

接枝丙烯酸聚乙烯表面诱导生成硫化镉及其形貌研究

陈爽 侯铮迟 张凤英

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 分别以体积比为 1:1 的异丙醇/水、甲醇/水混合溶剂作为接枝溶剂,通过调节丙烯酸单体浓度得到不同接枝率和不同表面接枝链分布的接枝膜,用接枝膜诱导形成了不同形貌特征的硫化镉。研究表明,接枝率越大,硫化镉在聚乙烯接枝膜表面的分布越密集;与甲醇/水为混合接枝溶剂相比,在异丙醇/水为混合接枝溶剂的接枝膜上的硫化镉颗粒分布比较均匀。

关键词 聚乙烯, 丙烯酸, 辐射接枝, 硫化镉

中图分类号 O631.34, O614.24⁺², O613.51

硫化镉(CdS)是一种典型的 II-VI 族半导体化合物,具有优异的光电转换特性和光学性能,广泛应用于发光二极管、太阳能电池、非线性光学器件和其他光电器件^[1,2]。制备 CdS 材料的方法有许多,如单分子模板合成法^[3]、仿生合成法^[4,5]、溶剂-水热合成法^[6],还有使用胶棉人工活性膜^[7]或聚四氟乙烯等高分子多孔膜^[8]和全氟羧酸阳离子离子交换膜等^[9]作为模板的高分子模板合成法。以高分子膜作为模板诱导生长 CdS 光电材料有很多优点,能把光电材料优异的光电性能和膜材料的力学性能很好地结合起来,而且能通过膜的表面和体结构变化调控光电材料的形貌和晶型特征,满足生产和研究的需要。

然而,国内外尚未见到以高分子辐射接枝膜为模板制备 CdS 材料的报道。辐射接枝方法适用于绝大多数高分子材料,选择的接枝单体也很多,因此可以方便地改变高分子膜表面化学结构。辐射接枝技术制备高分子模板,可由吸收剂量、剂量率、阻聚剂用量、溶剂体系等接枝条件控制接枝率和接枝链分布^[10,11]。本课题组前期研究中^[12],用染色切片显微观察结合红外吸收光谱定量分析,研究了接枝溶剂、阻聚剂用量及单体浓度对丙烯酸接枝链在聚乙烯膜中分布的影响,并尝试了在辐射接枝聚乙烯(Polyethylene, PE)表面生长碳酸钙晶体^[13]。本工作则利用接枝丙烯酸 PE 膜诱导生长 CdS,改变接枝溶剂和单体浓度制备得到不同接枝链分布的 PE 接枝膜,研究它们对 CdS 形貌的影响。本研究为制备光电材料-聚合物复合材料提供了一种新方法,也

为深入研究接枝链在分子膜表面的分布提供了借鉴。

1 材料和方法

1.1 材料

PE 膜:平板硫化机热压法自制,厚度 270—320 μm ,原料为宇部与产株式会社的低密度聚乙烯(Low density polyethylene, LDPE);丙烯酸(Acrylic acid, AAc):国药集团化学试剂有限公司,化学纯,使用前未经纯化除去阻聚剂;甲醇、异丙醇和乙醇,上海振兴化工一厂,分析纯;乙酸铜($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$):上海振欣试剂厂,分析纯;氯化镉($\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$):上海亭新化工试剂厂,分析纯;硫化钠($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$):上海统亚化工科技发展有限公司,分析纯;实验中所有用水均为去离子水。

1.2 样品制备与测试

1.2.1 聚乙烯膜辐射接枝丙烯酸 将 PE 膜裁切成 3.5cm $\times$ 10cm 的长方形,用去离子水、乙醇洗净,烘干恒重,放入辐照管,加入浓度分别为 10、20、30 vol.%的 AAc 单体溶液 100mL (以体积比为 1:1 的甲醇/水或异丙醇/水的混合溶剂为接枝溶剂,加入 0.05g 乙酸铜作阻聚剂),通氮气 15min 充分除氧后密封,⁶⁰Co γ 射线辐照 10kGy,剂量率 0.6kGy/h。辐照样品以 1:2 体积比的水/乙醇混合溶剂抽提 72 h,除去均聚物,65 $^\circ\text{C}$ 真空烘箱干燥至恒重。用热压法制得的 PE 膜很难保证厚度完全一致,故接枝率

