复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 3 期 6 月 2009 年
Vol. 26 No. 3 June 2009

文章编号：1000-3851(2009)03-0067-06

超声无皂乳液原位合成 Pd-P(MMA-AMPS)复合微球及其表征

王艳丽*[1]，谭德新[2]，徐国财[2]，闵凡飞[1]，徐初阳[1]

(1. 安徽理工大学 材料科学与工程学院，淮南 232001；2. 安徽理工大学 化学工程学院，淮南 232001)

摘 要： 将超声波作用于含有 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的氯化钯水溶液中，在不加任何引发剂、乳化剂和还原剂的条件下，合成带有酰胺基、磺酸基等官能基团的 Pd-P(MMA-AMPS)复合微球。考察了单体质量配比对复合微球形貌的影响，用 XRD、TGA、FTIR、TEM 和粒度分析仪等技术对样品进行表征，并探讨了合成反应机制。结果表明，超声辐射可实现 Pd^{2+} 的还原与单体聚合的同步进行，并且金属钯与基体 P(MMA-AMPS)共聚物之间存在一定的相互作用。优化条件下制得的复合微球，钯质量分数为 20%左右，粒径约 0.76 μm，还原得到的钯粒子均匀分散于聚合物微球内。

关键词： 无皂乳液聚合；超声辐射；Pd-P(MMA-AMPS)；复合微球

中图分类号： O614.82^{+3} **文献标志码：** A

Preparation and characterization of Pd-P(MMA-AMPS) composite microspheres via ultrasonic emulsifier-free emulsion in situ polymerization

WANG Yanli*[1], TAN Dexin[2], XU Guocai[2], MIN Fanfei[1], XU Chuyang[1]

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. Institute of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Palladium-poly(methyl methacrylate-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) (Pd-P(MMA-AMPS)) composite microspheres, containing amide group and sulfonic acid group, were prepared in the palladium (Ⅱ) chloride($PdCl_2$) solution without initiator, emulsifier and reductant by ultrasonic irradiation emulsifier-free emulsion polymerization. The effect of the mass ratio of monomers on the morphology of the composite microspheres was investigated, and the samples were characterized by XRD, TGA, FTIR, TEM and Zeta-sizer. The reaction mechanism of preparation in situ was also proposed. The results show that Pd^{2+} can be reduced to Pd^0 particles and the monomers are polymerized simultaneously. There is interaction between carbonyl group in the composite copolymer and metallic palladium. The composite microspheres with diameter of 0.76 μm and 20% of palladium mass fraction are successfully synthesized under the optimized experimental condition. The mono-disperse metallic palladium particles are coated by the polymer matrix effectively.

Keywords: emulsifier-free emulsion polymerization; ultrasonic irradiation; Pd-P(MMA-AMPS); composite microspheres

有机-无机复合微球由于在电子、医药、农业、探测及催化等诸多方面具有潜在的应用而受到广泛关注[1-3]，制备这种复合微球的技术亦随其应用而变得越发重要。近年的文献报道中，细乳液聚合[4-5]、由常规引发剂引发的无皂乳液聚合[6-7]和多层自组装技术[8-9]等是目前制备这种有机-无机复合微球所普遍采用的方法。然而这 3 种方法中，一方面通过乳化剂对纳米颗粒的表面改性、常规引发剂的使用以及多层自组装技术中的多次吸附一离心过程都使得工艺较为烦琐复杂，产物纯化处理困难，且造成环境污染等；另一方面所制备的复合微球结构单一，在功能材料方面特别是生物医药领域的应

收稿日期： 2008-06-23；**收修改稿日期：** 2008-11-04

基金项目： 教育部科技基金重点项目(206064)；安徽省自然科学基金(050440907)；安徽省高校自然科学基金(KJ2009B054Z；KJ2009B120Z)

通讯作者： 王艳丽，讲师，主要从事聚合物基纳米材料的研究 E-mail：ylwang@aust.edu.cn

用受到一定限制。本文作者在以往研究工作[10-12]基础上，针对以上缺点进行了改进，将无皂乳液聚合的环保功能以及超声波的引发和还原功能结合起来，以水为反应介质，借助于2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)分子的特殊结构，不另外添加引发剂、乳化剂和还原剂，将混合液中的二价钯离子还原成零价钯单质的同时，实施AMPS、甲基丙烯酸甲酯(MMA)的原位聚合，制备出带有功能基团的Pd-P(MMA-AMPS)复合物，对于拓宽有机-无机复合微球的制备和应用领域具有重要的意义。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

