



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101338196 B

(45) 授权公告日 2012.03.21

(21) 申请号 200810022118.9

(56) 对比文件

(22) 申请日 2008.06.23

CN 1611543 A, 2005.05.04,

CN 1611543 A, 2005.05.04,

(73) 专利权人 苏州大学

审查员 张丹

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号

(72) 发明人 路建美 董延茂 徐庆锋 王丽华

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

代理人 陶海锋

(51) Int. Cl.

C09K 11/88 (2006.01)

C09K 11/56 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

C08F 226/06 (2006.01)

C08F 222/40 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

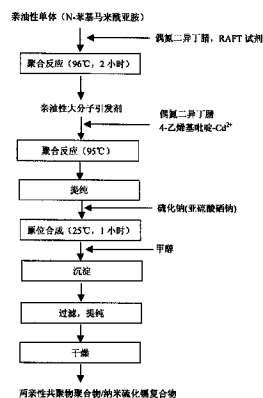
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种发光纳米复合材料及其制备

(57) 摘要

本发明公开了一种发光纳米复合材料及其制备,所述光电复合材料是由纳米硒化镉、纳米硫化镉或纳米硫化锌中的一种修饰嵌段共聚物而得,所述嵌段共聚物选自 N-苯基马来酰亚胺-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物、N-苯基马来酰亚胺-N,N-二甲氨基丙烯酰胺嵌段共聚物或苯乙烯-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物中的一种,由于纳米粒子引入了聚合物,从而增加了聚合物的共平面结构的稳定性和光电传导性,因此该复合材料的光致发光、电致发光和非线性光学性能相对于一般两亲性嵌段共聚物有较大改善,而且通过可逆加成-断裂链转移活性聚合方法有效控制亲水亲油段的比例,以定量调节纳米复合物的光学性能,该材料在催化、光电转化等方面具有一定的应用潜能。



1. 一种发光纳米复合材料,其特征在于,所述发光纳米复合材料是由纳米硒化镉、纳米硫化镉或纳米硫化锌中的一种修饰嵌段共聚物而得,所述嵌段共聚物选自 N- 苯基马来酰亚胺-4- 乙烯基吡啶嵌段共聚物、N- 苯基马来酰亚胺-N,N- 二甲氨基丙烯酸酰胺嵌段共聚物中的一种。

2. 一种发光纳米复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 以 4- 乙烯基吡啶或 N,N- 二甲氨基丙烯酸酰胺中的一种与氯化镉或氯化锌中的一种为反应物,进行配位反应制备亲水性单体配合物;以苯乙烯或 N- 苯基马来酰亚胺中的一种为单体,以偶氮二己丁腈为引发剂,按照单体:RAFT 试剂的摩尔比=20:1,活性聚合制备大分子亲油性聚合物 RAFT 试剂;

(2) 以步骤(1)所得亲水性单体配合物为单体,以偶氮二异丁腈和步骤(1)所得大分子亲油性聚合物 RAFT 试剂为引发体系,活性聚合制备嵌段共聚物 $-Cd^{2+}$ 或 Zn^{2+} 配合物;

(3) 将嵌段共聚物 $-Cd^{2+}$ 或 Zn^{2+} 配合物溶解在 DMF 中,按照 Cd^{2+} 或 Zn^{2+} 与硫化钠或亚硫酸钠摩尔比 1:1 在超声振荡下制备获得嵌段共聚物 $-CdS$ 、 $-CdSe$ 或 $-ZnS$ 发光纳米复合材料

3. 根据权利要求 2 所述发光纳米复合材料的制备方法,其特征在于:所述嵌段共聚物选自 N- 苯基马来酰亚胺-4- 乙烯基吡啶嵌段共聚物、N- 苯基马来酰亚胺-N,N- 二甲氨基丙烯酸酰胺嵌段共聚物或苯乙烯-4- 乙烯基吡啶嵌段共聚物中的一种。

