

分子筛负载 CdS 及改性 PE 复合材料的制备与性质*

李 谷^{1,2}, 江 娟¹, 董超先²

- (1. 中山大学化学与化学工程学院//聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275;
2. 中山大学化学与化学工程学院//新型聚合物材料设计合成与应用广东省高校重点实验室, 广东广州 5102750

摘 要: 采用分子筛负载 CdCl₂, 再与 Na₂S 反应获得负载纳米 CdS 的分子筛 M-CdS, 将其与聚乙烯复合得到具有特殊光性能的材料 PE/M-CdS。通过紫外可见吸收光谱、荧光光谱和 DSC 等对复合材料的光性能和结晶性能进行了表征。结果表明: PE/M-CdS 复合材料在 540 ~ 550 nm 波长范围呈现明显的荧光发射现象, 并且随着 M-CdS 含量增加, 荧光发射峰略微红移, 荧光强度先增强后减弱。紫外光谱显示复合材料在 280 ~ 325 nm 有明显的吸收峰, 且随着 M-CdS 含量的增加而增强。M-CdS 对 PE 具有异相成核作用, 复合材料结晶温度提高。随 M-CdS 含量增加, PE 结晶生长受阻, 熔融热焓下降, 结晶度降低。

关键词: 分子筛; PE; CdS; 光性能; 复合材料

中图分类号: 0631.2 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2012) 04-0056-05

Preparation and Properties of CdS Particles in Zeolite and Its Modification for PE Composites

LI Gu^{1,2}, JIANG Juan¹, DONG Chaoxian²

- (1. Key Laboratory of Polymeric Composites and Functional Materials, the Ministry of Education// School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Key Laboratory of Designed Synthesis and Application of Polymer Material of Guangdong Province// School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The zeolite loading nano-CdS particles (M-CdS) were prepared by situ-reaction between CdCl₂ absorbed in zeolite and Na₂S solutions, and then were used to modify PE in order to get functional polymer composites. The optical properties and crystallization behavior were characterized by UV-Vis, PL and DSC analyses, respectively. The results showed that PE/M-CdS composites exhibited an obviously fluorescence emission in 540 ~ 550 nm, the emission shifted to longer wavelength and the intensity improve first, and then became weak with the increase of M-CdS contents. But the absorption strength between 280 nm and 325 nm in UV-Vis spectra of PE/M-CdS composites increased with the increment of M-CdS contents, at the same time the crystallization degree and melt enthalpy decrease. M-CdS showed the heterogeneous nucleation effect on PP/M-CdS composites, which displayed a higher crystallization temperature than PP.

Key words: zeolite; polyethylene; CdS; optical properties; composites

* 收稿日期: 2012-03-02

基金项目: 广东省-教育部产学研结合资助项目 (2009B090300050)

作者简介: 李谷 (1968 年生), 女, 博士, 讲师; E-mail: ceslg@mail.sysu.edu.cn

CdS 是一种典型半导体材料, 当其粒径达到纳米尺度时, 产生明显的量子尺寸效应, 其紫外吸收光谱及带边荧光发射峰有明显的蓝移现象。CdS 纳米微粒在光、磁、催化等方面蕴含巨大潜能, 引起了人们高度的重视以及广泛的兴趣^[1-3]。由于裸露的纳米粒子表面自由能高, 极易发生团聚, 因此纳米粒子的稳定化是其能否作为材料使用需要解决的关键问题。目前, 纳米材料的合成方法主要有溶胶法、溶胶-凝胶法、反相胶束法、前驱体法以及模板法等。模板对纳米粒子提供的保护和限制作用可明显提高纳米微粒的稳定性。文献表明运用各种无机或聚合物为模板可成功复合出粒径较小且稳定的 CdS 纳米微粒^[4-7]。

13X 微孔分子筛具有许多 1 nm 左右的微孔, 做为无机填料可以改善聚合物的力学性能、透气性能和阻燃性能^[8-9]。不同分子筛做为模板, 又可在其表面及孔道中合成具有催化或功能性质的化合物^[10-12]。本论文拟采用微孔分子筛为模板和载体, 在其表面及孔道中形成稳定负载的纳米 CdS, 得到分子筛负载 CdS 粒子, 并将其做为功能化填料与聚乙烯复合形成 PE/M-CdS 复合材料, 研究 M-CdS 对 PE 光学性能的影响, 以期得到具有特殊光功能性质的聚合物材料。

