

反应条件对聚苯乙烯复合硫化铅纳米微粒粒度及分布的影响*

杨毅 高明远 边凤兰 杨柏 沈家骥

(吉林大学化学系 长春 130023)

摘要 用新的方法将 PbS 纳米微粒复合在聚苯乙烯光学塑料中,并利用吸收光谱、小角 X-光散射和透射电镜等方法研究了不同反应条件对复合的硫化铅 (PbS) 纳米微粒粒度及分布的影响。结果表明,在一定范围内 H_2S 的量和初始含铅聚合物浓度对纳米微粒的粒度影响很小,但对其粒度分布影响较大;当 H_2S 与 Pb^{2+} 的摩尔比及初始含铅聚合物浓度均较大时,纳米微粒的粒度分布变宽。实验结果表明复合于聚苯乙烯中的 PbS 的粒度分布是由溶液中反应决定的,本体聚合反应时对 PbS 微粒的粒度分布影响很小。因此控制适当反应条件,可以得到粒度分布均一、分散均匀且透明性好的 PbS 纳米微粒复合有机光学材料。

关键词 聚苯乙烯,光学材料, PbS 纳米微粒,粒度分布

由于 PbS 半导体纳米微粒存在显著的量子尺寸效应^[1],具有较大的光学三阶非线性系数^[2],在非线形光学器件中展示出潜在的应用前景,对其性质的研究一直受到人们的普遍关注^[3-5]。利用纳米微粒好的光学非线性效应制备非线性光学材料,首先是合成粒度可控且均一的纳米微粒,因为小的颗粒尺寸和单一的粒径分布是纳米微粒理论预期得到大的非线性响应的重要因素^[6]。其次从应用的角度,低的光学损耗和大的非线性响应同等重要,必须将纳米微粒复合成透明性好的光学体相材料^[7],这方面聚合物复合的半导体纳米微粒代表了一类新型材料^[1,8],具有无比的优越性。

我们利用甲基丙烯酸铅与苯乙烯进行溶液聚合,制备出含铅量较高的聚合物微凝胶,此微凝胶可溶于聚合物单体中并与 H_2S 反应,生成 PbS 纳米微粒复合材料,再进一步引发聚合,得到具有优良光学性能的复合 PbS 纳米微粒聚合物光学材料。聚合物光学材料成型温度低,易加工,复合的纳米微粒含量和粒度可控,粒度分布均一,且纳米微粒复合体具有长期稳定性。

本文利用 X-光小角散射、吸收光谱及透射电镜的方法研究了反应物浓度对复合材料中 PbS 纳米微粒粒度及粒度分布的影响,控制反应条件可以获得不同粒度且分布均一、在聚合物光学材料中分散均匀的 PbS 纳米微粒。

1 实验部分

1.1 聚苯乙烯与 PbS 纳米微粒的复合

1.1.1 含铅聚合物微凝胶(P-Pb)的制备^[9] 以带有活性基团的甲基丙烯酸铅($Pb(MA)_2$)

* 1995-01-09 收稿;国家自然科学基金资助课题

与苯乙烯进行溶液聚合,经甲醇沉淀得到含铅量为 2.5% 的聚合物微凝胶 (P-Pb)。

1.1.2 复合有 PbS 纳米微粒的聚苯乙烯光学塑料 (PSt-PbS) 的制备 将 P-Pb 溶于苯乙烯单体(经减压蒸馏提纯),通入一定量的 H_2S 气体,得到棕红色的 PbS 苯乙烯溶胶,然后加入 AIBN 作引发剂,先在封闭的玻璃管中预聚至苯乙烯达到一定粘度,打开封管,将预聚物倒入玻璃模具中, 70° 聚合,当单体完全固化后逐渐降温,脱膜,得到复合有 PbS 纳米微粒的聚苯乙烯光学塑料,其厚度在 1—1.5mm,具有非常好的透明性。

1.2 表征

1.2.1 小角 X-光散射 将 $3\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ 的 PSt-PbS 光学塑料样品于日本理学 D/max-rA 型转靶 X-射线衍射仪上室温测试。X-射线由 Cu-K_α 线经校准器和石墨单色器得到,波长为 0.15418nm 。

