

<http://pmse.scu.edu.cn>

基板表面张力对量子点胶体及其聚氨酯复合膜荧光性能的影响

吕焘¹, 吴赞¹, 司鹏翔¹, 龙柱¹, 王娟², 张丹¹

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 石家庄学院河北省纤维材料技术创新中心, 河北 石家庄 050035)

摘要:通过离子共沉积法、一锅法分别制备水相CdS@ZnS核壳结构量子点和水性聚氨酯,将量子点与聚氨酯以1:1的质量比均匀混合后,滴在具有不同表面张力的基板上,经自然干燥后形成量子点/聚氨酯薄膜。研究表明,基板的表面张力大小能直接影响量子点以及量子点薄膜的荧光性能。文中通过测量接触角来表征基板的表面张力。接触角越大,表面张力越小。表面张力较大时,会引起量子点大范围聚集,导致区域量子点浓度过大,引起浓度猝灭,所以,基板表面张力增大虽然能提升量子点的色纯度但也会导致其荧光强度下降。在365 nm紫外灯照射下可以明显看出基板与量子点分散液接触面荧光强度明显高于其它区域。通过荧光光谱仪测试量子点/聚氨酯复合膜发现,复合膜荧光强度也随表面张力的增大而减小。

关键词:量子点;复合膜;表面张力;荧光性能

中图分类号:

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2023)02-000

量子点作为纳米材料的一个重要领域,因其尺寸和颜色可调、荧光强而稳定、荧光寿命长^[1-4]等优异性能成为近年来的研究热点。而量子点薄膜具有色域覆盖率高、显色性好、性能稳定等^[5-7]优点,在显示领域备受关注。从发光二极管、液晶电视、平板电脑到智能手机,QD-LCD技术进入人们的日常生活,成为显示技术中不可替代的部分^[8]。制造量子点复合膜最方便、最直接的方法是将胶体量子点与聚合物或树脂混合,然后干燥溶剂。Li等^[9]通过将量子点与聚二甲基硅氧烷(PDMS)混合,制备了一种可拉伸、透明且颜色可调的量子点-PDMS薄膜。Liu等^[10]以量子点为模型墨水,使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)对基材表面进行修饰,通过喷墨打印制备出不同图案设计的量子点薄膜。

然而,在量子点与聚合物共混或者共混产物干燥过程中出现的量子点聚集现象,都会显著降低所获得的量子点复合膜的荧光强度^[11],因此,量子点复合膜的制备在目前来看仍是一种很大的挑战。本文采用离子共沉积法、一锅法分别制备得到

CdS@ZnS核壳结构量子点与水性聚氨酯,将两者共混,可得到一种高荧光强度、可拉伸的量子点/聚氨酯复合薄膜。量子点/聚氨酯复合膜的制备过程如图1所示。但是在实验中发现,用于量子点/聚氨酯混合液干燥的基板材质板会对量子点及量子点/聚氨酯薄膜的荧光性能产生影响。

不同材质的基板具有不同的表面张力,表面张力作为基板表面与其他物质相互作用自由能的重要参数,对基板的粘合、吸附、摩擦性能等都有十分重要的影响^[12]。本文通过测试不同基板干燥的量子点/聚氨酯复合膜的荧光强度研究复合膜的荧光强度随基板表面张力的变化规律;通过测试量子点/聚氨酯复合溶液的在不同材质比色皿中粒径大小变化来验证表面张力是否会引起量子点的聚集;同时,对量子点/聚氨酯复合膜的黏附性与基板表面张力的关系进行探究。这对于量子点制备量子点涂层、量子点膜、量子点荧光标签等有着重要的借鉴意义。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0043

收稿日期:2022-05-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U20A20144);石家庄市重点研发计划(211190271A)

通讯联系人:张丹,主要从事材料表面功能化研究,E-mail:zhangdan@jiangnan.edu.cn;

