

纳米色料的制备及应用

胡振锟 薛敏钊* 刘燕刚

(上海交通大学化学化工学院 精细化工研究所 上海 200240)

摘 要 纳米色料是一类可以结合颜料和染料两者优点的新型色料,除了在传统的着色领域具有独特优势外,在光电高新技术领域也具有广阔的应用前景。本文综述了国内外有机纳米色料在制备和应用上的最新研究进展,归纳出几种有代表性的制备有机纳米色料以及有机色料/无机物杂合纳米色料的最新研究方法。着重论述了细乳液聚合法制备纳米色料,对各种制备方法作出比较评价,并结合研究现状对纳米色料在光电领域的应用提出了一些设想。

关键词 纳米色料 细乳液聚合 路易斯酸颜料增溶法 超临界二氧化碳 有机太阳能电池 有机电致发光 固体激光染料

中图分类号: O69; TQ61; TQ62 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2006)01-0066-08

Progress in Preparation and Applications of Nanocolorants

Hu Zhenkun Xue Minzhao* Liu Yangang

(Research Institute of Fine Chemical Technology, School of Chemistry & Chemical Technology,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract Nanocolorants are new kind of colorants which can combine the advantages of both pigments and dyes, and will be promisingly applied to photoelectric high-tech fields. The recent progress in preparation and applications of nanocolorants, the commentary on them, especially with the focus on discussing the preparation of nanocolorants via miniemulsion polymerization are summarized. The applications of nanocolorants to the optoelectronics are proposed.

Key words nanocolorants; miniemulsion polymerization; Lewis acid pigment solubilization; supercritical carbon dioxide; organic solar cells; electroluminescence; solid laser dyes

1 引 言

传统的染料和有机颜料各有优缺点,为了克服其缺点并结合其优点,德国 BASF 公司的研究人员在上世纪 90 年代末期首先通过细乳液聚合方法制备了一类新的色料称之为纳米色料,应用于塑料着色和功能性添加剂如荧光增白剂、UV 吸收剂等^[1,2]。纳米色料的简单定义是指染料以分子状态分散并固定在纳米尺寸的交联聚合物粒子中而得到的纳米复合物。它可以整合颜料优良的耐久性(耐光耐候、耐水耐溶剂)、热稳定性以及染料优异的颜色亮度和深度、加工性等优点。广义上来说,达到纳

米尺度的包含有染料或颜料的有色复合物及其分散体系都可称之为纳米色料。美国 Radiant Color 公司的研究人员开发了一种制备用于水性喷墨印刷的荧光纳米色料的染料封装技术(dye-packaging technology, DPT)。该技术采用传统的乳液聚合法获得平均粒径小于 140nm 的聚合物包封的色料粒子,具有优良的耐水、耐光性^[3]。但这种方法存在表面活性剂用量大、粒径可控性差、染料含量低等缺点。美国 Kodak 公司研究部亦于 2000 年左右开发出一种纳米颜料技术^[4],用于制备具有染料和颜料两者功能的新型纳米粉体,据称已经商品化生产一系列粒径在 10—20nm 的颜料粒子组成的彩色油墨,改进

收稿: 2004 年 12 月, 收修改稿: 2005 年 6 月

*通讯联系人 e-mail: mzxue@sjtu.edu.cn

了青色、洋红和黄色的色域。

预计纳米色料技术将首先给数字彩色印像业带来革命性变革。传统的染料墨存在耐水耐候性差等缺陷;而研磨型颜料墨存在制造成本高、图像光泽差、颜色较暗淡、堵塞喷嘴概率较高等不足。色粉是静电复印、激光打印的重要耗材,传统的色粉制备方法是熔融法,通过对树脂、颜料、添加剂的混炼、挤出、粉碎、分级、研磨等一系列过程获得熔融色粉。这种制备方法工艺流程长、能耗高,尤其是微细颜料颗粒不易均匀分散在高粘度的聚合物中。为了克服熔融法的一系列缺点,聚合法制备色粉日益受到广泛的关注,已经有报道采用悬浮聚合法制备色粉^[5]。

鉴于纳米色料的独特优点,预料其最直接的优势应用将在于彩色喷墨打印以及激光打印、复印色粉等领域,具有极大的商业价值。根据美国著名的市场研究公司 Frost & Sullivan 的预测报告^[6],2009 年全球喷墨油墨销售额有望达到 250 亿美元,数码摄像摄影的普及和家用数码打印机使用的不断增长,是喷墨油墨消费增长的主要驱动力。此外,在高性能聚合物材料着色、高档化妆品、紫外线吸收防晒剂、涂料着色等应用方面,纳米色料亦具有独特的优势^[1,2]。其发展趋势是逐渐往光电等功能性应用方面拓展^[7]。

