

微凝胶模板法制备具有特殊 表面形貌的 CdS 有机 - 无机复合微球

白超良, 王斌科, 梁颖亮, 李 晔

(空军工程大学 理学院, 陕西 西安 710051)

摘 要:采用反相悬浮聚合法合成了包埋有 Cd^{2+} 的中性聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)微凝胶和阴离子型聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-甲基丙烯酸)(P(NIPAM-co-MAA))微凝胶。以这 2 种微凝胶为微反应器,通过外源导入法通入 H_2S 气体,引发 CdS 沉积反应,制得具有不同表面形貌的有机-无机复合微球。扫描电镜观察表明:微球表面图案结构形貌与模板的性质有关,微球的尺寸在 $50\ \mu\text{m}$ 左右,且具有类核-壳结构。X 射线衍射分析表明复合微球中的 CdS 呈晶态,属立方晶形。微球具有 CdS 荧光特征,模板本性对微球荧光有一定影响。

关键词:微凝胶;模板;有机-无机复合材料;硫化镉;聚(N-异丙基丙烯酰胺)

DOI:10.3969/j.issn.1009-3516.2009.03.020

中图分类号:TQ423.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-3516(2009)03-0091-04

用于制备有机/无机复合材料的高分子可分为 2 类:一类是惰性高分子,它在复合体系中仅作为分散剂。这类高分子没有可与无机成分特异结合的活性基团,仅通过网络结构吸附和包埋无机粒子^[1];另一类是活性高分子,它含有可与无机成分结合的功能基团,如羧基、磺酸基以及氰基等。金属离子在聚合物链周围均匀分布,通过转化反应,将金属离子转化为金属化合物微粒。同时高分子网络结构可对无机物的尺寸大小加以限制,阻止微粒的聚集,提高无机微粒的稳定性,从而得到均匀复合的有机-无机复合材料。

微凝胶是一种具有 3 维网络结构的球状胶乳粒子,它可作为生成无机化合物或金属纳米颗粒的模板反应器,通过所具有的 3 维网络结构和球形形貌有可能对在其中进行的无机结晶或沉积反应施加限域和导向作用,从而控制所生成无机物的形貌和大小,得到各种结构特异的有机-无机杂化材料。C. Y. Pan 等^[2-3]利用苯乙烯(St)和丙烯酸(AA)及丙烯腈(AN)共聚微球为模板制备了具有催化活性和磁效应的 P(St-co-AA)/Co(Ni)和 P(St-co-AN)/Ni 复合微球;Tamai 等^[4]利用 P(St-co-AA)共聚微球制备了 Ni、Cu、Co、Ag 等一系列有机-无机复合微球。以 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和甲基丙烯酸(MAA)为反应单体,以正庚烷为分散介质,在常温下通过反相悬浮聚合制备了包埋有 Cd^{2+} 的非离子型 PNIPAM 和阴离子性 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶,将其作为 CdS 的沉积模板,制备了表面图案化近单分散的 PNIPAM/CdS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 有机-无机复合微球。实验表明这类微球材料的表面结构因模板组成的不同而不同。杂化微球的荧光行为也受模板组成的影响。

1 实验

1.1 试剂

NIPAM 经由丙烯酰氯和异丙胺按文献[5]方法合成,经苯-环己烷(1:2,V/V)混合液重结晶纯化而得。MAA 经减压蒸馏除去阻聚剂后使用,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BA)、过硫酸钾(KPS)、四甲基乙二胺

* 收稿日期:2007-12-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10474077)

作者简介:白超良(1969-),男,陕西西安人,讲师,主要从事有机无机复合材料研究.E-mail:wbk93@163.com

(TMED)、庚烷、醋酸镉(CdAc_2)等试剂至少为分析纯,未经纯化直接使用;实验用水均经离子交换并二次蒸馏纯化。

1.2 PNIPAM/CdS 复合微球的制备

在 20°C 、 550 r/min 、 N_2 保护下将 0.5 g Span-80 加入到 75 mL 正庚烷中,充分乳化。称取 1.2 g NIPAM,适量的 BA、KPS 和 CdAc_2 溶于 6 mL 去离子水中配成水相,加入到上述乳化的有机相中,再加入 0.5 mL (50 mg/mL) TMED,聚合反应持续 4 h ,得到包含 Cd^{2+} 的 PNIPAM 微凝胶。聚合完成后,向体系中缓慢通入 H_2S 气体 30 min ,产品经丙酮多次洗涤后自然晾干,得黄色 PNIPAM/CdS 复合微球。P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的制备与上述过程相同,配料中 MAA 的质量分数分别为 10% 、 20% 。

