

常压等离子体聚合吡咯的荧光特性初探

杨平^a, 张菁^b, 方忻生^b, 郭颖^c

^a东华大学材料科学与工程学院, 上海, 200051

^b东华大学理学院, 上海, 200051 ^c东华大学纺织学院, 上海, 200051

摘要: 我们用常压等离子体聚合的方法制备了具有荧光特性的聚吡咯。当以 270nm 和 347nm 的光作为激发光的时它会发出 375nm 和 401nm 的光, 而且 375nm 的光由于出现了自吸收现象而强度要比 401nm 的光要弱一些。我们用紫外-可见吸收光谱和分光光度计对聚吡咯的荧光特性进行了研究。同时应用红外吸收光谱, 拉曼光谱, 裂解气相色谱质谱联用仪对它的结构进行了分析, 结果表明在常压等离子体聚合的过程中很好的保持了吡咯的环状结构。

关键词: 常压等离子体聚合, 聚吡咯, 荧光

一 引言

现在聚吡咯作为一种典型的共轭聚合物已经引起了越来越多人的注意, 这主要是因为他具有很高的导电性和热稳定性, 而这正是电子和电光器件应用中所应具备的最关键的特性^[1]。现在已经有人提出将聚吡咯用于制作电容材料^[2], 电子器件^[3], 抗磨损涂层^[3], 太阳能电池^[4]和传感器^[4]。

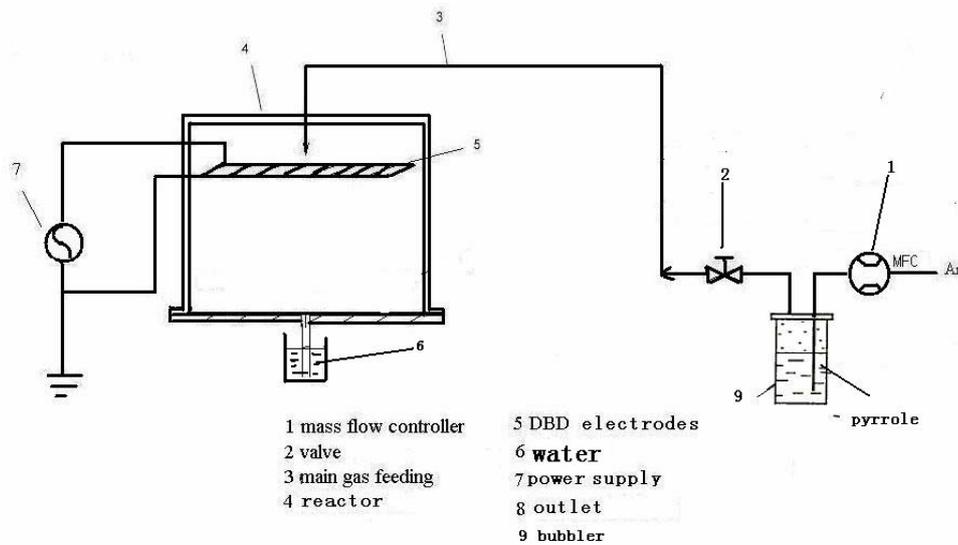
现在人们制备聚吡咯的方法主要有两种: 电化学法和化学聚合的方法^[6-12]。但是这两种方法在制备的过程中都要使用引发剂或者是活性剂, 从而造成了对聚合物的污染。而且用这种方法制备的薄膜的力学性质一般很差, 非常的脆, 很难实现实际应用。现在等离子体聚合作为另外一种制备聚吡咯的方法已经受到了越来越多的注意。在等离子体制备的过程中无需加入引发剂或者是表面活性剂, 从而消除污染, 另外等离子体聚合的吡咯在热学, 电学和光学性质上和上面两种聚合方式得到的聚吡咯有很大的不同, 从而有更加广泛的应用^{[13][14]}。但是直接用等离子体聚合的薄膜虽然具有无针孔, 粘附性高等优点, 但是他在制备大面积薄膜的时候均匀性要比上面两种方式要差一些。