2 国内外纳米色料的制备研究现状

在国内,纳米色料技术目前基本上还只局限于采用传统的研磨法、高压粉碎等机械方法对有机/无机颜料进行超微细化处理,虽然可以制得某些品种的 100nm 以下的颜料粒子^[8,9],但存在效率低、能耗大、需要添加大量助磨剂和分散剂以及纳米级粒子的稳定化困难等缺点。尽管超细粒子稳定方法的研究取得不少进展^[8,10],但仍然存在不少缺陷。对于纳米色料的制备,目前国内与发达国家之间尚有不小的差距。

通过对国际一些重要的文献和专利数据库详尽检索,归纳出几种有代表性的制备有机纳米色料以及有机色料/无机物杂合纳米色料的最新研究方法。而专门针对无机纳米颜料的研究和应用大部分集中在化妆品领域,本文不详述。本文重点论述细乳液聚合法制备纳米色料并特别推荐用于制备有机颜料纳米粒子薄膜器件的路易斯酸颜料增溶法(Lewis acid pigment solubilization, LAPS)。

2.1 细乳液聚合法制备纳米色料

国外在上世纪 90 年代以前对细乳液聚合的研

究比较少,到了 90 年代中期始逐渐升温,2000 年以后应用于研究制备纳米材料的论文明显增多。其中以德国和美国的研究最为瞩目,德国 Max Planck 胶体和界面研究所最近几年对细乳液及其聚合反应进行了相当系统全面的深入研究^[11-15]。从中文文献检索可知:在国内展开的研究大多数是微乳液聚合,但对细乳液聚合的研究比较少;有少数单位对制备某些体系的稳定细乳液及其聚合反应进行了一定的研究^[15];而国内尚无利用细乳液聚合反应制备纳米色料的研究。

典型的细乳液是指使用较少量表面活性剂并加入一定量助稳定剂的情况下,通过高剪切作用产生的在连续相中具有高稳定性,滴径在 30—500nm 的均匀液滴。

2.1.1 细乳液聚合的主要特征

2.1.1.1 细乳液形成的关键因素是均化方式选取和添加有效的憎水剂^[17]。体系的分散稳定性是通过乳化剂和憎水剂即助稳定剂的共同作用来实现的。均化的不完善将导致细乳液液滴宽尺寸分布,对于小量的实验室试验,采用超声波均化器;对于较大规模生产则利用高压均质机或微流化仪。乳化剂的作用是抵抗液滴碰撞导致的聚并,主要采用离子型表面活性剂,利用最多的是阴离子型十二烷基硫酸钠,此外还可用阳离子型十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵等。可选用的憎水剂有很多^[18,19],除了最常用的正十六烷和十六烷醇,还有憎水性染料、较低分子量聚合物、增塑剂等,憎水剂水溶性越低则稳定作用效率越高。

2.1.1.2 形成可聚合的细乳液所需的表面活性剂用量少,液滴形状规整并且可以达到尺寸高度单分散。乳化剂分子在液滴表面的覆盖是不完全的,油水相之间的界面能大于零,水相中无游离胶束存在。

2.1.1.3 细乳液在高的机械剪切作用下达到稳态,该稳态实际上是液滴裂分和融合之间的速率平衡状态。稳定分散的细乳液是渗透稳定的(动力学稳定),即渗透压抵抗扩散劣化,而渗透压通过在油相中加入极低水溶性的憎水剂也叫助稳定剂来产生。加入一定量的憎水剂可以有效地抑制液滴的 Ostwald 熟化即扩散劣化。

2.1.1.4 理论上细乳液聚合的发生仅仅通过液滴成核作用,细乳液的单体液滴在聚合反应时起到独立的纳米反应器的作用,从而使得在聚合反应前后单体液滴和聚合物乳胶粒的粒径和形状能够产生 1:1 的复制关系^[20]。这是用于制备纳米材料的先决

条件。

在聚合单体中添加各种与单体相容性良好的材料制得细乳液,进行聚合反应即可制备出多种纳米材料^[21-25]。除了应用于较早些的聚合物基纳米材料制备外,还用于生成精细化工产品、金属和陶瓷等无机物质的聚合物胶囊化纳米材料等。

2.1.2 细乳液聚合法制备纳米色料的基本工艺过程

图 1 直观表示了该方法的基本工艺过程^[1,2]。首先把油性染料/分散染料或某些荧光染料以不低于 20wt % 的浓度溶解到聚合单体中,同时溶解有交联剂、憎水剂、助成核剂等其他添加剂成为有机相;然后加入到溶解有一定量表面活性剂的水相中机械搅拌得到大乳液,再利用超声波或高压均化器对大乳液均化处理得到稳定的细乳液;最后进行聚合反应即可得到稳定的纳米水性分散体。如果把纳米粉体作为最终产物,则可通过冷冻干燥或喷雾干燥、表面处理等后处理工艺,得到规整球形、尺寸均一的产物(见图 2)。