1 实验部分

1.1 主要原料及设备

PE: LLDPE E3182A, ExxonMobil Chemical; 聚乙二醇 6000 (PEG), AR, 日本进口分装; 硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), AR, 广州化学试剂厂; 氯化镉 ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), AR, 上海金山亭新化工试剂厂; 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), AR, 广州化学试剂厂; 13X 分子筛 ($w(\text{Si})/w(\text{Al}) = 2 \sim 3$), 平均粒径 2.51 μm , 无锡市荣得利分子筛厂。

HL-200 型混炼机, 吉林大学科教仪器厂; XLB 50-D 平板硫化仪, RF-5301PC 型荧光分光光度计, 日本岛津; D/MAX2000 粉末 X 射线衍射仪, 日本 RIGAKU; TU-1901 紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; DSC-Q20, 美国 TA 公司。

1.2 分子筛负载 CdS 的制备

在马弗炉中, 350 $^{\circ}\text{C}$ 下将微孔分子筛 (以 M 表示) 干燥 8~9 h。用 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 以去离子水配备 200 mL 0.1 mol/L CdCl_2 溶液, 向 CdCl_2 液中加入 30 g 微孔分子筛, 减压下搅拌吸附 6~7 h 后, 抽滤, 并用去离子水洗涤至滤液无法使饱和

Na_2S 溶液变黄色, 干燥后得到分子筛负载 CdCl_2 , 记为 M-CdCl₂。然后将 M-CdCl₂ 加入到 0.1 mol/L Na_2S 液中, 恒温 30 $^{\circ}\text{C}$ 下, 搅拌减压反应 2~3 h, 抽滤, 用去离子水洗涤, 直至滤液无法使 CdCl_2 液变色, 干燥后, 得到柠檬黄色分子筛负载 CdS, 记为 M-CdS。

为了和负载 CdS 对照, 通过沉淀法自制了 CdS 粉末, 方法如下: 30 $^{\circ}\text{C}$, 在搅拌的条件下, 按 1:1 的比例逐滴将 0.1 mol/L CdCl_2 加入到 0.1 mol/L Na_2S 溶液中, 滴加完成后, 继续反应 1~2 h, 抽滤, 干燥, 得到桔红色 CdS 粉末。

1.3 复合材料的制备

将 PE 和负载 CdS 的分子筛按照一定的配比于 130~140 $^{\circ}\text{C}$ 熔融共混得到系列 PE/M-CdS 复合材料。PE 与 M-CdS 的质量比分别为 100:4、100:6、100:8、100:10 和 100:12, 依次表示为 PE4M-CdS、PE6M-CdS、PE8M-CdS、PE10M-CdS 和 PE12M-CdS。将 PP 及 PS 分别与 M-CdS 按照 100:4 的质量比于 160~180 $^{\circ}\text{C}$ 熔融共混得到 PP/M-CdS 和 PS/M-CdS 复合材料。

1.4 性能表征

紫外光谱: 取少量复合材料在平板硫化仪上熔融压膜, 膜厚控制在 25~30 μm , 以得到透明薄膜。在 TU-1901 紫外可见分光光度计中以纯 PE 薄膜为参比, 以透过方式测定。

荧光光谱: 将负载 CdS 的分子筛粉末或 PE 复合材料薄膜在 359 nm 波长室温下激发, 膜厚控制在 25~30 μm , 测量其发射光谱。

X-射线衍射: 在 Rigaku D/Max-III 型 X 射线粉末衍射仪 (CuK_α 射线, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 管压 40 kV, 电流 20 mA), 步长 0.02, 扫描速度 2θ 为 10 ($^{\circ}$)/min, 扫描范围 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。

电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES): 称取 3 mg M-CdS 样品, 精确到 0.01 mg, 加入 10 mL 优级纯浓硝酸将其溶解, 转移至 250 mL 容量瓶中并加去离子水定容到刻度。以 ICP-AES 定量分析并做同步空白实验。Cd 标准溶液浓度为 1 000 mg/L。Cd 的测量波长为 214.438 nm, 线性相关系数 0.999 97。

差示扫描量热谱 (DSC): 美国 TA 公司的 Q20 差示扫描量热仪, 在氮气保护下, 首先以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 220 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 5 min, 消除热历史; 然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温至 30 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 3 min 后, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$, 记录降温以及第二次升温曲线。

2 结果讨论

2.1 M-CdS 中 CdS 的含量及 XRD 分析

将 Cd 标准溶液配制成浓度依次为 0、1、3、5、10 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液, 作出标准曲线。然后测定样品中 Cd 离子的浓度。根据 ICP-AES 的测试结果, 计算 M-CdS 中 $w(\text{CdS})$ 为 9.67%。