1.3 性能表征

PNIPAM/CdS、P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的形貌通过 Philip XL-20 型扫描电镜观察。复合微球的晶态由 Japan Rigaku D/max-III 型 X-射线衍射仪分析。加速电压 40 kV ,管流 40 mA ,扫描速度 $0.02^\circ/\text{s}$, 2θ 范围从 3° 到 60° 。荧光光谱由 Perkin-Elmer LS-50B 荧光/磷光/发光仪测得。

2 结果与讨论

反相悬浮聚合法所得 PNIPAM 和 P(NIPAM-co-MAA) 微凝胶的形貌已表征过^[6-7], PNIPAM 和 P(NIPAM-co-MAA) 微凝胶结构完整,呈球形,经过反复洗涤、干燥等处理,凝胶微球仍然具有良好的稳定性。溶胀状态下的微球具有较好的单分散性,而且微球的溶胀和收缩完全可逆。值得注意的是,不是所有微凝胶的结构都是光滑致密的,只有可溶于自身单体的高分子所形成的微凝胶才具有这样的结构,不溶于自身单体的高分子所形成的微凝胶一般具有多孔结构^[8]。PNIPAM 和 P(NIPAM-co-MAA) 均可溶于 NIPAM 单体溶液中,因此微凝胶表面光滑而致密。

2.1 PNIPAM/CdS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的形貌

图 1 为 PNIPAM/CdS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的扫描电镜照片。可以看出,复合微球的外形与微凝胶模板基本一致,呈球形,分散性好,结构完整见图 1(a),图 1(d)。与模板微凝胶相比较,复合微球的表面比较粗糙见图 1(b),图 1(e),图 1(g)。表面结构观察可以看出,PNIPAM/CdS 复合微球表面结构致密,起伏不平,没有明显的规律性,见图 1(c)。而 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 微球表面结构有序,呈现复杂的花纹状折叠结构见图 1(f)和图 1(h)。随着模板中 MAA 含量增加,微球表面图案变得精细,比较图 1(g)与图 1(e),图 1(h)与图 1(f)。

模板微凝胶组成与结构的不同,必然影响 Cd^{2+} 在其内部的分布和在沉积过程中的扩散,影响 CdS 的沉积区域和沉积方式,从而产生不同表面结构。此外,微凝胶组成单元 MAA 和 NIPAM 中亲水结构和疏水结构的同时存在,使得发生 CdS 沉积反应的微多相体系(微凝胶为水相,连续相为油相)相界面结构复杂化,例如,疏水结构倾向于深入油相,而亲水结构则一定要回避油相,这样就造成了在分子水平上相界面的“不平整”。这种“不平整”必然反映在以其为模板所制备的有机-无机复合微球的表面结构上。对共聚微凝胶模板而言,情况可能更为复杂。凝胶中 MAA 和 NIPAM 2 种结构单元所含羧基和部分烷基化的酰胺基与 Cd^{2+} 相互作用很不相同,因此,在导入 H_2S 时生成 CdS 的行为也会不同。以外源法导入 H_2S 所引发的沉积反应首先在微凝胶与连续相界面上发生,随沉积反应进行,微凝胶表面 Cd^{2+} 浓度首先降低,导致内部 Cd^{2+} 向外扩散,沉积反应逐渐向微凝胶内部延伸,直到 Cd^{2+} 耗尽为止。如此看来,实验所得杂化微球的外部组成与内部组成可能不同,CdS 在微球中的沉积密度可能由内到外依次增加,壳的沉积密度要比核的密度大一些,形成类核-壳结构。杂化微球的断面电镜观察证实了这一推测,见图 1(i)。CdS 与活性基团较强的相互作用使得复合微球在干燥收缩时,高分子链的塌陷沿着一定

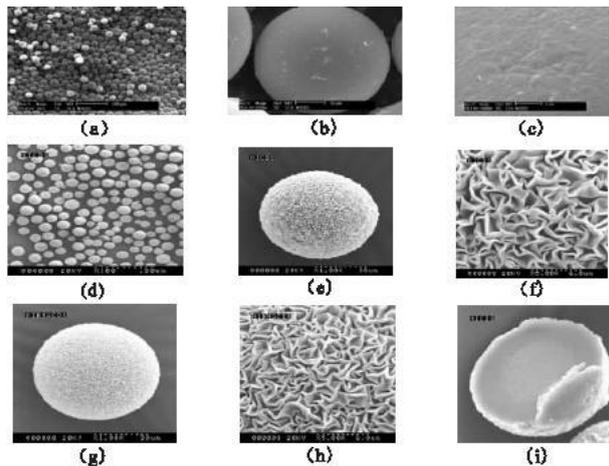


图 1 复合微球的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photos of composite microspheres

的微区域进行,因此表面呈有序的结构。模板中活性单体(MAA)含量不同,导致花纹的致密程度的差别见图1(f),图1(h),可能起源于表层-COOH的分布密度大小不同。由此可说明微凝胶模板的性质,特别是活性官能团的含量对复合微球的形貌有比较大的影响。