现在人们用等离子体聚合吡咯的方法一般选择用低压等离子体, 而且将研究的热点锁定在提高聚吡咯的溶解性和导电性以实现电子应用上。我们课题组则选择利用常压等离子体聚合吡咯, 并且研究他的荧光特性。于传统的等离子体直接制备薄膜不同, 我们选择将等离子体反应物通入到溶液中, 因为这样可能可以用传统的旋涂的方法制备一般等离子体制备的薄膜所不能实现的均匀的大面积聚吡咯薄膜。

二 实验部分

实验装置如图一所示, 流量为 200ml/min 的氩气作为载气通过冒泡法将单体通入反应器内, 反应完之后的单体通入到溶剂中。放电电极为交替的栅状电极, 以石英玻璃作为介质, 电极间距 2mm。电源为南京苏曼低温等离子体电源, 放电电压为 16.2kV, 频率为 12kHz。放电时间为 5 分钟。

紫外吸收光谱为 PerkinElmer Lambda 35 紫外-可见吸收光谱仪, 扫描范围为 240-700 cm^{-1} 。它的发光特性我们用日本日立公司的 F-4500 FL 分光光度计, 狭缝宽度为 5.0 nm, 扫描速度为 1200nm/min。红外吸收光谱及拉曼光谱采用尼高力 NEXUS670 红外-拉曼光谱仪, 扫描波数范围 400-4000 cm^{-1} 。首先将溶液在 60 $^{\circ}\text{C}$ 蒸干后和溴化钾混合做压片进行分析。