王娟,主要从事生物医药和纤维材料与应用的研究,E-mail:wangjuantju@126.com

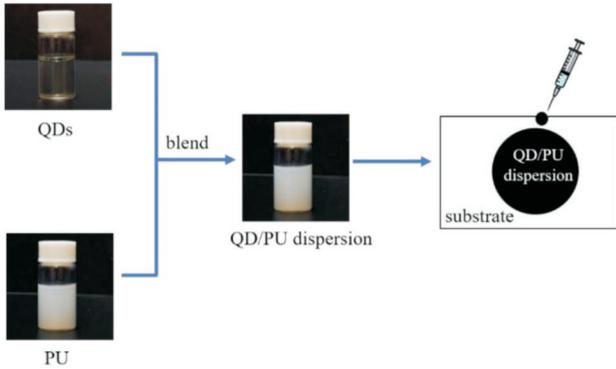


Fig.1 Preparation of the QD/PU composite film

1 实验部分

1.1 主要试剂与材料

羧甲基纤维素钠(CMC-Na,黏度 300~800 mPa·S)、氢氧化钠(NaOH,分析纯),氯化镉(CdCl_2 ,质量分数 99%)、硫化钠(Na_2S ,质量分数 98%)、六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$,质量分数 98%)、聚丙二醇-2000(PPG,质量分数 99%)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA,质量分数 98%)、异氰酸酯二异氰酸酯(IPDI,质量分数 99%)、乙二胺(EDA,质量分数 99%)、三乙胺(TEA,质量分数 99.5%)、丙酮(99.5%)、无水乙醇和玻片:均购于上海国药集团化学试剂有限公司;聚合物基板:购自深圳永信塑胶材料有限公司;钢板:购于汇德利金属材料有限公司;铝板:购于柏成激光材料公司;去离子水:实验室自制。

1.2 CMC-Na/CdS@ZnS 量子点的制备^[13]

将 0.03 g 羧甲基纤维素钠溶解于 50 g 去离子水,再加入 1 mL 0.02 mol/L 的 CdCl_2 溶液。超声使其均匀混合后滴加 NaOH 溶液调节 pH 至 8。将分散液转移至三口烧瓶内,氮气氛围加热(50 °C)搅拌 2 h。反应结束后,持续搅拌下以 0.1 mL/min 的速率加入 1 mL 的 0.02 mol/L Na_2S 溶液,搅拌 1 min,再以 0.2 mL/min 的速度依次加入 1 mL 的 0.02 mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2S 溶液。继续搅拌 5 min 后结束反应,得到 CMC-Na/CdS@ZnS 量子点分散液。

1.3 水性聚氨酯的制备^[14]

将 50 g PPG-2000, 3.4 g DMPA 和 16 mL IPDI 混合在三口烧瓶内,转移至油浴锅内,通入氮气,在 100 °C 下搅拌反应 4 h。反应结束后,将预聚物自然冷却至 40 °C 后加入 38 mL 丙酮。最后,在不断搅拌下缓慢滴加 1.2 mL EDA, 3.06 mL TEA 和 120 mL 去离子水的混合溶液。反应结束后除去丙酮得到水性聚氨酯溶液。

1.4 量子点/聚氨酯混合溶液的制备

以 1:1 的质量比分别取 CMC-Na/CdS@ZnS 量子点溶液和水性聚氨酯溶液混合,超声 30 min 后使其混合均匀,静置 1 h 后无沉淀发生即可用于下一步试验。

1.5 聚合物/金属基板前处理

金属基板在超声波清洗仪中超声 2 h,然后浸泡在稀盐酸中 30 min,除去表面上可能存在的有机物、杂质以及防锈层,使用去离子水反复清洗干净后保存在去离子水中备用。聚合物基板、玻片先用乙醇浸泡 10 min 除去表面可能存在的塑料添加剂,使用去离子水清洗干净后,干燥后保存备用。

1.6 基板上量子点-聚氨酯复合膜制备

将制备所得的量子点/聚氨酯混合溶液平均分成 6 份,滴在处理后的聚合物、金属基板上,在室温条件下自然干燥 24 h。最终,制得表面含有量子点-聚氨酯复合膜的基板。

1.7 测试与表征

1.7.1 CMC-Na/CdS@ZnS 量子点的结构表征: 通过 X 射线衍射仪(XRD, D2 PHASER, 德国布鲁克 AXS 有限公司)对 CMC-Na/CdS@ZnS 量子点的晶体结构进行表征。取 10 mL CdS@ZnS 量子点分散液于小烧杯中,在 60 °C 下加热蒸干溶剂,得到的干燥量子点用于 XRD 测试。

