

# 纳米镓/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的 原位超声合成与表征

徐国财, 王贞平, 熊金钰, 吉小利, 王艳丽  
(安徽理工大学化学工程系, 安徽 淮南 232001)

**摘要:** 超声作用于低熔点金属镓, 使其超细化为纳米级的镓粒子, 并采用无引发剂的乳液聚合方法制备出 Ga/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纳米复合粒子, 并分析了其微观结构。结果表明纳米镓的形态和结构因有无表面改性剂而不同; 乳液聚合得到的纳米镓复合粒子是核壳结构型, 粒子大小为 50 ~ 80 nm, 内核金属镓粒径为 30 ~ 50 nm, 与聚合物存在一定的化学作用。

**关键词:** 聚甲基丙烯酸甲酯; 纳米镓粒子; 超声; 乳液聚合

中图分类号: TQ325.7

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)02-0037-04

## In-situ ultrasonic preparation of nano-Ga/PMMA composites and characterization of it

XU Guo-cai, WANG Zhen-ping, XIONG Jin-yu, JI Xiao-li, WANG Yan-li

(Department of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

**Abstract:** The preparation of nano-Ga particles, the surface-modification of gallium nanoparticles by ultrasonic were studied. The nanocomposites of Ga/PMMA with core shell structure were prepared through emulsion polymerization without initiator and then characterized. The results indicated that the size of Ga/PMMA composite nanoparticles was about 50 ~ 80 nm with 30 ~ 50 nm Ga particles as the inner cores. The testing results showed that there were chemical actions between Ga and oxygen of carbonyl within PMMA.

**Key words:** poly(methyl methacrylate); gallium nanoparticles; ultrasonic; emulsion polymerization

将纳米金属粒子填充到聚合物中形成的金属/聚合物纳米复合材料, 会表现出常规聚合物材料所不具有的磁、光、声、热、电及超导等性能, 在各领域有很大应用价值<sup>[1-3]</sup>。镓以它特有的物理化学性能被人们所青睐, 在电子领域中得到广泛应用<sup>[4-5]</sup>, 但它的低熔点(29.78℃)也使其应用范围受到一定限制。而小尺寸的镓粒子却表现出不同常规的性质, 即镓颗粒越小, 其熔点就越高<sup>[6-7]</sup>。金属镓主要用于光电子器件的合金组分<sup>[7-11]</sup>, 其超微粒子的研究鲜有文献报道, 而纳米镓作为分散相的聚合物复合材料国内外尚未见有报道。笔者采用超声技术, 以水为反应介质, 将液态的金属镓破碎成细小的镓颗粒, 并同时实施无引发剂的原位乳液聚合, 制备出纳米镓/PMMA 复合粒子, 并证明这是一种金属与有机物之间存在化学作用的核壳结构纳米粒子。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA), 分析纯, 天津市大茂

化学试剂厂, 经 5% (溶质质量分数) NaOH 溶液洗涤, 蒸馏水洗至中性, 干燥备用; 十二烷基硫酸钠(SDS), 化学纯, 广东西陇化工厂; 金属镓, 纯度 99.99%, 淄博市荣瑞达粉体材料厂; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), K30 型, 中国医药集团上海化学试剂公司; 丙酮, 分析纯, 淮南市化学试剂厂。

TY98-III 超声波仪, 宁波新芝科技股份有限公司, 频率为 20 kHz, 输出功率 200 ~ 1 200 W 连续可调, 改进的反应器装置。

### 1.2 纳米 Ga/PMMA 复合粒子的制备

称取一定量固态金属镓于烧杯中, 加入适量水或 PVP 极稀溶液。在 40℃ 的水浴中加热, 固态的金属镓熔化成液态镓, 随后置于改进的反应器超声场中, 控制超声输出功率, 并控制循环水浴温度在 (40 ± 2)℃ 之间。超声波作用促使液态的镓碎化成细小的镓颗粒, 并均匀地分散在体系中, 数分钟后可获得灰黑色的镓悬浮液。取少量悬浮液稀释后滴于铜网上, 进行透射电镜观察。

收稿日期: 2005-11-10

基金项目: 科技部重大基础研究项目(2003CCA03700); 安徽省自然科学基金(050440907); 安徽省教育厅自然科学基金(2005kj015zd); 安徽理工大学引进人才基金(2004YB49)资助