1.2.2 瑞典 LKB 8800-III 型切片机 用于制作 PSt-PbS 的透射电子显微镜样品。

1.2.3 透射电子显微镜 将 PSt-PbS 的切片样品粘在 Cu 网上,用 JEM-2000EX 型透射电子显微镜测试。

1.2.4 日本岛津 UV-3100 紫外可见光谱仪测 PSt-PbS 的透过及吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 H_2S 量对 PbS 纳米微粒粒度及分布的影响

当 X-光穿过存在着胶体尺寸不均匀区的介质时,会产生 X-光小角散射。对形状相同粒度均一的体系,即单分散体系,小角 X-光的散射强度与角度关系曲线 $\ln I \sim \epsilon^2$ 呈线性关系,而粒度不等的多分散体系, $\ln I \sim \epsilon^2$ 为曲线,通过逐级切线法可以求出颗粒群的平均回转半径。因此根据小角 X-光散射的 $\ln I \sim \epsilon^2$ 曲线,不仅可以计算 PbS 纳米微粒的粒度,而且由曲线的形状可以判断 PbS 纳米微粒的粒度分布是否均一。

将浓度为 100g/l 的 P-Pb 苯乙烯溶胶与不同摩尔比的 H_2S 气体反应,生成含 PbS 纳米微粒的苯乙烯溶胶,将之进行本体聚合得到 PSt-PbS,用小角 X-光散射测量 PbS 的粒度,结果见表 1。随 H_2S 摩尔比的增加, PbS 纳米微粒的粒径增大,这主要是由于 H_2S 量的增加,使聚合物链上的 Pb^{2+} 与 H_2S 反应几率增大,从而增加纳米微粒的粒度。但是粒径变化并不十分明显,说明聚合物链对纳米微粒具有复合稳定作用。聚合物链的稳定作用及空间位阻作用充分限制了微粒间的聚集,达到控制粒径增长的目的,即使在随后的本体聚合过程中,在加热情况下纳米微粒子的聚集也受到限制。

Tab. 1 The effect of different proportion of H_2S to P-Pb on particle size of the PbS nanoparticles assembled in the polymer matrix

Sample	$H_2S:P\text{-Pb}(\text{mol ratio})$	Diameter of PbS NP(nm)	
		SAXS	E_g
1a	0.5:1	3.7 ± 0.4	3.6 ± 0.4
1b	1:1	3.8 ± 0.4	3.7 ± 0.4
1c	2:1	4.5 ± 0.5	4.3 ± 0.4
1d	2.5:1	4.9 ± 0.5	4.5 ± 0.5

NP: Nanoparticle; SAXS: Small angle X-ray scattering; E_g : Results from the theoritical calculation using bandgap energy

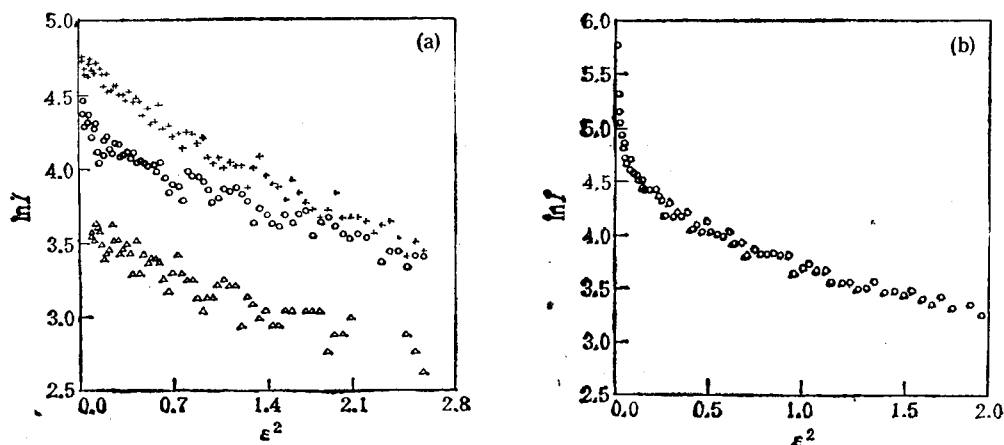


Fig. 1 $\ln I$ vs. ϵ^2 for PbS nanoparticles assembled in the polymer matrix with different mol ratio between H_2S and Pb^{2+} . The molar ratio of $H_2S:Pb^{2+}$ are (a) Δ 0.5:1, $\circ$ 1:1, $\times$ 2:1, and (b) 2.5:1 respectively