MMA：分析纯，天津市科密欧化学试剂开发中心，用质量分数为8%～10%NaOH溶液洗去阻聚剂，再用蒸馏水洗至中性，备用；AMPS：分析纯，山东寿光联盟化工集团；氯化钯($PdCl_2$，纯度为99.99%)：分析纯，陕西开达化学有限公司。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200～1200 W连续可调。采用H-800型透射电子显微镜观察微球形态；DX-2000型X射线衍射分析仪测试样品的X射线衍射图谱，Cu靶，λ=0.15418 nm，扫描范围为2θ=30°～90°；将样品与KBr压片，采用VECTOR33傅里叶变换红外光谱仪测其红外吸收光谱；同样对纯化处理后的样品采用SDT2960热分析仪进行TGA分析；复合微球的粒径和粒径分布用Zetasizer3000HSa型激光粒度分析仪测定。

1.2　实验过程

1.2.1　超声无皂乳液聚合制备P(MMA-AMPS)共聚乳液

称取1.33 g AMPS和5.66 mL MMA，将AMPS溶于60 mL的蒸馏水中，用5%的NaOH调节pH至7.50，再加入MMA，混合均匀。通入N_2约15 min以排除体系中的O_2，温度控制在45℃±2℃，超声输出功率在200 W左右，然后开启超声波反应器进行聚合反应。反应过程中氮气速率保持恒定，反应一定时间后停止反应，得到白色乳液。取30 mL乳液放入冰箱里在－15 ℃下冷冻16 h后取出，加入无水乙醇使乳液破乳絮凝，然后过滤、洗涤、真空干燥后制得共聚产物白色粉末。

1.2.2　超声无皂乳液原位合成Pd-P(MMA-AMPS)复合乳液

称取1.33 g AMPS和5.66 mL MMA及30 mg的氯化钯粉末，溶于60 mL的蒸馏水中，调节pH至相同范围，在上述相同的反应条件下进行两相原位合成反应，超声一段时间后停止反应，得到黑色乳液。同样量取30 mL复合乳液，将其纯化处理后得Pd-P(MMA-AMPS)复合黑色粉体。不同单体含量的复合乳液的制备可通过调节AMPS和MMA的质量比(如1:9)得到，其它方法相同。

2　结果与讨论

2.1　XRD分析

对超声制备的聚合物基金属钯复合粒子粉末进行结构表征，XRD衍射结果如图1所示。衍射角2θ在40.13°、46.67°、68.24°、81.98°、86.62°处分别出现5个衍射峰。根据Bragg方程计算相应晶面间距d值分别为0.2247、0.1946、0.1374、0.1175和0.1124 nm，同文献值(JCPDS卡片No.5-681)非常吻合，相应为金属钯单质衍射晶面(111)、(200)、(220)、(311)和(222)的特征峰。通过对复合微球的ED图像(插图)的衍射环分析可知，被还原得到的金属钯为面心立方晶系多晶结构，点阵间距与XRD的结果完全一致。用Scherrer公式计算，得到钯纳米粒子的平均粒径约为17 nm。

