

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.09.021

以可光交联胶束为模板的银纳米粒子的制备

孙佳,周晓东

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,上海 200237)

摘要:采用原子转移自由基聚合及侧链化学修饰的方法,合成丙烯酸(AA)、丙烯酸-2-肉桂酰氧基乙酯(CEA)与丙烯酸正丁酯(nBA)的两亲性共聚物PAA-b-(PnBA-co-PCEA)。PAA-b-(PnBA-co-PCEA)在选择性溶剂中自组装,形成以PCEA与PnBA链段为核、PAA链段为壳的球形胶束;胶束核内的肉桂酰基由紫外光引发光交联反应,得到结构稳定的胶束;以其为模板,硼氢化钠为还原剂,制备银(Ag)/胶束复合纳米粒子;使用X射线衍射、透射电子显微镜、傅立叶变换红外光谱、紫外吸收光谱等方法对制得的Ag纳米粒子进行了表征。结果表明,所得Ag纳米粒子为面心立方结构,其与胶束壳层中的羧基发生了结合;Ag/胶束复合纳米粒子的平均直径为12 nm,分散性较好,可作为导电填料用于制备聚合物基导电复合材料。

关键词:原子转移自由基聚合;两亲性共聚物;自组装;光交联;银纳米粒子

中图分类号: O631.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)09-0083-04

Preparation of Silver Nanoparticles Templated on Cross-linked Micelles

Sun Jia, Zhou Xiaodong

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Amphiphilic copolymer poly (acrylic acid) -b-poly (n-butyl acrylate) -co-poly (2-cinnamoyloxy ethyl acrylate) [PAA-b-(PnBA-co-PCEA)] was synthesized by atom transfer radical polymerization and chemical modification of side chain. PAA-b-(PnBA-co-PCEA) could self-assemble in selective solutions to form spherical micelles with PCEA and PnBA chains as the core, and PAA chains as the shell. The spherical micelles with stable structure were gained through photo cross-linking reaction of PCEA functional groups initiated by UV. Ag/micelle nanoparticles was synthesized by using the micelles as template and NaBH₄ as reducing agent. The nanoparticles was characterized by XRD, TEM, FTIR, UV spectrum etc.. The results showed that the prepared silver nanoparticles had face-centered cubic structure and were combined with carboxyl groups in the shell of micelle, the average diameter of Ag/micelle nanoparticles was 12 nm and the dispersion of the nanoparticles was better, so the nanoparticles could be used for preparing ploymer conductive composites as a kinds of conductive filler.

Keywords: atom transfer radical polymerization ; amphiphilic copolymer ; self-assemble ; photo cross-linking ; silver nanoparticle

聚合物/银(Ag)纳米粒子复合材料由于其独特的光学、电学、催化、抗菌等性能,得到了广泛的应用和研究。冯军强等^[1]制备了聚丙烯酰胺(PAM)/乙烯-乙酸乙酯塑料(EVA)/Ag复合材料,对其电学性能研究的结果表明,复合材料具有较高的电阻率、击穿场强和介电常数;何继辉等^[2]采用熔融共混法制备含Ag抗菌粒子的PP复合材料,对其抗菌性能研究的结果表明,Ag抗菌粒子质量分数为1%时,复合材料具有良好的广谱抗菌性能,抑菌率达到92%以上。但是,纳米尺度的Ag粒子很容易团聚,难以对其尺寸及分布进行有效地控制。

近年来,以两亲性共聚物胶束为模板制备无机纳米粒子取得了很大进展^[3-4]。两亲性共聚物是指

同一大分子中同时对两相(水相和油相)都具有亲和性的共聚物,一般指同一高分子结构中同时具有亲水链段与亲油链段的共聚物。两亲性共聚物在选择性溶剂中可以自组装形成各种胶束聚集体^[5-6],与小分子相比,两亲性共聚物胶束在热力学及动力学上比较稳定,且胶束的链段通常具有亲水的功能性基团,如羧基、羟基等官能团,这些官能团可以通过配位键、离子键、空间效应等对无机纳米粒子起到稳定修饰的作用。笔者采用原子转移自由基聚合及侧链化学修饰的方法合成了含聚丙烯酸(PAA)、具有柔性链段的聚丙烯酸正丁酯(PnBA)(玻璃化

联系人:孙佳,硕士,主要研究方向为高分子合成及自组装

收稿日期:2012-06-14

转变温度较低)及具有可光交联链段的聚丙烯酸-2-肉桂酰氧基乙酯(PCEA)^[7-10]的两亲性共聚物PAA-b-(PnBA-co-PCEA),该共聚物在选择性溶剂中自组装形成胶束,在对胶束的形貌光交联固定后,作为模板制备Ag纳米粒子。由于胶束的存在,所得Ag粒子尺寸较小,分布均匀,且复合纳米微粒综合了聚合物与Ag纳米粒子的性能,可作为导电填料用于制备聚合物基导电复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酸叔丁酯(tBA)、 α -溴代异丁酸乙酯(EBRIB):纯度98%,Aldrich公司;