第一作者:陈爽,男,1981年11月出生,2003年毕业于湖南衡阳师范学院化学与材料科学系,现为上海应用物理研究所无机化学专业硕士研究生

通讯联系人:侯铮迟

收稿日期:初稿 2006-11-15,修回 2006-12-12

(Degree of grafting, DG) 为单位面积接枝率:

$$DG = (W_g - W_0) / S \text{ (mg/cm}^2\text{)}$$

式中, W_0 、 W_g 分别为 PE 膜接枝前后的质量, $S=70\text{cm}^2$ 为接枝膜表面积。

1.2.2 硫化镉诱导生长 接枝膜裁切为 $1.5\text{cm} \times 2\text{cm}$ 样品, 浸入 100mL 的 0.1mol/L CdCl_2 溶液中, 置于 35°C 恒温培养箱(PYX-DHS-35 $\times$ 40, 上海跃进医疗器械一厂)中 6h。取出接枝膜, 去离子水冲洗三次。

将上述样品浸入 100mL 的 $0.1\text{mol/L Na}_2\text{S}$ 溶液中, 置于 35°C 恒温培养箱中 6h。取出接枝膜, 以去离子水冲洗三次, 60°C 真空烘干待用。

1.3 样品测试方法

1.3.1 ATR-FTIR 测试 用衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR, Avater 360 型, Nicolet 公司)检测接枝膜和生长有 CdS 的样品。测试前样品用红外灯干燥。

1.3.2 SEM 测试 对样品作喷金(厚度约 10nm)处理, 扫描电镜(SEM, 1530VP 型, 德国 LED 公司)观察生长有 CdS 样品的形貌变化。用能量色散 X 射线(Energy dispersion X-ray, EDX)分析法对诱导生长有 CdS 的样品作元素分析。

2 结果和讨论

2.1 混合溶剂对聚乙烯接枝膜接枝的影响

图 1 表示用混合溶剂(甲醇/水或异丙醇/水)或用水作溶剂^[12]的接枝率。由图 1 可见, 三种接枝率均随着单体浓度的增加而增大。其中, 用异丙醇/水混合溶剂作接枝溶剂的接枝率略小于甲醇/水混合溶剂, 以水作溶剂接枝的接枝率则小于前两者。在下文的讨论中, 用“I 型接枝膜”代表以异丙醇/水混合溶剂(体积比 1:1)为接枝溶剂得到的接枝膜, 用“M 型接枝膜”代表以甲醇/水混合溶剂(体积比 1:1)为接枝溶剂得到的接枝膜。

文献[12]曾报道, 乙醇溶剂接枝中若不用阻聚剂, 当 AAc 单体浓度大于 10vol. % 时, 接枝溶液就变得十分粘稠, 接枝率极低, 接枝链分布也极不均匀, 故须在接枝溶剂中加入一定量的阻聚剂。

本实验中发现, 加有阻聚剂的醇/水混合溶剂的接枝溶液粘度在辐照前后变化不大, 明显小于加有阻聚剂的水溶剂接枝。这是因为醇具有较高的链转移常数(甲醇: $C_s = 0.36 \times 10^{-4}$, 80°C ; 异丙醇: $C_s = 28.7 \times 10^{-4}$, 80°C)^[14], 能抑制 AAc 的均聚, 在与阻聚剂的协同作用下, 降低了接枝体系的粘度。体系粘度低有利于单体向聚合物基材内部扩散, 促进接

枝反应, 提高接枝率^[15,16]。需要特别指出的是, 醇的链转移作用可导致聚合过程中的 PAAc 增长链自由基向醇分子转移, 最终使接枝链变短。下文还将探讨使用阻聚剂条件下的醇/水混合溶剂接枝对表面接枝链分布的影响。

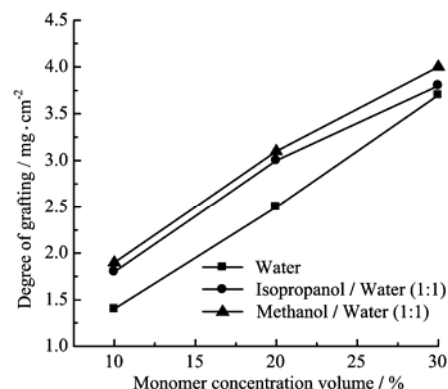


Fig.1 Degree of grafting on LDPE films in different solvents with different concentrations of AAC monomer [Cu^{2+}] = $2.5 \times 10^{-3}\text{mol/L}$; absorbed dose: 10kGy; dose rate: 0.6kGy/h