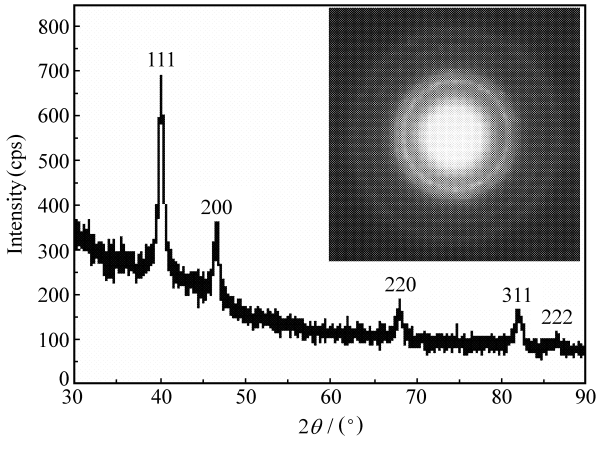


图1　Pd-P(MMA-AMPS)复合微球的XRD和ED图像

Fig. 1　XRD pattern and ED image of Pd-P(MMA-AMPS) composite microspheres

2.2　FTIR分析

图2谱线A、B分别为MMA-AMPS共聚物

和 Pd－P(MMA－AMPS)复合粉末的红外光谱图。谱线 B 中 2929 cm^{-1}处为共聚物中亚甲基中 C—H 的不对称伸缩振动；1731 cm^{-1}处为酯基中 C═O 伸缩振动吸收峰；1646 cm^{-1}处为酰氨基中 C═O 键的吸收峰；1548 cm^{-1}为氨基中 N—H 面内弯曲振动吸收峰；1450 cm^{-1}处为亚甲基中 C—H 的面内不对称弯曲振动峰；1384 cm^{-1}处为甲基中 C—H 键的对称弯曲振动吸收峰；酯基中碳氧单键的非对称伸缩振动吸收峰位于 1193 cm^{-1}处；1047 cm^{-1}处为—SO_3H 的对称伸缩振动吸收峰。进一步从曲线 A 和 B(图 2(b)为样品从 1500 cm^{-1}到 2000 cm^{-1}的局部放大红外谱图)的比较可知：1731、1548 cm^{-1}等峰位基本没有变化，但 Pd－P(MMA－AMPS)复合物中酰氨基中 C═O 键的吸收峰(1646 cm^{-1})比单纯 MMA－AMPS 共聚物的羰基伸缩振动吸收峰(1660 cm^{-1})红移 14 cm^{-1}。这主要是因为复合粉末中酰氨基中的羰基得到金属钯的部分电子而发生红移[13-15]，可见金属钯与聚合物酰氨基的羰基存在较强的相互作用。

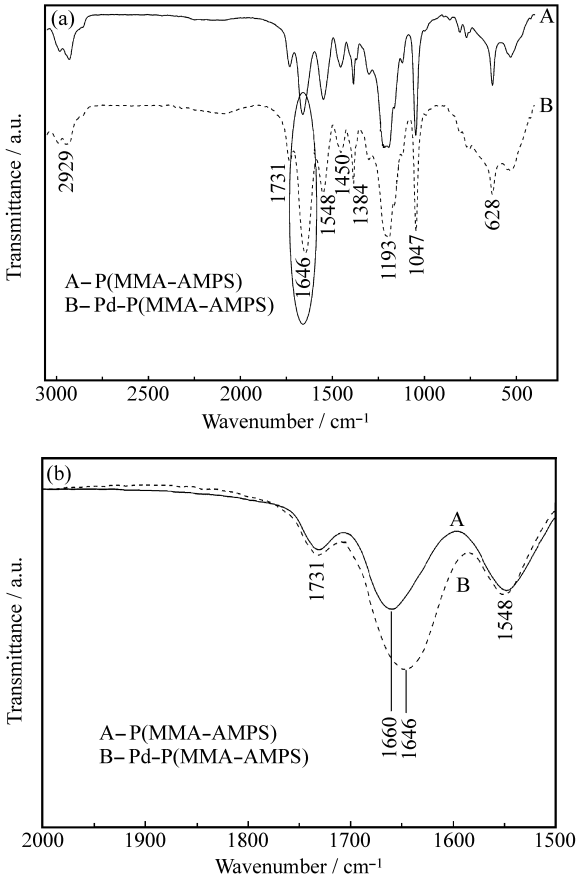


图 2　P(MMA－AMPS)和 Pd－P(MMA－AMPS)的红外谱图

Fig. 2　FTIR spectra of powder P(MMA－AMPS) and Pd－P(MMA－AMPS)