作者简介: 徐国财(1963-), 男, 博士, 教授, 主要从事聚合物基纳米材料的研究, gcxu@aust.edu.cn。

将镓悬浮液倒入选用的烧杯中,加入一定量的 MMA 和 SDS,放入改进的反应器装置中,通入高纯  $N_2$  以除去体系中的  $O_2$  并控制水浴温度在  $(45 \pm 2)^\circ C$  之间。调整超声波功率,并控制  $N_2$  流速恒定。超声辐射一定时间后,体系由乳白色转变为蓝黑色,数 10 min 后停止超声,随后将制备好的聚合物乳液放入冷阱中,冷冻 10 多小时后再熔融,使其破乳,经过滤、洗涤、真空干燥得到纳米镓/PMMA 复合粒子。

### 1.3 表征及性能测试

采用 H-800 型透射电子显微镜观察超细镓、镓/PMMA 复合粒子的形态、粒径大小;采用 VECTOR 33 傅里叶变换红外光谱仪测定镓/PMMA 复合粒子的红外光谱;采用 ESXALAB MK-II X 射线光电子能谱仪测定镓/PMMA 复合粒子的表面化学组成并同时测定金属镓的俄歇电子能谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粒子结构表征

图 1(a)为裸镓颗粒的 TEM 照片,球形结构,粒径在 40~100 nm,粒径分布较宽;图 1(b)为包覆 PVP 的镓 TEM 照片,纳米镓粒子团聚现象得到明显改善,粒子为棒状结构,长径比为 2:1,粒径明显减小,为 20~40 nm,并且平面分布较为均匀。而在乳液聚合的复合粒子中,镓粒子又为球形结构,如图 2 所示。

在水性环境中,液态镓粒子自然地以稳定的球形结构出现;由于 PVP 在超过其临界胶束浓度时,

很容易形成棒状胶束结构<sup>[12]</sup>,镓粒子在 PVP 存在时将进入棒状胶束而被定型为棒状的颗粒。而在乳液聚合时,即使加入 PVP,单体 MMA 和表面活性剂 SDS 能够溶解 PVP,而使得棒状的 PVP 胶束消失了,SDS 胶束在水中能稳定存在的胶束形状是球形的,且所形成的乳液为 O/W 型乳液,所以当镓粒子进入该胶束时也就被定型为球状的颗粒。图 1(b)的纳米镓呈现单晶结构,是因为镓颗粒具有越小越易结晶的特性。图 1(c)为纳米 Ga/PMMA 复合粒子的 TEM 照片,纳米镓粒子粒径在 30~60 nm;纳米镓周围呈浅黑色的为 PMMA 包覆层,其厚度为 15~20 nm;纳米镓/PMMA 复合粒子粒径在 60~80 nm,呈现出明显的核壳结构,核壳粒子外形为圆形;视野中存在少量多核心的复合粒子,内核形状较不规则;这样一种以聚甲基丙烯酸甲酯为壳的纳米镓/PMMA 核壳结构增进了多相复合粒子在乳液体系具有良好的分散状态,使乳液体系得以保持良好的物理稳定性。

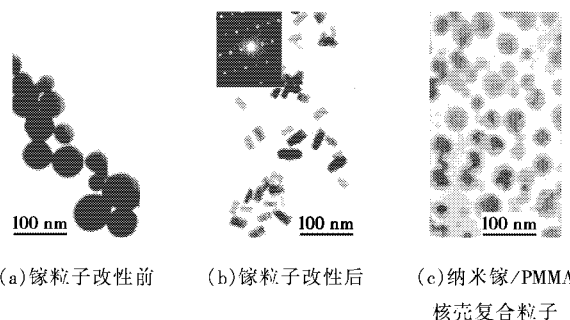


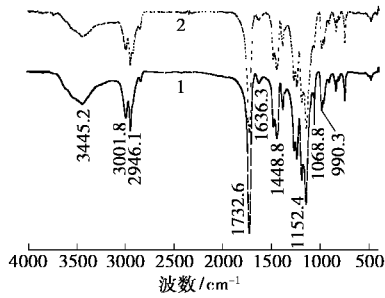
图 1 纳米镓粒子改性前后及复合粒子的 TEM 图

(上接第 36 页)

