

微波辐射快速制备聚合物基纳米银复合材料

张宏艳 王艳丽 于秀华

(安徽理工大学材料科学与工程学院 淮南 232001)

摘要 采用原子转移自由基聚合法制备 mPEG-b-PDMAEMA 全亲水性嵌段共聚物, 以此共聚物为基体, 水为介质, 硝酸银为前躯体, 微波辐射快速制备聚合物基纳米银复合材料。红外光谱和核磁共振表征结果表明原子转移自由基聚合法制备出目标共聚物; 紫外光谱和 X-射线衍射光谱则表明, 在微波辐射作用下, 银离子被还原成面心立方结构的纳米银; 透射电镜结果表明纳米银附着在共聚物的表面, 复合粒子呈球形。论文还探讨了含叔胺基的甲基丙烯酸二甲胺基乙酯 (PDMAEMA) 如何在微波辐射的作用下将银离子还原为纳米银的机理。

关键词 纳米银, 甲基丙烯酸二甲胺基乙酯, 微波辐射, 原子转移自由基聚合

中图分类号 O614.122, TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.030302

纳米单元与高分子聚合物以各种方式复合成型的聚合物基纳米复合材料, 其尺寸介于分子与体相尺寸之间, 因此在磁、光、热、及超导等方面能表现出许多新奇的特性和新规律^[1-3]。微波辐射技术因其省时、耗能低、产率高、后处理方便、安全等诸多优点, 在食品工业及化学各个领域有着广泛的应用。Choi 等^[4]采用微波法研究了如何将多壁碳纳米管更好地分散在玻璃纤维/环氧树脂介电吸收层内。Kalyani 等^[5]利用微波技术制备了尺寸和性能可控地纳米氧化铁颗粒。XU 等^[6]采用两步法微波合成了氧化石墨烯/片状羧基铁粉/聚苯胺复合材料。

本研究以双亲水性嵌段共聚物为基体, 硝酸银为前躯体, 水为介质, 微波辐射快速制备聚合物基纳米银复合材料。采用红外光谱仪、紫外光谱仪、X-射线衍射仪、透射电镜等仪器对其进行表征。结果显示聚甲基丙烯酸二甲胺基乙酯中的叔胺基 $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 在微波高频辐射地作用下, 可以将硝酸银还原为具有面心立方结构的纳米银^[7-9]。

1 材料与方法

1.1 试剂

溴化亚铜、五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)、聚乙二醇单甲醚、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯

(DMAEMA)、硝酸银、苯甲醚等试剂均购自阿拉丁试剂有限公司。

1.2 嵌段共聚物 mPEG-b-PDMAEMA 的制备

100 mL 三口烧瓶里依次加入一定量的苯甲醚、PMDETA 和溴化亚铜(CuBr)。冰水浴下抽真空 15 min 后通氮气 15 min, 反复 3 次, 升至室温, 观察体系逐渐变墨绿时, 加入事先制备的大分子引发剂 mPEG-Br 和单体 DMAEMA, 30 °C 的恒温水浴中反应 6 h, 液氮终止反应。产物溶解在四氢呋喃中, 过硅胶柱, 得到的聚合物溶液乙醚沉淀, 过滤、真空干燥至恒重^[10-12]。

1.3 聚合物基纳米银复合材料的制备

0.25 mmol mPEG-b-PDMAEMA 溶解在 40 mL 蒸馏水中, 向其加入 1 mL 新配制的 0.04 mol/L 的硝酸银溶液, 搅拌均匀后倒入四氟乙烯反应器内, 抽真空通氮气后加盖密封。将反应器置于加有水的聚四氟乙烯微波专用反应罐内, 密闭后放入微波反应器(WBFY, 巩义市予华有限责任公司, 输出功率 90-900 W 可调)内加热, 设定功率 400 W 还原 15-45 min。反应后将聚合物溶胶高速离心, 得到深褐色固体, 蒸馏水洗涤固体样品 3 次后, 室温下真空干燥既得纳米银/mPEG-b-PDMAEMA 复合材料。

基金资助: 国家自然科学基金资助项目(51002002)资助

第一作者: 张宏艳, 女, 1979 年 5 月出生, 2011 年于安徽理工大学获得硕士学位, 现任安徽理工大学材料学院实验师, 主要从事聚合物基纳米复合材料制备, E-mail: zhyymq@163.com