由于量子尺寸效应, PbS纳米微粒的吸收带边随微粒尺寸的减小明显蓝移,且带隙增宽。PbS是直接带隙半导体,带边吸收遵循 Urbach 公式,通过吸收系数可以求出其带隙 E_g ; 根据 Wang^[1] 紧束缚模型中聚合物复合 PbS 纳米微粒的 E_g 与粒子尺寸的关系,可以计算纳米微粒的粒度(见表 1),它与小角 X-光散射结果相符。

虽然 H_2S 量对纳米微粒的粒度影响很小,但对其粒度分布却有很大影响。图 1 为 PSt-PbS 中的 PbS 纳米微粒的 $\ln I \sim \epsilon^2$ 曲线。当 H_2S 与 Pb^{2+} 的摩尔比分别为 0.5:1, 1:1 和 2:1 时 PbS 的 $\ln I \sim \epsilon^2$ 基本呈线性关系(见图 1a),说明 H_2S 的量在一定范围内, PSt-PbS 中 PbS 的粒度分布均一,接近单分散,然而当 H_2S 的摩尔数增加到 Pb^{2+} 的 2.5 倍时, PbS 的 $\ln I \sim \epsilon^2$ 曲线(图 1b)是非线性的, PbS 粒度分布较宽。与 H_2S 反应前, Pb^{2+} 以羧酸铅形式存在聚合物链上,与 H_2S 反应势必打断 Pb^{2+} 与羧酸根

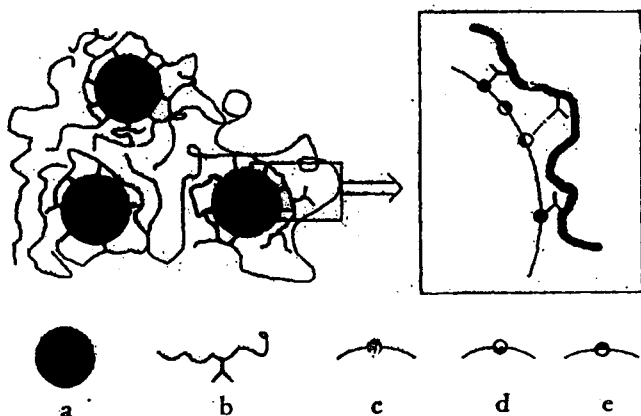


Fig. 2 Schematic drawing of the surface chemically bonded PbS nanoparticles assembled in the polymer matrix (a) (PbS) means PbS nanoparticle, (b) $\sim COO^-$, (c) $(PbS) \sim PbOOC \sim$, (d) $(PbS) \sim Pb^{2+}$, (e) $(PbS) \sim PbS$



Fig. 3 TEM photograph($\times 200K$) of PbS nanoparticles assembled in the polymer matrix(sample 1b shown in Tab. 1)

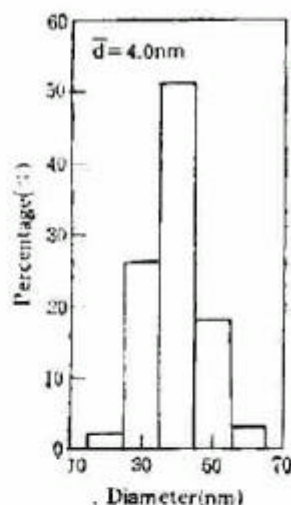


Fig. 4 Histogram of particle size of PbS nanoparticles shown in Fig. 3

的键合。光谱结果已证明,当 H_2S 量在一定范围内,仍会有部分酸根结合在 PbS 纳米微粒表面,起着对 PbS 纳米微粒的稳定作用。但是大过量的 H_2S 会破坏 PbS 表面起稳定作用的化学键,从而使聚合物链对 PbS 微粒的稳定作用降低,造成 PbS 粒度增长不均匀,粒度分布较宽。图 2 是 PbS 纳米微粒表面各种化学键合的示意图,由图可知,铅离子与羧酸根的键合对纳米微粒起着稳定作用。