2.3　热性能

图 3 为金属钯复合前后 P(MMA－AMPS)的热失重分析(TGA)曲线。其中曲线 1 和 2 分别代表 Pd－P(MMA－AMPS)及 P(MMA－AMPS)共聚物从室温到 600℃的质量变化。由图可见，P(MMA－AMPS)在整个温度变化过程中失重严重，到 410℃时失重已接近 100%。Pd－P(MMA－AMPS)于 200℃到 450℃的明显失重台阶归结于 P(MMA－AMPS)共聚物的热解，其中复合物粉末失重温度比单纯 P(MMA－AMPS)聚合物粉末高出 40℃左右，可见金属钯的存在提高了聚合物的耐热性。与 FTIR 分析相结合，有可能是钯粒子的存在与聚合物三维结构有一定的相互作用，这种作用强化了高分子长链的范德华力，提高了聚合物分子链在受热过程中断裂所需的活化能，从而提高了复合物的热稳定性[16]。复合粉末在整个温度范围内热失重为 80%左右，由此也可以得出采用超声无皂乳液聚合法制备出的复合微球中 Pd 质量含量为 20%左右。

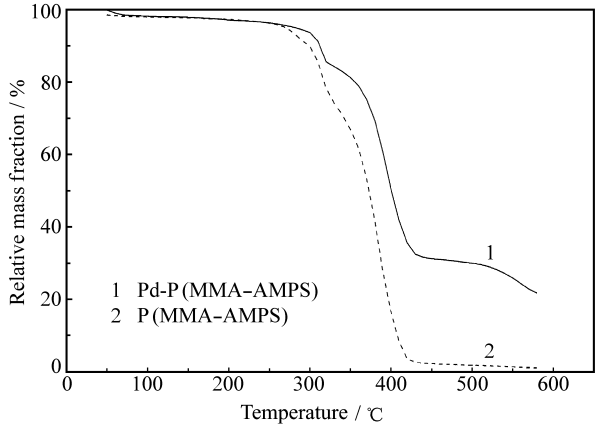


图 3　P(MMA－AMPS)和 Pd－P(MMA－AMPS)的 TGA 曲线

Fig. 3　TGA curves of P(MMA－AMPS) and Pd－P(MMA－AMPS)

2.4　P(MMA－AMPS)和 Pd－P(MMA－AMPS)微球的形貌

取所制得的样品约 2 mL，超声分散 10 min，然后取少量液体于 300 目铜网上，待其干燥后用 TEM 进行测试，如图 4 所示。利用超声无皂乳液聚合可以合成很规则的微球，无论聚合物内有无 Pd 粒子，聚合物颗粒都具有良好的球形度，表面较光滑，无破损、无缺陷。

P(MMA－AMPS)(图 4(a))微球的粒径绝大部分在 0.6 μm 左右，而 Pd－P(MMA－AMPS)复

合微球(图 4(b))的粒径在 0.76 μm 左右，由于两者的反应工艺和条件相同，造成粒径增大的原因就是金属钯粒子的生成，且能够很好地被聚合物微球所包覆。被还原得到的金属钯粒子粒径很小，在微球内呈单分散性。由图 4(b)还可以看出，在复合微球中还有少数的小颗粒，说明在聚合物复合微球中还有少部分聚合物包覆很少甚至没有包覆金属 Pd 粒子，也就是说在此反应条件下，还没有达到 100%的包覆。图 5 是复合微球的粒径分布图，从图中可以看出，微球粒径变化不大，都在 0.76 μm 左右，粒径分布较窄，为单峰分布。

