

一类新颖含 C₆₀复合材料的合成及其 光限制效应的研究*

夏海平 朱从善 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 报道了在 C₆₀与 NH₂(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃ 中的胺基反应生成 C₆₀-NH₂(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃ 物质后引入 r-缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷[CH₂OCHCH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane, 简称 KH560]与二甲基二乙氧基硅烷[(CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂, Diethoxydimethylsilane, 简称 DTDS]物质的溶胶-凝胶过程。成品之后的有机-无机复合材料表现了较强的机械性, 弹性和抗激光损伤性。克服了 C₆₀-NH₂(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃ 物质直接固化后的脆性。块体材料能在机器上手工抛光而不破裂, 加工成实验所需的光学面。比表面积测试(BET)实验显示这种材料的微孔表积极其小, 为 0.6502 m²/g。用 YAG 调 Q、脉宽 10 ns、波长 532 nm 的激光器实现了这类新型材料的光限制效应。

关键词 C₆₀, 复合材料, 光限制效应。

1 引 言

把富勒烯溶解于液体中或掺入于固体介质中, 进行光限制及反饱和性质的研究已有文献报道^[1-3]。选取和合成优良性质的介质材料显得至关重要。物化性能稳定与抗激光损伤强的无机性和韧性良好的有机性相结合是当今材料研究的热点。有机改性的硅酸盐表现出较低的气孔率和较高的力学性能。使它在热处理之前可以切割, 打磨和抛光等机械加工手段。Schmidt 首先开展了溶胶-凝胶法引入有机化合物基团到玻璃网络中的研究^[4, 5]。改善了无机材料的脆性, 使掺入于凝胶中的激光染料的稳定性得到了改善和发光强度得到了加强。Bell 等通过 C₆₀与 NH₂(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃ 物质直接产生化学反应, 随着固化的进行, C₆₀参与了整个非晶态的网络结构^[6]。本文作者发现 C₆₀-NH₂(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃ 直接固化的物质, 其机械强度较脆, 很难进行手工抛光。在此物质中, 用溶胶-凝胶工艺, 引入 KH560 与 DTDS, 通过打开 KH560 中的环氧基团参与网络结构^[4, 5]和 DTDS 中的有机基团来改善这类材料的性能, 这样合成的复合材料手工抛光而不破裂, 从而可加工成所需的光学面。在脉宽为 10 ns 的 532 nm 激光入射功率密度达 4 J/cm² 时, 在显微镜下观察块体材料还未损坏。比起文献 [1] 报道的 C₆₀/PMMA 有机玻璃复合材料所用的入射激光功率密度(只有 1.8 J/cm²、15 ns、

* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1996 年 12 月 16 日; 收到修改稿日期: 1997 年 2 月 12 日

532 nm) 要高得多。用调 Q、10 ns、Nd·YAG 倍频光实现并测定了不同 C₆₀掺杂浓度下的光限制效应。这为富勒烯物质应用中的器件固体化提供了潜在的可能性。

Table 1. The precursor compositions of the samples

component mol No.	KH560	C ₂ H ₅ OH	0.04N HCl	DTDS	KH550	C ₆₀ /Si molar ratio	thickness (cm)
1	1	3.0	4		0.37	4.48×10^{-4}	0.115
2	1	3.2	1.8		0.25	2.0×10^{-4}	0.11
3	1	3.5	1.5		0.14	0.81×10^{-4}	0.189
4	1	3.0	1.7	0.5	0.38	1.3×10^{-4}	0.15

KH550= 3- Aminopropyltriethoxysilane, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

KH560= 3- Glycidoxypropyltrimethoxysilane, $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

DTDS= Diethoxydimethylsilane, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

2 实 验

2.1 溶胶-凝胶过程

C₆₀(纯度 99.9%) 购于武汉大学, KH550 购于上海树脂厂, DTDS 购于日本东京化成工业株式会社。其余均购于上海化学试剂商店。实验的先躯体配方和溶胶凝胶工艺过程分别见表 1 和图 1。

