

超声引发无皂乳液聚合制备纳米银/PAAEM 复合材料及其表征

邢宏龙* 高圣涛 徐国财 赵建峰 豆 娜 贝培培 洪 戈

(安徽理工大学化学工程学院, 淮南 232001)

摘要: 在不使用气体保护及乳化剂的条件下, 超声辐射引发无皂乳液聚合双原位合成纳米银/聚乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯(PAAEM)复合材料。并通过 XRD、FTIR、TEM、HRTEM、XPS 和 TG 等分析方法对其进行表征。结果表明: 纳米银粒子具有面心立方结构和球形或近球形形貌, 且较均匀地分散在聚合物基体中; 纳米银粒子与基体之间的相互作用是纳米银与基体中乙酰乙酸的羰基氧原子配位所产生的; 而且纳米银粒子对基体 PAAEM 的热学性能有很大影响。

关键词: 纳米银; PAAEM; 复合材料; 超声; 无皂乳液聚合

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)10-2103-06

Synthesis and Characterization of Nanosilver/PAAEM Composites via Emulsifier-Free Emulsion Polymerization Ultrasonically

XING Hong-Long* GAO Sheng-Tao XU Guo-Cai ZHAO Jian-Feng DOU Na BEI Pei-Pei HONG Ge

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

Abstract: Nanosilver/Poly (acetoacetoxyethylmethacrylate (AAEM)) composites were synthesized via emulsifier-free emulsion with silver nitrate solution and AAEM monomer polymerization by ultrasonic without gas protection and addition of emulsifier. The morphology, structure, thermal stability and the interaction between nanosilver and PAAEM matrix of the composites were characterized by various techniques including X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal-gravimetry analyzer (TGA) and et al. The results showed that silver nanoparticles were dispersed highly and homogeneously in PAAEM matrix and possessed face-centered cubic structure. Spectrum of UV-Vis and HRTEM were indicated that there is chemical action between nano-Ag and special group attached to the polymer. XPS and FTIR analysis revealed that there existed an interaction between silver nanoparticles and C=O associated with acetoacetoxy from AAEM polymer. Thermoanalysis proved that thermal stability of the PAAEM nanocomposites was increasing with silver nanoparticles dispersed in the composites.

Key words: nanosilver; PAAEM; composite; ultrasonic; emulsifier-free emulsion polymerization

纳米银粒子具有优良的抗菌^[1]、热机械^[2]、光化学^[3]、电化学^[4]等性能, 成为最受欢迎的纳米金属粒子。作为纳米银粒子稳定剂的聚合物有聚乙烯醇^[5-7]、聚乙烯吡咯烷酮^[8]、聚苯乙烯^[9]、聚甲基丙烯酸甲酯^[10-11]和聚吡咯^[12]等。目前, 文献报道的纳米银/聚

合物复合材料是将纳米银粒子分散在聚合物基体中^[13]或以聚合物包覆形成核壳结构的先进功能材料^[14]。可以广泛地应用于光学, 如光学传感器^[15]; 电学, 如柔韧的导电材料^[16]和介质材料^[17]; 环境学, 如污染物降解催化材料^[18]; 生物医学, 如生物传感器^[19]

收稿日期: 2012-06-12。收修改稿日期: 2012-07-17。

国家自然科学基金(No.51173002)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hlxing@aust.edu.cn; 会员登记号: S06N5963M1203。

和抗菌材料^[20]等诸多领域。

近年来,双原位一步合成纳米银/聚合物复合材料成为研究热点,主要包括紫外辐射法^[21-22],高能辐射法^[23],超声辐射法^[24]和微波辐射法^[25]等。其中利用聚合物的某些特定官能团,能与纳米金属粒子形成相互作用,为纳米粒子的形成与稳定提供定向场所,充分发挥聚合物结构复合和长链包覆的双重效应。乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯(AAEM)就是其中一种特殊的聚合物前驱体,它既是一种很强的螯合剂又含有高活性的甲基丙烯酸酯基团,且其均聚物又具有很好的热稳定性,用 PAAEM 作为基体可有效地保护稳定化无机纳米粒子。Wang^[26]等用 AAEM 和苯乙烯共聚物作为稳定剂成功地制备了具有核壳结构的 $\text{ZrO}_2/\text{PAAEM}/\text{PS}$ 纳米粒子,但用 PAAEM 稳定化纳米金属粒子尚未见文献报道。