收稿日期: 初稿 2015-03-26; 修回 2015-05-11

1.4 样品的表征

AV400 超导傅里叶数字化核磁共振谱仪测试嵌段共聚物, 固体粉末溶于 CDCl_3 , 得到核磁共振氢谱图。复合材料的水溶液进行 UV-Vis(日本岛津)测试。复合材料稀释到一定浓度, 滴在 300 目铜网上, 干燥后在 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(日本电子)上观察。少量固体样品与 KBr 压片, 在 VECTOR33 傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司)上扫描。用 DX-2000 型 X-射线衍射仪(日本岛津)对复合材料固体粉末进行表征。

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物的核磁共振分析

图 1 中, $\delta=3.36$ 处是 $-\text{OCH}_3(\text{Ha})$ 的质子化学位移峰, $\delta=3.64$ 处是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-(\text{Hb})$ 的质子化学位移峰, PDMAEMA 链段上 $-\text{OCH}_2(\text{Hc})$ 、 $-\text{NCH}_2(\text{Hd})$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{He})$ 的质子位移峰分别归属为 $\delta=4.03$ 、 $\delta=2.55$ 与 $\delta=2.27$ 。核磁图谱表明嵌段共聚物中含有二甲氨基乙酯和聚氧乙烯链结构, 证明发生了共聚反应, 得到了预期结构的化合物。

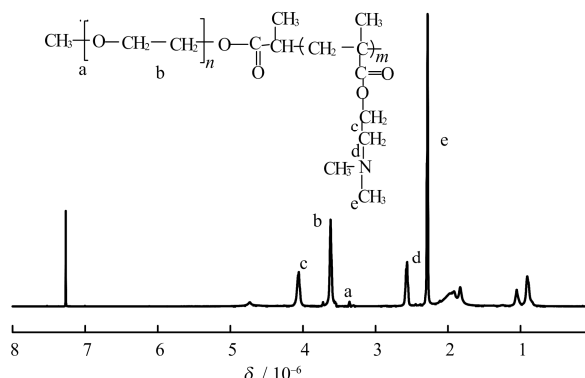


图 1 mPEG-b-PDMAEMA 的 ^1H 核磁共振图
Fig.1 ^1H NMR spectrum in CDCl_3 of mPEG-b-PDMAEMA

2.2 复合材料的紫外光谱(V-Vis)分析

图 2 为微波辐射功率 450 W 时, 不同时间获得的纳米杂化溶胶, 稀释后测得的紫外吸收曲线。由图 2 可知, 在 410 nm 处有明显的特征峰, 这与球形或近球形貌纳米银的表面等离子体共振吸收峰相一致^[13]。d 曲线为反应终止后测得, 紫外光谱表明, 随着反应的进行, 更多的纳米银被还原出来。

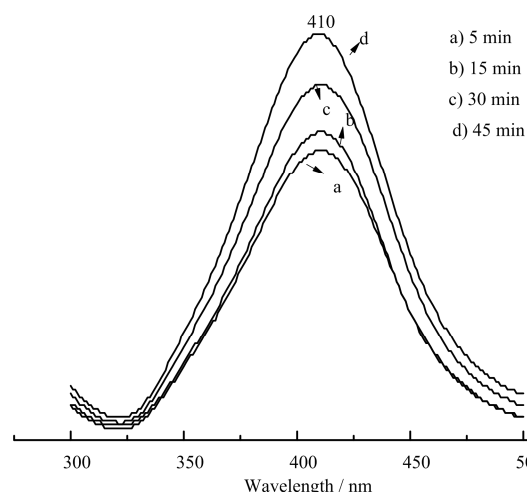


图 2 复合材料的紫外吸收曲线
Fig.2 UV-Vis spectra of composite materials

2.3 复合材料的红外光谱(FTIR)分析

嵌段共聚物(a)中 2825 、 2761 、 1260 cm^{-1} 归属为 PDMAEMA 的叔胺基团的三级胺中 C-H 的伸缩振动峰; 1720 cm^{-1} 属于共聚体系中羰基吸收; (b) 为嵌段共聚物为基体制得的纳米银复合材料的红外光谱图。PDMAEMA 的叔胺基团三级胺中的 C-H 特征伸缩振动峰、体系羰基吸收等均未发生位置移动, 而由于体系中纳米银包覆共聚物对红外的吸收强度有一定的影响。微波辐射下, PDMAEMA 中的叔氨基将银离子还原为纳米银, 而氨基本身并没有发生变化, 初步证明了 PDMAEMA 中氨基中的 N 原子在还原纳米银的过程中起着桥梁的作用^[14-16]。