CdS 在 2θ 为 26.50° 、 44.00° 、 52.10° 时出现衍射峰, 对应于 CdS 立方晶系的 (111)、(220)、(311) 晶面。与 CdS 的衍射图相比, M-CdS 的衍射图除了在上述位置有衍射峰外, 在 23.52° 、 26.83° 、 31.11° 、 32.12° 、 33.62° 、 37.51° 、 40.92° 、 46.81° 、 57.51° 和 57.64° 等位置也有明显的微孔分子筛的衍射峰, 如图 1, 由此可以确定 CdS 进入到微孔分子筛中。在负载 CdS 后, 分子筛本身的规整结构并没有受到破坏。

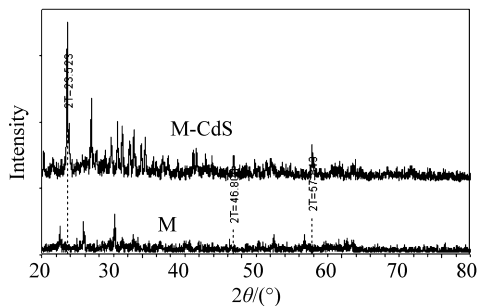


图 1 CdS 及 M-CdS 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of CdS and M-CdS

2.2 PE/M-CdS 复合材料的紫外光吸收性能

以 PE 膜作为紫外吸收光谱测试的参比, 由图 2 可知, PE 和微孔分子筛的复合材料 PE-M (分子筛含量为 10 份) 在紫外光区域没有明显吸收。说明 PE 以及微孔分子筛对 PE/M-CdS 系列复合材料的紫外吸收性能没有影响。PE/M-CdS 复合材料在 $280 \sim 325 \text{ nm}$ 范围出现明显的吸收峰, 且随着 M-CdS 含量的增加而增强, 说明吸收是由负载在分子筛中的 CdS 引起, 也证明了 CdS 确实进入了微孔分子筛中。

2.3 PE/M-CdS 复合材料的光致发光性能

图 3 为分子筛和分子筛负载 CdS 粉末以及 PE 和 PE/M-CdS 复合材料膜的荧光光谱图, 在波长 365 nm 光激发下, 分子筛和分子筛负载 CdS 均在 452 nm 处有发射峰。但是, 只有 M-CdS 在 $550 \sim 570 \text{ nm}$ 左右时出现了比较明显的荧光发射峰, 这可能与分子筛负载 CdS 结晶的表面缺陷有关。通

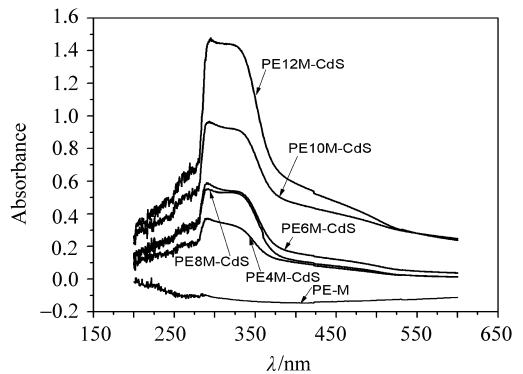


图 2 系列 PS/M-CdS 复合材料的紫外吸收光谱

Fig. 2 UV-vis adsorption spectra of PS/M-CdS composites

过沉淀法制备的 CdS 则在只在 450 nm 波长范围出现荧光发射现象。PE/M-CdS 复合材料膜在 $530 \sim 550 \text{ nm}$ 出现微弱的荧光发射峰, 而 PE 膜则在此波长范围没有荧光发射现象。

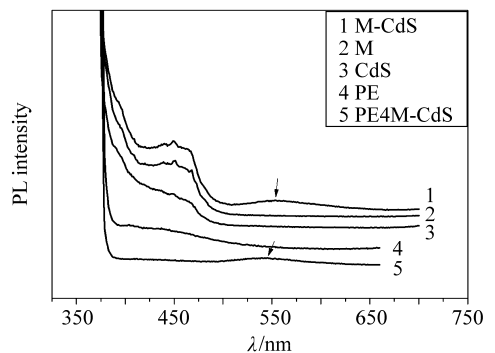


图 3 M-CdS 粉末及 PE/M-CdS

复合材料膜的荧光光谱图 (365 nm 激发)

Fig. 3 Fluorescence spectra of M-CdS powder and PE/M-CdS composites membrane (excited at 365 nm)