1.7.2 CMC-Na/CdS@ZnS 量子点分散液和量子点-聚氨酯复合膜的荧光强度测试: 使用荧光光谱仪(FS5, 英国爱丁堡仪器公司)测试 CMC-Na/CdS@ZnS 量子点分散液和量子点/聚氨酯复合膜的荧光强度。激发波长设定为 350 nm。

1.7.3 CMC-Na/CdS@ZnS 量子点分散液的透射电子显微镜分析: 将量子点分散液滴在薄碳网上,自然干燥。使用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100plus, 日本电子株式会社)在 60 kV 加速电压下观察量子点的分散情况。

1.7.4 水性聚氨酯红外光谱分析: 取 1 mL 水性聚氨酯滴在玻片上,自然干燥成膜后。使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet is 10, 美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司)在 500~4000 cm^{-1} 的波长区域内对聚氨酯膜进行表征。

1.7.5 基板接触角测试: 将经过前处理的不同基板使用接触角测量仪(DSA25S, 德国 Kruss)表征其接触角。

1.7.6 不同基板上制得量子点-聚氨酯复合膜黏附力测试: 使用万能电子试验机(EZ-LX, 中国岛津企业管理有限公司),采用 180° 剥离法,样品为正方

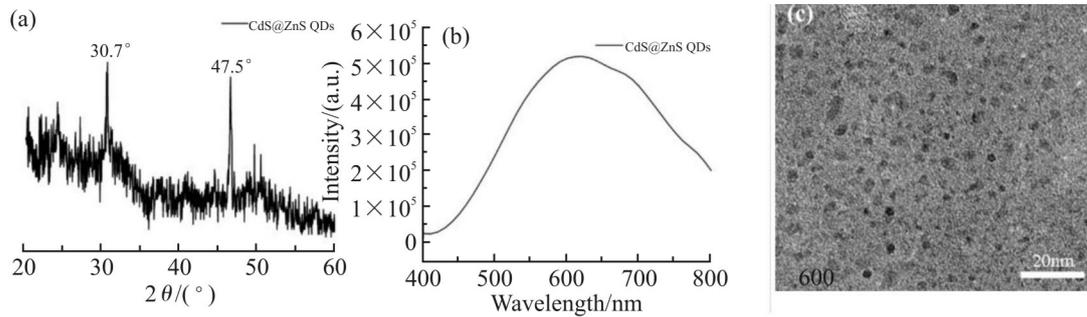


Fig.2 (a)XRD pattern, (b) PL emission spectrum and of (c) TEM image CdS@ZnS QDs

形,长宽为 1.5 cm,以 1 mm/s 的速度剥离。

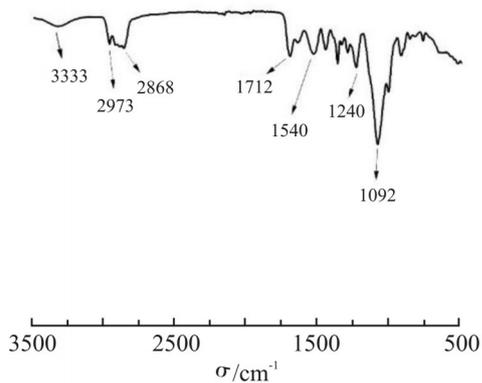


Fig.3 Infrared spectrum of PU

2 结果与讨论

2.1 CMC-Na/CdS@ZnS 量子点产物分析

Fig.2(a), Fig.2(b) 和 Fig.2(c) 分别为 CMC-Na/CdS@ZnS 量子点的 XRD、荧光光谱和透射电镜图。Fig 2(a)中, $2\theta=30.76^\circ$, 47.5° 的衍射峰分别对应于立方相 CdS (200) (PDF#10-0454) 和立方相 ZnS (220) (PDF#05-0566) 的晶面,证明 CdS@ZnS 核壳结构量子点合成成功。Fig.2(b)显示了 CdS@ZnS 量子点的