丙烯酸正丁酯(nBA):分析纯,使用前减压蒸馏,上海凌峰化学试剂有限公司;

丙烯酸羟乙酯(HEA):纯度97%,Alfa公司;

肉桂酰氯:分析纯,Acros公司;

N,N,N',N'-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA):纯度99%,Aldrich公司;

溴化亚铜、氯化亚铜、三氟乙酸、硼氢化钠(NaBH₄)、AgNO₃:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

凝胶渗透色谱(GPC)仪:Waters515型,美国Wyatt Technology公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Thermo Nicolet 5700型,美国Nicolet公司;

超导核磁共振谱(HNMR)仪:AVANCE 400型,德国Bruker公司;

紫外可见近红外分光光度计:CARY 500型,美国Varian公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):S-4800型,日本日立公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-2100型,200 KV LaB₆,日本电子株式会社;

X射线衍射(XRD)仪:D/max2550VB/PC型,日本理学公司。

1.3 试样制备

(1)两亲性共聚物合成

在带回流的三口烧瓶中,通入氮气置换氧气,加入一定量tBA、丙酮、溴化亚铜、PMDETA和EBRIB,60℃反应5 h,经过滤、沉淀得到含C—Br键端基的聚丙烯酸叔丁酯大分子引发剂PtBA-Br。

在三口烧瓶里加入一定量的大分子引发剂

PtBA-Br、环己酮、nBA、HEA、氯化亚铜、PMDETA,在氮气保护下升温至70℃反应5 h,经过滤、沉淀得到共聚物PtBA-b-(PnBA-co-PHEA)。

在三口烧瓶中加入PtBA-b-(PnBA-co-PHEA)、四氢呋喃和过量三乙胺,冰水浴,通氮气,逐滴加入肉桂酰氯的四氢呋喃溶液,室温反应24 h,经过滤、沉淀得到产物PtBA-b-(PnBA-co-PCEA)。

在烧瓶中加入PtBA-b-(PnBA-co-PCEA)、二氯甲烷,5倍于tBA物质的量的三氟乙酸,搅拌24 h,经沉淀得到最终产物PAA-b-(PnBA-co-PCEA)。

(2)Ag复合纳米粒子的制备

将一定量的共聚物PAA-b-(PnBA-co-PCEA)溶于四氢呋喃中,搅拌溶解,剧烈搅拌下加入去离子水至四氢呋喃与水的体积比为1:4,继续搅拌24 h产生稳定的胶束溶液。

把胶束溶液置于紫外光下照射一定时间,使核内PCEA链上的肉桂酰基发生光二聚反应,实现胶束核的固定。

取一定量的胶束溶液,在搅拌下加入AgNO₃,控制PAA中羧酸根与Ag⁺的物质的量比为2:1,搅拌12 h,再加入过量NaBH₄,继续搅拌24 h,得到Ag复合纳米粒子。

1.4 性能测试

GPC测试:以聚苯乙烯(PS)为标样,DMF为淋洗剂;

FTIR测试:试样加热熔融后涂布在KBr片上,测试范围为400~4000 cm⁻¹;

HNMR测试:氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标;

紫外吸收光谱(UV)测试:溶液置于石英比色皿,测试波长为200~400 nm;

SEM测试:将胶束溶液滴到经过亲水处理的硅片上,在空气中干燥、喷金,然后观察其形貌并拍照;

TEM测试:将胶束溶液滴到铜网上,在空气中干燥然后观察其形貌并拍照;

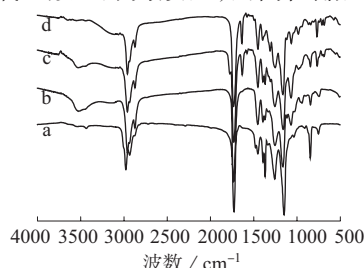
XRD测试:Cu靶辐射(波长 $\lambda=0.154$ nm),扫描步长为0.02°,管电压40 kV,管电流100 mA。

2 结果与讨论

2.1 两亲性共聚物的表征

图1为PtBA及各两亲性共聚物的FTIR谱图。由图1可以看出,PAA-b-(PnBA-co-PCEA)在1392,1369 cm⁻¹处叔丁基的特征吸收峰消

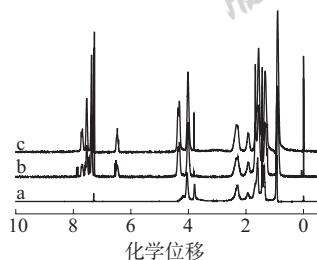
失, 3111 cm^{-1} 处的吸收峰是羧基的特征吸收峰, 1633 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰仍然存在, 说明叔丁酯基被三氟乙酸还原为羧基, 而肉桂酯基被保留。



a—PtBA; b—PtBA-b-(PnBA-co-PHEA); c—PtBA-b-(PnBA-co-PCEA); d—PAA-b-(PnBA-co-PCEA)

