

纳米硫化铅/偕胺肟复合纤维的制备与表征

王二兰, 陶庭先*, 辛后群, 陈培根, 张宇东
(安徽工程科技学院, 安徽 芜湖 241000)

摘要: 利用聚丙烯腈 (PAN) 纤维为原料, 经羟胺改性后得到具有螯合性能的偕胺肟纤维 (AOCF), 然后将 AOCF 浸渍于硫化铅 (PbS) 纳米溶胶中, 利用物理吸附以及微粒表面与 AOCF 中的羟基和胺基的键合作用, 合成了纳米 PbS/AOCF 复合纤维。分别对产物进行 TEM、XRD、IR 及 AFM 表征, 结果表明: 纤维上纳米 PbS 的粒径大小平均为 30 nm, 呈规则的纳米球形, 且分散性较好, 均匀分布在纤维的表面。

关键词: 纳米 PbS; 聚丙烯腈; 偕胺肟纤维; 复合纤维

中图分类号: TQ342.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-7054(2007)01-0025-04

0 前言

硫化物半导体材料具有可见光吸收、主红外透过、光致发光等光学特性, 在新型光控器件、光催化、电腐蚀等领域倍受青睐^[1]。纳米级的硫化物更是因其不同的物理、化学性能而成为研究的热点。硫化铅 (PbS) 是一种重要的半导体材料, 其能带间隙为 0.41 eV, 具有较大的激子半径 (18 nm)。纳米尺度的 PbS 能带从近红外移到可见光区域, 呈现出奇异的光学和电学性质^[2], 在非线性和光电材料、光电转换材料等方面具有很大的应用潜力^[3]。此外, 铅及其化合物作为特种防辐射材料也广泛应用于多种特殊领域。但这些材料多为将铅及其化合物分散于塑料、橡胶制品中, 而纤维作为可纺材料有其独特的物理性能、较大比表面积和更便利的应用前景, 将纳米铅粒及其化合物复合于纤维表面, 可制成防高能辐射的纳米铅/纤维复合新材料。

目前纳米复合纤维的制备已有很多报道, 但

关于纳米硫化铅/偕胺肟 (PbS/AOCF) 复合纤维却研究得很少。本文采用聚丙烯腈 (PAN) 纤维为原料, 经羟胺改性后得到具有螯合性能的偕胺肟基聚丙烯腈纤维 (AOCF)。该纤维含有有效的官能团——羟基和胺基, 然后将 AOCF 浸渍于硫化铅纳米溶胶中, 纳米颗粒与纤维之间除了简单的物理吸附外, 还有微粒表面与聚合物中的羟基和胺基的键合作用, 从而将纳米 PbS 固定在纤维中, 合成了纳米 PbS/聚丙烯腈有机-无机纳米复合材料。该方法制得的纳米 PbS 裸露在纤维表面, 与纤维表面的结合力为物理吸附及化学键合力, 结合牢固, 为纳米复合纤维的制备探索了新方法。

1 实验部分

1.1 实验仪器

FC-104 电子天平 (上海精科天平厂)、SHA-C 恒温振荡器 (常州国华电器有限公司)、GZX-DH-400-BS 电热恒温干燥箱 (上海跃进医疗器械厂)、85-2 恒温磁力搅拌器 (国华电器有限公司)、KQ-50B 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)、H-600 型透射电子显微镜 (日本日立公司)、X-射线衍射仪 (Rigaku D/Max-Ra, Japan, Cu K α)、CSPM-4000 原子力显微镜 (北京本原纳米仪器公

收稿日期: 2006-07-14 修回日期: 2006-08-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20471002), 安徽省高校自然科学基金项目 (2004kj034zd)。

作者简介: 王二兰 (1980-), 女, 汉族, 在读硕士研究生, 研究方向为纳米纤维制备。

司)。

1.2 实验试剂

PAN 纤维 (安庆石化总厂); $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (A.R.)、 NaHCO_3 (A.R.)、 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (A.R.)。

1.3 样品制备

1.3.1 AOCF 的制备

按文献 [4] 的方法, 采用 PAN 纤维与羟胺经过加成改性后, 使腈基转变为偕胺肟基团, 制得转化率为 52 % 的偕胺肟基整合纤维 [4]。

1.3.2 纳米 PbS/聚丙烯腈复合纤维的制备

1.3.2.1 PbS 纳米溶胶的制备

配制浓度为 0.0001 mol/L 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 Na_2S 溶液。分别取适量的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2S 溶液, 按等摩尔比在自组装的合成装置上反应, 边反应边搅拌。反应一段时间后, 将整个体系置于 KQ-50B 型超声波清洗器中超声处理 20 min, 反应制得 PbS 纳米溶胶。