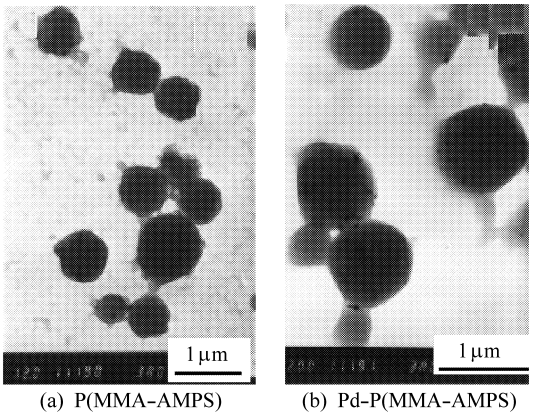


图 4　P(MMA－AMPS)和 Pd－P(MMA－AMPS)的 TEM 照片

Fig. 4　TEM images of P(MMA－AMPS) and Pd－P(MMA－AMPS) composite microspheres

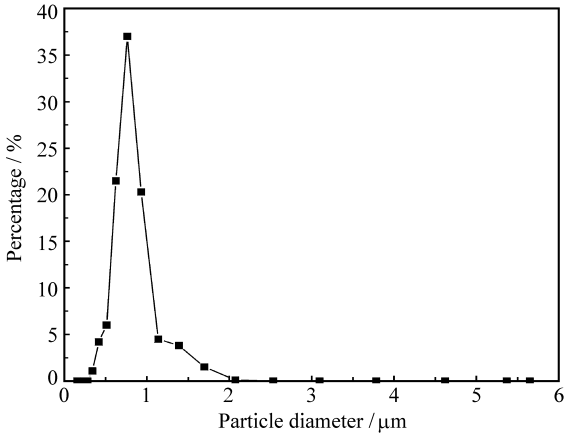


图 5　复合微球的粒径分布图

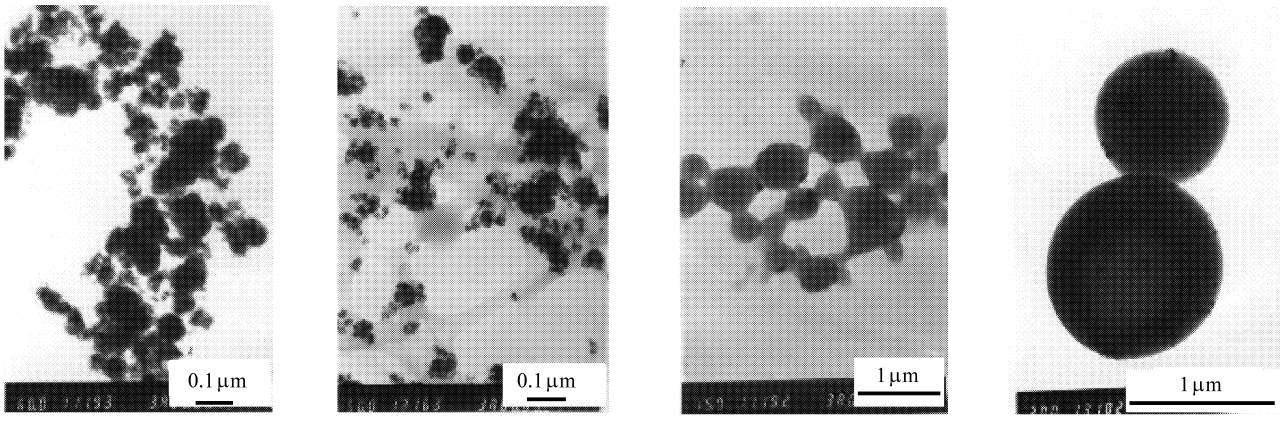
Fig. 5　Particle size distribution of composite microspheres

2.5　不同单体质量配比下复合物微观形貌

图 6 是单体 AMPS 与 MMA 的质量比分别为 3∶2、2∶3、3∶7 和 1∶9 的 TEM 照片，当具有表面活性的亲水性单体 AMPS 用量较多时，不能形成复合微球，聚合物粘连形成浅色背底，金属钯粒子团聚在一起，分散性差(图 6(a)、6(b))。随着 AMPS 用量的减少，反应得到复合微球，但微球的形状并不完整，金属钯粒子有粘连团聚的现象，分布不太均匀，且在每个球体内的含量不一致，存在一些明显的缺陷(图 6(c))，这可能与颗粒的团聚及破裂作用有关[4]，球彼此间粘连在一起，不能形成孤立的微球。进一步降低 AMPS 的用量，得到的 Pd－P(MMA－AMPS)复合微球形状规整且表面非常光滑，金属钯粒子粒径很小，在聚合物微球中是随机排布的，分散性好(图 6(d))。