图1 PtBA及各两亲性共聚物的FTIR谱图

为了了解肉桂酰化及水解反应程度, 对三个共聚物进行了HNMR表征, 如图2所示。由图2可以看出, PtBA-b-(PnBA-co-PCEA)在化学位移为3.7处(HEA中与羟基相邻的亚甲基质子)的吸收峰基本消失, 说明该共聚物中的羟基已基本反应完全, 酯化程度接近100%; PAA-b-(PnBA-co-PCEA)在化学位移为1.4处(叔丁基中的氢)的吸收峰基本消失, 说明该共聚物中的叔丁酯基已基本反应完全, 水解程度接近100%, 化学位移为6.5及7.7处分别为 $\text{HC}=\text{CH}-$ 上靠近酯基和靠近苯环的两个质子的特征吸收峰, 说明肉桂酰氧乙基得到保留。



a—PtBA-b-(PnBA-co-PHEA); b—PtBA-b-(PnBA-co-PCEA); c—PAA-b-(PnBA-co-PCEA)

图2 各两亲性共聚物的HNMR谱图

表1列出了PAA-b-(PnBA-co-PCEA)共聚物的分子量及其分布, 以及结合HNMR的峰面积所计算得出的共聚物各个组分的聚合度。

表1 共聚物GPC表征

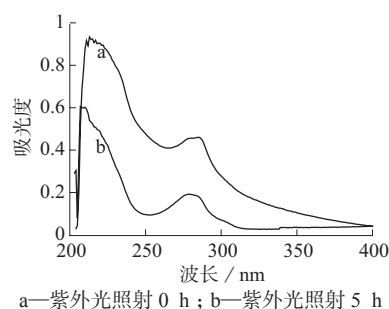
数均分子量 M_n / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	分子量分布 (M_w/M_n)	n_{PAA}	n_{PnBA}	n_{PCEA}
53350	1.331	125	203	97

注: n_{PAA} , n_{PnBA} , n_{PCEA} 分别为PAA, PnBA, PCEA的聚合度。

2.2 Ag/胶束复合纳米粒子的表征

图3是紫外光照射前后胶束的UV谱图。由图3可以看出, 胶束中核内PCEA的最大吸收波长为280 nm, 经过5 h紫外光照射后, 吸光度显著降低,

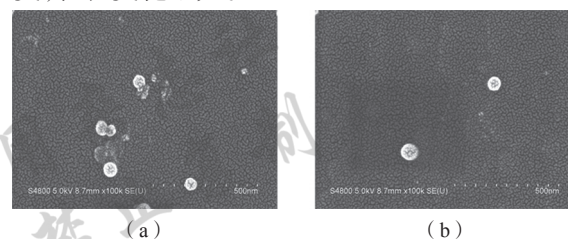
说明PCEA发生了光二聚反应, 使胶束形貌被固定。



a—紫外光照射0 h; b—紫外光照射5 h

图3 紫外光照射前后胶束的UV谱图

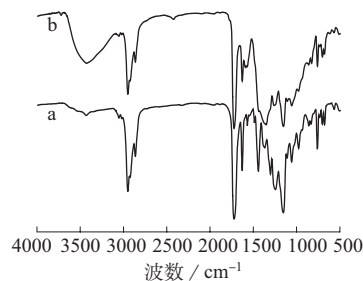
图4为紫外光照射前后胶束的SEM照片。由图4可以看出, 制备的胶束为球形, 直径在50~100 nm之间, 紫外光照射后胶束的形貌仍保持不变, 粒径变化不大。



a—照射前; b—照射后

图4 紫外光照射前后胶束的SEM照片

图5为紫外光照射后的胶束及Ag/胶束复合纳米粒子的FTIR谱图。由图5可以看出, 胶束在 1450 cm^{-1} 处为O—H面内弯曲振动峰, 1253 cm^{-1} 处为C—O伸缩振动峰。胶束与Ag复合形成纳米粒子后, O—H面内弯曲振动峰消失, 1599 和 1581 cm^{-1} 处出现 $\text{—CO}_2\text{—}$ 反对称和对称伸缩振动峰。说明Ag粒子与羧酸根发生了配位作用。



a—胶束; b—Ag/胶束复合纳米粒子

图5 胶束与Ag/胶束复合纳米粒子的FTIR谱图

图6为Ag/胶束复合纳米粒子粉末的XRD图。由图6可以看出, 在 $2\theta=35^\circ\sim 80^\circ$ 范围内有4个衍射峰, 即 38.140° , 44.119° , 64.420° , 77.440° , 分别对应于Ag的(111), (200), (220), (311)四个晶面的衍射, 表明所得金属Ag纳米粒子为面心立方结构。从图6还可以看出, 这4个衍射峰有一定的宽化现