微凝胶模板的性质和尺寸大小,可以通过改变单体的种类及搅拌速度和乳化剂的用量加以调整,3维网络结构可以通过改变单体和交联剂的用量加以限制;无机物的沉积反应速度、沉积方式和沉积量可通过改变反应条件加以控制,微凝胶模板法可制备出尺寸不同、表面结构各异的复合微球。

2.2 PNIPAM/CdS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的性质

荧光光谱测定表明:PNIPAM/CdS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的荧光最大激发波长分别为 514 nm(图2中a)和 517 nm(图2中b),与 CdS 的最大吸收波长(515 nm)基本吻合。复合微球的最大发射波长分别位于 660 nm 和 680 nm,这种情况在 CdS 纳米颗粒和 CdS 本体的荧光发射中经常出现^[9-10]。CdS 的荧光发射波长与其颗粒大小直接相关^[11]。CdS 颗粒增大,发射波长红移。由此看来,在 PNIPAM/CdS 中,CdS 晶粒尺寸要比 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 中 CdS 晶粒大。

图3为 PNIPAM 和 PNIPAM/CdS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的 XRD 图。由图可以看出,微凝胶与复合微球的 XRD 图谱有较大的区别。PNIPAM 微凝胶在 2θ 为 8.4、19.9 处有较宽的漫透射峰出现见图3中a,这与 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶基本相似。由于有机物漫透射峰的干扰,PNIPAM/CdS 复合微球中 CdS 的正常衍射峰显得很弱见图3中b,但在 2θ 为 26.3、30.8、43.3 等处仍然可看到几个弱的,模板所没有的衍射峰,这些峰相应于立方晶型 CdS 的(111)、(200)、(220)点阵面的衍射[JCPDS, 10-0454]。P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球中 CdS 的衍射强度较高见图3中c,表明 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球中 CdS 结晶程度要好一些,但仍属于立方晶型 CdS。常温下,立方晶型是 CdS 的一种亚稳态,亚稳态产生的原因可能是由于 H_2S 导入速度偏快,在动力学上有利于其生成^[12]。

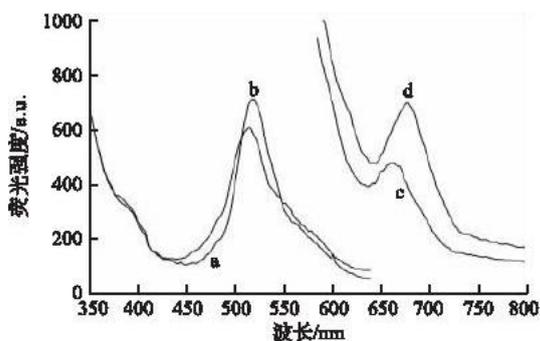


图2 复合微球的荧光激发和发射光谱

Fig. 2 Fluorescence excitation and emission spectra of composite microspheres

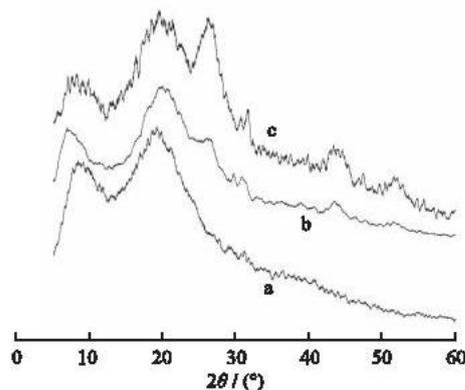


图3 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectra

3 结论

非离子型 PNIPAM 和阴离子型 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶可以作为 CdS 沉积反应的微反应器。微凝胶对无机沉积反应不仅具有限域作用,而且对沉积反应表现出显著的导向作用,使得以微凝胶模板法制备得到的有机-无机复合微球材料具有其他方法所无法得到的特异结构,即表面图案化微球材料。考虑到微凝胶的组成、结构及大小均可通过改变单体种类和配比,调整反应条件来控制,无机沉积物和沉积方式也可精心选择,并与特定模板搭配,因此,利用微凝胶模板法有可能得到多种多样的表面图案化有机-无机杂化微球材料。这种特殊结构的材料具有很高的比表面和相对较小的质量,因此,有可能在催化剂担载、吸附分离和吸波减振等方面获得重要应用。

参考文献:

[1] 王家芳,章子贡. 溶胶-凝胶法合成有机无机杂化材料进展[J]. 高分子通报,2001,14(2):30-36.