2.6　超声无皂乳液原位合成复合微球机制

根据超声作用机制[17-18]，超声的作用来源于声空化，即液体中微小气泡的形成、振荡、生长、收缩至崩溃，从而引发物理、化学变化。空化泡崩溃时，在极短的时间内在空化泡周围的极小空间内将产生瞬间的高温(约 5000 K)和高压(约 20 MPa)，并伴随强烈的冲击波和(或)时速达 400 km 的射流，极高的能量可以促使新相的形成，利用超声的空化作用使得在体系中产生引发剂和还原剂。为了探讨超声作用下初级自由基的来源，进行了一系列对照实验(如表 1)。从表 1 中可以看出，单独的 MMA－H_2O 反应体系没有乳液生成，但是，一旦加入 AMPS 后体系却能生成稳定的乳液，这说明 AMPS 在体系中起到了引发作用。可是，如果只有 AMPS 参加的 AMPS－H_2O 体系，也没有乳液生成，而是发生 AMPS 的溶液聚合，体系呈无色透明状。通过以上研究表明，AMPS 在超声无皂乳液聚合中类似于乳化剂，在反应中起到了引发和稳定的作用。根据前期工作[11]，超声氯化钯水溶液时，水在超声辐射作用下生成·OH 和·H，由于 Pd^{2+} 强氧化电位(标准氧化还原电位值为＋0.92 V)，溶液中的 Pd^{2+} 易与·H 发生反应，还原成钯原子，但还原速率难以控制，容易团聚。而当超声含有 AMPS、MMA 和 $PdCl_2$ 的水溶液时，·H 把 $PdCl_2$ 还原成钯原子的同时，AMPS 被超声裂解生成初级自由基，引发单体共聚合，同时还原得到的金属钯原子与聚合物中的羰基发生作用，进而被聚合物长链包覆吸附而不发生絮凝，形成复合微球。图解如图 7 所示(M_1代表 AMPS；M 代表 MMA)。



(a) 3:2 (b) 2:3 (c) 3:7 (d) 1:9

图 6 不同单体质量比的 Pd－P(MMA－AMPS)的 TEM 照片

Fig. 6 TEM images of Pd－P(MMA－AMPS)composite materials with different mass ratios of AMPS/MMA

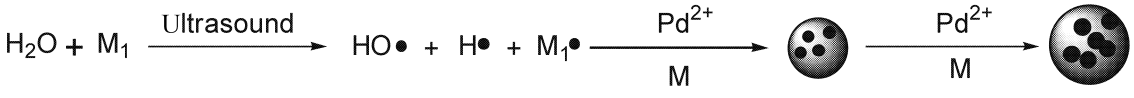


图 7 Pd－P(MMA－AMPS)复合微球的成型机制图解

Fig. 7 Mechanism of formation of the Pd－P(MMA－AMPS)composite microspheres

表 1 不同体系的超声乳液聚合

Table 1 Ultrasonic initiated emulsion polymerization in different systems

Reaction system	Reaction result
MMA－H_2O	No emulsion formation
AMPS－H_2O	No emulsion formation
AMPS－MMA－H_2O	Emulsion formation
$PdCl_2$－AMPS－MMA－H_2O	Emulsion formation

Reaction condition：45℃±2℃，60 min，200 W

3 结 论

(1) 采用超声无皂乳液原位技术，在不加任何助剂下合成 Pd－P(MMA－AMPS)复合微球。复合微球平均直径在 0.76 μm；还原得到的 Pd 粒子质量分数在 20%左右，呈单分散性，被有效包覆于微球内。

(2) 具有表面活性单体 AMPS 的用量是制备复合微球的关键，分析表明 AMPS 在反应体系中具有引发和稳定的作用，且复合物中钯与聚合物酰氨基的羰基存在较强的相互作用。

(3) 同常规方法相比，本法制备的高分子复合微球表面洁净且带有酰胺基、磺酸基等功能基团，因而在生物医药领域有较大的应用潜力。

参考文献：

[1] Torrence N J, Moore C M, Minteer S D. Electrochemical effects of surface modified glass microspheres in polyvinylpyridine and polystyrene sulfonate composite electrodes [J]. Langmuir, 2002, 18(16): 6254-6258.

[2] Xia Huiyun, Zhang Ying, Peng Junxia, Fang Yu, Gu Zhongze. Preparation of silver－poly (acrylamide－co－methacrylicacid) composite microspheres with patterned surface structures [J]. Colloid Polym Sci, 2006, 284(11): 1221-1228.