不同 C₆₀含量的 KH550 溶液, 其未同 C₆₀起反应的胺基 (-NH₂) 数量多少对溶胶凝胶过程起重要作用。每个 C₆₀分子最多能同 14 个分子的胺基进行化学反应^[6]。在制备过程中一旦加入 C₆₀-KH550, 由于胺基碱性的作用, 水解与聚合反应速度迅速增快。一般随 C₆₀在 KH550 中的浓度增加, 可增加水的加入量。随着乙氧基 (-OC₂H₅) 的水化和聚合反应的进行, 与 NH₂ 相联结的 C₆₀就参与了整个有机-无机非晶态网络。另外, 用碱(NaAc) 作催化剂, 其成品比用盐酸作催化剂的机械强度差。搅拌之后的凝胶在 50℃烘箱中放置 20 天左右。即成干凝胶。

2.2 紫外-可见光谱与比表面积测试实验

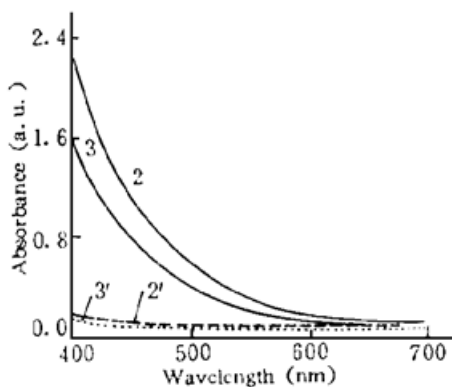


Fig. 2 UV-Visible spectra of 2, 2': sample 2 and it's blank slab, 3, 3': sample 3 and it's blank slab

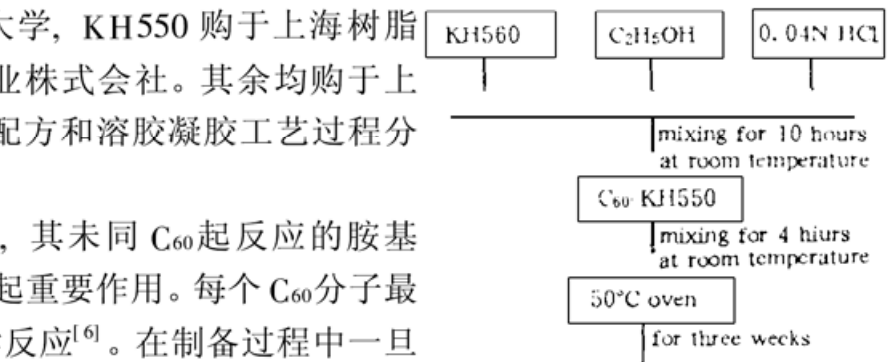


Fig. 1 The schedule of the sol-gel process of sample B

紫外-可见光谱用型号为 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIRS 的光谱测试仪测得。图 2 是 2[#] 块体样品经 70℃热处理 4 小时, 在 400~700 nm 范围的吸收光谱。比表面积测试实验使用了型号为 ASAP200 的仪器测得比表面和气孔率。从图 3(a) 吸附曲线可知, 其气体吸附体积相当小。表明其表面微孔体积很小。从图 3(b) 的比表面积测试图并经计算机处理, 得出其比表面积为 0.6502 m²/g。比起普通的凝胶由酸作催化剂(大约为 100 m²/g 左右)小得多。这种极小气孔率的有机改性材料具有较强的机械强度, 在未进行热处理前能进行打磨, 抛光而不开裂。