WANG Jiafang, ZHANG Zigong. Progress on Organic/Inorganic Hybrid Materials by Sol-Gel Process[J]. Chinese Polymer

- Bulletin, 2001, 14(2): 30 - 36. (in Chinese)
- [2] Wang Y M, Pan C Y. Dielectric Behavior and Magnetic Properties of Poly(Styrene - *co* - Acrylic Acid) Metal Microspheres [J]. European Polymer Journal, 2001, 37: 699 - 704.
- [3] Wang P H, Pan C Y. Polymer Metal Composite Microspheres Preparation and Characterization of Poly(St - *co* - AN) Ni Microspheres [J]. European Polymer Journal, 2000, 36: 2297 - 2300.
- [4] Hisashi Tamai, Shiro Hamamoto, Fumataka Nishiyama, et al. Ultrafine Metal Particals Immobilized on Styrene/Acrylic Acid Copolymer Particles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1995, 171: 250 - 253.
- [5] 陶 朱, 马培华, 刘 敏, 等. 聚氮异丙基丙烯酸酰胺溶液粘度的温度依赖关系 [J]. 高分子学报, 1998, 42(1): 21 - 24. TAO Zhu, MA Peihua, LIU Min, et al. The Temperature Dependence of Viscosity of Poly(N - isopropylacrylamide) Solution [J]. Acta Polymerica Sinica, 1998, 42(1): 21 - 24. (in Chinese)
- [6] 白超良, 王 珊, 张 颖, 等. 微凝胶模板法制备 PNIPAM/PbS 有机 - 无机复合微球 [J]. 陕西师范大学学报: 自然科学版, 2003, 31(4): 62 - 66. BAI Chaoliang, WANG Shan, ZHANG Ying, et al. Preparation of PNIPAM/PbS Spherical Organic - Inorganic Composites via Polymeric Microgel Template Method [J]. Journal of Shaanxi Normal University: Natural Science Edition, 2003, 31(4): 62 - 66. (in Chinese)
- [7] 白超良, 王斌科, 张 丽, 等. 微凝胶模板法制备表面图案化 CuS 有机 - 无机复合微球 [J]. 空军工程大学学报: 自然科学版, 2007, 8(6): 83 - 86. BAI Chaoliang, WANG Binke, ZHANG Li, et al. Preparation of CuS Spherical Organic - Inorganic Composite with Patterned Surface Structures by Microgel Template Method [J]. Journal of Air Force Engineering University: Natural Science Edition, 2007, 8(6): 83 - 86. (in Chinese).
- [8] Dowding P J, Vincent B. Suspension Polymerisation to Form Polymer Beads [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 161: 259 - 269.
- [9] Boyle D S, O'Brien P, Otway D J, et al. Novel Approach to the Deposition of CdS by Chemical Bath Deposition: The Deposition of Crystalline Thin Films of CdS from Acidic Baths [J]. Journal Mater Chem, 1999, 9: 725 - 729.
- [10] Du H, Xu G Q, Chin W S, et al. Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical Properties of Hybridized CdS - Polystyrene Nanocomposites [J]. Chem Mater, 2002, 14: 4473 - 4479.
- [11] Qi L M, Colfer H, Antonietti M. Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles Stabilized by Double - Hydrophilic Block Copolymers [J]. Nano Letters, 2001, 1: 61 - 65.
- [12] Wang S H, Yang S H, Yang C L, et al. Poly(N - vinylcarbazole) (PVK) Photoconductivity Enhancement Induced by Doping with CdS Nanocrystals through Chemical Hybridization [J]. Journal Phys Chem B, 2000, 104: 11853 - 11858.

(编辑: 徐楠楠)

Preparation of CdS Organic - Inorganic Composite Micro - spheres with Special Surface Structures by Using Micro - gel Template Method

BAI Chao - liang, WANG Bin - ke, LIANG Ying - liang, LI Ye
(Science Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

Abstract: Nonionic poly - N - isopropylacrylamide (PNIPAM) and anionic poly(N - isopropyl - acrylamide - *co* - methacrylic acid) (P(NIPAM - *co* - MAA)) micro - gels containing Cd²⁺ are prepared by employing inverse suspension polymerization method. PNIPAM/CdS and P(NIPAM - *co* - MAA)/CdS composite micro - spheres with patterned surface structures are prepared by using micro - gels as micro - reactors and templates and inputting H₂S gas slowly to confine and direct the precipitation of CdS. The surface morphologies of the composite micro - spheres depend upon the composition of the templates. SEM measurements indicated that the micro - spheres prepared are about 50 μm and occupy pursued core - shell structures. XRD indicated CdS precipitated within/on the template is in a crystalline state, and belongs to cubic crystalline system. Fluorescence measurements indicate that the emission of the micro - spheres is characterized by CdS, and the emission is slightly affected by the composition of the template employed.

Key words: micro - gels; templates; organic - inorganic composites; CdS; poly(N - isopropylacrylamide)