[3] Wang P H, Pan C Y. Polymer metal composite microspheres preparation and characterization of poly (St－co－AN) Ni microspheres[J]. European Polymer Journal, 2000, 36(10): 2297-2300.

[4] 谢 钢，张和鹏，张秋禹，李铁虎. 细乳液聚合法制备磁性复合微球及其表征[J]. 高分子学报，2003(5)：626-630.
Xie Gang, Zhang Hepeng, Zhang Qiuyu, Li Tiehu. Preparation of magnetic composite microspheres by miniemulsion polymerization and their characterization [J]. Acta Polymerica Sinica, 2003(5): 626-630.

[5] Zhou Juan, Zhang Shengwen, Qiao Xiaoguang, Li Xiaoqin, Wu Limin. Synthesis of SiO_2/poly (styrene－co－butyl acrylate) nanocomposite microspheres via miniemulsion polymerization[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2006, 44(10): 3202-3209.

[6] Faridi－Majidi R, Sharifi－Sanjani N. Emulsifier-free miniemulsion polymerization of styrene and the investigation of

encapsulation of nanoparticles with polystyrene via this procedure using an anionic initiator [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(3): 1244-1250.

[7] Sayyah S M, Abd El-Ghaffar M A. Characterization of some poly(methyl methacrylate)s prepared by emulsifier-free emulsion polymerization in presence of some organic ligands and their nickel complexes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1989, 37(1): 65-75.

[8] Kim D W, Blumstein A, Tripathy S K. Nanocomposite films derived from exfoliated functional aluminosilicate through electrostatic layer-by-layer assembly [J]. Chem Mater, 2001, 3(5): 1916-1922.

[9] Caruso R A, Susha A, Caruso F. Multilayered titania silica and laponite nanoparticle coating on polystyrene colloidal templates and resulting inorganic hollow spheres[J]. Chem Mater, 2001, 13(2): 400-409.

[10] 谭德新，王艳丽，徐国财. 纳米钯粒子的超声制备与表征[J]. 无机化学学报，2006，22(10)：1921-1924.
Tan Dexin, Wang Yanli, Xu Guocai. Sonochemical preparation and characterization of nano-Pd particles[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(10): 1921-1924.

[11] 王艳丽，谭德新，徐国财，等. 不使用保护气氛和还原剂超声制备纳米钯颗粒[J]. 材料研究学报，2007，21(3)：329-332.
Wang Yanli, Tan Dexin, Xu Guocai, et al. Sonochemical preparation of Pd nanoparticles without gas protection and reductant [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2007, 21(3): 329-332.

[12] 章建忠，徐国财，王艳丽，等. 纳米银镓合金/聚甲基丙烯酸甲酯复合粒子的结构表征[J]. 复合材料学报，2007，24(4)：67-70.
Zhang Jianzhong, Xu Guocai, Wang Yanli, et al. Characterization of the structure of Ag-Ga/PMMA nanoparticles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(4): 67-70.

[13] Abderrafik N, Jean-Luc R. Synthesis of palladium nanoparticles by sonochemical reduction of palladium Ⅱ: Nitrate in aqueous solution [J]. J Phys Chem B, 2006(1), 110: 383-387.

[14] Szaraz I, Forsling W. Spectroscopic study of the simultaneous adsorption of PVP and azelaic acid on γ-alumina[J]. Langmuir, 2001, 17(13): 3987-3996.

[15] Koo Chong-Min, Ham Hyeong-Taek, Choi Min-Ho, Kim Sang-Ouk, Chung In-Jae. Characteristics of polyvinylpyrrolidone-layered silicate nanocomposites prepared by attrition ball milling [J]. Polymer, 2003, 44(3): 681-689.

[16] Kumar R V, Palchik O, Koltypin Y, Diamant Y, Gedanken A. Sonochemical synthesis and characterization of Ag_2S/PVA and CuS/PVA nanocomposite [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2002, 9(2): 65-70.

[17] Suslick K S. Sonochemistry [J]. Science, 1990, 247(4949): 1439-1445.

[18] Flint E B, Suslick K S. The temperature of cavitation [J]. Science, 1991, 253(5026): 1397-1399.