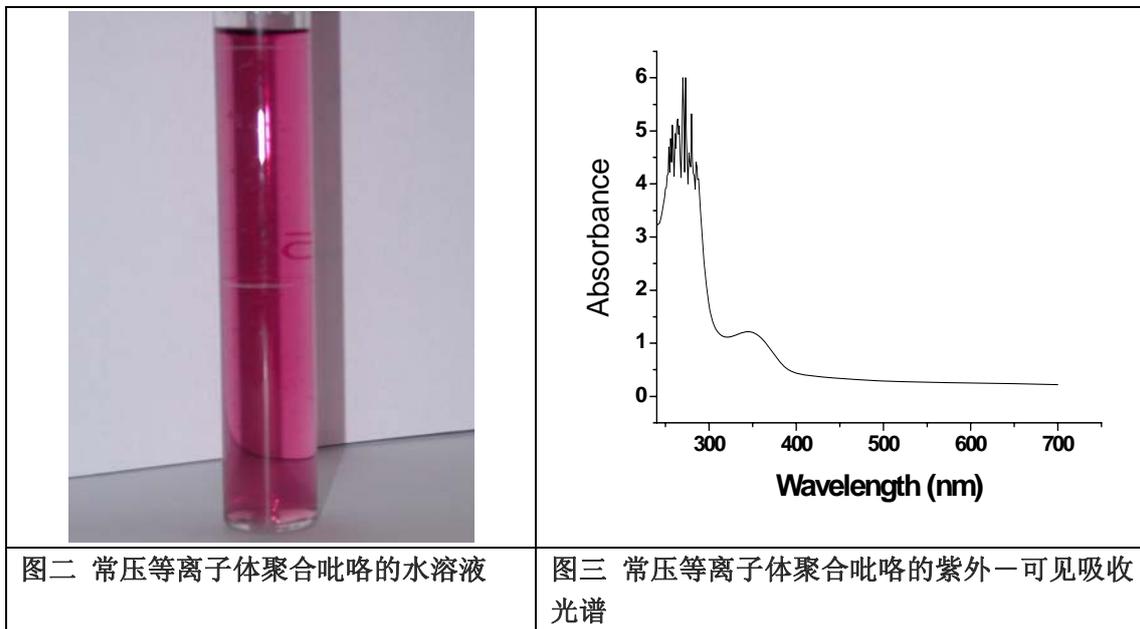


图一 常压等离子体聚合反应装置图

PGC-MS 分析是在岛津 QP-2010 裂解-气相色谱-质谱联用仪。

三 结果与讨论

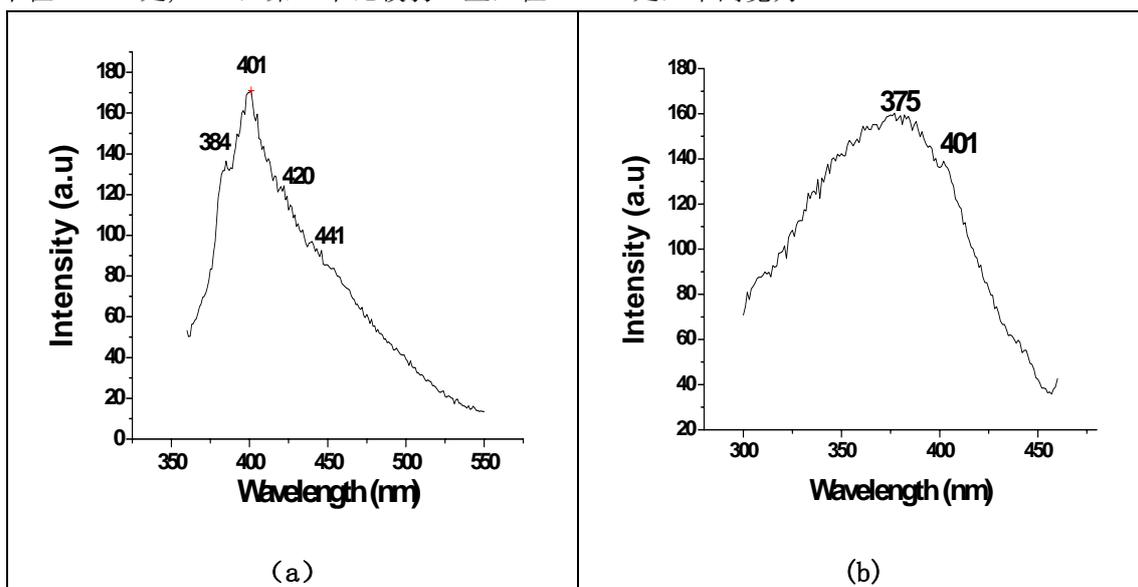
3.1 荧光特性



吡咯单体通过等离子体区域的时候发生聚合反应，其气相产物通入到水溶液以后，水溶液的颜色如上图二所示变成了鲜亮的紫红色而不是其它方法所制得的黄色。从图中可以看出用于用化学的方法制备的吡咯不同，用常压等离子体聚合的吡咯在水溶液中非常的澄清，而且没有任何的沉淀，所以常压等离子体聚合的吡咯是可以溶于水的。

为了研究常压等离子体聚合吡咯的光学特性，我们首先用紫外可见吸收光谱对他的光学价带结构特性进行分析。它的紫外-可见吸收光谱如图二所示，常压等离子体聚合吡咯有两个吸收峰，第