- [3] Bednarova I, Lyman C E, Rytter E, *et al.* Effect of support on the size and composition of highly dispersed Pt-Sn particles[J]. *J Catal*, 2002, 211(2):335-346.
- [4] Kogan S B, Herskowitz M. Selective propane dehydrogenation to propylene on novel bimetallic catalysts[J]. *Catal Commun*, 2001, 2(5):179-185.
- [5] 郭松. 丙烷脱氢多组分铂催化剂的研究[D]. 南京:南京大学, 2002.
- [6] Li R X, Wong N B, Tin K C, *et al.* The effect of lanthanum in dehydrogenation of propane on Pt-Sn bimetallic catalysts[J]. *Catal Letters*, 1998, 50(3-4):219-223.
- [7] Angel G D, Bonilla A, Pena Y, *et al.* Effect of lanthanum on the catalytic properties of PtSn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  bimetallic catalysts prepared by successive impregnation and controlled surface reaction[J]. *J Catal*, 2003, 219(1):63-73.
- [8] 林励吾, 杨维慎, 贾继飞, 等. 负载型高分散双组分催化剂的表面结构及催化性能研究[J]. *中国科学(B辑)*, 1999, 29(2):109-117.

- [9] 汪莹, 马爱增, 潘锦程, 等. 铂对 PtSn/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  重整催化剂性能的影响[J]. *分子催化*, 2003, 17(2):151-155.
- [10] 邱安定, 范以宁, 马永福, 等. 添加碱金属助剂对负载型铂锡催化剂长链烷烃脱氢反应性能的影响[J]. *催化学报*, 2001, 22(4):343-347.
- [11] 郭锡坤, 刘庆红, 林绮纯. 镧改性铜基铝铈交联蒙脱石的制备及其对丙烯选择性还原 NO 的催化性能[J]. *催化学报*, 2004, 25(12):989-994.
- [12] Bacaud R, Bussiere P, Figueras F. Mossbauer spectra investigation of the role of tin in platinum-tin reforming catalysts[J]. *J Catal*, 1981, 69:399-409.
- [13] Afonso J C, Schmal M, Frety R. The chemistry of coke deposits formed on a Pt-Sn catalyst during dehydrogenation of *n*-alkanes to mono-olefins[J]. *Fuel Proc Technol*, 1994, 41(1):13-25.
- [14] Lin L W, Zhang T, Zang J L, *et al.* Dynamic process of carbon deposition on Pt and Pt-Sn catalysts for alkane dehydrogenation[J]. *Appl Catal*, 1990, 67(1):11-23.
- [15] 刘杰, 王国甲. 稀土在异丁烷脱氢催化反应中的助催化作用[J]. *应用化学*, 1994, 11(4):117-119. ■

## 2.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析



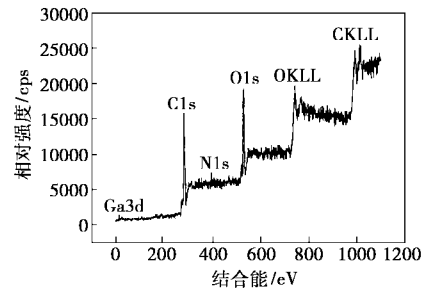
1—PMMA; 2—加入纳米镓复合后的 PMMA

图2 纳米镓/PMMA 聚合物粉体的红外光谱

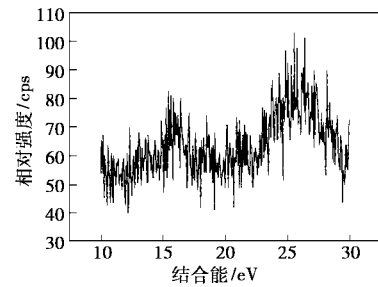
图2为实验样品的红外光谱。纳米镓/PMMA的红外光谱中,在 $3445.2\text{ cm}^{-1}$ 附近宽而强的吸收峰是由于样品所含水分中的O—H键伸缩振动引起的,或者是因为在超声作用下酯基水解<sup>[13]</sup>形成的—OH引起的;在 $3001.8$ 、 $2946.1\text{ cm}^{-1}$ 处为饱和C—H键伸缩振动吸收峰; $1732.6\text{ cm}^{-1}$ 处表示羰基C=O伸缩振动吸收峰; $1448.8\text{ cm}^{-1}$ 附近为亚甲基C—H的面内不对称弯曲振动;C—O结构的非对称伸缩振动吸收峰位于 $1152.4\text{ cm}^{-1}$ 处,吸收较强,而C—O的对称伸缩振动吸收峰位于 $1068.8\text{ cm}^{-1}$ ,吸收较弱; $1636.3\text{ cm}^{-1}$ 处的是C=C的特征吸收峰,强度很弱,说明单体MMA已经大部分聚合,进一步说明在没有化学引发剂存在时,超声波能促使乳液体系中MMA的碳碳双键发生聚合反应。谱线2和1相比,复合的PMMA的C—O的对称伸缩振动吸收峰几乎消失了,其原因是镓原子受到甲基丙烯酸甲酯中的羰基的吸引,镓与氧以配位键结合<sup>[14-15]</sup>,使得C—O键电子云密度减小,以至于使本来就弱的C—O的对称伸缩振动峰消失。