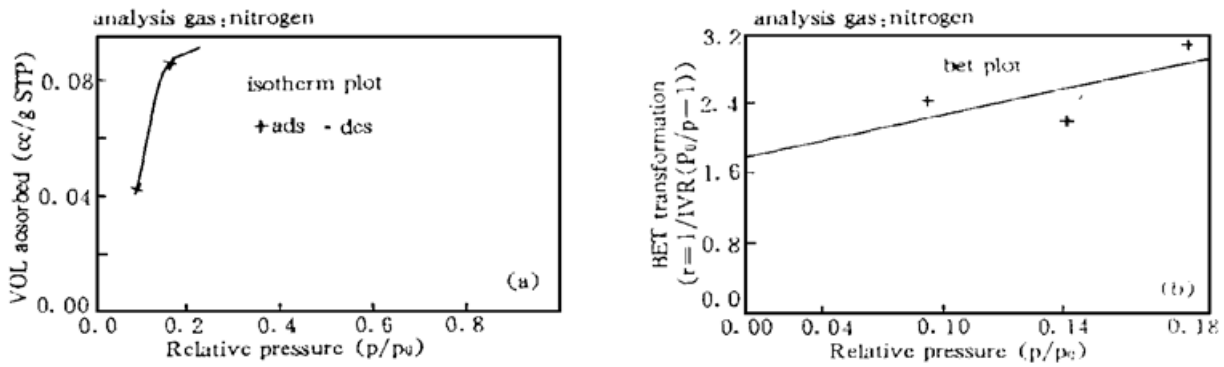
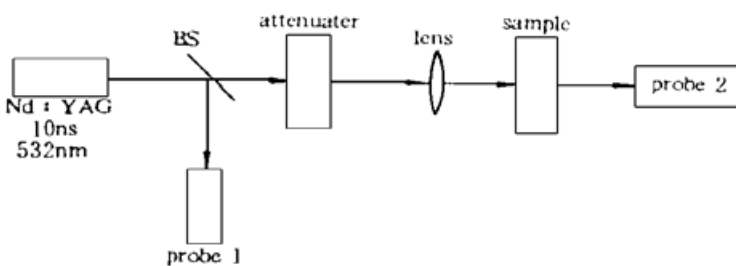


Fig. 3 (a) Nitrogen absorption, (b) BET experiment of sample1

2.3 反饱和与光限制效应

本实验用调Q、脉宽 10 ns 的 Nd·YAG 倍频激光作为光限制效应的实验光源。如图 4 所示。



激光束用 150 mm 的透镜聚焦。薄样品作近似处理。光斑的大小用刀口扫描法测得。从激光器出射的脉冲光经分光束器 BS 分为两束，一束为探测光，由 Model PT-1 型能量功率计接收，另一束经透镜聚焦后正入射样品，透射光

由 RJ-7610 型能量计接收。随着激光功率的增加，逐渐明显地显示出反饱和特性。

图 5 为 2[#] 样品，C₆₀浓度为 2.0 × 10⁻⁴ (C₆₀/Si 摩尔比)，厚度为 0.11 cm 的典型光限制效应曲线。由于进行手工抛光，其对应空白样品的透过率达 90%。在低入射能量下，其线性透过率约为 40% 左右。光能量被限制在 0.6 J/cm² 之内。图 6 是 C₆₀在不同基质和不同浓度下的光限制曲线。1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 样品的线性透过率分别为 53%、43%、40% 和 14.9%。随着 C₆₀浓度的增加，光限制阈值减少。在 1[#] 样品中，光能量被限制在 0.4 J/cm² 内。

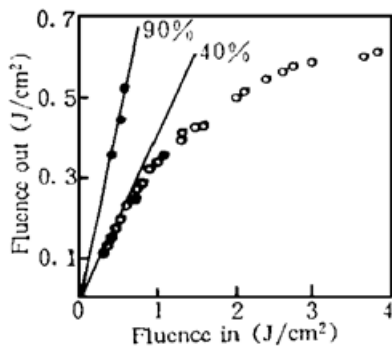


Fig. 5 Typical optical limiting data of ○: sample2, ●: it's blank slab

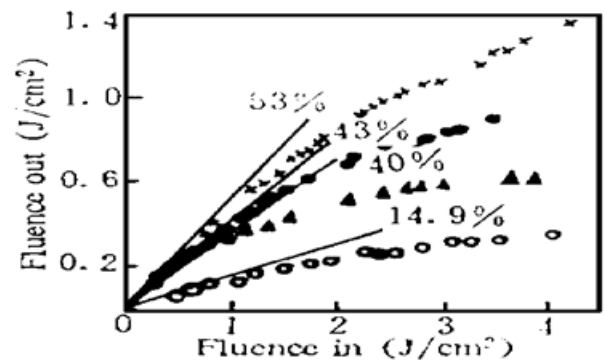


Fig. 6 Comparison of the optical limiting data ○: sample1, ▲: sample2, +: sample3, ●: sample4