本工作在不使用气体保护及乳化剂的条件下,采用超声辐射 AAEM 和 AgNO_3 溶液,银离子被还原成纳米银颗粒,同时 AAEM 原位聚合,合成纳米银/PAAEM 复合材料。研究了纳米银与基体 PAAEM 之间的相互作用以及对基体热学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

硝酸银,分析纯,上海申博化工有限公司;乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯,95%,阿拉丁;过硫酸铵,分析纯,无锡市亚盛化工有限公司。

1.2 主要仪器

XO-1800D 超声波细胞粉碎机,南京先欧生物科技有限公司;JEOL-2010 透射电子显微镜,日本电子株式会社;VECTOR-33 傅立叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;DX-2000 X 射线衍射仪,丹东方圆仪器有限公司;ESXALAB MK-II X 射线光电子能谱仪,美国 Thermo Electron 公司;HCT-2 微机差热天平,北京恒久科技仪器厂。

1.3 纳米 Ag/PAAEM 复合材料的制备

在烧杯中将 0.66 g 硝酸银溶于 40 mL 蒸馏水,搅拌至完全溶解,加入 1 mL AAEM 和 0.01 g 过硫酸铵,然后置于超声反应器中超声 50 min,体系中的乳液由乳白色逐渐变成灰色,反应后的乳液经冷藏、破乳,弃去上层液体,再用水洗涤所得的胶体 3 次,以除去无机盐,再用甲醇洗涤 3 次,样品经真空干燥,即得纳米银/PAAEM 复合物。用同样的方法,在不加硝酸银,其他条件相同的条件下制备

PAAEM。

1.4 表征及性能测试

将纳米银/PAAEM 复合物样品用二甲基甲酰胺溶解,进行 UV-Vis 测试;把纳米银/PAAEM 复合物样品分散在丙酮溶液中,取其一滴滴铺在 4.8×10^{-2} mm 规格的铜网上,待其干燥后进行 TEM 测试,加速电压是 200 kV,仪器的分辨率为 0.19 nm;将干燥的样品研磨,制成 KBr 压片,在傅立叶变换红外光谱仪上扫描;用 X 射线衍射仪对固体粉末样品进行测试,扫描速率为 $0.03^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围是 $10^\circ \sim 90^\circ$ (2θ);用 X 射线光电子能谱对固体粉末样品进行测试;用热分析联用仪对固体粉末样品进行测试,高纯 N_2 恒定流率为 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射表征

图 1 是纳米银/PAAEM 复合材料的 XRD 谱图。从图中可以看出,衍射角 $2\theta=20.00^\circ$ 、 37.91° 、 44.14° 、 64.46° 和 77.41° 处分别出现 5 个衍射峰。 $2\theta=20.00^\circ$ 处的宽峰是聚合物的衍射峰,这与非晶态聚合物的典型特征相一致。 $2\theta=37.91^\circ$ 、 44.14° 、 64.46° 和 77.41° 与银标准的 (PDFWIN#87-0597)(111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面所对应的位置基本一致,说明所合成的复合材料中含有纳米银粒子且其具有面心立方结构。在无还原剂的条件下 Ag^+ 被还原,形成纳米银粒子的机理可能是:通过超声作用,使得体系中的水分子电离出自由电子,从而使银离子还原。

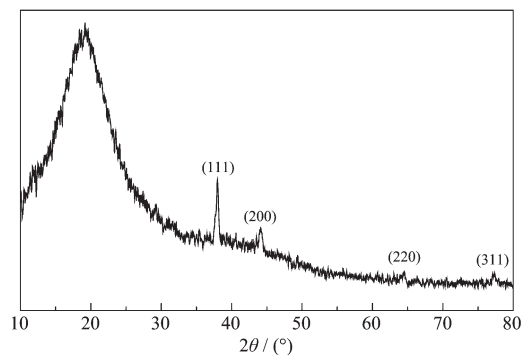


图 1 纳米银/PAAEM 复合物的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of nano-Ag/PAAEM composites

2.2 紫外-可见光谱分析

从图 2 可以看出,PAAEM 在波长为 328 nm 处有很强的吸收峰,PAAEM 和纳米银复合后,聚合物峰受纳米银的作用蓝移到 326 nm 处且峰强度增

强,说明纳米银与聚合物之间有一定的相互作用;同时在 425 nm 处出现纳米银的吸收峰,这与 Hiramatsu 等^[27]报道球形或近球形形貌的纳米银粒子的表面等离子体共振吸收在 425 nm 附近出现吸收峰相一致。图 3 表明纳米银粒子的吸收峰在 420~440 nm 之间,且有红移现象。Sonnichsen 等^[28]报道吸收峰随纳米粒子的粒径减小,存在蓝移现象。而增加硝酸银浓度,被还原的银离子增多,纳米银粒子随之增大,故吸收峰红移。图 4 表明随着超声时间的增加,纳米银的最大吸收峰红移,这是纳米银粒径增大的缘故。说明超声作用时间影响纳米银粒子粒径大小。