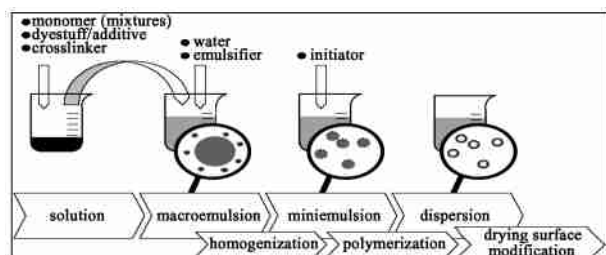


图 1 细乳液聚合制备纳米色料的典型流程^[1]

Fig.1 Typical miniemulsion polymerization process for producing nanocolorants^[1]

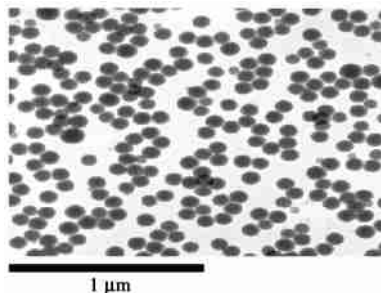


图 2 典型纳米色料的 TEM 照片^[2]

Fig.2 TEM micrograph of typical nanocolorant^[2]

由于细乳液液滴大小及分布严重影响最终产物的粒子尺寸及分布,所以制备稳定的、纳米级尺寸均一的细乳液是决定能否得到符合要求的产物的关键因素之一。前面提到,细乳液的稳定性是由乳化剂

和憎水剂的共同作用来实现的,所以选择适合的试剂及其用量就显得非常重要。所选用的憎水性染料本身起到有效的憎水剂作用,但如果还不足以使液滴达到高稳定,则须考虑加入另外的憎水剂。为了不使最终产品含其他不必要组分,可以预溶适当分子量的窄分布的该单体聚合物作憎水剂,同时聚合物分子在聚合时起到促进液滴成核的作用^[26]。加入交联剂的目的主要是通过控制聚合物的交联度来调节改善染料的耐迁移牢度以及提高产物的热稳定性。

2.1.3 色料粒子大小及尺寸分布的控制调节

色料粒子大小及尺寸分布主要可通过细乳液液滴的大小及尺寸分布以及聚合工艺来调节控制,可通过调控以下几个主要工艺参数来实现^[12,13,15]:(1) 超声均化参数 超声均化时间、均化温度、均化器的声强选择对液滴大小及分布都有影响,以超声时间影响最大。超声时间一般在 30s—30min,随着时间增长,液滴变小,超过一定时间后基本趋于不变化。(2) 乳化剂的用量 要制备的细乳液液滴越小,所需的活性剂用量越大。(3) 分散相在连续水相中的质量分数 在其他工艺参数不变情况下,分散相的质量分数越大,生成的细乳液液滴增大,但增大幅度不大。

Takasu 等^[27]研究了在不加交联剂、不另外加憎水剂条件下,选用在单体中有高溶解性且高度憎水的油溶染料,通过细乳液聚合反应制得染料含量超过 30wt % 或 40wt % 的纳米色料,作者称之为纳米颜色化乳胶。并且研究了影响染料在乳胶粒内存留稳定性的因素包括染料分子本身的大小、胶粒聚合物的硬度等。为了提高产物的光稳定性,在单体中加入受阻胺稳定剂(HAS)作光稳定剂,HAS 也可作为共聚单体使其与胶粒聚合物以共价键结合,在一定 HAS 用量内,光稳定性随用量增加而提高^[28]。

Lelu 等^[29]采用细乳液聚合过程对有机颜料(简称 OP)胶囊化处理,见图 3。首先有必要对颜料超细化加工及憎水化表面处理,最终产物在储存稳定性、呈色稳定性、耐久性、加工性等性能上得到改善。这种方法制备的颜料含量相当低并且粒子尺寸普遍大于 100nm,这大大限制了它的应用,但相信还是有望对那些能够充分悬浮分散到单体相的颜料胶囊化表面改性得到稳定的、易分散的纳米颜料。目前该方法仍处于初步研究阶段,是对细乳液聚合法制备纳米色料的一种拓展,理论上和操作上的不少问题尚未解决。例如如何优化体系配方增加 OP 的含量、

控制胶囊包覆聚合物层的均一性和厚度、增强细乳液的稳定性以及弄清楚该体系的聚合成核机理等都需要深入研究^[30]。

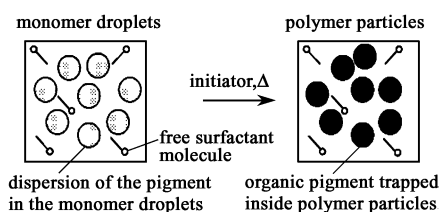


图 3 有机颜料通过细乳液聚合进行胶囊化的示意图^[29]