3 结果与讨论

从图 2 可见，其基质成份在 532 nm 的吸收很小。根据从吸收公式演变而来的以下式子，定义参数 P 为

$$P = - (DXN) / \ln T$$

式中 D 为样品的厚度, N 为 C₆₀ 的浓度, T 为激光的透过率。参数 P 的大小能反映 C₆₀ 在介质中的吸收特征。其大小由 C₆₀ 的吸收大小、基质材料的吸收、非完全光学基质表面的反射和块体材料的散射等因素所决定。根据图 6 和表 1 可计算 1[#] 到 4[#] 样品的 P 值在低激光入射功率时分别为 2.71×10^{-5} , 2.40×10^{-5} , 2.41×10^{-5} , 2.31×10^{-5} 。比较上述 P 值的大小, 不难发现, 它们的数值基本上相等。在基质材料的吸收极其小时, 这说明 C₆₀ 很可能处于 KH550/KH560 相类似的周边环境, 即被 N 原子所包围的环境。与 C₆₀ 在甲苯和 PMMA 介质中的光限制效应相比^[2, 3], 其光限制效应比这里的结果明显。作者认为这主要是由于 C₆₀ 与介质中的 NH₂-基团发生结构关联, 同时受到非晶态介质的束缚, 使得 C₆₀ 在强激光作用下不易极化所致。但掺入并与介质发生结构关联的 C₆₀, 由于基质的高致密性、较高的机械性和物化稳定性, 使这类复合材料具有较强的抗氧化性能。对外界的热、光作用显示较高的稳定性。

结 论 用溶胶-凝胶工艺合成了气孔少、较强机械强度连接 C₆₀ 的有机-无机复合新颖光功能材料; 测定了这种材料的比表面积, 几乎不存在气孔表面; 用调 Q 、脉宽为 10 ns 的 532 nm YAG 倍频激光器实现了这些材料的光限制效应。

参 考 文 献

- [1] Michele Maggini, Gianfranco Scorrano, Manrizio Prato *et al.*, C₆₀ derivatives embedded in sol-gel silica film. *Adv. Mater.*, 1995, **7**(4): 405~407
- [2] L. W. Tutt, Alan Kost., Optical limiting performance of C₆₀ and C₇₀. *Nature*, 1992, **356**(6366): 225~226
- [3] A. Kost, L. Tutt, Marvin B. Klein *et al.*, Optical limiting with C₆₀ in polymethyl methacrylate. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(5): 334~336
- [4] H. Schmidt., Organic modification of glass structure new glasses or new polymers? *J. Non-Crystal Solids*, 1989, **112**(1-3): 419~423
- [5] H. Schmidt., Sol-gel manocomposites as functional optical materials. *Proc. SPIE*, 1992, **1758**: 396~402
- [6] William L. Bell, Zhiping Jiang, Steven D. Dietz, *Proc. Symp. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Material*. Ed.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff; Publ. by The Electrochemical Society, USA, Proc. 1994, **94-24**: 92~106

Fabrication of Ormosils Connecting with C₆₀ and Its Optical Limiting Effect

Xia Haiping Zhu Congshan Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 16 December 1996; revised 12 February 1997)

Abstract The sol-gel process of C₆₀-NH₂(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃ (C₆₀-3-Aminopropyltriethoxysilane or C₆₀-KH550) mixing with CH₂OCHCH₂O(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane or KH560) and (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂ (Diethoxydimethylmethoxysilane, DTDS) were reported. The ormosils connecting with C₆₀ possessed good flexibility and mechanical strength. BET experiment showed that these materials have quite small pore. The compound can be polished on the machine. By using a Nd:YAG laser with 10 ns pulse duration and 532 nm wavelength, the optical limiting behavior of C₆₀ connecting with gel net was measured and demonstrated.

Key words C₆₀, ormosil, optical limiting effect.