## 2.3 X射线光电子能谱(XPS)分析

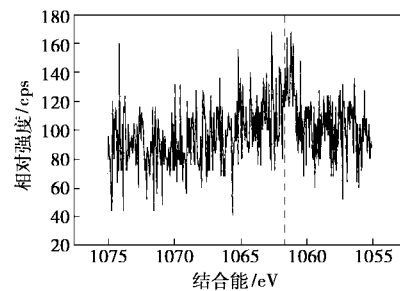
将Ga/PMMA纳米复合材料在 $105^\circ\text{C}$ 、 $0.08\text{ MPa}$ 真空度下干燥2h后进行XPS测试。图3(a)为Ga/PMMA纳米复合材料的全谱图,在试样表面探测到C、O、N、Ga等元素;图3(b)为金属镓的XPS谱图,可以看出Ga3d能谱峰;图3(c)为金属镓的俄歇能谱图,可看出GaLMM能谱峰。计算求得纳米镓/PMMA核壳复合材料表面化学摩尔组成为:C 71.30, O 27.29, N 0.87, Ga 0.54, 则其表面元素的质量分数分别为63.75%、32.53%、0.91%、2.81%。理论计算表明金属镓在聚合物中的质量分数应为5.22%,而XPS所测的结果较小,说明大部分的金属镓可能被包覆在PMMA内。



(a) 纳米镓/PMMA 聚合物粉体的 XPS 全谱



(b) 金属镓的 XPS 谱



(c) 金属镓的俄歇能谱

图3 纳米镓/PMMA 聚合物粉体的 XPS 谱

图3(b)中 $16.8\text{ eV}$ 处的能谱峰为Ga3d峰,比标准Ga3d能谱峰位 $18.0\text{ eV}$ 小了 $1.2\text{ eV}$ ,移向低结合能处,这说明金属镓得到电子。镓原子提供空轨道,氧原子具有孤对电子,镓、氧可以形成配位键,即金属镓与聚合物中的氧发生了化学作用。图3(c)金属镓的俄歇能谱峰出现在 $1061.7\text{ eV}$ 附近,也比镓的标准俄歇能谱峰位小,这进一步证明了金属镓与聚合物发生了化学作用。这与图2红外光谱图揭示的镓原子与氧原子存在化学作用一致。如果用 $\text{Ar}^+$ 离子束溅射剥蚀复合粒子表面,再用XPS进行分析,两者交替进行,就可获得组成元素及其化学状态,即通过所谓的深度剖面分析得到核壳复合粒子结构的更多信息<sup>[16]</sup>。