2.2 接枝膜诱导生成硫化镉分析

把辐射接枝聚合物应用于含 Cd^{2+} 废水处理, 已有不少报道^[11,17,18], 其原理基于接枝链中的极性阴离子基团对 Cd^{2+} 的较强吸附作用, 通常情况下, PAAc-g-LDPE 膜对 Cd^{2+} 进行 3h 吸附就达饱和^[17]。羧酸根对 Cd^{2+} 有较强吸附能力, 将接枝丙烯酸 PE 膜在 CdCl_2 溶液中浸泡 6 h, 可使接枝膜表面吸附足够多的 Cd^{2+} 。再将表面吸附有 Cd^{2+} 的接枝膜浸入 Na_2S 溶液中, 由于 CdS 的溶解度积常数低 ($K_{sp} = 8.0 \times 10^{-27}$), 接枝膜表面吸附的 Cd^{2+} 与 Na_2S 溶液中高浓度的 S^{2-} 迅速反应, 生成附着在接枝膜表层的 CdS。反应完成后, 接枝膜由半透明变为亮黄色。

比较接枝丙烯酸 PE 膜诱导 CdS 前后的 ATR-FTIR 吸收光谱(见图 2), 可发现: (1) 丙烯酸接枝链的羰基峰从 1710cm^{-1} 红移至 1570cm^{-1} , 这可解释为 Cd^{2+} 与羧酸根的络合作用, 降低了羧酸根上羰基的振动频率; (2) 诱导 CdS 后样品在 2925cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_2$ 和 2850cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰强度变弱, 这是由于表面覆盖 CdS 后, 膜本底的信号减弱; 同理, 1250cm^{-1} 和 1175cm^{-1} 的 C-O 伸缩振动峰也减弱甚至消失; (3) 诱导 CdS 后样品在 1460cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_2$ 弯曲振动峰分裂成两个峰, 这也许由邻近羧基与 Cd^{2+} 络合引起。需要指出的是, 所有的接枝膜在诱导 CdS 后都发生了上述变化。

对使用接枝率为 3.0mg/cm^2 的 I 型接枝膜+CdS 样品进行的 EDX 分析(见表 1)表明, Cd 和 S 元

素的含量比为 1:1。样品中的钠可归因于硫化钠溶液浸泡时接枝链羧酸根的吸附和 CdS 的挟带作用。

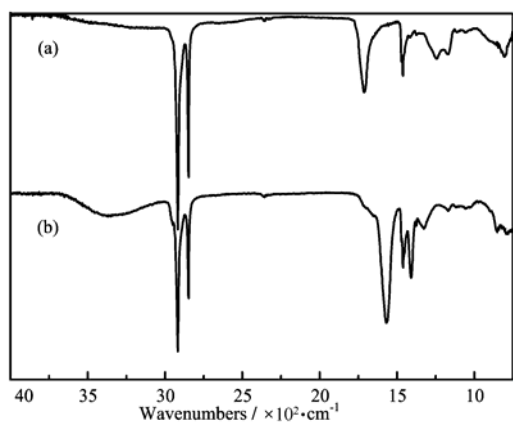


Fig.2 ATR-FTIR spectra of LDPE film grafted in isopropanol/water (volume ratio: 1:1) at [AAc]=30 vol.% (a) and the grafted film with CdS formation (b)

Table 1 Elemental concentrations of CdS/LDPE-g-AAc film by EDX analysis* (%)

Element	C	O	Na	S	Cd
Weight	65.31	21.52	9.48	0.88	2.81
Atomic	75.03	18.56	5.69	0.38	0.34

*Grafting solvent: isopropanol/water (volume ratio: 1:1); Degree of grafting, 3.0 mg/cm²

图 3 与图 4 是不同接枝率和溶剂的接枝膜上 CdS 的 SEM 图象。由图 3 (I 型接枝膜) 可见, 接枝率较小 (1.8mg/cm²) 样品的 CdS 形貌较稀疏,

