

·研究简报·

## $\gamma$ 辐照引发无皂乳液聚合法一步合成 Ag-聚 4-乙烯基吡啶杂化微凝胶\*

陈庆德 沈兴海\*\* 高宏成

(北京大学化学与分子工程学院应用化学系 北京 100871)

关键词 杂化微凝胶, 无皂乳液聚合,  $\gamma$  辐照, 4-乙烯基吡啶

无机-聚合物纳米复合材料是将聚合物与一种或多种无机纳米粒子复合而成的一种材料,它同时具有无机纳米粒子和聚合物的优良特性,在许多重要技术领域具有广泛的应用前景.近20年来,无机-聚合物纳米复合材料的制备及应用备受关注<sup>[1-6]</sup>.包括杂化微凝胶在内的纳米复合微球是无机-聚合物纳米复合材料中的重要一员,可以用作构建有序结构的结构单元.目前,杂化微凝胶已经成功用于涂料、光子晶体、催化和医学诊断等诸多领域<sup>[1,2,7]</sup>.

现有的制备无机-聚合物纳米复合微球的方法有离子交换法<sup>[7,8]</sup>、光热熔合法<sup>[9]</sup>、嵌段聚合物胶束法<sup>[10]</sup>和表面接枝聚合法<sup>[11,12]</sup>等.但是,在这些方法中,聚合物微球与无机纳米粒子的合成分步进行,使无机纳米粒子不易很好地分散在聚合物微球中.因此,如何克服上述缺陷,显然具有挑战性.另外,(微)乳液<sup>[13-16]</sup>和胶束<sup>[17]</sup>也常用于制备无机-聚合物纳米复合微球.但采用这种方法时,表面活性剂难于从最终产物中完全除去,从而影响微球的性质,使其在一些领域中的应用受到限制<sup>[18,19]</sup>.

最近,我们用 $\gamma$ 辐照引发无皂乳液聚合的方法制备了 $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺(Bis)与4-乙烯基吡啶(4-VP)共聚微凝胶<sup>[20]</sup>,并系统研究了其性质<sup>[21,22]</sup>.在此基础上,根据4-VP中的吡啶基团容易与许多金属离子发生配位作用<sup>[23,24]</sup>及4-VP易于聚合得到微凝胶<sup>[20]</sup>的特点,用该法一步合成得到Ag-P4VP杂化微凝胶<sup>[25]</sup>.其透射电子显微镜(TEM)图像显示Ag纳米粒子( $\phi = 2 \sim 3$  nm)均匀分布于P4VP微凝胶( $\phi = 80 \sim 120$  nm)中<sup>[25]</sup>,而不

仅仅分布于微球的表面<sup>[26]</sup>.TEM及UV-Vis研究均表明,几乎所有生成的Ag纳米粒子存在于P4VP微凝胶中<sup>[25]</sup>.而且还发现此杂化微凝胶分散液具有光致发光性质.为更好地研究、开发此类杂化微凝胶的特性,本文详细研究了剂量率,以及异丙醇、Ag<sup>+</sup>、Bis和4-VP的浓度对杂化微凝胶的粒径、Ag纳米粒子的粒径和结晶度等颗粒特性的影响.

### 1 实验

4-VP,含量>96%,Merck,德国,使用前减压蒸馏提纯.Bis,分析纯,北京化学试剂公司产品,使用前用苯-丙酮重结晶,常温减压干燥.硝酸银(上海试剂总厂)为优级纯试剂,异丙醇(北京化工厂)为分析纯试剂.实验用水为3次蒸馏水.