最大发射波长为 620 nm,与在 365 nm 紫外灯照射下量子点发光颜色为橙色现象相符合。Fig.2(c)透射电子显微镜测试显示了 CdS@ZnS 量子点分散均匀,无团聚现象。

2.2 水性聚氨酯红外光谱分析

水性聚氨酯红外光谱测试如 Fig.3 所示。在 3333 cm^{-1} 处具有 N—H 拉伸,在 2973 cm^{-1} 和 2868 cm^{-1} 处为 C—H 拉伸峰, 1712 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 处分别对应于 C=O 拉伸峰和 N—H 弯曲振动峰, 1240 cm^{-1} 和 1092 cm^{-1} 处都为 C—O 拉伸。此外,聚氨酯在 2240 cm^{-1} 处没有 N=C=O 伸缩,证明异佛尔酮二异氰酸酯中异氰酸酯基团已完全反应^[14]。

2.3 基板表面张力对量子点荧光性能的影响

在实际应用中,若要研究基板的表面能或表面张力,通常采用液滴在其表面上的接触角来表征,表面张力与接触角的关系可以表示为^[15]:

$$\cos\theta=1+b(\gamma_l-\gamma_s) \quad (1)$$

式中: γ_l —液气界面的液相表面张力; γ_s —固液界面的固体表面张力; b —常数; θ —液体与固体表面的接触角。在液体不变的情况下, γ_l 为固定值,所以接触角越大,表面张力越小。不同基板的接触角

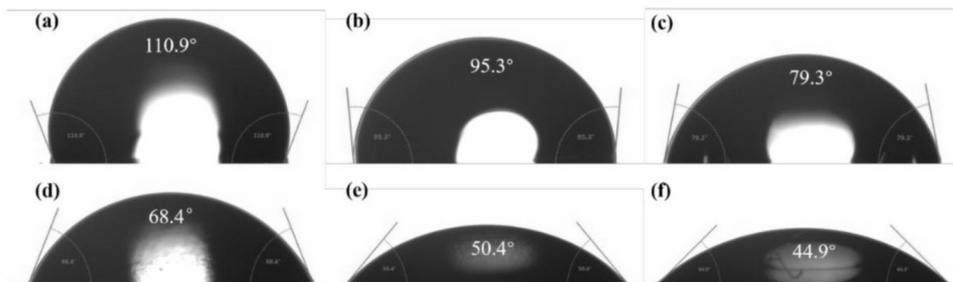


Fig.4 Contact angles on (a) PTFE, (b) PE, (c) PVC, (d) aluminum, (e) glass and (f) steel substrates

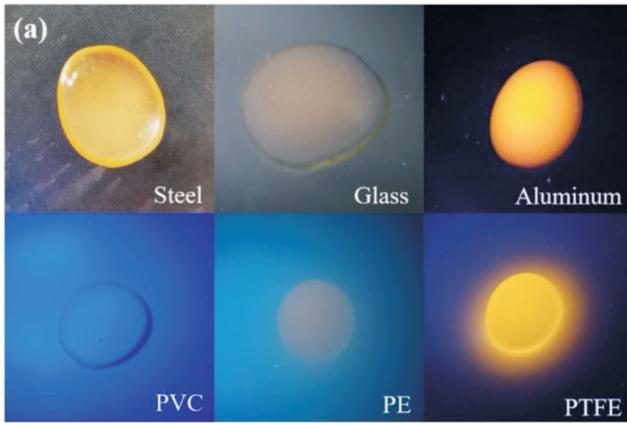
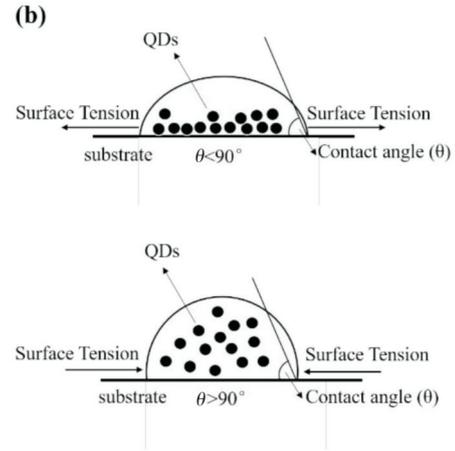