一个在 270nm 处, 30nm, 第二个比较弱一些, 在 347nm 处, 半高宽为 33nm。



图四 常压等离子体聚合吡咯的荧光光谱 (a) 激发波长为 350nm (b) 激发波长为 280nm

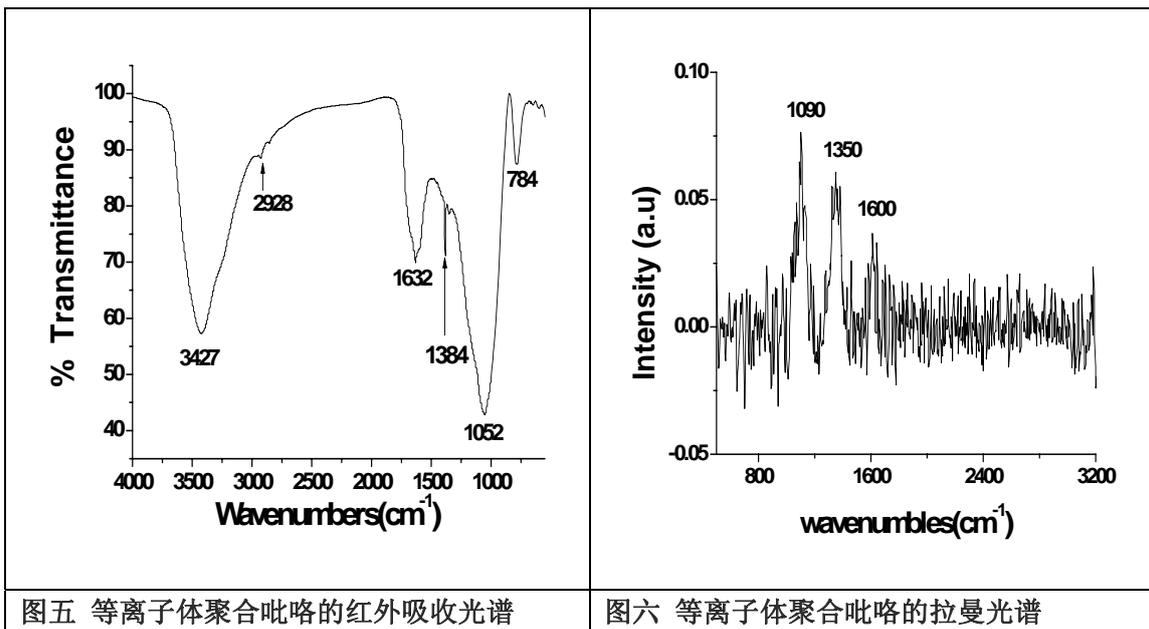
这其中位于 270nm 的吸收峰是由聚合物中的胺基基团 (—NH—) 的吸收引起的^[15]。而根据电化学的方法制备的聚吡咯的紫外-可见光吸收光谱的分析结果表明聚吡咯中吡咯环实现 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所吸收的能量在 4 eV 左右, 对应的光波长为 360nm^[16], 所以我们认为在常压等离子体聚合吡咯的紫外-可见光谱中的第二个吸收峰是由聚合物中保持了吡咯环结构的单元的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰。这说明在最终的聚合物中保存了吡咯单体的结构, 而且很强的胺基的吸收峰的存在说明在等离子体聚合中发生脱去 N-H 上的 H 的聚合的机率很小。

根据上面的紫外-可见吸收光谱的分析结果, 我们分别用 350nm 和 280nm 的光作为激发光对常压等离子体聚合吡咯的荧光性能进行研究, 其结果如图四所示。当以 350nm 的光作为激发光的时候, 它在 370–470nm 这个很宽的范围都有发射光, 而且在 401nm 处出现了最大发射峰, 另外在 384nm, 420nm, 441nm 处呈现了三个耦合振动的肩峰。当以 280nm 的光作为激发光的时候在 320–417nm 的很宽的范围也出现了发射峰, 在 375nm 处出现了发射峰的最大值, 而在 401nm 处也出现了一个肩峰。从图中我们发现当以 280nm 的光作为激发光的时候的发射光的强度要弱于以 350nm 作为激发光时的发射光的强度, 同时在 401nm 处也出现了一个肩峰。我们认为这是由于当以 280nm 的光作为激发光的时候, 聚合物的发射光出现了自吸收现象, 并且在 401nm 处出现了发射峰同时造成 375nm 为中心的发射峰的强度的减弱。但是对于聚合物的荧光的量子效率我们暂时还没有进行研究。

3.2 结构分析

为了对等离子体聚合吡咯的结构进行分析我们分别对它进行了红外和拉曼光谱的分析。从图五的红外吸收光谱中可以看出由三个主要的宽的吸收带, 分别为 $3200\text{--}3580\text{cm}^{-1}$, $1570\text{--}1700\text{cm}^{-1}$ 和 $950\text{--}1200\text{cm}^{-1}$ 。在 $3200\text{--}3580\text{cm}^{-1}$ 的吸收带主要是 N-H/C-H 的伸缩振动吸收峰^[17], $1570\text{--}1700\text{cm}^{-1}$ 的吸收带则是几个价键的重叠峰, 他们分别是 C=N 的伸缩震动峰, 吡咯环上的共轭双键 C=C 及 N-H 键的吸收峰, 以及由于氧化造成的 C=O 双键的伸缩振动峰^[18]。而在 $950\text{--}1200\text{cm}^{-1}$ 的存在则说明存在这仲氮 C-N 吸收和吡咯环上的 =C-H 的共面振动峰^[19]。另外在 1384cm^{-1} 存在的吸收峰则是吡咯环的呼吸振动峰, 784cm^{-1} 是吡咯环上的 =C-H 的面外弯曲振动峰, 2928cm^{-1} 处的微弱的小吸收峰则为 C-H