由于分子筛负载 CdS 与 PE 制备形成复合材料膜后, 在 365 nm 激发波长下, 复合材料膜的荧光性能没有 M-CdS 粉末的明显, 根据 PE/M-CdS 膜的荧光激发谱图 4, 我们选择 359 nm 作为 PE/M-CdS 复合材料膜的激发波长以得到其更为清晰的荧光发射光谱, 如图 5。图 5 是 M-CdS 含量不同的系列 PE/M-CdS 复合材料的荧光光谱。不同 CdS 含量的复合材料均在 550 nm 处出现较强的荧光发射峰, 并且随着 M-CdS 含量增加, 荧光发射峰略微红移。荧光发射峰的强度随 CdS 含量的增加呈现由弱变强, 再逐渐减弱的趋势, 在 CdS 含量为 8 份时达到最大值。高含量时发生了荧光淬灭, 可能是浓度效应所致。M-CdS 含量较高时粒子间分散程度发生变化也可能影响 PE 荧光性能。

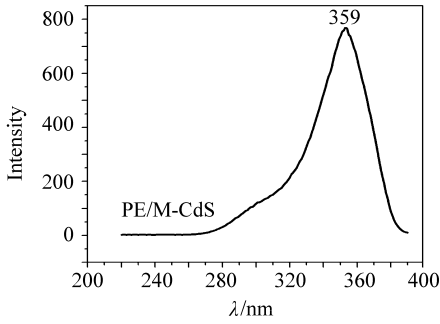


图 4 PE/M-CdS 复合材料膜的荧光激发谱图

Fig. 4 Fluorescence excitation spectra of PE/M-CdS composites membrane

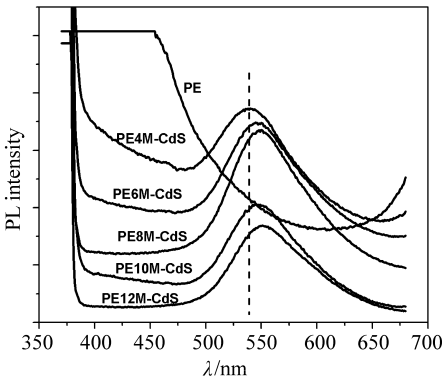


图 5 PE/M-CdS 系列复合材料膜的荧光光谱图 (激发波长 359nm)

Fig. 5 Fluorescence spectra of PE/M-CdS composites membrane (excited at 359nm)

将 M-CdS 填充到 PP 和 PS 材料中，复合材料在 550 nm 左右的荧光发射峰并没有随基体不同而发生变化，如图 6，说明不同复合材料在 550 nm 附近的荧光发射均由负载在微孔分子筛中的纳米 CdS 引起。

2.4 PE/M-CdS 复合材料的结晶性能

图 7 是 PE/M-CdS 复合材料的结晶及熔融 DSC 曲线。由图 7 可见，M-CdS 对 PE 具有异相成核作用，PE/M-CdS 复合材料的结晶温度均较 PE 提高。M-CdS 的加入对 PE 的熔点影响很小。但是，熔融热焓与纯 PE 相比变化较大，随着 M-CdS 量的增大，先增后降，说明 M-CdS 虽然有利于促进 PE 结晶成核，但含量较多时则使 PE 结晶生长受阻，PE 的结晶热焓和熔融热焓均明显降低，造成结晶度下降。PE 结晶度的变化是否对复合材料膜的荧光性质造成影响还有待进一步研究。

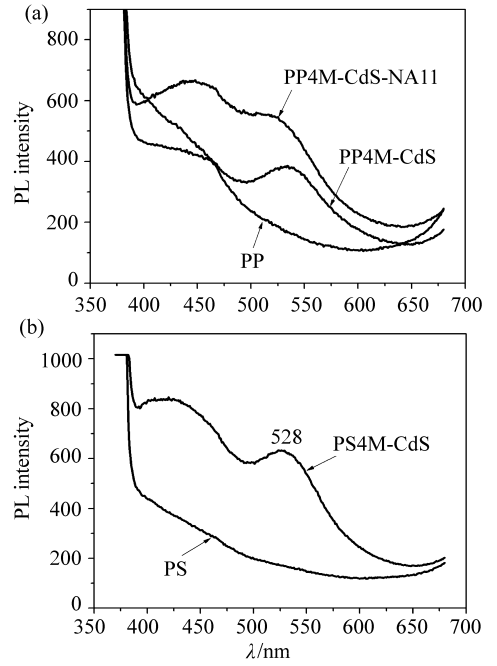


图 6 PP/M-CdS (a) 和 PS/M-CdS (b) 复合材料膜于 359nm 激发波长下的荧光图谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of PP/M-CdS (a) and PS/M-CdS (b) composites membrane (excited at 359nm)

