

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## PS-*b*-PNIPAM/Ag 复合微粒的制备与表征

牟博 雷忠利\* 杨红 李娜

(应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062)

**摘要:** 采用原子转移自由基聚合(ATRP)法合成了聚苯乙烯-*b*-聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PS-*b*-PNIPAM)两亲性嵌段共聚物, 并以其为模板, 聚乙烯亚胺(PEI)作为银离子和嵌段共聚物 PS-*b*-PNIPAM 的交联剂以及还原剂, 制备了 PS-*b*-PNIPAM/Ag 复合纳米微粒. 利用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外(FTIR)光谱对复合纳米微粒的形貌及其成分进行了表征. X 射线衍射和电子衍射证明银纳米微粒具有良好的面心立方体单晶结构. 研究表明, 不同浓度的两亲性嵌段共聚物 PS-*b*-PNIPAM 在丙酮中形成的胶束模板对银纳米粒子的尺寸及其分布有重要的影响.

**关键词:** 纳米银微粒; 两亲性嵌段共聚物; 原子转移自由基聚合; 聚乙烯亚胺

**中图分类号:** O648

## Preparation and Characterization of PS-*b*-PNIPAM/Ag Composite Particles

MU Bo LEI Zhong-Li\* YANG Hong LI Na

(Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R. China)

**Abstract:** Amphiphilic diblock polystyrene-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide) (PS-*b*-PNIPAM) was used as a template for metal-block copolymer nanocomposite formation. Diblock copolymers were synthesized using the atom transfer radical polymerization (ATRP) method. Polyethyleneimine (PEI) acted as a crosslinking agent between Ag ions (Ag nanoparticles) and PS-*b*-PNIPAM colloids and was the reducing agent during the formation of Ag nanoparticles. The product was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscopy (TEM). Silver crystals were monocrystalline with face-centered cubic structures, which was confirmed by electron diffraction and XRD. Results revealed that the size and size distribution of the resulting silver nanoparticles based copolymer were strongly dependent on the ratio of the initial copolymer solution to silver concentration.

**Key Words:** Silver nanoparticle; Amphiphilic diblock copolymer; Atom transfer radical polymerization; Polyethyleneimine

纳米尺度颗粒因其具有颗粒尺寸小、比表面积大、表面原子数多、表面能与表面张力随颗粒尺寸下降急剧增大等特性而表现出量子尺寸效应. 金属纳米材料是纳米材料的一个重要分支, 它以贵金属金、银、铜为代表. 金属纳米颗粒所具有的不同于常规固体的新奇特性(如光学与电磁学特性), 使其在催

化、传感器等领域展现出非常广阔的应用前景, 并成为当今热点研究课题之一<sup>[1-5]</sup>.

近年来, 纳米银颗粒的制备技术发展迅速, 方法多样, 然而, 由于纳米尺度的金属颗粒具有较高的表面能, 在制备中未被保护的纳米粒子易发生团聚和结块现象, 致使其纳米效应减弱或失去<sup>[6]</sup>. 因此, 解

Received: June 11, 2009; Revised: July 18, 2009; Published on Web: September 8, 2009.

\*Corresponding author. Email: zhlei@snnu.edu.cn; Tel: +86-29-85303952

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

决纳米尺度颗粒的分散性及稳定性问题一直是人们研究追求的目标之一<sup>[7-12]</sup>. 以聚合物为基体的金属纳米复合材料的制备, 其作用原理是通过聚合物的每个分子提供多个连接部位同时与颗粒作用而非常有效地将其固定, 而且还能通过静电、氢键、电荷转移及其它作用形成各种纳米结构的自组装, 对纳米微粒起到很好的保护作用, 从而形成分散而稳定的银纳米颗粒<sup>[13-20]</sup>.

基于此, 本文采用 PS-*b*-PNIPAM 两亲性嵌段共聚物为模板, PEI 为银离子的还原剂和保护剂, 首先形成“稳定”的 PS-*b*-PNIPAM 胶束、金属离子以及还原剂的前驱体(PEI-Ag<sup>+</sup>), 其次将该前驱体转变成聚合体/金属粒子的复合体(PS-*b*-PNIPAM/Ag). 并对其结构进行表征.

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

Avatar360E.S.P.FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪(德国尼高力仪器公司); D/Max-3c 型全自动 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司); H-600 型透射式电子显微镜(日本日立公司).