合成Ag-P4VP杂化微凝胶的实验过程<sup>[25]</sup>如下.将AgNO<sub>3</sub>、4-VP、Bis、异丙醇混合后,用3次蒸馏水定容,使上述溶质的浓度分别为4 mmol/L、0.045 mol/L、0.45 mmol/L和2 mol/L(本文进行的研究均与此样品组成作为参照).将上述溶液移入辐照管(直径为15 mm)中,控制管中液面高度约为5 cm.通高纯N<sub>2</sub> 20 min以排除体系中的O<sub>2</sub>后封管,于钴源中剂量率为120 Gy/min的位置辐照200 min.辐照后,得到稳定的、棕色半透明的微凝胶分散液.经薄板层析(TLC,硅胶板,展开液:乙酸乙酯/石油醚=9/1, V/V)检测,未发现残余的4-VP,说明4-VP几乎完全参与聚合.其它杂化微凝胶的制备只需改变其中一个条件、固定其余条件进行合成即可.

将所得微凝胶分散液用3次蒸馏水稀释后,取数滴分散液滴在附有方华膜的铜网上,于室温

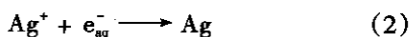
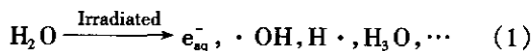
\* 2005-12-30 收稿,2006-02-07 修稿;国家自然科学基金(基金号 90206020;29901001)和北京大学大型仪器开放测试基金资助项目;

\*\* 通讯联系人, E-mail: xshen@pku.edu.cn

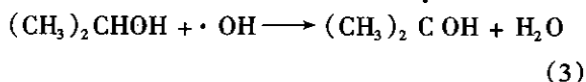
下干燥制得电镜样品,用 JEOL JEM-200CX 型透射电镜(TEM)观察其形貌,工作电压为 120 kV.微凝胶分散液经 3 次蒸馏水稀释和高速离心处理( $1.2 \times 10^4$  转/min, 30 min)后,用 ALV/DLS/SLS-5022F 动态激光光散射仪进行动态光散射(DLS)分析(激光器的波长为 632.8 nm,测量角度为  $90^\circ$ ,测量温度为  $25^\circ\text{C}$ ),并依据 Stokes-Einstein 公式计算出微凝胶的流体力学半径  $R_h$ .微凝胶分散液经冷冻干燥后,用 3 次蒸馏水充分洗涤多次,并再次冷冻干燥得固体粉末.其粉末 X 射线衍射(XRD)谱由 Rigaku Dmax-2000 型 X-射线衍射仪(使用 Cu-K $\alpha$  靶,  $\lambda = 0.154178$  nm)测定.

## 2 合成原理

在水中,  $\text{Ag}^+$  与 4-VP 形成的配合物与游离的 4-VP 可形成均匀的溶液.当溶液被  $\gamma$  射线辐照时,溶液中的水吸收绝大部分辐射能而生成水化电子( $e_{\text{aq}}^-$ )、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}\cdot$  和  $\text{H}_3\text{O}^+$  等活性粒子(公式 1)<sup>[27]</sup>. $\cdot\text{OH}$  等自由基引发 4-VP 单体聚合,而  $e_{\text{aq}}^-$  等还原性粒子则将  $\text{Ag}^+$  还原得到 Ag 原子(公式 2)<sup>[27,28]</sup>.然后,单个 Ag 原子聚集形成 Ag 原子簇和纳米粒子<sup>[29]</sup>.



由于 4-VP 的聚合要快于  $\text{Ag}^+$  的还原,所以几乎所有的 Ag 原子簇、Ag 纳米粒子和  $\text{Ag}^+$  被包裹于 P4VP 微凝胶中.随着辐照的进行,微凝胶中的  $\text{Ag}^+$  进一步被还原,而微凝胶的空间阻碍作用使 Ag 纳米粒子的生长受到限制.由于  $\text{Ag}^+$  被还原,根据电荷守恒原理,必然会有  $\text{H}_3\text{O}^+$  剩余,并与具有弱碱性的吡啶基反应使微凝胶所带正电荷的电量加大,从而使微凝胶更加稳定.这样,就可以得到包裹有 Ag 纳米粒子的、稳定的 P4VP 微凝胶.另外,异丙醇中的叔氢原子比较活泼,容易与  $\cdot\text{OH}$  (公式 3)和大分子自由基发生抽氢反应,从而可以清除  $\cdot\text{OH}$ <sup>[27,30]</sup> 和起到链转移剂的作用<sup>[30]</sup>,可以减弱氧化性的  $\cdot\text{OH}$  自由基对  $\text{Ag}^+$  还原的影响,还可以调节聚合速率.同时,异丙醇自由基( $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ )具有还原性(还原电位为  $-1.5$  V<sup>[31]</sup>),也能还原  $\text{Ag}^+$ <sup>[30,32]</sup>,从而使单质 Ag 的产率提高.