Fig. 3 Schematic representation of the encapsulation reaction of organic pigments through miniemulsion polymerization^[29]

概括起来,细乳液聚合法制备纳米色料具有原材料易得、制备工艺简单易控、高固含量高染料/颜料含量、产物性能优异、应用广泛、易于实现工业化等突出优点,是我国化学化工科研工作者应该去积极追踪并争取创新的一个重要研究方向。本课题组目前正致力于这方面的研究开发。

2.2 路易斯酸颜料增溶法(LAPS)制备有机颜料纳米粒子薄膜器件

该方法是 Xerox 公司研究开发的^[7]。颜料分子中含有 N、O、S 等富电子的原子,可作为电子给予体,能与缺电子的路易斯酸(AlCl_3 等)配位,形成颜料-路易斯酸配合物,而这种配合物在极性非质子溶剂(包括至少一种有机溶剂和一种硝基有机溶剂)中有良好的溶解性,达到将颜料溶解的目的。酞菁类、偶氮类、喹吖啶酮、双苯咪唑花系(perylene-bis-midazoles)等许多颜料利用路易斯酸的增溶作用使颜料能够以较大的溶解度溶于路易斯酸/硝基有机溶剂(硝基甲烷等)体系中,从而制得适合涂布的原位颜料分散体。通过喷涂或浸涂形成均匀、厚度可控的膜,最后采用分离试剂如水、醇类等质子试剂使有机颜料粒子重新从溶液中析出并除去路易斯酸,从而得到包含纳米颜料粒子的薄膜。溶液的颜料浓度有一定限度,可通过控制颜料浓度来控制颜料粒子的尺寸,因为随着浓度增加颜料粒子在溶液中将发生聚集而增大,颜料浓度一般在 2—4wt %。

LAPS 法比较适用于制备有机颜料基的光电功能薄膜器件。作者称该法除了用于制作具有良好感光性的有机感光鼓(OPC)外,在制作其他颜料基有机半导体器件如 OLED、太阳能电池、场效应晶体管等方面也具有较大的潜力。

此外,简述几种具有一定参考价值的制备纳米

色料的方法和技术,这些技术尚不太成熟,存在较多的缺陷和局限性,但或许这些正是需要该领域的研究者们去努力拓展和完善之处。

2.3 超临界二氧化碳促进分散法和超临界抗溶剂沉淀法(简称 SAS)制备有机颜料超分散体

实际上,这是两种操作方法,但都利用超临界二氧化碳作分散介质,故列为一类。

2.3.1 超临界 CO_2 促进分散法

Cheng 等^[31]利用该技术制备作为 LCDs 彩色滤光片的颜料分散型彩色光阻剂。实际上是把粗制的颜料聚集体拆分为初级粒子的过程,是一种新型的物理分散方法(图 4)。首先选用适当的分散介质,随后通入超临界二氧化碳起到润湿、膨胀以及高压产生的辅助剪切作用,从而使 OP 聚集体分散开。随着超临界二氧化碳的压力和温度升高以及降低 OP 在分散体中的浓度,分散的 OP 平均粒径减小。在 55 °C, 150atm 的超临界 CO_2 作用 20min 后,在适当分散剂中浓度为 0.001wt % 的酞菁绿 36 可分散至 93.5nm。

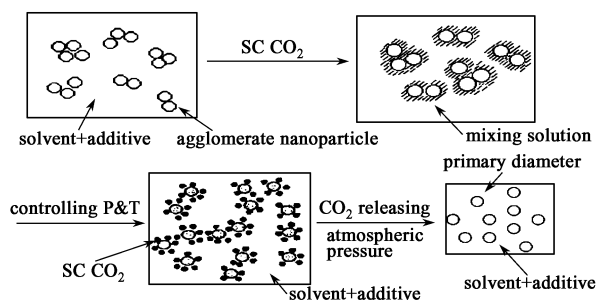


图 4 超临界二氧化碳促进颜料聚集体分散示意图^[31]

Fig. 4 The concept of dispersion of aggregate pigments using supercritical carbon dioxide^[31]

制备的颜料分散体由于 OP 含量太低使其应用局限性很大;另外要获得满意的结果需要相当高的压力,相应地需要满足高压实验要求的仪器和装置,使得设备投入比较大。

2.3.2 超临界抗溶剂沉淀法(SAS)^[32]

SAS 技术是以超临界 CO_2 作抗溶剂,利用溶液中的溶质不溶于抗溶剂而抗溶剂与溶液中的溶剂互溶而膨胀这一特性,使溶剂达到雾化和过饱和而溶质快速再结晶、沉淀,得到微细晶体粒子。这一技术对那些不适合固体粉碎处理而具有较好溶解性的物质制备微细粒子比较适合。