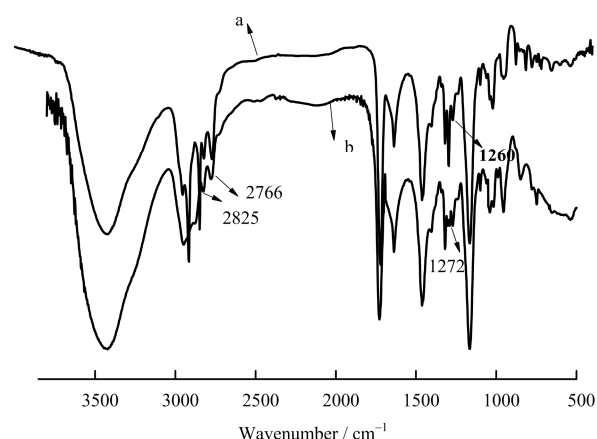


图 3 mPEG-b-PDMAEMA (a)与复合材料(b)的红外光谱图
Fig.3 FTIR spectra of mPEG-b-PDMAEMA (a) and composite materials (b)

2.4 复合材料的 X-射线衍射(XRD)分析

图 4 是聚合物基纳米复合材料的固体粉末的 XRD 谱图。衍射角在 37.86° 、 44.26° 、 64.38° 和 77.55° 处出现的 4 个衍射峰为球形纳米银粒子的特征峰。根据 Bragg 方程($2d\sin\theta=n\lambda$), 计算相应的晶面间距 d 值与面心立方相银标准的(PDFWIN#87-0597)[111]、[200]、[220]、[311]晶面 d 值基本吻合^[8]。

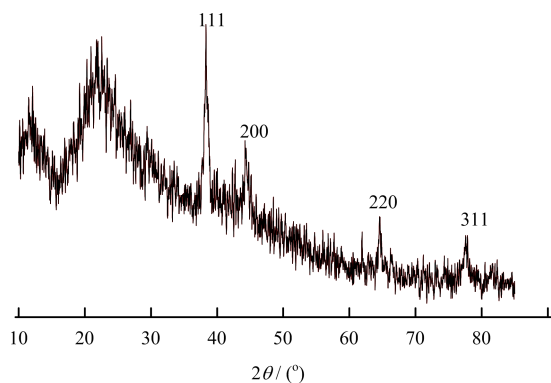


图 4 复合材料的 XRD 图谱
Fig.4 XRD diagram of composite materials

2.5 复合材料的透射电镜(TEM)分析

图 5(a) 和 5(b) 表明纳米 Ag/mPEG-b-PDMAEMA 复合材料中纳米银基本呈现球形, 且粒径大小在 10–25 nm。复合材料形成了以 mPEG-b-PDMAEMA 为连续相以纳米银为分散相的圆环状图案, 纳米银附着在聚合物表面。测量发现圆环大小在 40–60 nm。

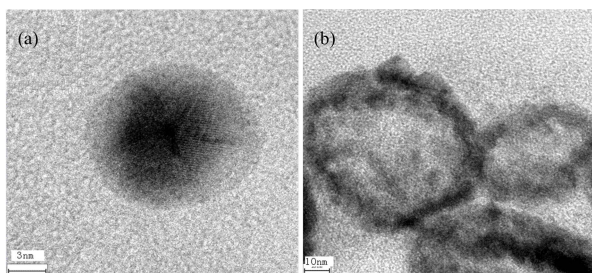


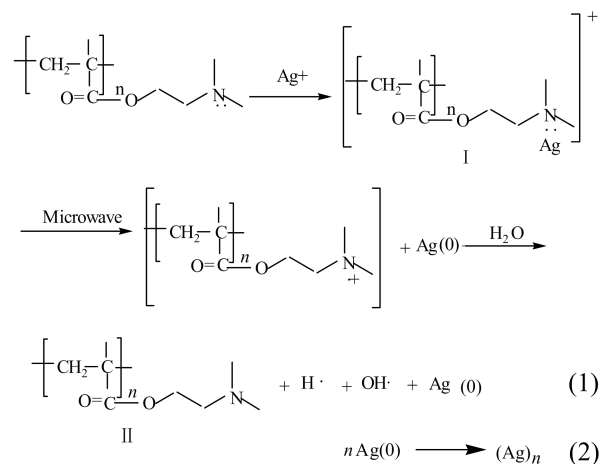
图 5 复合材料的 TEM 图
Fig.5 TEM of nano-Ag/mPEG-b-PDMAEMA