## 3 异丙醇浓度的影响

其它条件不变,不加异丙醇时所得 Ag-P4VP 杂化微凝胶的 TEM 照片如图 1 所示.此杂化微凝胶的粒径为 45 ~ 65 nm,明显小于前文<sup>[25]</sup>报道的杂化微凝胶的粒径,并且微凝胶中的 Ag 纳米粒子的数目明显减少,粒径明显增大(3 ~ 6 nm).这是由于异丙醇是  $\cdot\text{OH}$  等氧化性自由基的清除剂和链转移剂的缘故.辐照过程中,溶液中若无异丙醇, $\cdot\text{OH}$  等氧化性自由基能够将单质 Ag 重新氧化,从而降低  $\text{Ag}^+$  还原的速率,使单个 Ag 原子聚集成核的速率变慢、成核数目减少,有利于  $\text{Ag}^+$  扩散到所形成的 Ag 核附近进行还原,继而沉积到核的表面,使 Ag 纳米粒子长大.Yin 等<sup>[30]</sup>在使用  $\gamma$  辐照在水溶液中制备块状的 Ag-聚丙烯酰胺纳米复合材料时发现,随着异丙醇用量的增加,聚丙烯酰胺的分子量逐渐变小,并归因于异丙醇的链转移作用的缘故.在此,若缺少了作为链转移剂的异丙醇,4-VP 可以聚合得到聚合度更高的 P4VP 链段,水溶性下降,P4VP 链段可能是通过自身或链段间的相互缠绕使微凝胶形成更加紧密的结构,而使其粒径变小.

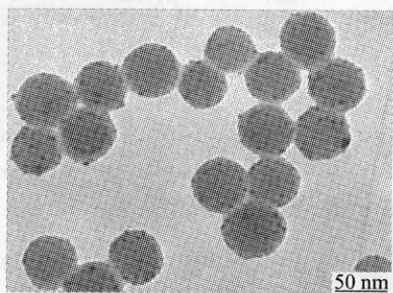


Fig. 1 TEM image of Ag-P4VP hybrid microgels synthesized in the absence of isopropanol (dose rate: 120 Gy/min)

## 4 剂量率的影响

在其它条件不变、仅仅改变剂量率的情况下,经  $\gamma$  射线辐照所得到的 Ag-P4VP 杂化微凝胶的 TEM 照片如图 2 所示.对照前文<sup>[25]</sup>报道的杂化微凝胶,可以发现,随着剂量率的降低,微凝胶中的 Ag 纳米粒子的数目明显减少,粒径明显增大;而微凝胶的粒径则经历了一个先变小、再略有增大的过程(表 1).由于剂量率的降低,单位时间内所生成的  $e_{\text{aq}}^-$  等还原性粒子的数目减少, $\text{Ag}^+$  还原的速率变慢,因此单个 Ag 原子聚集成核的速率变慢、成核数目减少.这有利于  $\text{Ag}^+$  扩散到所生成的 Ag 核附近进行还原,继而沉积在核的表面,使 Ag 纳米粒子长大.可以推测,只要剂量率足够低,有

可能一步合成得到具有以单个 Ag 纳米粒子为核的核-壳型杂化微凝胶。

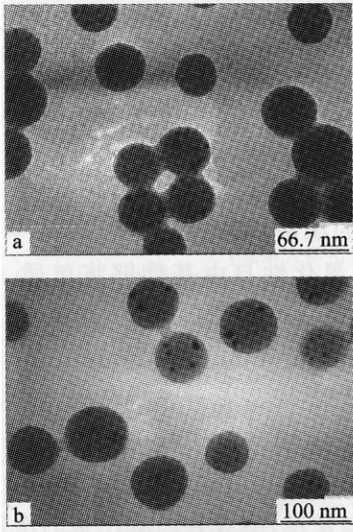


Fig. 2 TEM images of Ag-P4VP hybrid microgels synthesized at the dose rates of 24 Gy/min (a) and 1.7 Gy/min (b)