## 3 结语

利用超声波粉碎、分散的作用,可将低熔点的金属镓破碎成细小的颗粒,粒径可在纳米级,而且加入

一定量的 PVP 改性剂,可以得到分散性较好、稳定的金属镓粒子,在没有引发剂存在下实现了 MMA 乳液聚合,从而制备得到纳米 Ga/PMMA 复合粒子。

纳米镓被包裹在聚合物中,具有典型的核壳式结构,不仅有简单的物理包覆,而且还存在着一定的化学结合。

### 参考文献

- [1] Chen Wei, Qu Baojun. Enhanced thermal and mechanical properties of poly(methylacrylate)/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites formed by insitu polymerization[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90(1): 162 - 166.
- [2] Zhang Lingyan, Yuan Ruo, Huang Xiaoqing, *et al.* Potentiometric immunosensor based on antiserum of Japanese B encephalitis immobilized in nano-Au/polymerized *o*-phenylene diamine film[J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6(12): 1222 - 1226.
- [3] Zavyalov S A, Pivkina A N, Schoonman J. Formation and characterization of metal-polymer nanostructured composites[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 147(3/4): 415 - 419.
- [4] 丁福焱,王阳元.信息材料[M].天津:天津大学出版社,2000.
- [5] Jorge F, Kelli G, Huang Jiankang, *et al.* Mechanical energy absorption in Ni-Mn-Ga polymer composites[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 272 - 276: 2038 - 2039.
- [6] Chacko S, Kavita J, Kanher D G, *et al.* Why do gallium clusters have a higher melting point than the bulk[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92: 135506.
- [7] Breaux G A, Benirschke R C, Sugai Toshiki, *et al.* Hot and solid gallium clusters: Too small to melt[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91: 215508.
- [8] Wang Zhiming, Holmes K, Shultz J L, *et al.* Self-assembly of GaAs holed nanostructures by droplet epitaxy[J]. *Physica Status Solidi(a)*, 2005, 202(8): R85 - R87.
- [9] Lee S H, Mo Y H, Nahm K S. Growth and characterization of GaN nanowires on Si substrate using Ni catalyst in a chemical vapor deposition reactor[J]. *Physica Status Solidi(c)*, 2002(1): 148 - 151.
- [10] Hu J, Bando Y, Zhan J, *et al.* Fabrication of silica-shielded Ga-ZnS metal-semiconductor nanowire heterojunctions[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(16): 1964 - 1969.
- [11] Pozina G, Bergman J P, Monemar B, *et al.* Optical and structural characterization of Ga(In)N three-dimensional nanostructures grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy[J]. *Physica Status Solidi(b)*, 1999, 216(1): 445 - 450.
- [12] 于迎涛,张钦辉,徐柏庆.溶液体系中的纳米金属粒子形状控制合成[J]. *化学进展*, 2004, 16(4): 522.
- [13] Keat Soo, Biggs S. Ultrasonic initiation of polystyrene latex synthesis[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2000, 7(3): 125 - 133.
- [14] Cárdenas G T, Salgado E C. Synthesis and properties of metal poly(butyl acrylate)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 71: 549.
- [15] Cárdenas G T, González G M, Carbacho H. Synthesis and TEM studies of metal clusters dispersed in polymers[J]. *Polymer Bulletin*, 1998, 41: 333 - 339.
- [16] 刘芬,邱丽美,赵良仲,成像 X 射线光电子能谱定量分析研究[J]. *分析化学*, 2003, 31(9): 1082 - 1084. ■

## 《现代化工》增刊征稿启事

《现代化工》是中国化工信息中心主办的综合性化工工程类期刊,是化学工业学科的核心期刊,为美国《工程索引》(EI)、《化学文摘》(CA)以及《中国化学化工文摘》等检索刊物收录。自 1980 年创刊以来,经过 20 多年的发展,《现代化工》在化工领域已享有很高的声誉,已先后获得国家科委和新闻出版署举办的首届和第二届“全国优秀科技期刊评比”一等奖和首届及第三届“国家期刊奖”,在“中国期刊方阵”评比中被评为“双奖期刊”。

近年来本刊投稿量逐渐增多,众多作者热切希望自己的研究成果能够早日公布,但受版面限制,许多优秀文章无法刊出。为满足广大作者的要求,经上级批准,编辑部决定在 2006 年 7 月出版 1 期增刊,所设主要栏目有“专论与评述”、“技

术进展”、“科研与开发”、“工艺与设备”、“知识介绍”等。增刊所刊用的稿件一部分从现有投稿中择优采用,另一部分将在全国范围内征集,欢迎广大作者为增刊投稿。

增刊征文范围和稿件要求与正刊相同,也同样为 EI Page One 收录。

**联系方式:**

**地址:**北京安外小关街 53 号《现代化工》编辑部 **邮编:**100029

**电话:**010 - 64444025/4105 - 838、839、840、842,64444095,64444090

**传真:**010 - 64437104

**E-mail:** mci@cheminfo.gov.cn

**URL:** http://www.xdhg.com.cn

《现代化工》编辑部