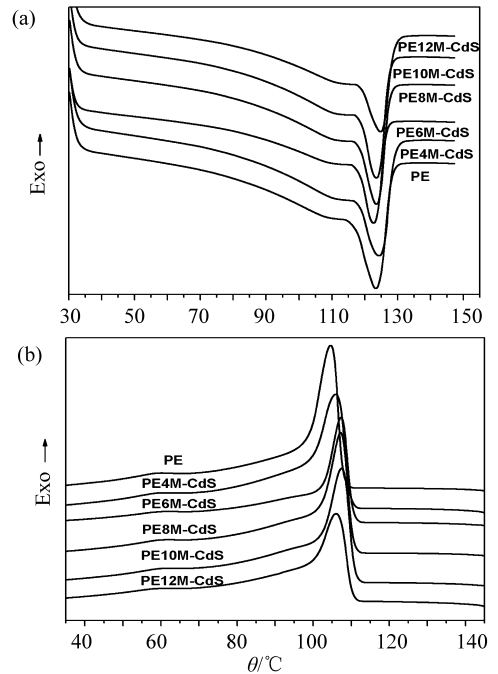


图 7 PE/M-CdS 复合材料熔融和结晶的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of crystallization and melting process for the PE/M-CdS composites

参考文献:

- [1] KHAN Z R, ZULFEQUAR M, KHAN M S. Chemical synthesis of CdS nanoparticles and their optical and dielectric studies [J]. *J Mater Sci*, 2011, 46(16): 5412 – 5416.
- [2] BHATTACHARYA R, DAS T K, SAHA S. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles [J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2011, 22(12): 1761 – 1765.
- [3] ZHANG Y J, ZHANG L, LI S. Synthesis of Al-substituted mesoporous silica coupled with CdS nanoparticles for photocatalytic generation of hydrogen [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(2): 438 – 444.
- [4] WANG M L, WANG C H, WANG W. Synthesis of CdS nanocomposites using macroporous ion-exchange resins [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 104: 162 – 165.
- [5] PENG T Y, ZENG P, KE D D, et al. Hydrothermal preparation of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)/CdS nanocomposite and its efficient photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation [J]. *Energy Fuels*, 2011, 25(5): 2203 – 2210.
- [6] RYU S Y, BALCERSKI W, LEE T K, et al. Photocatalytic production of hydrogen from water with visible light using hybrid catalysts of CdS attached to microporous and mesoporous silicas [J]. *Journal of Physical Chemistry: C*, 2007, 111(49): 18195 – 18203.
- [7] BAI X F, CAO Y, WU W. Confined formation of CdS nanoparticles within the pore of Al-MCM-41 molecular sieve [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010, 39(Suppl): 203 – 207, 211.
- [8] WANG N, SHAO Y, SHI Z, et al. Influence of MCM-41 particle on mechanical and morphological behavior of polypropylene [J]. *Mater Sci Eng: A*, 2008, 497: 363 – 368.
- [9] OZMIHCIFIHICI F, BALKOSE D, ULKU S. Natural zeolite polypropylene composite film preparation and characterization [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82: 2913 – 2921.
- [10] SILVESTRE-ALBERO J, SEPULVEDA-ESCRIBANO A, RODRIGUEZ REINOSO F. Preparation and characterization of zinc containing MCM-41 spheres [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 113: 362 – 369.
- [11] BOUVY C, MARINE W, SPORKEN R, et al. Photoluminescence properties and quantum size effect of ZnO nanoparticles confined inside a faujasite X zeolite matrix [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 428: 312 – 316.
- [12] KHAN E A, HU E, LAI Z P. Preparation of metal oxide/zeolite core – shell nanostructures [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 118: 210 – 217.
-
- [8] WANG Q R. Interval criteria for oscillation of certain second order nonlinear differential equations [J]. *Dynamics of Continuous, Discrete and Impulsive Systems, Series A: Math Anal*, 2005, 12: 769 – 781.
- [9] WU H W, ZHUANG R K, MATHSEN R M. Oscillation criteria for second-order nonlinear neutral variable delay dynamic equations [J]. *Appl Math Comput*, 2006, 173: 321 – 331.
- [10] YU Z H, WANG Q R. Asymptotic behavior of solutions of third-order nonlinear dynamic equations on time scales [J]. *J Comput Appl Math*, 2009, 225(2): 531 – 540.

(上接第 55 页)