Table 1 Effect of dose rate on the dimensions of microgels and Ag nanoparticles

Dose rate (Gy/min)	Microgels		Ag nanoparticles
	$\phi$ (nm)	$\bar{R}_h$ (nm)	$\phi$ (nm)
120	80 ~ 120 <sup>[25]</sup>	66.8 <sup>[25]</sup>	2 ~ 3 <sup>[25]</sup>
24	55 ~ 95	50.0	3 ~ 6
1.7	80 ~ 105	55.3	4 ~ 12

Notes: The size of microgel detected by DLS is larger than that by TEM. Such discrepancy may be ascribed to the shrink of P4VP particles during the preparation of TEM samples.

图 3 是单独改变剂量率所得样品的 XRD 谱图. 从中可发现, 3 个样品在  $2\theta = 20^\circ$  处均出现一个宽峰, 此为无定形 P4VP 的散射峰. 根据衍射峰位置计算出  $d$  值后, 与标准数据卡片 (JCPDS file no. 04-783) 对照可知, 图 3 曲线 c 中,  $2\theta$  角位于  $38.1^\circ$ 、 $44.2^\circ$ 、 $64.4^\circ$  和  $77.3^\circ$  的 4 个衍射峰分别对应于面心立方相金属 Ag 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面. 另外, 通过对比图 3 曲线 b 和 c 可以发现, 随着剂量率的降低, Ag 的各个衍射峰逐渐变锐, 表明样品中 Ag 纳米粒子的粒径逐渐变大, 这与 TEM 观测结果相符.

### 5 Ag<sup>+</sup> 浓度的影响

图 3 曲线 a 只出现了 P4VP 的散射峰和明显宽化的对应于金属 Ag 的 (111) 晶面的衍射峰, 而金属 Ag 的其它衍射峰并未出现. 这可能是此杂化微凝胶中的金属 Ag 为非晶态; 还可能是由于 Ag 纳米粒子的粒径很小 (2 ~ 3 nm), 其它衍射峰由于

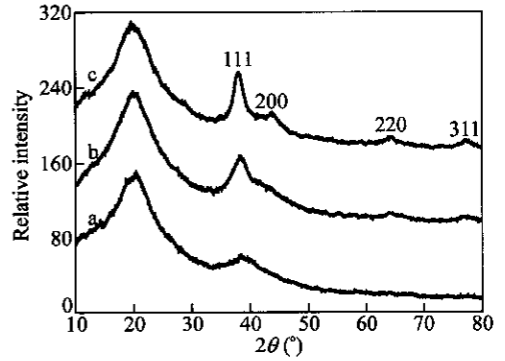


Fig. 3 XRD patterns of Ag-P4VP hybrid microgels synthesized at different dose rate

a) 120 Gy/min; b) 24 Gy/min; c) 1.7 Gy/min

宽化而消失在背景之中.

其它条件不变, Ag<sup>+</sup> 的浓度为 9 mmol/L 时所得杂化微凝胶的 TEM 照片如图 4 所示. 可以发现, 此杂化微凝胶中的 Ag 纳米粒子的粒径明显增大 (3 ~ 6 nm), 并且有粒径为 6 ~ 10 nm 的 Ag 纳米粒子散布在微凝胶外. 这说明 P4VP 微凝胶对 Ag 纳米粒子的包裹是有一定限度的. 当 Ag<sup>+</sup> 的浓度为 2 mmol/L 时,  $\gamma$  射线辐照后得到棕色沉淀. 这可能是由于杂化微凝胶所带正电荷电量的增加 (辐照过程中生成的  $H_3O^+$  对 P4VP 酸化的结果) 还不足以克服  $NO_3^-$  等反离子对其聚沉作用的缘故. 这就是说, 只有当 Ag<sup>+</sup> 的浓度在一定范围内, 才有可能得到稳定的、Ag 纳米粒子被很好包裹的 Ag-P4VP 杂化微凝胶.