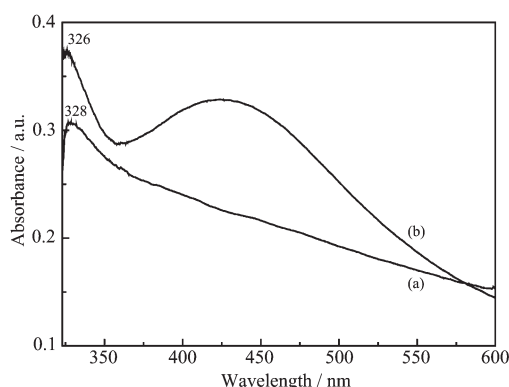


图 2 (a) PAAEM 和(b) 纳米银/PAAEM 复合材料的紫外-可见光谱图

Fig.2 UV-Vis spectra of (a) PAAEM and (b) nano-Ag/PAAEM composites

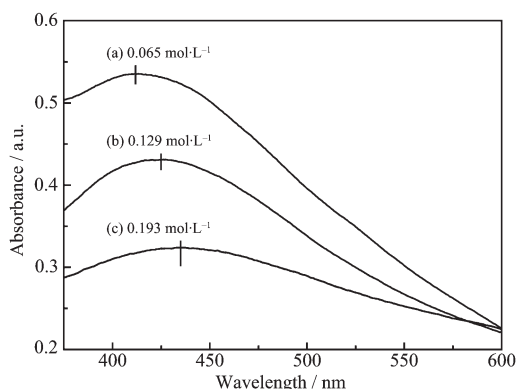


图 3 不同硝酸银浓度下纳米银/PAAEM 复合材料的紫外-可见光谱图

Fig.3 UV-Vis spectra of the nano-Ag/PAAEM composite at different concentration of silver nitrate