颗粒呈无规则形状, 密度明显小于接枝率较大样品 (3.0mg/cm² 和 3.8mg/cm²); 接枝率为 3.0mg/cm² 样品的 CdS 粒径为 50—120nm, 均匀分布于接枝膜表面, 而接枝率为 3.8mg/cm² 样品的 CdS 又变大 (100—200 nm), 但分布更为均匀。由图 4 (M 型接枝膜) 可见, 甲醇/水混合溶剂接枝时, 接枝率为 1.9mg/cm² 和 3.1mg/cm² 样品的 CdS 粒径均为 50—200nm, 前者的分布较为均匀, 后者的密度较大但不太均匀; 接枝率为 4.1mg/cm² 样品的 CdS 粒径与前两样品类似, 而形貌则更均匀。与 I 型接枝膜相比较, M 型接枝膜上的 CdS 的密度变化不明显, 不如 I 型接枝膜那样呈现一定的粒径变化规律; 低接枝率的 I 型接枝膜上的 CdS 密度小于 M 型接枝膜, 高接枝率的 I 型接枝膜上的 CdS 密度明显大于 M 型接枝膜, 且粒子粒径小、分布均匀。

两相比较的两种接枝膜样品的接枝率相差无几, 说明其 CdS 形貌差异并非由接枝率差异引起, 而很可能与 PAAc 接枝链在聚乙烯表面的分布状况有关。一般说来, 接枝率越大, 表面接枝点越多, 接枝链分布越均匀, 接枝链吸附的 Cd²⁺ 越多, 最后生成的 CdS 也越密集, 粒径也越大。但 I 型和 M 型接枝膜诱导生成的 CdS 形貌差异, 或许缘于异丙醇的较强链转移能力使表面接枝链较短, 导致 CdS 颗粒的小粒径和密集分布; 抑或 I 型和 M 型接枝膜的表面接枝点多少的差异也有影响。这一现象以及如何更好控制 CdS 的粒径与分布, 有待更深入的研究。

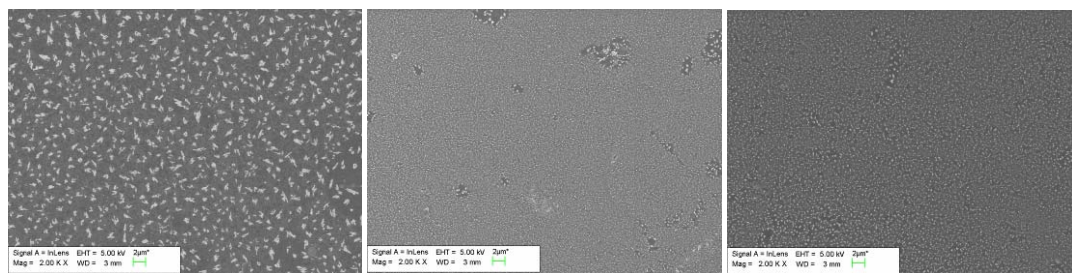


Fig.3 Morphologies of CdS / LDPE-g-AAc films Solvent, isopropanol/water (volume ratio: 1:1); [AAc] from left to right: 10%, 20%, 30%; degree of grafting from left to right: 1.8, 3.0, 3.8 mg/cm²

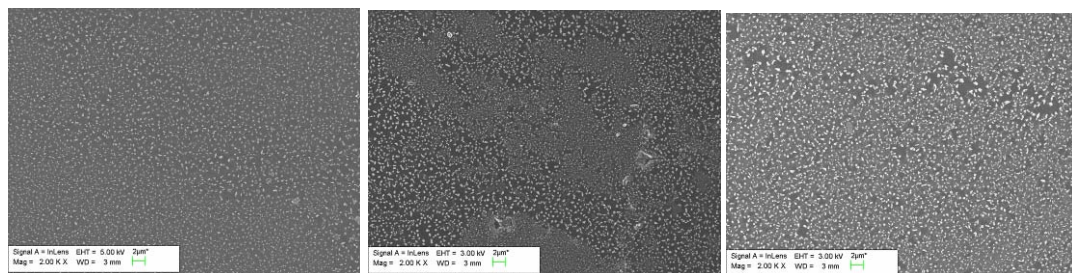


Fig.4 Morphologies of CdS / LDPE-g-AAc films Solvent, methanol/water (volume ratio: 1:1); [AAc] from left to right: 10%, 20%, 30%; degree of grafting from left to right: 1.9, 3.1, 4.1mg/cm²