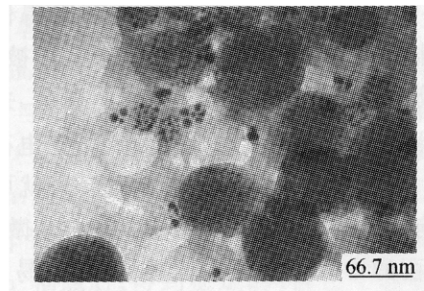


Fig. 4 TEM image of Ag-P4VP hybrid microgels synthesized at the Ag<sup>+</sup> concentration of 9 mmol/L

图 5 是 Ag<sup>+</sup> 的浓度为 9 mmol/L 时所得样品的 XRD 谱图. 与图 3 曲线 a 相比, 两者非常相似, 只是该样品中金属 Ag 的 (111) 衍射峰变得更锐些而已, 这是由于 Ag 纳米粒子粒径增大的缘故. 图 3 曲线 b 与图 5 所对应的样品中, Ag 纳米粒子粒径相近, 但前者的 XRD 谱图中金属 Ag 的 (111) 衍射峰更锐, 并且已经出现了金属 Ag 的 (220) 和 (311)

衍射峰. 这就是说, 参照样品中的金属 Ag 为非晶态.

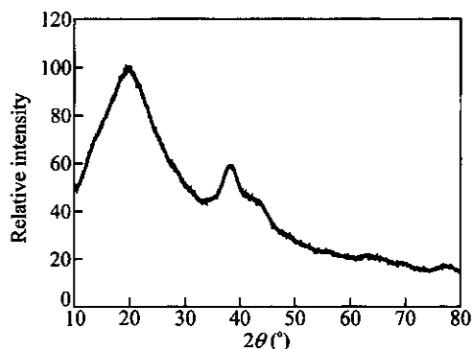


Fig. 5 XRD pattern of Ag-P4VP hybrid microgels synthesized at the  $\text{Ag}^+$  concentration of 9 mmol/L

根据上述分析, 结合图 3, 可以发现, 随着剂量率的降低, 金属 Ag 由非晶态转变为立方相的结晶态. 这是因为剂量率的降低, 使  $\text{Ag}^+$  还原的速率变慢, 导致 Ag 原子在 Ag 核表面沉积的速率变慢; 当此速率小于 Ag 核的生长速率时, 就会有利于 Ag 原子在 Ag 核表面按晶格进行有序排列, 而得到晶体结构.

## 6 Bis 浓度的影响

图 6(a, b) 分别是不含 Bis 及 Bis 浓度为 2.25 mmol/L 时, 经  $\gamma$  射线辐照所得到的 Ag-P4VP 杂化微凝胶的 TEM 照片. 参照 Bis 浓度为 0.45 mmol/L 时的结果<sup>[25]</sup>, 可以发现, 随着 Bis 浓度的增大, 杂化微凝胶的粒径明显变小. 这是由于杂化微凝胶内部的交联密度随着 Bis 浓度的增加而增大, 结构更加紧密的缘故. 通过比较还可发现, 随着 Bis 浓度的增大, 复合微球中的 Ag 纳米粒子的数目明显减少, 粒径明显增大. 这可能是由于醇是聚丙烯酰胺类聚合物的不良溶剂<sup>[33]</sup> 的缘故. 随着 Bis 含量的增大, 微球内的异丙醇浓度会逐渐降低, 进而会影响到  $\text{Ag}^+$  的还原及 Ag 纳米粒子的生长(参见前面的讨论). 此推测还有待进一步实验证明.