苯乙烯(Styrene, St), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂, 使用前减压蒸馏; *N*-异丙基丙烯酰胺(*N*-isopropylacrylamide, NIPAM), 98%, 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司, 在体积比为 1:1 的苯和正己烷的混合溶液中重结晶; 2-溴代丙酸乙酯(ethyl 2-bromopropionate), 98%, A Johnson Matthey Company; 溴化亚铜(copper (I) bromide, CuBr), 实验室自制; 三-(*N,N*-二甲基胺基乙基)胺(tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine, Me<sub>6</sub>TREN), 按参考文献[21]制备; 硝酸银(AgNO<sub>3</sub>), 分析纯, 西研稀有金属材料厂; 聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI), 50% 水溶液, 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 甲醇(methyl alcohol, MeOH), 分析纯, 国药集团; 四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF), 分析纯, 国药集团.

### 1.2 两嵌段共聚物的制备

#### 1.2.1 预聚体 PS-Br 的合成

在聚合管中加入 5 mL 苯乙烯, 0.038 g 溴化亚铜, 40  $\mu$ L 2-溴代丙酸乙酯, 50  $\mu$ L Me<sub>6</sub>TREN 和搅拌子, 经液氮冷冻脱气, 反复三次后, 于 90  $^{\circ}$ C 油浴中反应 5 h. 反应结束后, 液氮猝冷终止反应, 加入适量四氢呋喃稀释, 将聚合物溶液在甲醇中沉淀、过滤, 重复两次, 真空干燥至恒重, 所得产品为 C—Br 键端

基的聚苯乙烯大分子引发剂(PS-Br).

#### 1.2.2 两亲性嵌段共聚物 PS-*b*-PNIPAM 的合成

在聚合管中加入 PS-Br 0.514 g, Me<sub>6</sub>TREN 50  $\mu$ L, NIPAM 0.6 g, THF 4 mL, 搅拌溶解后, 经液氮冷冻脱气, 反复三次, 于 65  $^{\circ}$ C 油浴中反应 48 h. 反应结束后液氮猝冷, 加入适量 THF 稀释, 将聚合物溶液在石油醚中沉淀, 产物经三次重新溶解和沉淀, 40  $^{\circ}$ C 真空干燥 24 h.

### 1.3 PS-*b*-PNIPAM/Ag 复合微粒的制备

将一定量的两亲性嵌段共聚物 PS-*b*-PNIPAM 溶于丙酮中, 制成一系列浓度的溶液, 在剧烈搅拌下逐渐加入适量去离子水, 配制以丙酮与水为溶剂的 PS-*b*-PNIPAM 胶束溶液, 继续搅拌 12 h 产生均匀稳定的胶束溶液. 此时, 在搅拌下往上述溶液缓慢加入 PEI/Ag<sup>+</sup>复合离子溶液(Ag<sup>+</sup>与 PEI 浓度比为 1:6 以保证 PEI 所含氨基能够充分与银离子络合), 最后, 混合溶液继续搅拌 3 h 可得 PS-*b*-PNIPAM/Ag 复合微粒.

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合银纳米微粒形成机理

PEI 是水溶性的阳离子聚电解质, 可以和过渡金属离子、阴离子聚电解质以及磁性纳米粒子结合, 在工业上广泛使用<sup>[22-24]</sup>. 由于 PEI 分子结构中含有大量伯胺基、仲胺基和叔胺基, 在具体反应中, 通过在溶液中引进 PS-*b*-PNIPAM 胶束, PEI 分子结构中极性较强的仲胺基上的氢原子很容易和 PNIPAM 链段中的电负性较强的氧原子之间形成氢键, 使 PEI 分子链一端被固定在胶束内核阻止 PEI 链间的相互缠绕, 而 PEI 分子结构中氨基和银离子的配位作用, 使 N 原子的孤对电子占据 Ag 离子的空轨道, 并产生还原自由基, 银离子在还原自由基作用下被还原形成纳米银粒子. 由于聚合物网络的存在, 限制了纳米银粒子的团聚, 最后形成均匀而分散的 Ag 纳米粒子(图 1). 因此在制备 PS-*b*-NIPAM/Ag 复合纳米微粒过程中, PEI 分子链起到了重要的交联作用和还原作用.