4. 根据权利要求 3 中所述发光纳米复合材料的制备方法,其特征在于:制备大分子亲油性聚合物 RAFT 试剂的反应温度为 $90 \sim 100^{\circ}C$,反应时间为 1~2 小时,制备亲水性单体配合物嵌段的聚合温度为 $90 \sim 100^{\circ}C$,硫化钠与镉或锌离子的摩尔比为 1:1~2:1。

一种发光纳米复合材料及其制备

技术领域

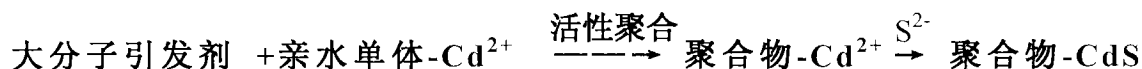
[0001] 本发明涉及一种发光纳米复合材料,具体涉及一种具有优异的光致发光、电致发光和非线性光学性能,在光、电、催化等方面具有一定的应用潜能的发光纳米复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 纳米半导体材料具有导电特性、光电特性、光催化能力及随粒径变化的吸收或发射光谱,引起广大学者的关注。目前复合纳米材料采用的体材料主要有无机玻璃、分子筛、聚合物等。聚合物与其他基底材料相比可以大大地提高纳米微粒的稳定性,同时使纳米微粒在很大的粒度范围内得到控制;可以稳定纳米微粒的表面修饰层结构,进而实现对纳米微粒特殊性质的微观调控。同时,聚合物材料优异的光学性能与纳米粒子的协同作用,为发展新型的光学复合材料提供了良好的条件。

[0003] 纳米粒子修饰高分子的制备一般采用原位生成方法,即采用离子交换法将金属离子引入聚合物,再通过与其他试剂反应原位合成无机纳米微粒,如纳米硫化镉修饰高分子的制备:

[0004]



[0005] 寻求具有优良的光致发光、电致发光和三阶非线性光学性质的发光纳米复合材料,以及寻求可以通过控制原料配比,有效控制复合物中纳米粒子的含量的纳米复合物的制备方法,以获得不同性能的复合材料,是本领域技术人员正在不断努力的方向。

发明内容

[0006] 本发明目的是提供一种发光纳米复合材料及其制备方法,该发光纳米复合物应具有优良的光致发光、电致发光以及非线性光学性质,而且其纳米粒子含量可控,粒径及其分布可控。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:一种发光纳米复合材料,所述光电复合材料是由纳米硒化镉、纳米硫化镉或纳米硫化锌中的一种修饰嵌段共聚物而得,所述嵌段共聚物选自 N- 苯基马来酰亚胺-4- 乙烯基吡啶嵌段共聚物、N- 苯基马来酰亚胺-N, N- 二甲氨基丙烯酸酰胺嵌段共聚物或苯乙烯-4- 乙烯基吡啶嵌段共聚物中的一种。

[0008] 上述光电复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 以 4- 乙烯基吡啶或 N, N- 二甲氨基丙烯酸酰胺中的一种与氯化镉或氯化锌中的一种为反应物,进行配位反应制备亲水性单体配合物: ;以苯乙烯或 N- 苯基马来酰亚胺中的一种为单体,以偶氮二己丁腈为引发剂,按照单体:RAFT 试剂的摩尔比= 20 : 1,活性聚合制备大分子亲油性聚合物 RAFT 试剂;

[0010] 所述亲水性单体配合物选自 4- 乙烯基吡啶- Cd^{2+} 、4- 乙烯基吡啶- Zn^{2+} 、N, N- 二甲氨基丙烯酸酰胺- Cd^{2+} 或 N, N- 二甲氨基丙烯酸酰胺- Zn^{2+} 中的一种;