存在的问题:对于 OP 来说,存在 OP 在溶剂中溶解度过低而导致的产量问题;得到的结晶粒子虽

然尺寸分布小,但要达到纳米级粒子仍然比较困难;操作流程要求比较高,设备投入比较大。

2.4 通过染料与改性无定形 SiO_2 粒子相互作用得到颜料^[33-36]

利用硅烷偶联剂等对单分散的无定形沉淀 SiO_2 粒子改性,加入水溶性有机染料化学吸附到改性的 SiO_2 粒子表面,所得杂合色料可作为颜料使用。无定形沉淀 SiO_2 粒子作为颜料核,它的制备是个关键因素,其大小、形状及尺寸分布决定了所得颜料粒子的大小形状及分布。虽然得到的产物粒子几乎是单分散性,但平均粒径都在 200nm 以上。产物主要适用于作涂料填充剂和涂料体系着色剂。

2.5 纳米无机粒子—OP 复合处理法^[37, 38]

该工艺是把纳米无机粒子作为核粒子及颜料补充体,加入胶粘剂通过碾磨机搅拌混合或喷雾法形成胶粘剂层,然后加入 OP,通过碾磨处理使 OP 在胶粘剂层上均匀成层,再干燥处理,得到平均粒径 1—150nm 的复合物粒子,最后加入表面活性剂、聚合物分散剂,处理后得到的产物适用于作喷墨打印油墨。该法使用的是纳米级无机材料,并且使用的 OP 粒子已经是(或接近)纳米级,这是一大缺陷,并且产物在应用上大受限制。

2.6 气相法^[39]

气相法也叫真空蒸发法。OP 原材料在真空蒸发源中加热蒸发,蒸发的 OP 通入惰性气体中,让 OP 分子与惰性气体碰撞,然后冷却,OP 分子聚集为平均粒径 10—50nm 的超细粒子,再直接用等离子体照射处理引入羧基等亲水基团进行化学改性,使其易于水性分散。该法仅适用于热稳定性高的稠环酮类 OP 制备水性油墨,对热稳定性比较差的颜料不适用,因为在蒸发过程中会导致其分解。此外还有对设备要求很高、投入大等缺点。

3 纳米色料在应用上的研究

对于纳米色料的应用研究,当前文献报道中提到的主要集中在喷墨打印油墨、静电色粉、塑料着色、LCDs 彩色滤光片的彩色光阻剂、化妆品、涂料着色、纸张和织物涂层等方面^[1, 2, 27, 31],本文不再详述。虽然目前对于有机颜料/染料的光电功能应用研究相当多^[40-46],但专门针对纳米色料在光电应用方面的研究文献报道非常少。有机染料/颜料除了传统的染色、着色用途外,还在高新技术上具有广阔的应用领域^[47, 48]。比如应用于信息记录与显示材料如各种光盘、LCDs 彩色滤光片用彩色光阻剂以及

光、热、电致变色材料;有机电致发光材料如最新一代显示器技术的有机发光二极管(OLED)等;电子照相材料如有机光导鼓(OPC)材料,各种打印机耗材用色料、静电色粉等;能量转换与储存材料如太阳能电池用色料、太阳能存储用色料以及激光染料等;生物医学用色料如荧光探针用色料、光动力治疗用色料等。

纳米材料已经渗入到光电应用领域:大家熟知的染料敏化纳米晶体太阳能电池(NPC 电池)就是利用纳米晶体半导体(SiO_2)膜的纳米表面效应,敏化染料能够以单分子层吸附于纳米半导体电极上并具有巨大表面积,这样就可以同时提高光电转化量子效率和光捕获效率,从而大大提高光电转化效率^[48],LAPS 法制备纳米颜料用于 OPC 的制作等。纳米色料跟其他的纳米材料一样,应该具有许多奇特或反常的物理化学性能,有待广大研究者努力探索研究。本文结合相关文献,提出纳米色料在光电应用上的一些设想。

3.1 在太阳能电池上的应用

3.1.1 $p-n$ 异质结型电池上的应用

$p-n$ 异质结型电池虽然光电转换效率比染料敏化电池的低,但具有制作简便、成本较低并且通过染料/颜料层成膜改进可以进一步提高其光电效率^[49, 50]等优点,是太阳能电池的一种基本形式。目前最常用的颜料成膜方法是真空升华法(蒸镀法),这样形成的膜致密且有规则性,光电转换率低。