1.3.2.2 纳米 PbS 与 AOCF 的复合

取适量的 AOCF 放入 PbS 纳米溶胶中, 浸渍 2 h 后, 取出用蒸馏水洗涤、抽滤, 在 45 °C 的电热恒温干燥箱中烘干。

2 结果与讨论

2.1 透射电镜 (TEM) 分析

将所制得的 PbS 纳米溶胶滴于铜网膜上, 待干燥后, 通过透射电子显微镜照相显示: 产物为形貌较规则的纳米球, 具有良好的分散性和较单一的尺寸分布。硫化铅纳米球的平均粒径约为 25~35 nm, 见图 1 所示。



图 1 PbS 纳米溶胶的 TEM 图

2.2 X-射线衍射 (XRD) 分析

2.2.1 PbS 的 X-射线衍射分析

由产物的 XRD 谱图 (图 2), 可知所得产物为

PbS。图 2 中 2θ 为 25.9 °、30.1 °、43.1 °、51.0 °、71.0 ° 处所对应的峰分别为 PbS 立方晶系的 (111)、(200)、(220)、(311)、(420) 晶面的衍射峰 (与 PDF 卡 5-592 立方型 PbS 的衍射峰相一致), 只是固相产物的衍射峰均有明显的宽化, 说明产物具有小的尺寸。利用 Scherrer 公式可进行晶粒大小的计算。计算公式为:

$$D_c = K / \cos \theta$$

式中: D_c ——平均晶粒度;

K ——Scherrer 常数=0.89;

λ ——X 光波长, 对于 Cu K 为 0.154 nm;

$\Delta 2\theta$ ——由晶粒大小引起的衍射线变宽时衍射峰的半峰宽 (FWHM);

θ ——衍射角。

通过计算产物的 D_c 值为 18.5 nm, 与 TEM 结果相比偏小。这可能主要是由于 X-射线衍射峰线的宽化不仅与晶粒的尺度有关, 而且还与晶粒缺陷以及晶粒组成与其化学计量比的偏离有关, 致使 X-射线衍射峰线的宽化, 但这一宽化量很难用一个具体的数值来衡量, 因而通常采用 Scherrer 公式估算的晶粒尺寸会比实际数据要小 [5]。

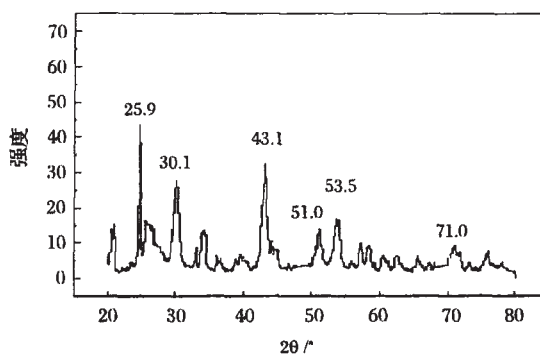


图 2 PbS 的 XRD 谱图

2.2.2 纳米 PbS/AOCF 复合纤维的 X-射线衍射分析

图 3 为制得的纳米 PbS/AOCF 复合纤维的 XRD 谱图。从图 3 可以看出: 产物的 XRD 谱图上对应的出峰位置, 与图 2 的 PbS 的 XRD 峰的出峰位置基本一致, 说明 AOCF 上含有 PbS。由于微晶尺寸的细微化和表面缺陷, 衍射峰明显宽化。

2.3 红外光谱 (IR) 分析

PAN 经偕胺肟化后, 纤维表面部分—C≡N 基与 NH_2OH 加成转化为偕胺肟基团 $[-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{OH}]$, 偕胺肟基团中— NH_2 和— OH 有孤对电子 [6], 能与纳