[0011] 所述大分子亲油性聚合物 RAFT 试剂选自聚苯乙烯 RAFT 试剂或聚 N- 苯基马来酰亚胺 RAFT 试剂中的一种；

[0012] (2) 以步骤 (1) 所得亲水性单体配合物为单体，以偶氮二异丁腈和步骤 (1) 所得大分子亲油性聚合物 RAFT 试剂为引发体系，活性聚合制备嵌段共聚物 $-Cd^{2+}(Zn^{2+})$ 配合物；

[0013] (3) 将嵌段共聚物 $-Cd^{2+}(Zn^{2+})$ 配合物溶解在 DMF 中，按照 $Cd^{2+}(Zn^{2+})$ 与硫化钠或亚硫酸硒钠摩尔比 1 : 1 在超声振荡下制备获得嵌段共聚物 $-CdS(CdSe, ZnS)$ 纳米光电复合材料。

[0014] 其中所述嵌段共聚物选自 N- 苯基马来酰亚胺 -4- 乙烯基吡啶嵌段共聚物、N- 苯基马来酰亚胺 -N,N- 二甲氨基丙烯酰胺嵌段共聚物或苯乙烯 -4- 乙烯基吡啶嵌段共聚物中的一种。

[0015] 优选的技术方案中制备大分子亲油性聚合物 RAFT 试剂的反应温度为 $90 \sim 100^{\circ}C$ ，反应时间为 1 ~ 2 小时，制备亲水性单体配合物嵌段的聚合温度为 $90 \sim 100^{\circ}C$ ，硫化钠与镉或锌离子的摩尔比为 1 : 1 ~ 2 : 1。

[0016] 由于上述技术方案运用，本发明与现有技术相比具有下列优点：

[0017] 1. 由于纳米粒子引入了聚合物，从而增加了聚合物的共平面结构的稳定性和光电传导性，因此该材料具有优良的光致发光、电致发光和三阶非线性光学性质。

[0018] 2. 在纳米复合物的制备中，由于可以通过控制亲水亲油嵌段的比例，同时由于采用超声分散法，因此可有效控制纳米粒子的含量、粒径及其分散性，进而调节纳米复合物的光学性能。

[0019] 3. 由于详细研究了温度、浓度、反应时间、物料配比等因素对纳米修饰嵌段共聚物光学性能的影响，因此本发明具有高效、简便、降低生产成本和易工业化实施等优点。

附图说明

[0020] 图 1 是本发明实施例一中光电纳米复合物制备工艺流程图。

具体实施方式

[0021] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述：

[0022] 实施例一：参见附图 1 所示，

[0023] 第一步，将按照单体：链转移剂：偶氮二异丁腈 = 200 : 10 : 1 (摩尔比) 将 4 克 N- 苯基马来酰亚胺、0.4 克 RAFT 试剂和 4 毫克偶氮二异丁腈在 100 毫升三口瓶中 14.9 克环己酮混合均匀，氮气保护， $96^{\circ}C$ 下活性聚合反应 2 小时后甲醇沉淀，N- 苯基马来酰亚胺转化率 18%，聚 (N- 苯基马来酰亚胺) 分子量为 2413 克 / 摩尔。将 0.1 摩尔 4- 乙烯基吡啶与 0.05 摩尔 2.5 结晶水氯化镉 (11 克) 溶解在 100 毫升 DMF 中，室温下反应 24 小时，制成 4- 乙烯基吡啶 $-Cd^{2+}$ 单体配合物备用。

[0024] 第二步，按照单体：大分子链转移剂 = 150 : 1，大分子链转移剂：偶氮二异丁腈 = 6 : 1 (摩尔比) 将 1.5 克 4- 乙烯基吡啶 $-Cd^{2+}$ 、0.22 克大分子链转移剂、2.6 毫克偶氮二异丁腈溶解在 7.9 克 DMF 中，氮气保护， $95^{\circ}C$ 下活性聚合反应若干小时后用石油醚沉淀，提纯嵌段聚合物。4- 乙烯基吡啶 24 小时转化率为 22%， Cd^{2+} 含量为 32 毫摩尔 / 克聚合物。