## 7 4-VP 浓度的影响

其它条件不变, 4-VP 的浓度为 0.27 mol/L 时

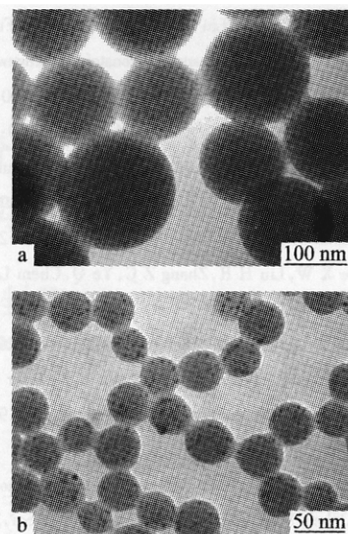


Fig. 6 TEM images of Ag-P4VP hybrid microgels synthesized in the absence (a) and presence (b) of Bis ([Bis] = 2.25 mmol/L)

所得杂化微凝胶的 TEM 照片如图 7 所示. 与图 2(a) 比较, 该杂化微凝胶的粒径明显增大 (0.8 ~ 1.3  $\mu\text{m}$ ), 并具有核-壳结构, 这可能是由于 Ag 纳米粒子集中分布于 P4VP 微凝胶内部的缘故. 此时 4-VP 在水中已接近饱和, 仍能够得到较为均匀的微凝胶, 而不是块状凝胶, 这表明 4-VP 在制备微凝胶方面的独特之处.

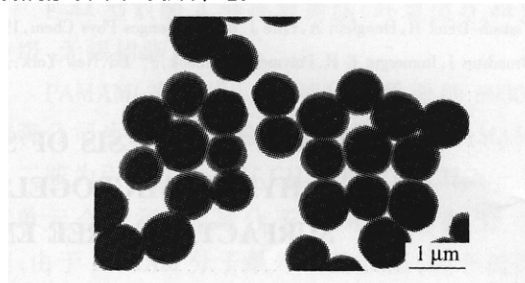


Fig. 7 TEM image of Ag-P4VP hybrid microgels synthesized at the 4-VP concentration of 0.27 mol/L (dose rate: 24 Gy/min)

综上所述, 通过改变剂量率, 以及异丙醇、 $\text{Ag}^+$ 、Bis 和 4-VP 的浓度, 可以有效地调控 P4VP 微凝胶的粒径以及其中 Ag 纳米粒子的粒径和结晶度. 这就为进一步研究、开发此类杂化微凝胶的特性打下良好的基础.

## REFERENCES

- Scharl W. *Adv Mater*, 2000, 12: 1899 ~ 1908
- Caruso F. *Adv Mater*, 2001, 13: 11 ~ 22
- Ziolo R F, Giannelis E P, Weinstein B A, O'Horo M P, Ganguly B N, Mehrotra V, Russell M W, Huffman D R. *Science*, 1992, 257: 219 ~ 223
- Lu X, Yu Y, Chen L, Mao H, Zhang W, Wei Y. *Chem Commun*, 2004, (13): 1522 ~ 1523
- Yang Y, Huang J, Liu S, Shen J. *J Mater Chem*, 1997, 7: 131 ~ 133
- Dai J, Bruening M L. *Nano Lett*, 2002, 2: 497 ~ 501