图 3、图 4 分别为样品 1b 的透射电镜照片及粒度分布图,由图中可知,其平均粒径为 4.0nm,粒度分布很窄,证明了 X-光小角散射的结论。

2.2 P-Pb 初始反应浓度对 PbS 纳米微粒粒度及分布的影响

将浓度分别为 50 g/l 和 100 g/l 的 P-Pb 苯乙烯溶胶,均通过过量的 H_2S (H_2S 与 Pb^{2+} 摩尔比=2.5:1),通过聚合得到 PbS 含量不同的 PSt-PbS 样品 2a 和 2b。测 PSt-PbS 的小角 X-光散射及吸收谱, PbS 纳米微粒粒度见表 2。其 $\ln I \sim s^2$ 曲线见图 5。

Tab. 2 The effect of initial concentration of P-Pb on particle size of the PbS nanoparticles in the polymer matrix

Sample	Concentration of P-Pb(g/l)	Concentration of PbS (mol/l) $\times 10^2$	Diameter of PbS NP(nm)	
			SAXS	E_g
2a	50	0.604	4.6 ± 0.5	4.1 ± 0.4
2b	100	1.208	4.9 ± 0.5	4.5 ± 0.5
2c	100	0.604	4.0 ± 0.4	3.9 ± 0.4

* The molar ratio of H_2S :P-Pb are 2.5:1

比较图 5 中的两条曲线可以看到,在较低的 P-Pb 初始浓度下 (50g/l), 虽然 H_2S 量很大,使聚合物的稳定作用降低,但 PbS 纳米微粒的浓度较小,微粒间相遇的几率也较小,

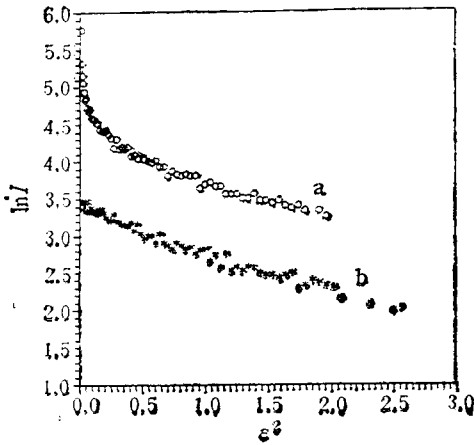


Fig. 5 $\ln I$ vs. ϵ^2 for PbS nanoparticles assembled in the polymer matrix with different initial concentration of P-Pb (a) 100 g/l, (b) 50 g/l The molar ratio of $H_2S:Pb^{2+}$ for these two samples are both 2.5:1

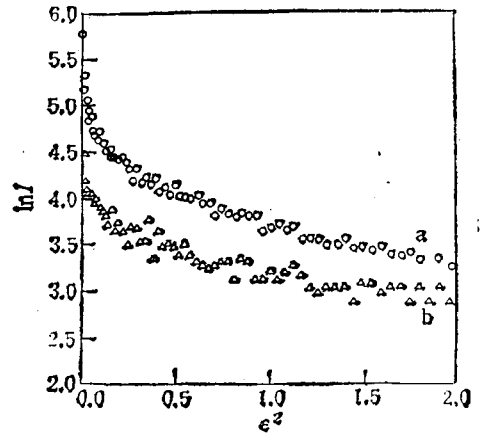


Fig. 6 $\ln I$ vs. ϵ^2 for PbS nanoparticles assembled in the polymer matrix (a) The concentration of P-Pb is 100 g/l, after reacting with H_2S the styrene oragnosol was initiated to polymerize, (b) The concentration of P-Pb is 100 g/l, after reacting with H_2S the styrene oragnosol was diluted two times then was initiated to polymerize. The molar ratio of $H_2S:Pb^{2+}$ for these two samples are both 2.5:1

