

# 多相体系中 Ni-PMMA 纳米复合材料的 $\gamma$ 辐射制备

倪永红, 葛学武\*, 张志成\*, 朱志凌

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

**摘要:** 在多相体系中, 运用  $\gamma$  射线辐射法, 在常温常压下成功地一步合成了镍-聚甲基丙烯酸甲酯 (Ni-PMMA) 纳米复合材料. XRD、TEM 分析和 IR 光谱表明, 在此实验条件下, 镍离子和甲基丙烯酸甲酯已被还原或聚合, 镍粒子为面心立方, 尺寸为 7.33 nm. 研究显示, 用醋酸钠代替氢氧化钠或氨水作为碱性试剂, 可以有效地控制体系的 pH, 同时不影响单体的聚合.

**关键词:** 多相体系;  $\gamma$  射线辐射法; 纳米复合材料

中图分类号: O613.51, TN304.2+5, TF123 文献标识码: A

## 1 引言

水在  $\gamma$  射线的作用下能产生大量的粒子, 如水合电子、氢原子和氢氧自由基等, 这些粒子中水合电子与氢原子有强的还原能力, 可把许多金属离子还原成原子. 同时, 产生的自由基也可引发有机单体的聚合. 因此, 在水体系中  $\gamma$  射线辐射法被广泛地用于纳米金属粒子(或团簇)<sup>[1,2]</sup>、纳米合金粉末<sup>[3,4]</sup>和金属粒子-聚合物纳米复合材料<sup>[5-7]</sup>等的制备. 尤其在金属粒子-聚合物纳米复合材料的制备中, 更显示出  $\gamma$  射线辐射法的优越性, 它能使金属离子的还原和单体的聚合同时进行, 是目前唯一的一种一步合成金属-聚合物纳米复合材料的方法. 但目前已有的工作中, 使用的有机单体大多是可溶于水的, 即反应在一相中进行.

在多相体系中, 我们已对金属-聚合物纳米复合材料的辐射法制备进行了初步探索, 获得了一些活动性弱的金属与聚合物的纳米复合材料, 如铜-聚醋酸乙酯纳米复合材料<sup>[8,9]</sup>. 但一些活动性较强的金属与聚合物的复合材料还未制得. 对此我们进行了尝试, 选用不溶于水的有机物甲基丙烯酸甲酯作为单体, 用醋酸钠作为 pH 调节剂, 在  $\gamma$  射线辐照下, 成功地制得了镍-聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合材料.

## 2 实验材料和方法

### 2.1 试剂药品和设备

NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, 中国勳力化工厂, 分析纯; 甲基丙

烯酸甲酯, 上海试剂四厂, 分析纯; 无水醋酸钠, 上海试剂四厂, 分析纯; 异丙醇, 上海市试剂一厂综合经营公司, 分析纯. <sup>60</sup>Co  $\gamma$  射线辐射源, 活度  $2.59 \times 10^{15}$  Bq, 中国科学技术大学应用化学系.

### 2.2 实验方法

将 0.01 mol NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 1 mL 甲基丙烯酸甲酯溶于 43 mL 的蒸馏水中, 加入 0.02 mol 的无水醋酸钠, 再加入 6 mL 异丙醇以清除辐照产生的氧化性的自由基. 通 N<sub>2</sub> 1 h (除去体系中的氧气)后, 放入 <sup>60</sup>Co  $\gamma$  射线源中, 辐照 153 kGy (85 Gy/min)后取出, 所得黑色粉未经蒸馏水、乙醇反复洗涤数次后, 在 50℃ 的真空箱中干燥.

### 2.3 分析方法

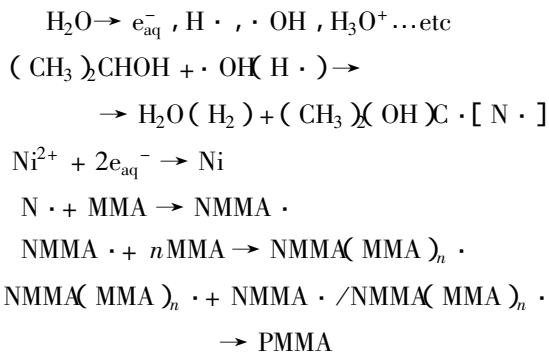
用 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析样品的粒径, 通过透射电镜 (TEM) 观察粒子的大小和分布情况, 有机物的存在用红外光谱 (IR) 进行证明.