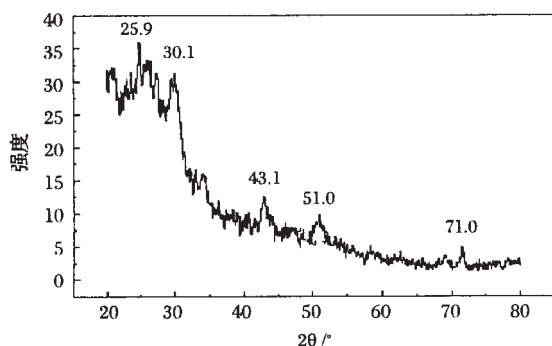


图3 纳米 PbS/PAN 复合纤维的 XRD 谱图

米 PbS 微粒配位键合, 形成螯合物。将原 AOCF 和制得的纳米 PbS/AOCF 复合纤维进行红外光谱测试。纤维剪切成碎粉末, 再经 KBr 压片, 波数扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 所得谱图如图 4。两者均在 $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 、 2900 cm^{-1} 左右、 2241 cm^{-1} 分别出现 O-H 、 C-H 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的特征吸收峰。AOCF 在 913 cm^{-1} 出现 N-O 特征吸收, 而 AOCF-PbS 的该峰在 918 cm^{-1} , 向高波数方向移动了 5 cm^{-1} 。说明 $-\text{OH}$ 中 O 的孤对电子与纳米 PbS 微粒有键合作用, 发生了配位。AOCF 在 1029 cm^{-1} 出现 C-N 的特征吸收, 而 AOCF-PbS 在 1041 cm^{-1} 出现吸收峰, 向高波数方向移动了 12 cm^{-1} 。这是 NH_2 中 N 的孤对电子的电子云密度的改变引起 C-N 键的电子云密度的变化, 从而引起键的力常数的改变, 导致吸收频率的变化。这也说明 NH_2 中 N 上孤对电子与 PbS 纳米微粒发生了配位。AOCF 在 1662 cm^{-1} 出现 C=N 特征吸收, 而 AOCF-PbS 在 1650 cm^{-1} 出现特征吸收, 向低波数方向移动了 12 cm^{-1} 。与 AOCF 相比, AOCF-PbS 的 C=N 特征峰向低波数方向移动, 可能是由于 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 中的 O、N 的孤对电子与纳米 PbS 微粒配合后, 使得 O、N 的电负性增强, 由诱导效应可知: C=N 双键的电子云会被分散到 C-N 和 N-O 单键上, 导致 C=N 的电子云密度降低, 力常数 K 也就降低, 所以特征峰向低波数方向移动; 而 C-N 和 N-O 的电子云密度增大, 使得力常数 K 增大, 所以 C-N 和 N-O 特征峰向高波数方向移动。

2.4 原子力显微镜 (AFM) 分析

AFM 的工作原理是将一对微弱力极敏感的微悬臂一端固定, 另一端有一个微小的针尖, 针尖端原子与样品表面原子之间存在着极微弱的排斥力 ($10^{-8}\sim 10^{-6}\text{ N}$), 利用光学检测法或隧道电流检测法,

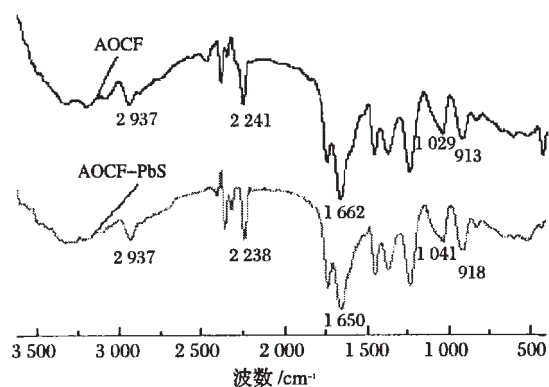


图4 纳米 PbS/PAN 复合纤维的红外光谱图

通过测量针尖与样品表面原子间的作用力来获得样品表面形貌的三维信息。原子力显微镜作为一种强有力的表面表征工具, 它不仅可以表征表面的三维形貌, 还能定量地研究表面的粗糙度、孔径大小和分布等。

采用 AFM 对 AOCF 及产物表面形貌进行了观察, 其结果分别见图 5、图 6 和图 7。从 AFM 图可直观地观察到 PbS 纳米颗粒的分布情况, 利用 AFM 扫描可以观察到纳米粒子在纤维中的分布镶嵌状况。图 5 是未浸渍 PbS 纳米溶胶的 AOCF 对比图, 纤维表面很光滑, 看不到镶嵌的纳米粒子; 而图 6 可以清晰地看到纳米颗粒分散在 AOCF 的表面。从三维图 (图 7) 可看到多数颗粒都是露出球冠部分, 并且很均匀地分布在纤维表面。