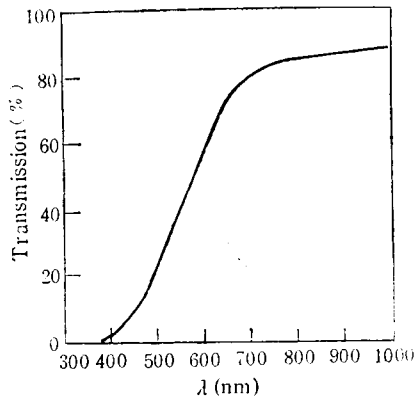


Fig. 7 Transmission spectrum of PbS nanoparticles assembled in the polymer matrix. The thickness of the sample is 1.25mm

因其 $\ln I \sim \epsilon^2$ 曲线接近线性, PbS 纳米微粒的分布较均一; 而较高的 P-Pb 初始浓度下 (100 g/l), PbS 微粒间相遇的几率增大, 因而 PbS 纳米微粒的粒度分布变宽。这说明在一定的 Pb^{2+} 浓度范围内, 过量的 H_2S 并不能造成宽的粒度分布。只有当 Pb^{2+} 浓度较高且 H_2S 量较大时, 粒度分布才变宽。为了考察本体聚合过程对 PbS 微粒粒度分布的影响, 我们将与 2.5 倍的 H_2S 反应后得到的 PbS 苯乙烯溶胶 (P-Pb 浓度为 100 g/l) 分成两部分, 一部分直接聚合得样品 2b, 另一部分用苯乙烯稀释一倍后再进行本体聚合得样品 2c。虽然样品 2c 和 2a 的 PbS 浓度相同, 均为 0.604 mol/l, 但它的 $\ln I \sim \epsilon^2$ 曲线却与 2a 的不同, 不是线性的, 而是与 PbS 浓度虽高但溶液反应条件相同的样品 2b 的

$\ln I \sim \epsilon^2$ 曲线形状(图 6)相似,说明 PbS 的粒度分布主要是在溶液反应过程控制的,本体聚合过程对其影响很小。所以只要控制溶液反应条件,即可获得窄分布的纳米微粒复合物,这对制备具有大的光学非线性响应材料是非常重要的。

PSt-PbS 具有非常好的透明性,见图 7,厚度为 1.25mm,其可见光区透过率可达 90%。说明 PbS 纳米微粒在苯乙烯光学塑料中分散均匀。

参 考 文 献

- [1] Wang Y, Suna A, Mahler W, *et al.* *J Chem Phys*, 1987, **87**: 7315
- [2] Gao Mingyuan, Yang Yi, Yang Bai, *et al.* *J C S, Chem Commun*, 1994, 2779
- [3] Wang Y, Herron N. *J Phys Chem*, 1987, **91**: 257
- [4] Nenadovic M T, Comor M T, Vasic V, *et al.* *J Phys Chem*, 1990, **94**: 6390
- [5] Wang Y, Herron N, Mahler W, *et al.* *J Opt Soc Am B*, 1989, **6**: 808
- [6] Stucky G D, Dougall J E Mac. *Science*, 1990, **247**: 699
- [7] Wang Y. *Acc Chem Res*, 1991, **24**: 133
- [8] Wang Y, Mahler W. *Opt Commun*, 1986, **61**: 233
- [9] 杨毅,高明远,马荣久等. 高等学校化学学报, 1994, **15**: 1719

THE EFFECTS OF REACTION CONDITIONS ON THE PARTICLE SIZE AND ITS SIZE DISTRIBUTION OF PbS NANOPARTICLES ASSEMBLED IN POLYSTYRENE

YANG Yi, GAO Mingyuan, BIAN Fenglan, YANG Bai, SHEN Jiacong

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract A new method was used to synthesize the PbS nanoparticles in polystyrene matrix. Absorption spectra, small angle x-ray scattering (SAXS) and TEM were utilized to characterize the average particle size and the size distribution. The amount of H_2S and the initial concentration of Pb^{2+} -containing copolymer affect on nanoparticle size slightly, but greatly for the particle size distribution. The distribution is getting broad as increasing the concentration of H_2S and the Pb^{2+} -containing copolymer. The reaction conditions during the formation of the PbS nanoparticles in solution determine the size distribution. The bulk polymerization process has little effects on it. By controlling the reaction conditions properly, an organic optical composite with good transparence was obtained, in which the PbS nanoparticles with a narrow particle size distribution were well dispersed.

Key words Polystyrene, Optical material, PbS nanoparticles, Particle size distribution