的不对称伸缩振动吸收峰。



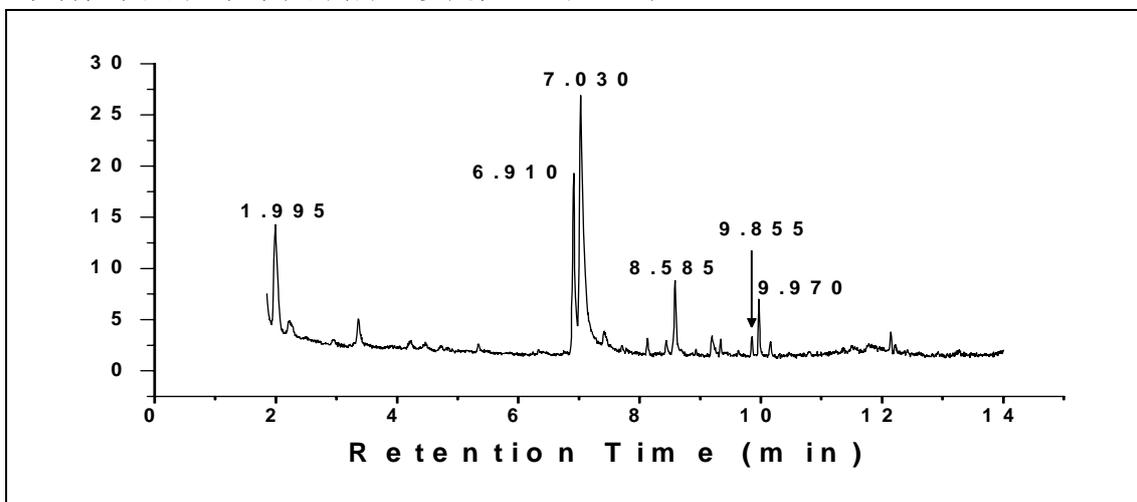
图五 等离子体聚合吡咯的红外吸收光谱

图六 等离子体聚合吡咯的拉曼光谱

等离子体聚合吡咯的拉曼光谱中我们只可以看到三个比较明显的峰分别在 1090 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} 处, 分别对应着 C-H 键的共面伸缩振动峰, 吡咯环的呼吸振动峰和吡咯环中的 C=C 骨架伸缩振动峰^[20]。

从以上的结果可以看出来, 在其红外和拉曼光谱中都存在着吡咯环的呼吸振动峰 (红外: 1384 cm^{-1} ; 拉曼: 1350 cm^{-1}) 和表明存在着吡咯环结构的吸收峰 (红外: $1570\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, 784 cm^{-1} ; 拉曼: 1600 cm^{-1}), 这说明在我们用常压等离子体聚合吡咯的过程中并没有将所有的吡咯环都打开进行聚合而是很好的保持了吡咯的环状结构进行聚合的。而在红外吸收光谱中的 $3200\text{--}3580\text{ cm}^{-1}$ 处的胺基的吸收振动峰非常强说明在等离子体聚合吡咯的过程中 N-H 键断裂的很少, 主要是 C-N 键和 C-C 键的断裂。

为了更深入的对常压等离子体聚合吡咯的结构进行分析我们对聚吡咯的酒精溶液进行了裂解色谱质谱分析其裂解色谱如下图七所示, 图中个色谱峰质谱定性结果在表 1 中表示出来。从图中可知, 在裂解产物中以吡咯的含量最高, 表明聚合物单元是吡咯环, 这说明在常压等离子体聚合吡咯的过程中主要以吡咯环脱去 α -或 β -氢进行聚合为主。此外 1, 1-二乙氧基乙烷和环戊酮的含量也很高, 说明在聚合的过程中键的断裂主要是在 C-C 和 C-N 键



图七 常压等离子体聚合吡咯的裂解气相色谱
表 1 常压等离子体聚合吡咯的裂解产物质谱定性结果

峰号	质峰	基峰	保留时间	参考物质
1	21	45	1.995	1,1-二乙氧基乙烷
2	30	55.05	6.910	环戊酮
3	21	67.10	7.030	吡咯
4	27	56.10	8.585	1,1-二甲基-2-辛基环丁烷
5	15	41.10	9.855	丁腈
6	27	41.10	9.970	己腈