2.3 高分辨透射电子显微镜表征

图 5 为纳米银/PAAEM 复合材料的透射电镜照片。在图 5(a)可以看出,超声制备的纳米银粒径在 10~30 nm,为球形或近球形形貌。说明单体的原位

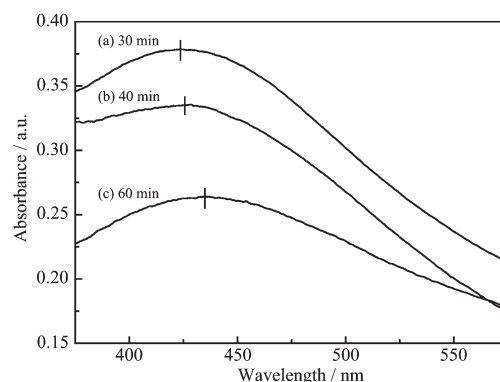


图 4 不同超声时间下纳米银/PAAEM 复合材料的紫外-可见光谱图

Fig.4 UV-Vis spectra of the nano-Ag/PAAEM composite at different ultrasonic time

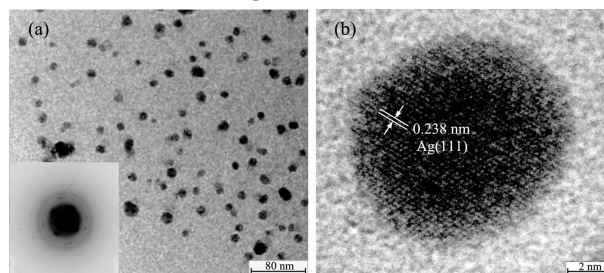


图 5 纳米银/PAAEM 复合材料的透射电镜照片

Fig.5 TEM images of nano-Ag/PAAEM composite

聚合和银离子的原位还原对制备分散均匀,粒径分布窄的纳米银粒子非常有利。从电子衍射照片可知,根据电子衍射基本公式 $d=K/R$ 及电镜常数 $K(20.08 \text{ mm} \cdot \text{nm}^{-1})$,计算出相应的晶面间距 d 的大小,分别为 0.236 2 nm、0.204 9 nm、0.144 5 nm 和 0.123 2 nm,与 PDF 卡片 #87-0597 的 (111)、(200)、(220)和(311)晶面间距 d 值基本一致,说明制得的纳米银为面心立方晶系多晶结构。图 5(b)是单个纳米银粒子的 HRTEM 照片,在图中可以观察到间隔均匀,规则变化的明暗条纹和不规则变化的明暗条纹。其中规则变化的明暗条纹间距为 0.238 0 nm,与银的(111)晶面间距 d 值相对应,可能是因为基体中某些原子与 Ag 原子的相互作用,使得纳米银粒子在生长的过程中,发生层错,而这种面缺陷结构由于和晶体内部结构不同,可能使纳米银粒子在催化等性能上具有一些特殊性质,而不规则变化的明暗条纹则是纳米银反作用于聚合物,使得聚合物在其表面有选择地分布。从而进一步说明纳米银与基体 PAAEM 之间存在着相互作用。

2.4 红外光谱分析

图 6 中曲线 a、b 分别是 PAAEM 和纳米银/

PAAEM 复合物的红外光谱图。可以看出:PAAEM 与纳米银粒子复合后, $1\,747\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,713\text{ cm}^{-1}$ 处的酯羰基和酮羰基的伸缩振动峰明显减弱, 而 $1\,638\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰明显增强, 且在 $1\,557\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰, 这是羰基在粒子表面形成配位作用后的不对称振动峰^[29], 这有力地说明了基体 PAAEM 中的羰基在纳米银粒子表面形成了配位作用; 在低波数区出现的宽峰, 以及 $1\,407\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度增强, 可能是羰基氧原子与纳米银粒子配位后形成的六元环中 $-\text{CH}_2-$ 振动所致。根据聚合物长链结构特征, 这是一种稳定的六元环结构, 它的存在对整个复合物的结构和性质会产生一定的影响。纳米银与基体 PAAEM 之间的化学作用可能如示意图 7 所示。

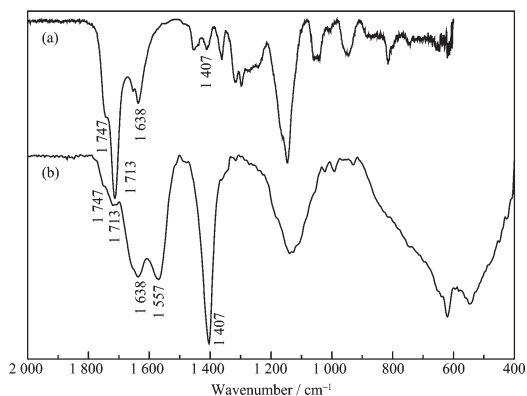


图 6 (a) PAAEM 和 (b) 纳米银/PAAEM 复合物的红外光谱图

Fig.6 FTIR spectra of (a) PAAEM and (b) nano-Ag/PAAEM composite

2.5 X 射线光电子能谱图

用 X 射线光电子能谱(XPS)对银原子与基体中氧原子的结合能进行检测, 图 8 为纳米银/PAAEM 固体粉末的 XPS 图。图 8(a)在试样表面探测到 C、O、Ag 元素, 与纳米银/PAAEM 复合物的组成元素相