Harima 等^[49]发现用胶束破裂法(micellar disruption, MD)制备酞菁(Pc)电极的 ITO/Pc/ I_3^- - I^- 电池,其能量转换率是蒸镀法制备的 Pc 电极电池的 60 倍。Ishida 等^[50]以酞菁作为 p 型半导体,花作为 n 型半导体,采用光催化沉积法(photocatalytic deposition, PCD)把较细的酞菁粒子沉积在较大花粒子形成的疏松膜上制备了具有渐变区/混合区的互穿插型 $p-n$ 异质结膜。以上两种方法成膜的优点是颜料粒子可以疏松、随机充填,为有效的光致电子生成提供了必要的空间分布界面,以及两种颜料与各自匹配电极间的良好连结性,使得载流子得以流畅传输,因此这种结构的电池光电转换率可以达到几个百分点^[50]。根据以上的研究,可以设想利用 LAPS 法,选择合适的 p 和 n 型有机颜料半导体制备两种不同尺寸的纳米色料分散体,应用于 $p-n$ 异质结型电池异质结成膜,很有可能产生类似的可大大提高光电转换率的效应。

3.1.2 全固态染料敏化太阳能电池(dye-sensitized

solar cells, DSC) 上的应用

长期以来,染料敏化太阳能电池大多利用液态电解质中的电子给体来使氧化态染料还原再生(起到相当于空穴传输的作用),但液态电解质存在一些难以克服的缺陷。因此,用固态空穴传输材料(也被称为固体电解质)制备全固态染敏电池成为了新的研究重点^[52]。所谓全固态染敏电池实际上是染料敏化的多相结电池,主要含多孔二氧化钛膜、染料、空穴传输材料和一些添加剂(图 5)等,工作过程中并不发生电化学反应,所以把这种电池称为染料敏化异质结电池(dye-sensitized heterojunction solar cells, DSH 电池)^[53]更为恰当。其中空穴传输材料一般是 p 型半导体,主要包括导电聚合物在内的三大类,对其主要要求是较好的空穴传导率、能用适当方法成膜成层、能够良好填充多孔 TiO_2 的粗糙表面并与染料层良好接触等^[53]。一些聚合物如聚乙烯吡咯、聚硅烷、聚吡咯、接枝三芳胺侧链改性聚苯乙烯、聚苯乙烯掺杂 p -二芳氨基二苯乙烯(DAS)^[53, 55, 56]等也有可能用作固态太阳能电池空穴传输材料。假如把一定量具有良好空穴传导率的染料与适当聚合物掺杂得到的纳米产品用于固体电解质,有可能实现容易成层、提高空穴传导率、增强其与敏化染料的接触等要求,从而为制备优质的 DSH 电池固体电解质开辟一条新途径。

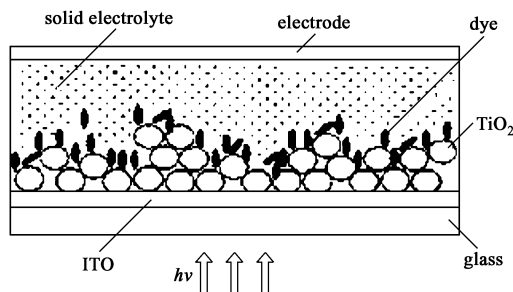


图 5 DSH 太阳能电池的结构^[53]

Fig. 5 Structure of DSH solar cells^[53]

3.2 应用于有机电致发光材料 (organic electroluminescence, OEL)

OEL 材料用于制造有机发光二极管 OLED, OLED 显示技术已被公认为可以取代 LCDs 的最新显示技术。有机材料的电致发光机理已经很成熟,本文不再详述。为了提高发光效率,首先必须提高激子生成效率,这是从提高空穴和电子的注入效率和平衡载流子的传输速率两方面入手,所以往往将器件做成双、三、多层结构^[47, 48]。三层结构是目前

最常采用的结构,中心层为发光材料层,两边为空穴注入/传输层和电子注入/传输层。其中目前用作空穴传输材料(HIM)的大多是三芳基胺类。三芳基胺类空穴传输层薄膜在通电时发热易结晶,这是导致 OEL 器件亮度衰减的重要原因之一。在氧化铟锡(ITO)阳极与空穴传输层之间加入空穴注入层可降低两者的界面势垒而提高器件稳定性。所以设计与合成新的 HIM 的重点要求是:热稳定性高、与阳极界面势垒小、易成膜^[48, 57]。把低分子 HIM 掺杂到惰性高分子中得到 HIM 分子的聚合物固溶体(浓度一般为 20—40wt %),可以提高空穴传输速度^[58]。已经开发的 HIM 除了芳香多胺类还有吡啶和吡唑啉衍生物、苯乙烯类、胺类、噻唑类等,材料的高分子化是其发展的一个方向^[57, 58]。

如果利用本身具有一定空穴传输性质的聚合物与合适的低分子 HIM 以及空穴注入层材料(如铜酞菁等^[48])三者掺杂复合成纳米材料,所得产物可通过悬涂或浸涂成膜形成空穴传输薄膜,既具有聚合物的较高 T_g 又把空穴传输和注入层掺合在一起,这样很可能对解决热稳定性和降低界面势垒这两个问题都有所帮助。