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应机理

本实验中, 当体系被  $\gamma$  射线辐照时, 将发生一系列的反应. 首先, 水在辐照下产生许多瞬态活性粒子如水合电子、氢原子、氢氧自由基和水合氢离子等. 在这些粒子中, 氢原子和水合电子具有还原性, 能还原溶液中的镍离子, 氢氧自由基具有很强的氧化性, 严重妨碍金属镍的生成. 因此, 体系中需要引入异丙醇以清除它的影响. 尽管异丙醇在除去氢氧自由基的同时, 也把氢自由基除去, 但由于反应中起还原作

用的主要是水合电子,故对镍离子的还原影响不大.异丙醇在除去氢氧自由基影响的同时生成了一种还原性的有机自由基,从而可成功地引发单体聚合.此外,由于  $H^+$  也能氧化生成的镍原子,因此,必须加入碱性试剂以调节体系的 pH 值.这里我们选用醋酸钠代替常用的氢氧化钠或氨水作为 pH 调节剂.因为使用氢氧化钠或氨水时,常有沉淀产生或使有机物水解,而使用醋酸钠可以使体系形成缓冲溶液,因而体系的酸碱度可被严格地控制,且同时不会使单体水解.实验证明在此条件下,镍离子可被还原,单体也能成功地聚合.一些主要的反应如下:



### 3.2 XRD 分析

图 1 是样品辐照 153 kGy 的剂量后所得产物的 XRD 图.从图上可以看出,在  $15^\circ$ ~ $25^\circ$  内有一个聚合物的散射峰,可知样品中的单体已经聚合.对照标准卡片(JCPDS)No. 4-0850 可知,其它两个峰( $2\theta = 44.3^\circ$  和  $52.3^\circ$ )分别对应于面心立方金属镍的(111)和(200)晶面.根据 Scherrer 公式:

$$L = K\lambda / (\beta \cos \theta)$$

式中,  $L$  为平均粒径;  $K$  为常数;  $\lambda$  为 X 射线波长;  $\beta$  为半峰宽;  $\theta$  为 Bragg 角.算出样品的平均粒径约为 7.33 nm.

### 3.3 红外 (IR) 分析

为了证实单体在此实验条件下确已聚合,我们用红外光谱进一步对单体、产物进行了表征.图 2a 是单体的红外谱图,图 2b 是终产物的红外谱图.从图中可见,两者的红外谱图存在明显的不同.原本在  $1640\text{ cm}^{-1}$  处出现的  $C=C$  双键的吸收峰已经消失,这充分说明了在此条件下甲基丙烯酸甲酯单体已成功地聚合.

### 3.4 TEM 分析

此外,我们用透射电子显微镜对产物的形貌进行了观察.图 3 是产物的透射电镜照片.

从电镜照片可以看出:产物团聚严重.这主要有两个原因,一方面由于无机粒子粒径非常小,表面自

由能大,使得粒子易于团聚;另一方面是聚合物的影响.尽管如此,根据金属粒子与聚合物的衬度不同,

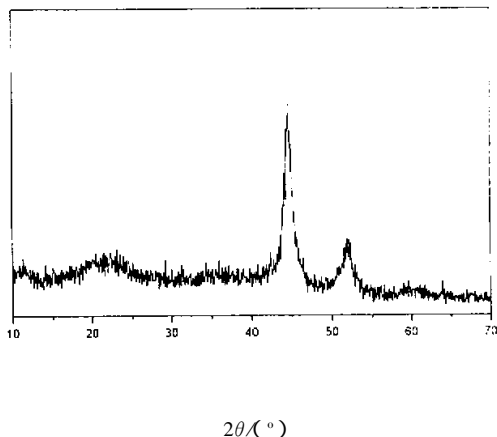


图 1 样品辐照 153 kGy 的剂量后所得的产物的 XRD 图  
Fig.1 The XRD pattern of the product obtained with the absorbed dose of 153 kGy

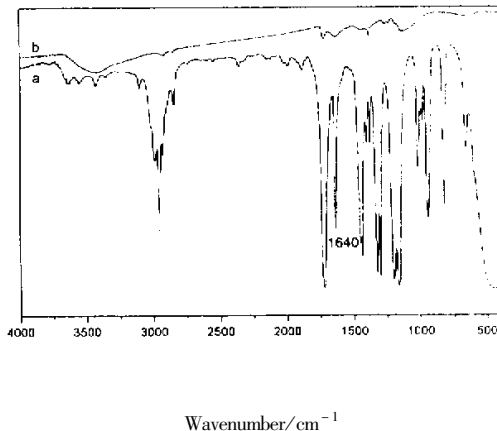


图 2 样品的红外谱图  
a. 单体的红外谱图 b. 终产物的红外谱图.  
Fig.2 The IR spectrum of samples  
(a) MMA monomer and (b) the final product