3 结论

通过改变接枝溶剂和丙烯酸单体浓度, 制备了具有不同接枝链分布的 PE 接枝膜, 并在接枝膜上诱导生成了不同形貌特征的 CdS。研究表明, CdS 的致密程度与接枝率密切相关, 接枝率越高, 诱导生成的 CdS 越致密; CdS 粒子在接枝膜表面的分布均匀性则与辐射接枝时使用的接枝溶剂相关, 与甲醇/水为混合接枝溶剂相比, 在异丙醇/水为混合接枝溶剂下得到的接枝膜表面上形成的 CdS 颗粒分布较为均匀。

参考文献

- Amalnerkar D P, Mater Chem Phys, 1999, **60**(1): 1-21
- Kar S, Chaudhuri S. Synth React Inorg M, 2006, **36**(3): 289-312
- Chen C, Lin J. Adv Mater, 2001, **13**(2): 136-139
- Liang H, Angelini T E, Ho J, *et al.* J Am Chem Soc, 2003, **125**: 11786-11787
- 吴庆生, 郑能武, 丁亚平, 等. 高等学校化学学报, 2000, **21**(10): 1471-1478
WU Qingsheng, ZHENG Nengwu, DING Yaping, *et al.* Chem J Chinese Universities, 2000, **21**(10): 1471-1478
- Yang J, Zeng J H, Yu S H. Chem Mater, 2000, **12**: 3259-3263
- 吴庆生, 刘金库, 丁亚平, 等. 化学学报, 2003, **61**(11): 1824-1827
WU Qingsheng, LIU Jinku, DING Yaping, *et al.* Acta Chim Sin, 2003, **61**(11): 1824-1827
- 张震雷, 吴庆生, 丁亚平. 应用化学, 2004, **21**(8): 762-765
ZHANG Zhenlei, WU Qingsheng, DING Yaping. Chin J Appl Chem, 2004, **21**(8): 762-765
- 周晓文, 李学萍, 林原, 等. 半导体学报, 1994, **15**(12): 858-863
ZHOU Xiaowen, LI Xueping, LIN Yuan, *et al.* Chin J Semicond, 1994, **15**(12): 858-863
- Nasef M M, Hegazy E A. Prog Polym Sci, 2004, **29**(6): 499-561
- 侯铮迟, 谢雷东, 盛康龙. 辐射研究与辐射工艺学报, 2006, **24**(1): 5-10
HOU Zhengchi, XIE Leidong, SHEN Kanglong. J Radiat Res Radiat Process, 2006, **24**(1): 5-10
- Hou Z, Chen S, Shen K. J Appl Polym Sci, 2007, **103**(3), 1570-1577
- Zhang F, Hou Z, Sheng K, *et al.* J Mater Chem, 2006, **16**(13): 1215-1221
- Brandrup J, Immergutand E H, Grulke E A. Polymer Handbook, New York, Wiley Interscience Publications, USA, 1999, II 112
- Soebianto Y S, Yoshii F, Makuuchi K, *et al.* Angew Makromol Chem, 1987, **152**(1): 149-158
- Kaur I, Kumar R, Singh B, *et al.* J Appl Polym Sci, 2000, **78**(6): 1171-1178
- Hegazy E A, El-Rehim H A, Khalifa N A. Polym Int, 1997, **43**: 321-332
- Hegazy E A, Kamal H, Khalifa N A, *et al.* J Appl Polym Sci, 2001, **81**: 849-860

Cadmium sulfide formation on acrylic acid-grafted polyethylene and the morphology affected by the grafting

CHEN Shuang HOU Zhengchi ZHANG Fengying

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT Cadmium sulfide (CdS) formation on low density polyethylene film (LDPE) grafted with acrylic acid (AAc) was attempted. Films with different degrees of grafting and grafting chain distributions were obtained by using isopropanol/water or methanol/water (volume ratio: 1:1) as grafting solvents respectively and adjusting the monomer concentrations. Different morphologies of CdS were induced on the grafted films. The results indicated that CdS particles grew faster and distributed more thickly on films with higher degrees of grafting. CdS particles formed on films grafted in isopropanol/water system distributed more uniformly than in the methanol/water system.

KEYWORDS Polyethylene, Acrylic acid, Radiation grafting, Cadmium sulfide

CLC O631.34, O614.24⁺², O613.51