象,这是纳米级粒子 XRD 峰的特征之一^[11]。根据晶面衍射峰的宽化,由 Scherrer 公式可得 Ag/胶束复合纳米粒子的平均粒径为 12 nm。

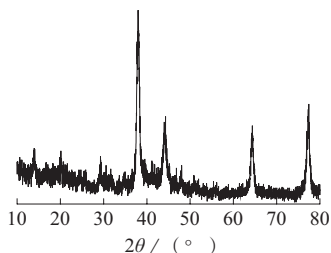
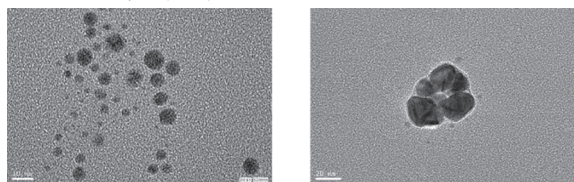


图6 Ag/胶束复合纳米粒子的 XRD 图

图7为 Ag/胶束复合纳米粒子的 TEM 照片。由图7可以看出,Ag/胶束复合纳米粒子的尺寸在 20 nm 以下,且分布较均匀。



(a) 放大 20 万倍; (b) 放大 12 万倍

图7 Ag/胶束复合纳米粒子的 TEM 照片

3 结论

采用原子转移自由基聚合及侧链化学修饰的方法合成了两亲性共聚物 PAA-b-(PnBA-co-PCEA),该共聚物在选择性溶剂中形成直径为 50~100 nm 的球形胶束,通过紫外光照射交联后,得到了结构稳定的胶束,以其为模板,制备了 Ag/胶束复合纳米粒子。FTIR 结果表明,Ag 与胶束壳层中的羧基发生了结合,XRD 和 TEM 结果表明,所得金属 Ag 复合纳米粒子为面心立方结构,分散性较好、尺寸较均匀,平均粒径为 12 nm,为聚合物基导电复合材料的制备提供了一种优质的导电填料。

参考文献

- [1] 冯军强,徐曼,曹晓珑. 纳米 Ag/PAM/EVA 复合材料的制备及介电特性[J]. 稀有金属材料与工程,2006,35(1):85-88.
- [2] 何继辉,谭绍早,马文石,等. 聚丙烯/无机抗菌粒子复合材料的性能研究[J]. 塑料工业,2003,33(11):42-45.
- [3] Lei Zhongli, Wei Xiangyu, Zhang Liang, et al. Amphiphilic core-shell particles as carrier systems for metallic nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008,317(1-3):705-710.
- [4] Chen Xi, Zhao Dongyun, An Yingli, et al. Catalytic properties of gold nanoparticles immobilized on the surfaces of nanocarriers [J]. Journal of Nanoparticle Research,2010,12(5):1877-1887.
- [5] Zhang Lifeng, Eisenberg A. Multiple morphologies of "crew-cut" aggregates of polystyrene-b-poly (acrylic acid) block copolymers [J]. Science,1995,268(5218):1728-1731.
- [6] Zhang Lifeng, Eisenberg A. Multiple morphologies and characteristics of "crew-cut" micelle-like aggregates of polystyrene-b-poly (acrylic acid) diblock copolymers in aqueous solutions [J]. Journal of the American Chemical Society,1996,118(13):3168-3181.
- [7] Guo Andrew, Liu Guojun, Tao Jian. Star polymers and nanospheres from cross-linkable diblock copolymers [J]. Macromolecules, 1996,29(7):2487-2493.
- [8] Tao Jian, Liu Guojun, Ding Jianfu, et al. Cross-linked nanospheres of poly (2-cinnamoyl ethyl methacrylate) with immediately attached surface functional groups [J]. Macromolecules,1997,30(14):4084-4089.
- [9] Liu Guojun. Nanostructures of functional block copolymers [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science,1998,3(2):200-208.
- [10] Henselwood F, Liu Guojun. Water-soluble nanospheres of poly (2-cinnamoyl ethyl methacrylate) -block-poly (acrylic acid) [J]. Macromolecules,1997,30(3):488-493.
- [11] 季淑莉,司民真,苗润才. 纳米银粒子的量子尺寸效应[J]. 光子学报,1999,28(1):1-5.

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大,可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市天桥区田庄东路 3 号 邮编:250031

联系电话:0531-85878057