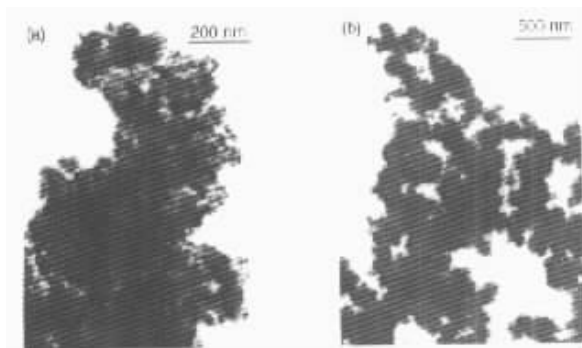


图 3 产物的透射电镜照片  
Fig.3 The TEM images of the product  
我们可以看出细小的金属粒子分散在聚合物中.

## 4 小 结

运用  $\gamma$  射线辐射法,在多相体系中,成功地在常温常压下一步合成了镍-聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合材料. 研究显示,醋酸钠代替氢氧化钠或氨水作为碱性试剂,可有效地控制体系的 pH 值,同时不影响单体的聚合.

### 参 考 文 献

- [1] Zhu Yingjie (朱英杰). Thesis for the Doctorate, University of Science and Technology of China (中国科学技术大学博士学位论文), 1994.
- [2] Liu Huarong (刘华蓉), Ge Xuewu (葛学武), Ni Yonghong (倪永红), *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报),

2001, **14**:1

- [3] Liu Yunping, Qian Yitai, Zhang Manwei, *et al.* *Mater. Lett.*, 1996, **26**:81
- [4] Liu Huarong (刘华蓉), Zhang Zhicheng (张志成), Qian Yitai (钱逸泰), *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**:301
- [5] Liu Huarong, Ge Xuewu, Ni Yonghong, *et al.* *Radiat. Phys. Chem.*, 2001, **61**:89
- [6] Xu Xiangling, Yin Yadong, Ge Xuewu, *et al.* *Mater. Lett.*, 1998, **37**:354
- [7] Yin Yadong, Xu Xiangling, Ge Xuewu, *et al.* *Radiat. Phys. Chem.*, 1998, **53**:567
- [8] Ni Yonghong, Ge Xuewu, Liu Huarong, *et al.* *Chem. Lett.*, 2001, **5**:458

## $\gamma$ -irradiation Preparation of Nickel-Poly( Methyl Methacrylate ) Nanocomposites in a Heterogeneous System

Ni Yonghong, Ge Xuewu\*, Zhang Zhicheng\*, Zhu Zhiling

( Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026 )

**Abstract** We report the preparation of nano-nickel particles embedded in poly( methyl methacrylate ) matrix in situ by using radiation reduction of nickel ions and radiation induced polymerization of methyl methacrylate simultaneously with Co-60  $\gamma$ -ray. The size, morphology and structure of the nickel-poly( methyl methacrylate ) nanocomposites were investigated by X-ray powder diffraction( XRD ) and transmission electron microscopy( TEM ) analysis and IR spectrum. XRD pattern of nickel-poly( methyl methacrylate ) shows that the products are face-centred cubic( fcc ) crystalline nickel by the diffraction peaks with  $2\theta$  values of  $44.3^\circ$  and  $52.3^\circ$ , corresponding to the crystal faces of (111) and (200) of fcc crystalline nickel. According to Scherrer's equation, the mean size of the nickel particles was calculated to be about 7.33 nm. From the IR spectrum of the nanocomposites, it can be seen that the double bond of methyl methacrylate disappeared after irradiation ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) and to be formed polymer. As seen from the TEM image of the sample, the nickel powders consisted of uniform size spherical particles, but small particles had aggregated into secondary particles due to their extremely small dimensions and high surface energy. Therefore, it was difficult to determine precisely the size and the size distribution of the nano-particles by simply viewing the TEM image. Sodium acetate was used as the basic agent, instead of NaOH or  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . It can be used to control the pH value of the experimental solution, and does not affect the polymerization of methyl methacrylate. In summary, nickel-poly( methyl methacrylate ) nanocomposites have been successfully prepared in one step by  $\gamma$ -irradiation in a heterogeneous system under ambient pressure at room temperature.

**Key words** The heterogeneous system,  $\gamma$ -ray irradiation, Nanocomposites

\* To whom correspondence should be addressed, E-mail: xwge@ustc.edu.cn