2.6 纳米银还原机理

实验发现, 在不加任何还原剂的情况下, 微波辐射并不能将硝酸银还原为纳米银。但是加入嵌段共聚物 mPEG-b-PDMAEMA 后, 经微波辐射, 银离子被还原。机理见反应式(1)和(2)。

聚合物中的 PDMAEMA 的叔胺基

$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 的 N 上有一对孤对电子, Ag^+ 的最外层电子构型为 $4d^{10}5s^05p^0$, 电子未充满, PDMAEMA 分子中 N 的孤对电子占据 Ag^+ 的空轨道, 形成 N-Ag σ 的配位结构, 见式(1)中的 I。微波高频辐射下, 离子反复快速取向转动 (速度大约为 10^8 次/s) 使得配位结构活化, Ag^+ 迅速得到 PDMAEMA 中的 N 上的一个电子被还原为 Ag 原子, 而胺基氮原子形成氮正离子, 见式(1)中的 II。Shi 等^[17]发现较低能量的氮正离子能够诱发重水分子分解成氘自由基和羟基自由基。PDMAEMA 中胺基中氮与银离子形成配位结构后, 微波的高频辐射促使氮自由基正离子产生, 同时诱发水分子分解产生氢自由基($\text{H}\cdot$)和羟基自由基($\text{OH}\cdot$)如式(1), 氮自由基正离子瞬间夺取 $\text{H}\cdot$ 中的一个电子, 使自身恢复到稳定的结构。整个反应过程中银离子逐渐被还原, PDMAEMA 结构保持不变。随着反应的进行, 聚合物的表面附着着大量被还原的纳米银, 纳米银结合形成银粒子, 银粒子附着在聚合物表面而稳定存在^[18]。



3 结论

以 mPEG-b-PDAMEAM 为基体, 水为介质, 硝酸银为前躯体, 不加任何还原剂, 采用微波辐射的方法制备了分散性好、具有面心立方结构的纳米银粒子。红外光谱、核磁共振表明成功制备出嵌段共聚物及复合材料。紫外光谱表明随着反应的进行, 更多的纳米银被还原出来; X-射线衍射表明被还原出的是纳米银; 透射电镜表明纳米银附着在聚合物的表面。研究发现微波高频电场辐射下, 并不能将银离子还原成纳米银, 但是含有叔胺基的双亲水性嵌段共聚物 mPEG-b-PDAMEAM 在微波辐射的作用下, 可以将银离子还原为纳米银。