3.3 应用于有机固体激光染料

现在大多数的染料激光器用的是若丹明类染料,香豆素衍生物、多甲川类染料、苯乙烯基染料、脂溶性花类、联苯类等也可用作激光染料^[47]。固体激光染料与液体激光染料相比,由于存在紧密性、可加工性、无毒、不易燃、无蒸发、易于器件集成化等显著优势而日益受到重视。上世纪 80 年代以前,固体激光染料的制造以染料掺杂到 PMMA 或 PMMA + PHEMA 得到复合物的方法为主,虽然对聚合物基质的改性大幅度提高了基质的激光损耗抗阻,但该体系的光稳定性很差^[59]。90 年代中期后,国外报道将激光染料与甲基丙烯酸甲酯/羟乙甲基丙烯酸酯(HEMA)共聚得到了性能优良的固体激光染料。其中聚合物骨架可以给未转化为辐射能的剩余吸收能提供额外的转移通道,避免了染料的过早降解,提高其光稳定性和激光输出效率。但要实现染料与这些聚合单体的共聚需要对染料进行较复杂的化学改性等过程^[60, 61]。

选择适当的聚合单体及光稳定剂,对合适的激光染料进行细乳液聚合纳米化处理,得到的水性分散体可以直接形成固体激光染料薄膜,这样就很可能获得上述固体激光染料的优点而又克服其不足。这或许是一种简单有效的获得新的性能优良固体激

光染料的途径。

4 结 语

概括地说,功能性纳米色料的制备及其应用研究是交叉融合高分子化学、精细化工、胶体物理化学、纳米材料技术以及光电子技术等多学科与技术的新型研究领域,无论在理论上还是实际应用上都具有重大意义和价值。纳米色料的功能性应用研究目前在国内还刚刚起步,要取得实质性的进展,需要多领域研究者通力合作才能够实现。

参 考 文 献

- [1] Clemens T, Boehm A J, Bayer S K. Polymer Preprint, 2000, 41 (1): 24—25
- [2] Boehm A J, Gaser A, Koch O. 61th Annual Technical Conference-ANTEC, Conference Proceedings. Nashville, T N, 2003, 2: 2419—2422
- [3] Barashkov N N, Liu R H. International Conference on Digital Printing Technologies. Fort Lauderdale, 2001. 878—880
- [4] <http://www.signweb.com/digital/cont/kodaknano.html>
- [5] 何虹(He H), 杨俊(Yang J), 王亭杰(Wang T J)等. 高校化学工程学报(Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities), 2001, 15(6): 538—545
- [6] 王晓雪(Wang X X). 国际化工信息(Global Chemical Information), 2003, 10: 30—31
- [7] Hsieh B R, Melnyk A R. Journal of Imaging Science and Technology, 2001, 45(4): 37—42
- [8] 周春隆(Zhou C L), 穆振义(Mu Z Y). 有机颜料——结构、特性及应用(Organic Pigments—Configuration, Properties and Applications). 北京: 化学工业出版社(Beijing: Chemical Industry Press), 2002
- [9] Saibara, Shoji, Aoyama, et al. US 5 944 883, 1999
- [10] Yeh A G, Witman S L, Hbman J L. US 077 446, 2003
- [11] Landfester K. Macromol. Rapid Commun., 2001, 22: 896—936
- [12] Antonietti M, Landfester K. Progress in Polymer Science, 2002, 27: 689—757
- [13] Capek I, Chern C S. Advances in Polymer Science, 2001, 155: 101—165
- [14] Blythe P J, Sudol E D, El-Aasser M S. Macromol. Symp., 2000, 150: 179—186
- [15] Jose M A. Progress in Polymer Science, 2002, 27: 1283—1346
- [16] 余樟清(Yu Z Q), 李洁爱(Li J A), 倪沛红(Ni P H)等. 高分子材料科学与工程(Polymer Materials Science and Engineering), 2002, 18(5): 36—40
- [17] Landfester K, Bechthold N, Tiarks F, Antonietti M. Macromolecules, 1999, 32 (16): 5222—5228
- [18] Chern C S, Chen T J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 138: 65—74
- [19] Chern C S, Chen T J, Liou Y C. Polymer, 1998, 39 (16): 3767—3777
- [20] Landfester K, Bechthold N, Stephan F, et al. Macromol. Rapid Commun., 1999, 20: 81—84
- [21] Durant Y G. Polym. Mater. Sci. Eng., 1999, 80: 538—540
- [22] Bechthold N, Tiarks F, Willert M, et al. Macromol. Symp., 2000, 151: 549—555
- [23] Landfester K. Adv. Mater., 2001, 13(10): 765—768
- [24] Caruso F. Adv. Mater., 2001, 13(1): 11—22
- [25] Han M J, Lee E, Kim E K. Optical Materials, 2002, 21: 579—583
- [26] Blythe P J, Morrison B R, Mathauer K A, et al. Langmuir, 2000, 16(3): 898—904
- [27] Takasu M, Shiroya T, Takeshita K, et al. Colloid Polymer Science, 2003, 282: 119—126
- [28] Takasu M, Shiroya T, Takeshita K, et al. Colloid Polym. Sci., 2004, 282: 740—746
- [29] Lelu S, Novat C, Graillat C, et al. Polymer International, 2003, 52(4): 542—547
- [30] Landfester K, Ramirez L P. Journal of Physics Condensed Matter, 2003, 15(15): S1345—S1361
- [31] Cheng W T, Hsu C W, Chih Y W. Journal of Colloid Interface Science, 2004, 270: 106—112
- [32] Hong L, Guo J Z, Gao Y, Yuan W K. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39: 4882—4887
- [33] Jesionowski T, Pokora M, Tylus W, et al. Dyes and Pigments, 2003, 57: 29—41
- [34] Krystafkiewicz A, Binkowski S, Wysocka W. Powder Technology, 2003, 132: 190—195
- [35] Jesionowski T. Dyes and Pigments, 2002, 57: 133—141
- [36] Binkowski S, Krystafkiewicz A. Pigment & Resin Technology, 2002, 31(2): 96—101
- [37] Toru I, Mamoru K. EP 1 325 944, 2003
- [38] Keisuke I, Hiroko M. EP 1 264 866, 2002
- [39] Shinichi T, Koike S, Hiro M, Shirota K. US 6 619 791, 2003
- [40] Mizuguchi J, Shikamori H. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(7): 2154—2161
- [41] Lei Y, Sun J Z, Wang M, et al. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78: 852—857
- [42] Cao J, Sun J Z, Wang M, et al. Thin Solid Films, 2003, 429: 152—158
- [43] Senthilarasu S, Velumani S, Sathyamorthy R, et al. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2003, 77: 383—389
- [44] Niimi T, Umeda M. J. Phys. Chem. B, 2002, 106(14): 3657—3661
- [45] Umeda M, Mbamed M, Itoh T, et al. Journal of Applied Physics, 2001, 90(8): 3984—3987
- [46] Sanchez M, Fache E, Bonnet D, et al. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2001, 5: 867—872
- [47] 田禾(Tian H), 苏建华(Su J H), 孟凡顺(Meng F S)等. 功能性色素在高新技术中的应用(Applications of Functional Pigments in Hi-Tech). 北京: 化学工业出版社(Beijing: Chemical Industry Press), 2000

