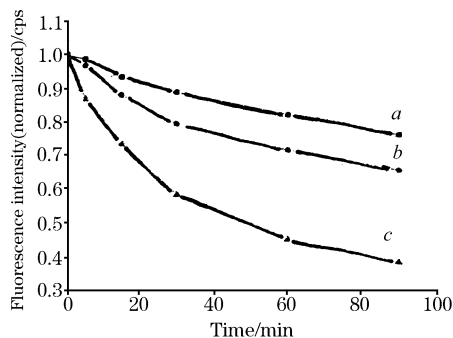


Fig. 7 Plot of peak of fluorescence intensity (normalized) against UV irradiation time in ambient

a, -O₂ + UV; b, +O₂ + TiO₂-PVC + UV;
c, +O₂ + UV

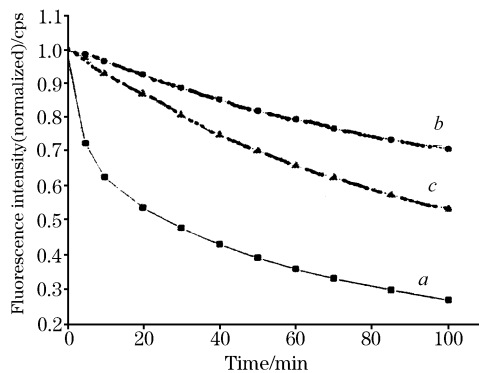


Fig. 8 Plot of peak of fluorescence intensity (normalized) changes against luminance time after UV 365 nm irradiation for 90 min

a, +O₂ - UV + visible light;
b, +O₂ + TiO₂-PVC + UV + visible light;
c, -O₂ + UV + visible light

3 结 论

氧的存在和光的辐射均可降低 MDMO-PPV 和 MEH-PPV 的荧光强度,损坏 PPV 膜。荧光猝灭是由于分子氧的存在。分子氧可通过光致耗氧技术,利用固态纳米 TiO₂-PVC 复合膜,用于封闭体系消耗氧气,以提高 PPV 膜的光稳定性。

致谢: 本文作者感谢国家留学基金委(CSC)对作者[2002年在英国伦敦帝国学院(原帝国理工医学院)作访问学者]的资助。

参 考 文 献

- [1] LIU Hai-peng, ZENG Fan-di, LIU Shi-jun(刘海鹏, 曾繁涤, 刘世俊). J. Wuhan Inst. Chem. Tech. (武汉化工学院学报), 2001, 23 (4): 29.
- [2] Munters T, Martens T, Goris L et al. Thin Solid Films, 2002, 403-404: 247.
- [3] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B et al. Nature, 1999, 397: 121.
- [4] Zheng Min, Bai Fenglian, Zhu Daoben. Polymers for Advanced Technologies, 1999, 10: 476.
- [5] Dehong Hu, Ji Yu, Paul F Barbara. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 6936.
- [6] Thomas Huser, Ming Yan. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 144: 43.
- [7] Atreya M, Li S, Kang E T et al. Polymer Degradation and Stability, 1999, 65: 287.
- [8] Hong Yee Low. Thin Solid Films, 2002, 413: 160.
- [9] Christoph J, Brabec N, Serdar Sariciftci, Jan C Hummelen. Advanced Functional Materials, 2001, 11(1): 15.
- [10] Topoglidis E, Lutz T, Willis R L et al. Faraday Discuss, 2000, 116: 35.

Studies on the Photo-Stability of Poly *p*-(Phenylene Vinylene)

LI Xiao-e^{1, 2}, YAN Hong-tao¹, DURRANT James R²

1. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China

2. Department of Chemistry, Imperial College London, London, UK, SW7 2AY

Abstract The photo-stability of both MDMO-PPV film and MEH-PPV film, as irradiated under different conditions, and in the presence and absence of oxygen and visible light luminance, were studied by UV-Vis spectra and fluorescence spectra respectively. The maximum absorbance of them was at 500 nm, while the maximum fluorescence intensity of them were at 580 and 589 nm, respectively. In the presence of both oxygen and light irradiation, the fluorescence intensity was decreased and the films were damaged. Photocatalysis oxidation technology using solid-state nanocrystalline TiO₂-PVC film was introduced to increase the photo-stability and some meaningful clues were observed.

Keywords Conjugated polymer; Photocatalysis oxidation; Nanocrystalline TiO₂

(Received Nov. 3, 2003; accepted Mar. 28, 2004)