- 7 Xu S, Zhang J, Paquet C, Lin Y, Kumacheva E. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 468 ~ 472
- 8 Antonietti M, Grohn F, Hartmann J, Bronstein L. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36: 2080 ~ 2083
- 9 Jones C D, Lyon L A. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 460 ~ 465
- 10 Moffitt M, Vali H, Eisenberg A. *Chem Mater*, 1998, 10: 1021 ~ 1028
- 11 Chen C, Chen M, Serizawa T, Akashi M. *Chem Commun*, 1998, (7): 831 ~ 832
- 12 Chen C, Chen M, Serizawa T, Akashi M. *Adv Mater*, 1998, 10: 1122 ~ 1126
- 13 Wang W, Asher S A. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 12528 ~ 12535
- 14 Ni Y H, Ge X W, Liu H R, Zhang Z C, Ye Q. *Chem Lett*, 2001, 30: 924 ~ 925
- 15 Wu D Z, Ge X W, Zhang Z C, Wang M Z, Zhang S L. *Langmuir*, 2004, 20: 5192 ~ 5195
- 16 Wu D Z, Ge X W, Chu S N, Zhang Z C. *Chem Lett*, 2003, 32: 1134 ~ 1135
- 17 Roos C, Schmidt M, Ebenhoch J, Baumann F, Deubzer B, Weis J. *Adv Mater*, 1999, 11: 761 ~ 766
- 18 Saunders B R, Vincent B. *Adv Colloid Interface Sci*, 1999, 80: 1 ~ 25
- 19 Pelton R. *Adv Colloid Interface Sci*, 2000, 85: 1 ~ 33
- 20 Chen Qingde(陈庆德), Shen Xinghai(沈兴海), Gao Hongcheng(高宏成). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2005, (1): 60 ~ 65
- 21 Chen Q D, Shen X H, Gao H C. *Chinese J Polym Sci*, 2005, 23: 635 ~ 642
- 22 Chen Q D, Shen X H, Gao H C. *Chinese J Polym Sci*, 2005, 23: 643 ~ 650
- 23 Bronstein L M, Sidorov S N, Valetsky P M. *Langmuir*, 1999, 15: 6256 ~ 6262
- 24 Malynych S, Luzinov I, Chumanov G. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 1280 ~ 1285
- 25 Chen Q D, Shen X H, Gao H C. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2006, 275: 45 ~ 49
- 26 Wu D Z, Ge X W, Huang Y H, Zhang Z C, Ye Q. *Mater Lett*, 2003, 57: 3549 ~ 3553
- 27 Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, Ross A B. *J Phys Chem Ref Data*, 1988, 17: 513 ~ 886
- 28 Zhu Y J, Qian Y T, Li X J, Zhang M W. *Chem Commun*, 1997, (12): 1081 ~ 1082
- 29 Belloni J, Mostafavi M. Radiation Chemistry of nanocolloids and clusters. In: Jonah C D, Rao B S M, eds. *Radiation Chemistry: Present Status and Future Trends*. Amsterdam: Elsevier, 2001. 411 ~ 452
- 30 Yin Y D, Xu X L, Ge X W, Zhang Z C. *Radiat Phys Chem*, 1998, 53: 567 ~ 570
- 31 Butler J, Henglein A. *Radiat Phys Chem*, 1980, 15: 603 ~ 612
- 32 Tausch-Treml R, Henglein A, Lilie J. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 1978, 82: 1335 ~ 1343
- 33 Brandrup J, Immergut E H. *Polymer Handbook*, 3<sup>rd</sup> Ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1989. VI/383

## ONE-STEP SYNTHESIS OF SILVER-POLY(4-VINYLPYRIDINE) HYBRID MICROGELS BY $\gamma$ -IRRADIATION AND SURFACTANT-FREE EMULSION POLYMERIZATION

CHEN Qingde, SHEN Xinghai, GAO Hongcheng

(Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** Silver-poly(4-vinylpyridine) (Ag-P4VP) hybrid microgels were synthesized by  $\gamma$ -irradiation and surfactant-free emulsion polymerization in a single step. The effects of dose rate and the concentrations of isopropanol, silver ion, *N, N'*-methylenebisacrylamide (Bis) and 4-vinylpyridine (4-VP) on the hybrid microgels were studied in detail *via* transmission electron microscopy (TEM), powder X-ray diffraction (XRD) or dynamic light scattering (DLS). The results indicated that the size of Ag nanoparticles in the hybrid microgels increased with the increase of Ag<sup>+</sup> or Bis concentration and with the decrease of dose rate or isopropanol concentration. When the dose rate was decreased, the phase state of Ag nanoparticles was gradually transformed from amorphous state to cubic crystalline state. Although the variety of the P4VP microgels' size was more complex, it could also be easily adjusted by the above-mentioned conditions.

**Key words** Hybrid microgel(s), Surfactant-free emulsion polymerization,  $\gamma$ -Irradiation, 4-Vinylpyridine