- [48] 黄春辉 (Huang C H), 李富友 (Li F Y), 黄岩谊 (Huang Y Y). 光电功能超薄膜 (Ultrathin Films for Optic and Electronics). 北京: 北京大学出版社 (Beijing: Peking University Press), 2001
- [49] Harima Y, Matsumoto K, Yokoyama S, et al. Thin Solid Films. 1993, 224: 101—104
- [50] Ishida N, Shibuya T, Kitamura T, Hoshino K. Langmuir, 2003, 19: 2458—2465
- [51] Granstrom M, Petritsch K, Arias A C, et al. Nature, 1998, 395: 257
- [52] 李斌 (Li B), 邱勇 (Qiu Y). 感光科学与光化学 (Photographic Science and Photochemistry), 2000, 18(4): 336—347
- [53] 叶宏伟 (Ye H W), 陈红征 (Chen H Z), 汪茫 (Wang M). 太阳能学报 (Acta Energaie Solaris Sinica), 2002, 123 (15): 543—549
- [54] Bach U, Lupo D, Comte P, et al. Nature, 1998, 395: 583—585
- [55] Borsenberger P M, Cowdery-Corvan J R, Magin E H, et al. Thin Solid Film, 1997, 307: 215—220
- [56] 孙亚丽 (Sun Y L), 蒋克健 (Jiang K J), 王艳乔 (Wang Y Q) 等. 功能高分子学报 (Journal of Functional Polymers), 2001, 14(4): 453—455
- [57] 马昌期 (Ma C Q), 王雪松 (Wang X S), 张宝文 (Zhang B W) 等. 化学进展 (Progress in Chemistry), 2003, 15(6): 495—504
- [58] 王毅 (Wang Y), 刘燕刚 (Liu Y G), 陈建国 (Chen J G) 等. 感光科学与光化学 (Photographic Science and Photochemistry), 1999, 17(1): 73—84
- [59] 杨松杰 (Yang S J), 何元君 (He Y J), 田禾 (Tian H). 感光科学与光化学 (Photographic Science and Photochemistry), 2002, 20(1): 1—9
- [60] Costela A, GarciaMoreno I, Figuera J M, et al. Opt. Commun., 1996, 130: 44—50
- [61] Costela A, GaciaMoreno I, Figuera J M, et al. J. Appl. Phys., 1996, 80 (6): 3167—3173