的断裂为主，而且由于在反应器中有残余的氧气的存在，所以氧气经过等离子体作用下发生了键的断裂参与了聚合过程从而形成酮和醛基。而在聚合物中存在的少量丁腈和己腈则说明在经过等离子体处理后发生 N-H 键断裂的很少。这个结果也和红外吸收光谱的分析结果一致。

四 结论

通过常压等离子体聚合我们得到了具有荧光特性的聚吡咯。它的紫外可见吸收光谱在 270nm 和 347nm 处有吸收峰，当以这两个波长的光作为激发光的时候，聚吡咯发出了最大值分别为 401nm 和 375nm 的荧光，而且 375nm 的发射光的强度要弱于 401nm 的光，这主要是 375nm 的光出现了自吸收现象而在 401nm 处出现了肩峰。

通过对常压等离子体聚合吡咯的结构分析表明在等离子体聚合过程中主要以吡咯环脱去 α - 或 β - 氢进行聚合为主，所以聚合过程很好的保持了吡咯的环状结构，在最后的产物中也以这种吡咯的单体结构为主。由于等离子体的作用吡咯单体的键的断裂主要是 C-N 键和 C-C 键的断裂，发生 N-H 键的断裂的可能性很小，所以最后的产物除了吡咯的单体结构外 1,1-二乙氧基乙烷，环戊酮，1,1-二甲基-2-辛基环丁烷结构也有一些，而丁腈和己腈的结构相对要少很多。

参考文献

- [1] Kouta Hosono, Ichiro Matsubara, Norimitsu Murayama, Woosuck Shin, Noriya Izu, Materials Letters 58 (2004) 1371-1374.
- [2] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottsfeld, J.P. Feraris, J. Power Sources 17 (1994) 89.
- [3] W. Altgeld, in: F. Beck (Ed.), GDCh-Monographite, vol. 5, Elsevier Science Publisher, Frankfurt, 1996, p. 552.
- [4] P. Novak, K. Muller, K.S.V. Santhanam, O. Haas, Chem. Rev. 97 (1997) 207.
- [5] S. Wolowacz, B. Hin, F.Y.Y. Cernadette, C.R. Lowe, Anal. Chem. 64 (1992) 1541.
- [6] S. Rapi, V. Bocchi, G.P. Gardini, Synth. Met. 24 (1998) 217.
- [7] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, J. Chem. Soc. Chem. Common. (1979) 635.
- [8] Y. Kudou, Synth. Met. 79 (1996) 17.
- [9] E.L. Kupila, J. Kankare, Synth. Met. 82 (1996) 89.
- [10] M.M. Castillo-Ortega, M.B. Inoue, M. Inoue, Synth. Met. 28 (1989) C65.

- [11] G.B. Street, T.C. Clarke, M. Krounbi, K. Kanazawa, V. Lee, P.Pfluger, J.C. Scott, G. Weiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 831 (1982) 253.
- [12] M. Matsuguchi, J. Io, G. Sugiyama, Y. Sakai, *Synth. Met.* 128 (2002) 15.
- [13] H. Yasuda, *Plasma Polymerization Academic*, New York, 1985
- [14] N. Hozumi, T. Takao, Y. Kasama, and Y. Ohki, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 22 (1983) 636
- [15] Jinggong Wang, *Thin Solid Films* 446 (2004) 205–217
- [16] J.L. Bredas, B. Themans, J.M. Andrei, *Phys. Rev., B* 27 (1983) 7827
- [17] Yu Chuan Liu, *J.Phys.Chem.B* 108 (2004) 2948-2952
- [18] Kouta Hosono, Ichiro Matsubara, Norimitsu Murayama, Woosuck Shin, Noriya Izu, Shuzo Kanzaki, *Thin Solid Films* 441 (2003) 72–75
- [19] S. Geetha, D.C. Trivedi, *Materials Chemistry and Physics* 88 (2004) 388–397
- [20] Yu-Chuan Liu, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 571 (2004) 255 - 264