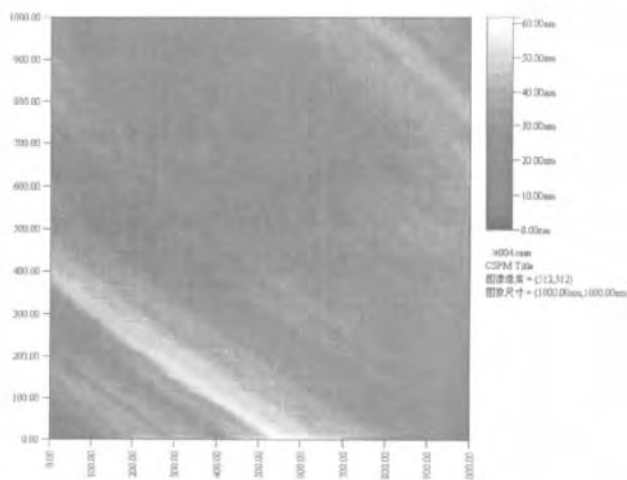


图5 AOCF 的 AFM 平面图

3 结论

本文利用 PAN 为原料, 通过羟胺改性得到含有效官能团羟基和胺基的具有螯合性能的偕胺胍基

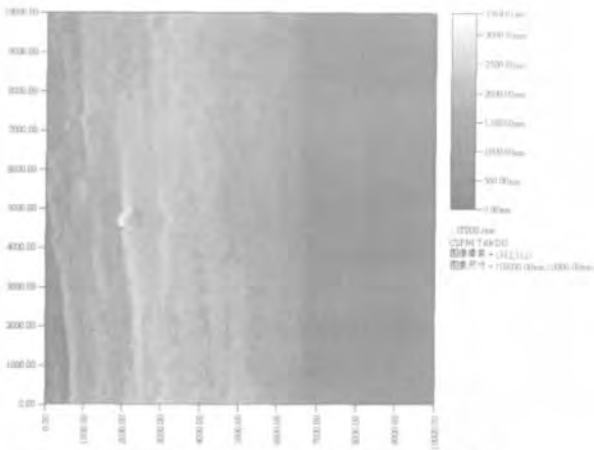


图6 纳米PbS/聚丙烯腈复合纤维的AFM平面图

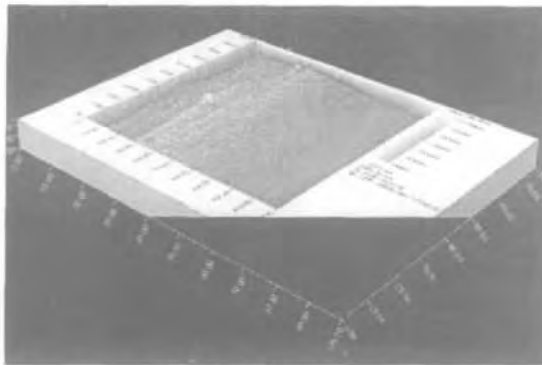


图7 纳米PbS/聚丙烯腈复合纤维的AFM三维形貌图

聚丙烯腈纤维 (AOCF) ; 然后将 AOCF 浸渍于合成好的 PbS 纳米溶胶中, 利用物理吸附及微粒表面与聚合物中的羟基和胺基的键合作用, 将纳米 PbS 固定在纤维中, 合成了含有纳米 PbS 的聚丙烯腈有机-无机纳米复合材料。该方法不论是对于纳米复合材料的研究, 还是对于开发多功能纤维都是一个很好的研究方向, 具有广阔的开发和应用前景。

参考文献

[1] 周辉, 高愈尊, 金孝刚等. 纳米银块体材料的制备及其结构表征[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1107-1111.

[2] 张华, 左鸣等. 硫化铅超细纳米带和纳米线的 TEM 表征[J]. 电子显微学报, 2005, 24(2): 108-113.

[3] Pan Lijia, Wu Xiaosong, Zou Gang, et al. PbS Nanocrystals Embedded in Microstructures Produced by Micromoulding in Capillaries[J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39(3): 1-7.

[4] 陶庭先, 吴之传等. 整合纤维的制备-聚丙烯腈纤维改性[J]. 合成纤维, 2001, 30(4): 32-34.

[5] 桑文斌, 彭小雷等. 溶胶络合转化法制备 CdS 纳米微晶及其特性研究[J]. 功能材料, 2000, 31(5): 508-512.

[6] 吴之传, 陶庭先等. 键合型纳米银-腈纶纤维的制备及其抗菌性质[J]. 功能材料, 2004, 35(3): 371-372.

Preparation and Characterization of Nanometer Lead Sulfide/ AOCF

WANG Er-lan, TAO Ting-xian, XIN Hou-qun, CHEN Pei-gen, ZHANG Yu-dong

(Anhui University of Technology and Science, Wuhu Anhui 241000)

Abstract: The chelating fiber (AOCF) was prepared with the addition reaction of the polyacrylonitrile fiber (PAN) and hydroxylamine. Then the chelating fiber was infused in lead sulfide nano-colloidal solutions. Nanometer lead sulfide/polyacrylonitrile fiber was synthesized by physical adsorption and chemical bond which occurred between particulate surface and hydroxy, amidocyanogen. TEM, XRD, IR and AFM were adopted for characterization of products. The results indicated that nanospheres of PbS on fiber with regular shape and PbS grain size is 30 nm. Nanometer lead sulfide dispersed well and even distributed on the fiber surface.

Key words: nanometer lead sulfide, PAN, AOCF, composite fiber

《合成纤维》祝各位读者新年万事如意!