Fig.5 (a) Quantum dots on different substrates under 365 nm UV lamp; (b) schematic diagram of surface tension effect between substrate and quantum dots



如 Fig.4 所示。PTFE 和 PE 的接触角分别为 110.9° 和 95.3° ，液体不润湿固体，PVC、铝板、玻片和钢板的接触角分别为 79.3° ， 68.4° ， 50.4° 和 44.9° ，液体部分润湿固体。因此基板的表面张力大小为钢板 $>$ 玻片 $>$ 铝板 $>$ PVC $>$ PE $>$ PTFE。

将 CdS@ZnS 量子点分散液分别滴在 6 组基板上，使用 365 nm 紫外光照射，观察不同组量子点荧光强度和色纯度。Fig.5 (a) 为实验结果。由于聚乙烯板 (PE) 为透明米白色，聚氯乙烯板 (PVC) 为不透明深蓝色，载玻片白色并且透明，因此当紫外光照射到量子点时，它们会将紫外光全部吸收，所以无法清晰地显示出量子点的颜色。但是通过对比其他 3 组钢板、铝板和聚四氟乙烯板上量子点分散液的荧光强度，发现在聚四氟乙烯板上量子点的荧光强度明显高于另外 2 组，并且在铝板上荧光强度也优于钢板。因此可以初步推断出随着基板接触角减小，表面张力增大，量子点的荧光强度也随之减小。荧光光谱仪的使用需要将量子点分散液滴入石英比色皿中才能进行测试，若将量子点滴在基板上则无法通过荧光光谱仪进行表征。但是在下文中对不同组 QD/PU 复合膜的荧光强度测试则可以证明这一结论。

基板表面张力对量子点聚集状态影响如 Fig.5 (b) 所示。当接触角较小时，基板为亲水板，基板与量子点之间表面张力向外，导致大部分量子点会开始聚集在基板表面，此时基板表面层量子点浓度过大，当引起浓度聚集猝灭，导致荧光强度下降。随着接触角进一步减小，表面张力逐渐增大，浓度聚集猝灭现象也越来越明显。反观当接触角较大时，

基板表面张力较小，与液体接触时表面张力朝内，此时量子点并不容易发生聚集现象，因此荧光强度下降也并不明显。此外，从 Fig.6 可以发现，固液接触间荧光强度明显高于其他部位，这也可以证明基板的表面张力的确能引起量子点聚集。



Fig.6 Fluorescence of the interface between the substrate and QDs

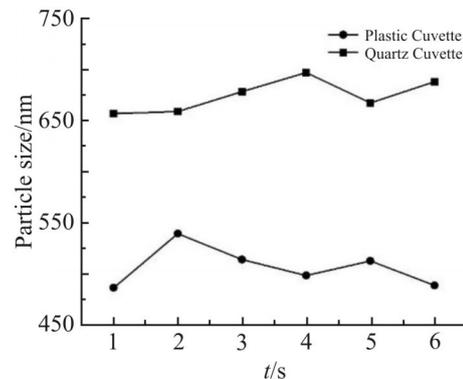


Fig.7 Particle size of quantum dot colloidal dispersion in different cuvettes

为了验证表面张力是否会引起量子点聚集现象，使用不同材质的比色皿测试量子点分散液的粒径，并比较其测得的粒径大小。粒径测试结果如 Fig.7 所示，从图中可以看出，使用石英比色皿的测

得的粒径数据主要分布在 650~700 nm 之间,平均粒径为 675 nm,而使用塑料比色皿测得的粒径数据主要分布在 475~550 nm 之间,平均粒径为 507 nm。对比发现,在石英比色皿中测得的粒径远大于塑料比色皿中,说明表面张力的确会引起量子点聚集。并且石英比色皿原材料为石英玻璃,与载玻片材质相似,接触角较小,表面张力较大,而塑料比色皿材质为聚苯乙烯,为疏水材料,表面张力较小。