[0025] 第三步，将 2 克 N- 苯基马来酰亚胺 -4- 乙烯基吡啶嵌段聚合物 $-Cd^{2+}$ 溶解在 80 毫

升 DMF 中,按照 $\text{Cd}^{2+} : \text{S}^{2-} : \text{Na}_2\text{SeSO}_3 = 2 : 1 : 1$ 先将嵌段聚合物与 32 毫摩尔 Na_2SeSO_3 在超声下反应 1 小时,后加入 32 毫摩尔 Na_2S ,再超声振荡 1 小时。最后将产物在水中沉淀出来。精制干燥后即得 N- 苯基马来酰亚胺-4- 乙烯基吡啶嵌段聚合物 /CdS/CdSe 纳米复合物。收率 89%。

[0026] 实施例二:

[0027] 第一步,将按照单体:链转移剂:偶氮二异丁腈= 200 : 10 : 1(摩尔比)将 4 克 N- 苯基马来酰亚胺、0.4 克 RAFT 试剂和 4 毫克偶氮二异丁腈在 100 毫升三口瓶中 14.9 克环己酮混合均匀,氮气保护,96℃下活性聚合反应 2 小时后甲醇沉淀,N- 苯基马来酰亚胺转化率 18%,聚(N- 苯基马来酰亚胺)分子量为 2413 克/摩尔。将 0.1 摩尔 4- 乙烯基吡啶与 0.025 摩尔氯化锌(6.8 克)(11 克)、0.025 摩尔 2.5 结晶水氯化镉(5.5 克)溶解在 100 毫升 DMF 中,室温下反应 24 小时,制成 4- 乙烯基吡啶- $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 单体配合物备用。

[0028] 第二步,按照单体:大分子链转移剂= 150 : 1,大分子链转移剂:偶氮二异丁腈= 6 : 1(摩尔比)将 3.01 克 4- 乙烯基吡啶- $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 、0.45 克大分子链转移剂、5.3 毫克偶氮二异丁腈溶解在 13.7 克 DMF 中,氮气保护,95℃下活性聚合反应若干小时后用石油醚沉淀,提纯嵌段聚合物。4- 乙烯基吡啶 30 小时转化率为 19%, Cd^{2+} 含量为 12 毫摩尔/克聚合物,在 Zn^{2+} 含量为 15 毫摩尔/克聚合物。

[0029] 第三步,将 4 克 N- 苯基马来酰亚胺-4- 乙烯基吡啶嵌段聚合物- Cd^{2+} 溶解在 100 毫升 DMF 中,按照 $\text{Cd}^{2+} : \text{Na}_2\text{SeSO}_3 = 2 : 1$ 先将嵌段聚合物与 6 毫摩尔 Na_2SeSO_3 在超声下反应 1 小时,后加入 21 毫摩尔 Na_2S ,再超声振荡 1 小时。最后将产物在水中沉淀出来。精制干燥后即得 N- 苯基马来酰亚胺-4- 乙烯基吡啶嵌段聚合物 /ZnS/CdS/CdSe 纳米复合物。收率 90%。