参考文献

- 1 WANG Wenqin, ZHANG Rei-Feng. Silver-polypyrrole composites: Facile preparation and application in surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Synthetic Metals*, 2009, **159**(13): 1332-1335.
- 2 Spadaro D, Barletta E, Barrec F, *et al.* Synthesis of PMA stabilized silver nanoparticles by chemical reduction process under a two-step [J]. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(12): 3812-3816.
- 3 张立德, 晖季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 3.
ZHANG Lide, MU Jimei. *Nanomaterials and Nanostructures* [M]. Beijing: Science Press, 2002: 3.
- 4 Choi J, Jung H T. A new triple-layered composite for high performance broadband microwave absorption [J]. *Composite Structures*, 2015, **122**: 166-171.
- 5 Kalyani S, Sangeetha J, Philip J, *et al.* Microwave assisted synthesis of ferrite nanoparticles: effect of reaction temperature on particle size and magnetic properties [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, **15**(8): 5768-5774.
- 6 XU Yang, LUO Juhua, YAO Wei, *et al.* Preparation of reduced graphene oxide/flake carbonyl iron powders/polyaniline composites and their enhanced microwave absorption properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **10**(636): 310-316.
- 7 LIU Yang, WU Yipan, FENG Daofu, *et al.* Opital tracking and biocompatibility assessment of nanoparticles triblock copolymer encapsulating-dye complexes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(46): 18704-18710.
- 8 姚宝慧, 徐国财, 张宏艳, 等. PVP 催化还原及稳定化纳米银的微波合成 [J]. *无机化学学报*, 2010, **26**(9): 1629-1632.
YAO Baohui, XU Guocai, ZHANG Hongyan, *et al.* Synthesis of nanosilver with polyvinylpyrrolidone (PVP) by microwave method [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **26**(9): 1629-1632.
- 9 高圣涛, 徐国财, 姚宝慧, 等. 纳米银/PAMPS 复合材料的微波合成与表征 [J]. *复合材料学报*, 2012, **29**(3): 54-58.
GAO Shengtao, XU Guocai, YAO Baohui, *et al.* Synthesis and characterization of nano-silver /PAMPS composites by microwave radiation [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, **29**(3): 54-58.
- 10 YAO Jia, WANG Qing, TONG Dajun, *et al.* Self-aggregation behavior of PEG-b-PDMAEMA copolymers with different block ratios in aqueous solution [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, **23**(10): 1612-1616.
- 11 ZHAO Lizhi, XIANG Rui, MA Rujing, *et al.* Chiral conversion and memory of Tpps J-aggregations in complex micells: PEG-b-PDMAEMA/TPPS [J]. *Langmuir*, 2011, **27**(18): 11554-11559.
- 12 XING Yaohui, LIN Shaoliang, LIN Jiaping, *et al.* Synthesis self-assembly and responsive properties of PEG-b-PDMAEMA-b-PMMAZo triblock copolymers [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2013, **31**(5): 833-840.
- 13 侯丽, 徐国财, 汪厚安, 等. 紫外光辐照双原位同步合成纳米银/PVP 复合物的结构特征 [J]. *高分子材料与工程*, 2009, **25**(12): 66-69.
HOU Li, XU Guocai, WANG Houan, *et al.* Constructure characterization of Nano-silver/PVP composites Synthesised bi-*in situ* UV Irradiation [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2009, **25**(12): 66-69.
- 14 Stefani H A, Ali B, Ferreira F P. Ultrasound-assited addition of alcohols to N-acyliminium ions mediated by In(OTf)₃ and synthesis of 1,2,3-triazoles [J]. *Tetrahedron Letters*, 2014, **55**(23): 3400-3405.
- 15 XING Honglong, GAO Shengtao, XU Guocai, *et al.* Synthesis and characterization of nano silver/PAAEM composites *via* Emulsifier-Free emulsion polymerization ultrasonically [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **28**(10): 2103-2108.
- 16 ZHANG Youjin, HU Biao, ZHANG Zude, *et al.* Room temperature redox reaction to prepare agcuse ternary nanorods [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2005, **18**(4): 594-598.
- 17 Shi H B, Shao C L, Wang X Q, *et al.* Analysis of the spectrum of damage effects of low energy N⁺ ions on cytosine aqueous solution [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2001, **21**(5): 644-649.
- 18 Emanuela Filippo, Antonio Serra, Daniela Manno, *et al.* Self-assembly and branching of sucrose stabilized silver nanoparticles by microwave assisted synthesis: from nanoparticles to branched nanowires structures [J]. *Colloids and Surfaces A-Physico Chemical and Engineering Aspects*, 2009(348): 205-211.

Rapid preparation of polymer-nanoparticle composites of silver by microwave radiation

ZHANG Hongyan WANG Yanli YU Xiuhua

(College of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and technology, Huainan 232001, China)

ABSTRACT Double hydrophilic block copolymers mPEG-b-PDMAEMA were synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization. With copolymer as substrate, water as medium, the silver nitrate as precursor, the composite particles of nano silver/ mPEG-b-PDMAEMA were prepared by microwave radiation. FTIR and ¹HNMR results showed that the target copolymer was prepared by Atom Transfer Radical Polymerization. X-rays and UV-vis results showed that silver nanoparticles had good face-centered cubic crystal structures. TEM pictures showed that nano silver attached on the surface of copolymer and the composite materials were spherical particles. The mechanism of silver ion reduced to nanosilver particles catalyzed by PDMAEMA under microwave was discussed.

KEYWORDS Nano-silver, Dimethylaminoethylmethacrylate, Microwave irradiation, Atom transfer radical polymerization

CLC O614.122, TL13