2.4 基板表面张力对量子点/聚氨酯复合膜荧光强度的影响

为了证明基板表面张力会对 QD/PU 复合膜的荧光强度产生影响,对在不同基板上干燥的 QD/PU 复合膜进行荧光强度测试。结果如 Fig.8 所示, QD/PU 复合膜的荧光强度变化趋势与接触角变化相同,随着基板的接触角减小,基板的表面张力增大,复合膜的荧光强度下降。当基板为聚四氟乙烯板时,复合膜的荧光强度约为 5.5×10^5 ,但当基本为钢板时,复合膜荧光强度仅仅为 1.5×10^5 。在干燥过程中,基板表面张力会引起量子点聚集,导致浓度聚集猝灭引起量子点荧光强度下降。QD/PU 复合膜的荧光强度会随着表面张力的增大而减小这一结论也证实了 2.3 节中量子点荧光强度变化的推断。

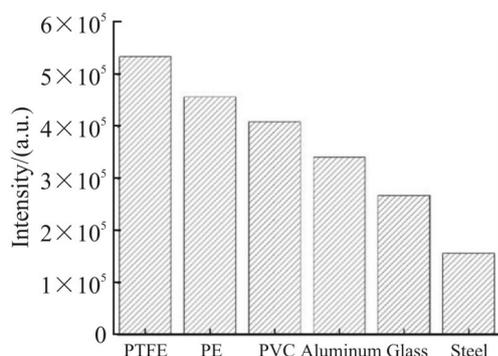


Fig.8 PL intensity of CMC- Na/QD/PU composite films on different substrates

2.5 基板表面张力对量子点/聚氨酯复合膜黏附力的影响

在不同基板上制备的量子点/聚氨酯复合膜的黏附力变化情况如 Fig.9 所示。从图中可以看出,随着基板接触角降低,表面张力增大,复合膜与基板间的剥离力也随之增大。根据杨氏方程:

$$W = \gamma_{LG}(1 + \cos\theta) \quad (2)$$

式中: W ——附着功,是指分离单位液-固接触面积所需之功,是液-固界面结合能力及两相分子间相互作用大小的表征; γ_{LG} ——液体的表面张力; θ ——接触

角。所以当固定液体时,附着功随着接触角的增大而减小。黏附力的测试对于量子点薄膜的其他应用有着重要的意义,例如量子点膜涂层。

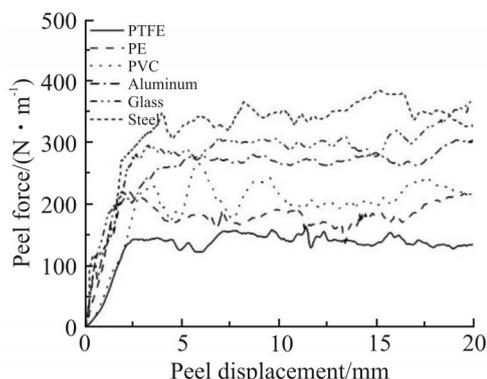


Fig.9 Adhesion of QD/PU composite films prepared on different substrates

3 结论

本文通过简单的方法制备了量子点/聚氨酯复合膜,制备过程绿色安全,实验可重复性高。通过改变干燥量子点膜基板的材质,研究了表面张力对于量子点胶体及量子点/聚氨酯复合膜的荧光性能的影响。实验表明,基板的表面张力越大,引起量子点的聚集现象越严重,量子点的荧光强度下降越明显;反之,表面张力越大,分离基板与量子点膜所需的剥离力也越大。该结论对于量子点荧光标签、涂层的制备具有重要意义。

参考文献:

- [1] Abitbol T, Gray D G. Incorporation into paper of cellulose triacetate films containing semiconductor nanoparticles[J]. Cellulose, 2009, 16: 319-326.
- [2] Scheibner M, Bracker A S, Kim D, *et al.* Essential concepts in the optical properties of quantum dot molecules[J]. Solid State Communications, 2009, 149: 1427-1435.
- [3] Kaiser U, Sabir N, Carrillo-Carrion C, *et al.* Förster resonance energy transfer mediated enhancement of the fluorescence lifetime of organic fluorophores to the millisecond range by coupling to Mn-doped CdS/ZnS quantum dots[J]. Nanotechnology, 2015, 27: 055101.
- [4] Zhou J, Yang Y, Zhang C Y. Toward biocompatible semiconductor quantum dots: from biosynthesis and bioconjugation to biomedical application[J]. Chemical Reviews, 2015, 115: 11669-11717.
- [5] Kang Y, Song Z, Jiang X, *et al.* Quantum dots for wide color gamut displays from photoluminescence to electroluminescence [J]. Nanoscale Research Letters, 2017, 12: 1-8.
- [6] Moon H, Lee C, Lee W, *et al.* Stability of quantum dots, quantum