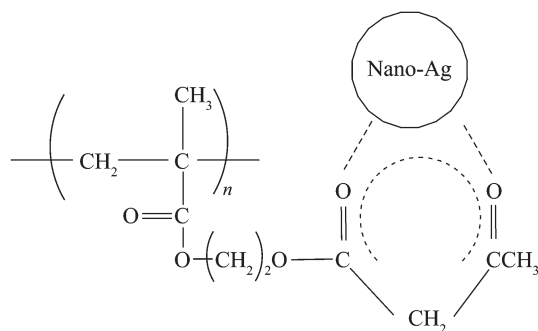


图 7 纳米银与基体 PAAEM 相互作用示意图

Fig.7 Schematic diagram of the interaction between nano-Ag and PAAEM

一致。图 8(b)为 Ag 的 $3d(\text{Ag}3d)$ 谱图。 374.3 eV 和 368.4 eV 分别为 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 和 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 的能谱峰, 比标准的 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 和 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 的能谱峰位 (373.3 eV 和 367.3 eV) 分别增大了 1.0 eV 和 1.1 eV , 向高结合能方向移动。说明银的化学环境改变了, 可能是与其它原子发生了配位作用, 失去部分电子, 价电子的电子云密度减小, 对内壳层电子的屏蔽效应也减小, 从而使内壳层电子的结合能增大。在图 8(c)中, 曲线 1 是配位环中的羰基氧原子的 $\text{O}1s$ 结合能谱, 其结合能为 530.7 eV , 比羰基氧原子的 $\text{O}1s$ 标准结合能低, 原因是羰基氧原子得到银原子的部分电子从而使其结合能降低。曲线 2 是脂肪链中羰基氧原子 $\text{O}1s$ 结合能谱, 曲线 3 是 C-O-C 中的 $\text{O}1s$ 结合能谱, 其结合能与标准结合能相比皆无变化, 曲线 4 是 3 种化学环境中的 $\text{O}1s$ 能谱的迭加峰。由此可知, 纳米银粒子与基体之间的相互作用是纳米银与基体配位环中的羰基氧原子所产生的。

XPS 的分析结果与上文所提出的纳米银与基体 PAAEM 之间的作用示意图 7 相一致。

2.6 热失重分析

图 9 为纯的 PAAEM 和纳米银/PAAEM 复合材

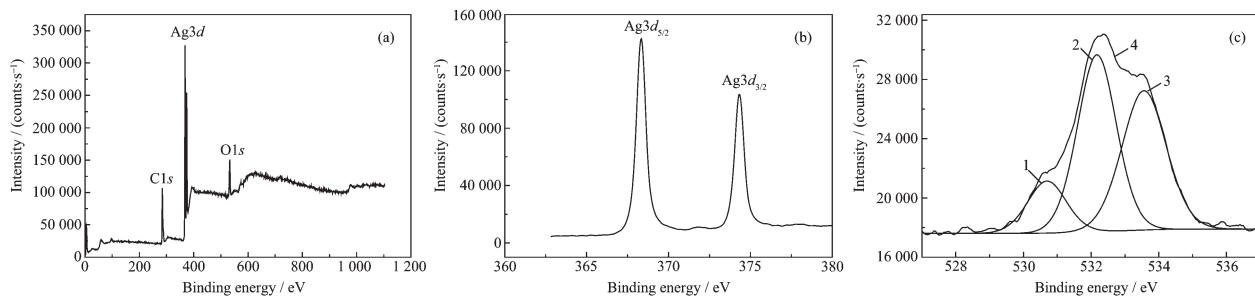


图 8 纳米银/PAAEM 复合材料的 XPS 谱图

Fig.8 XPS spectra of nano-Ag/PAAEM composite

料的热失重曲线。从图中可以看出纳米银/PAAEM 复合材料的分解温度明显高于纯 PAAEM, 分解速率明显的低于纯 PAAEM, 这与 Park 等^[30]报道的纳米银粒子的存在会提高复合材料聚合物基体的热稳定性相一致。其原因可能是纳米银粒子均匀地分散在基体 PAAEM 中, 与基体产生相互作用力, 如图 7 所示, 纳米银颗粒的存在抑制了聚合物的分子链运动, 因而提高了分子链在加热过程中断裂所需的能量, 使聚合物的分解温度提高。说明纳米银颗粒的存在对基体 PAAEM 的热学性能产生积极影响。

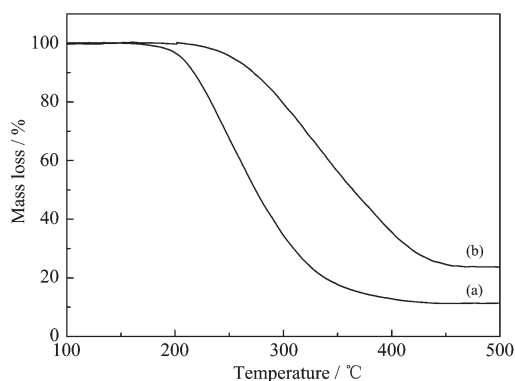


图 9 (a) PAAEM 和(b) 纳米银/PAAEM 复合材料的 TG 曲线

Fig.9 TG curve of (a) PAAEM and (b) nano-Ag/PAAEM composite

3 结 论

采用超声辐射双原位合成了纳米银/聚乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯(PAAEM)复合材料。XRD 和 TEM 表明纳米银球形粒径在 10~30 nm, 且具有面心立方结构, 较均匀地分散在聚合物基体中。UV-Vis 和 HRTEM 表明纳米银与基体 PAAEM 的之间存在相互作用; FTIR 和 XPS 证明纳米银粒子与基体之间的相互作用是纳米银与基体中乙酰乙酸基的羰基氧原子配位所产生的。TG 表明纳米银的存在提高了基体 PAAEM 的热稳定性。

参考文献:

- [1] Zapata P A, Tamayo L, Pérez M, et al. *Eur. Polym. J.*, **2011**, **47**(8):1541-1549
- [2] Gautama A, Ramb S. *Mater. Chem. Phys.*, **2010**, **119**(1-2): 266-271
- [3] Vodnik V V, Bozanic D K, Dzunuzovic E, et al. *Eur. Polym. J.*, **2010**, **46**(2):137-144
- [4] Yang X M, Li L, Shang S M, et al. *Mater. Lett.*, **2010**, **64**(17): 1918-1920
- [5] Sadjadi M A S, Sadeghi B, Meskinfama M, et al. *Physica E*, **2008**, **40**(10):3183-3186
- [6] FENG Jun-Qiang(冯军强), XU Man(徐曼), ZHANG Xiao-Quan(郑晓泉), et al. *Proc. CSEE(Zhongguo Dianji Gongcheng Xuebao)*, **2004**, **24**(6):92-95
- [7] FAN Shi-Jun(范士军), TANG Qun-Wei(唐群委), WU Ji-Huai(吴季怀), et al. *Polym. Mater. Sci. Eng. (Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng)*, **2009**, **25**(11):149-151
- [8] Singh M, Singh A K, Mandal R K, et al. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2011**, **390**(1-3):167-172
- [9] Wang L M, Wang F J, Chen D J. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**(14): 2153-2156
- [10] Singh N, Khanna P K. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, **104**(2-3): 367-372
- [11] ZHANG Xiao-Guang(张晓光), LUO Guo-Qiang(罗国强), XIONG Yuan-Lu(熊远禄), et al. *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2011**, **5**(42):799-802
- [12] Dallas P, Niarchos D, Vrbancic D, et al. *Polymer*, **2007**, **48**(7):2007-2013
- [13] YAO Bao-Hui(姚宝慧), XU Guo-Cai(徐国财), ZHANG Hong-Yan(张宏艳), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(9):1629-1632
- [14] DUAN Chun-Ying(段春英), ZHOU Jing-Fang(周静芳), WU Zhi-Shen(吴志申), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(11):1049-1053
- [15] Hamer M, Carballo R R, Rezzano I N. *Sensor. Actuat. B*, **2010**, **145**(1):250-253
- [16] Zhang R W, Moon K S, Lin W, et al. *Compos. Sci. Technol.*, **2011**, **71**(4):528-534
- [17] Lu J X, Moon K S, Xu J W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2006**, **16**(16):1543-1548
- [18] Rastogi P K, Ganesan V, Krishnamoorthi S. *Mater. Sci. Eng. B*, **2012**, **177**(6):456-461
- [19] Haes J A, Chang L, Klein W L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(7):2264-2271
- [20] Nassar M A, Youssef A M. *Carbohydr. Polym.*, **2012**, **89**(1): 269-274
- [21] HOU Li(侯丽), XU Guo-Cai(徐国财), WANG Hou-An(汪厚安), et al. *Polym. Mater. Sci. Eng. (Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng)*, **2009**, **25**(12):66-68
- [22] Zhang Z P, Zhang L D, Wang S X, et al. *Polymer*, **2001**, **42**(19):8315-8318
- [23] CHEN Qing-De(陈庆德), SHEN Xing-Hai(沈兴海), GAO Hong-Cheng(高宏成). *Acta Polym. Sin. (Gaofenzi Xuebao)*, **2006**(5):722-726
- [24] LI De-Ji(李德记), XU Guo-Cai(徐国财), TAO Yu-Hong(陶

- 玉红). *Acta Polym. Sin. (Gaofenzi Xuebao)*, **2008**, *4*:378-381
- [25]GAO Sheng-Tao(高圣涛), XU Guo-Cai(徐国财), YAO Bao-Hui(姚宝慧), et al. *Acta Mater. Compos. Sin. (Fuhe Cailiao Xuebao)*, 2012, *29*(3):54-58
- [26]Wang J, Shi T J, Jiang X C. *Nanoscale Res. Lett.*, **2009**, *4*(3):240-246
- [27]Hiramatsu H, Osterloh F E. *Chem. Mater.*, **2004**, *13* (16): 2509-2511
- [28]Sonnichsen C, Franzl T, Wilk T, et al. *New J. Phys.*, **2002**, *4*:93.1-93.8
- [29]Saylkan F, Asilturk M, Burunkaya E, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2009**, *51*(2):182-189
- [30]Park H S, Park H S, Gong M S. *Macromol. Res.*, **2010**, *18* (9):897-903