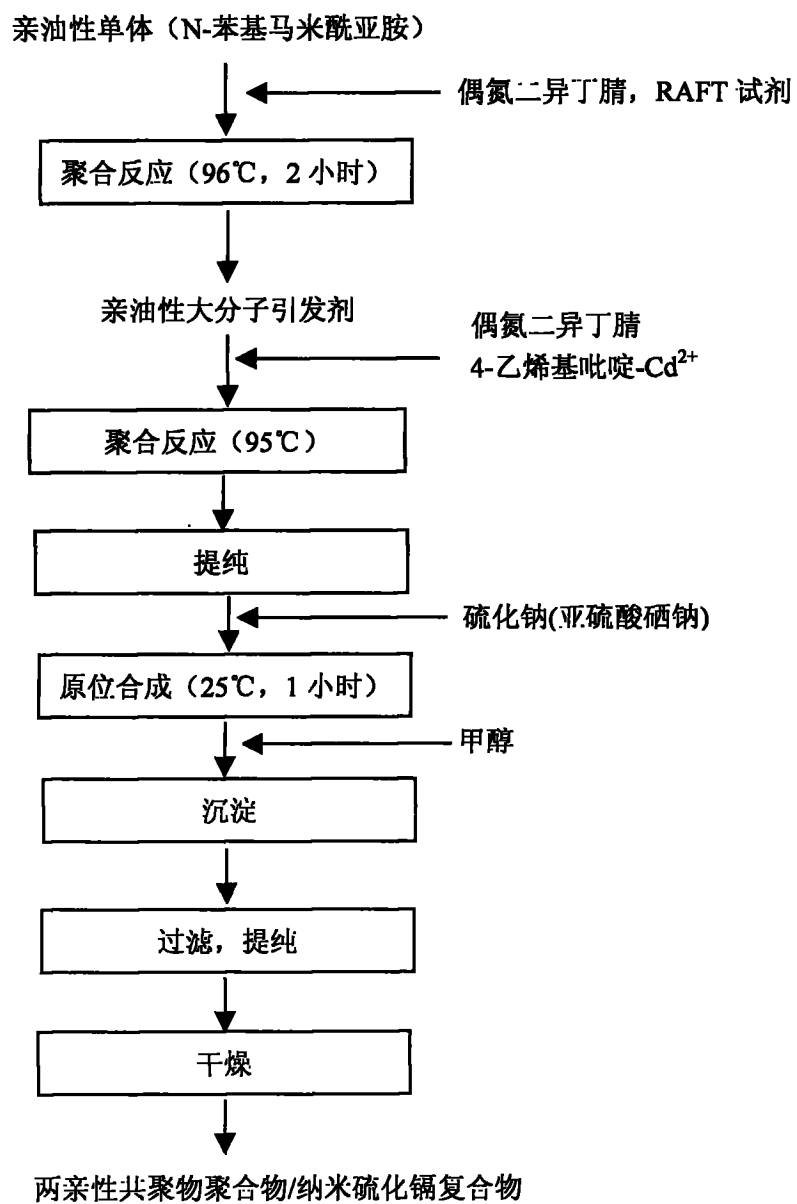


图 1

专利名称(译)	一种发光纳米复合材料及其制备		
公开(公告)号	CN101338196B	公开(公告)日	2012-03-21
申请号	CN200810022118.9	申请日	2008-06-23
[标]申请(专利权)人(译)	苏州大学		
申请(专利权)人(译)	苏州大学		
当前申请(专利权)人(译)	苏州大学		
[标]发明人	路建美 董延茂 徐庆锋 王丽华		
发明人	路建美 董延茂 徐庆锋 王丽华		
IPC分类号	C09K11/88 C09K11/56 C08L53/00 C08F226/06 C08F222/40 C08F2/44		
代理人(译)	陶海锋		
审查员(译)	张丹		
其他公开文献	CN101338196A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种发光纳米复合材料及其制备，所述光电复合材料是由纳米硒化镉、纳米硫化镉或纳米硫化锌中的一种修饰嵌段共聚物而得，所述嵌段共聚物选自N-苯基马来酰亚胺-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物、N-苯基马来酰亚胺-N，N-二甲氨基丙烯酸酰胺嵌段共聚物或苯乙烯-4-乙烯基吡啶嵌段共聚物中的一种，由于纳米粒子引入了聚合物，从而增加了聚合物的共平面结构的稳定性和光电传导性，因此该复合材料的光致发光、电致发光和非线性光学性能相对于一般两亲性嵌段共聚物有较大改善，而且通过可逆加成-断裂链转移活性聚合方法有效控制亲水亲油段的比例，以定量调节纳米复合物的光学性能，该材料在催化、光电转化等方面具有一定的应用潜能。