- dot films, and quantum dot light - emitting diodes for display applications[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1804294.
- [7] Kim H J, Shin M H, Lee J Y, *et al.* Realization of 95% of the Rec. 2020 color gamut in a highly efficient LCD using a patterned quantum dot film[J]. *Optics Express*, 2017, 25: 10724-10734.
- [8] Shu Y, Lin X, Qin H, *et al.* Quantum dots for display applications [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132: 22496-22507.
- [9] Li F, Wang X, Xia Z, *et al.* Photoluminescence tuning in stretchable PDMS film grafted doped core/multishell quantum dots for anticounterfeiting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27: 1700051.
- [10] Liu Y, Han F, Li F, *et al.* Inkjet-printed unclonable quantum dot fluorescent anti-counterfeiting labels with artificial intelligence authentication[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1-9.
- [11] Noh M, Kim T, Lee H, *et al.* Fluorescence quenching caused by aggregation of water-soluble CdSe quantum dots[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 359: 39-44.
- [12] 陈晓磊. 固体聚合物表面接触角的测量及表面能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- Chen X L. Measurement of contact angle and surface energy of solid polymer surface[J]. Changsha: Central South University, 2012.
- [13] Chen L, Liu Y, Lai C, *et al.* Aqueous synthesis and biostabilization of CdS@ZnS quantum dots for bioimaging applications[J]. *Materials Research Express*, 2015, 2: 105401.
- [14] Si P, Yu L, Zhao B. Poly methacrylic acid sodium salt (PMANa)/polyurethane (PU) latex-polyelectrolyte colloid systems enabling one-pot fabrication of nonperiodic structured mechanoresponsive smart windows[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 27607-27613.
- [15] 黄林兵, 詹晓力, 易玲敏, 等. PS-b-PMTFPS/PS 共混杂聚合物的接触角和表面张力[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(2): 141-144.
- Hang L B, Zhan X L, Yi L M, *et al.* Contact angle and surface tension study of the blends of ps-b-pmtfps and polystyrene[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2006, 22(2): 141-144.

Effect of Substrate Surface Tension on Fluorescence Properties of Quantum Dot Colloids and Quantum Dots/Polyurethane Composite Films

Tao Lü¹, Yun Wu¹, Pengxiang Si¹, Zhu Long¹, Juan Wang², Dan Zhang¹

(1. The Key Laboratory of Ecological Textiles of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Technology Innovation Center of Hebei for Fiber Material, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China)

ABSTRACT: Aqueous CdS@ZnS core-shell quantum dots (QDs) and water-based polyurethane (PU) were prepared by ion co-deposition method and one-pot method, respectively. After the QDs and PU were uniformly mixed at the mass ratio of 1:1, they were dropped on substrates with different surface tensions in order to form QDs/PU composite film after natural drying. The studies show that the surface tension of the substrate can directly affect the fluorescence properties of QDs and QDs/PU films. In this paper, the surface tension of the substrate was characterized by measuring the contact angle. The larger the contact angle is, the smaller the surface tension is. When the surface tension is large, it will cause a large-scale aggregation of QDs, resulting in an excessive concentration of regional QDs, and causing the concentration to be quenched. Although the increase of the surface tension of the substrate can improve the color purity of the quantum dots, it will also lead to a decrease in its fluorescence intensity. Under the 365 nm of UV lamp, it can be clearly seen that the fluorescence intensity of the interface between the substrate and the quantum dot dispersion is significantly higher than that of other areas. The QDs/PU composite film was tested by fluorescence spectrometer, and it is found that the fluorescence intensity of the composite films also decreases with the increase of surface tension.