### 2.2 PS-*b*-PNIPAM/Ag 复合微粒的红外光谱分析

图 2 为复合微粒的红外光谱图. 如图 2a 所示, 波数在 1391  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 PEI 中氨基与银离子配位键的特征吸收峰, 说明 Ag<sup>+</sup>与 PEI 产生络合作用. 在图 2b 中, 波数在 3285  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 N—H 的伸缩振动峰, 1651  $\text{cm}^{-1}$  为羰基 C=O 的振动吸收峰, 1541  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰是 N—H 变角振动与

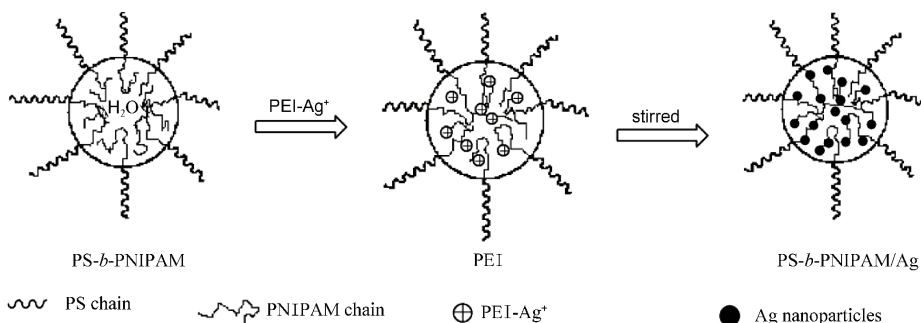


图 1 PS-*b*-PNIPAM/Ag 纳米复合微粒的制备过程

Fig.1 Procedure for preparation of PS-*b*-PNIPAM/Ag nanocomposites

C—N 伸缩振动的混频. 波数在 3020 和 980  $\text{cm}^{-1}$  段的吸收峰分别是聚苯乙烯苯环上—CH 伸缩振动峰和弯曲振动峰, 说明 NIPAM 成功地聚合到 PS 上. 与纯的PS-*b*-PNIPAM(图2b)相比较, 图2c在 1391  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 PEI-Ag<sup>+</sup>固定在聚合物 PS-*b*-PNIPAM 上的特征峰<sup>[25]</sup>.

### 2.3 Ag 粒子 X 射线衍射分析

为检验样品中银粒子是否以纳米尺度存在以及估算银粒子的尺寸, 对样品进行了 XRD 测量. 图 3 是银复合颗粒样品的 X 射线衍射图样. 经过与标准 XRD 图谱对照, 它们分别对应于面心立方金属银的 (111)、(200)、(220)、(311) 四个晶面的衍射峰, 表明所得到的样品为立方体结构的纯金属银纳米颗粒. 晶体的衍射峰明显宽化, 这是纳米级颗粒 X 射线衍射峰的特征之一. 根据 XRD 图样分析, 我们采用 Scherrer 方程<sup>[26]</sup>估算银颗粒的平均尺寸, 有

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$$

其中,  $D$  为垂直于晶面方向晶粒的平均尺寸(nm),  $\lambda$

为 X 射线波长(nm),  $\beta$  是衍射峰半高宽(rad),  $\theta$  是衍射角. XRD 表征中采用 Cu 靶辐射, X 射线波长为 0.1541 nm. 本文用 Scherrer 方程估算出的银粒子平均粒径约为 15 nm, 这与后面 TEM 观察的颗粒大小分布(5–10 nm)相比偏大. 主要原因是当用于 X 射线测量的颗粒粒径较小时(如纳米量级), 被测量的颗粒表面张力增大, 这会导致颗粒内部晶格发生畸变, 导致估算结果比实际颗粒偏大.

Ag 纳米微粒的晶形一般分为单晶和多晶. 图 4

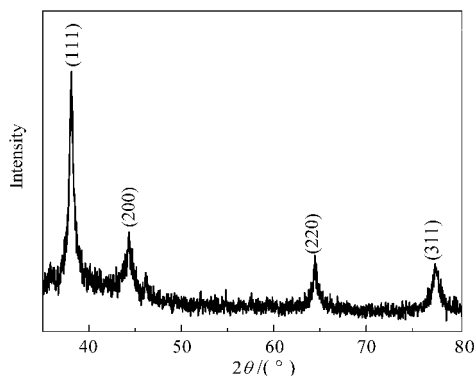


图 3 Ag 纳米微粒的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD pattern of silver nanocomposites

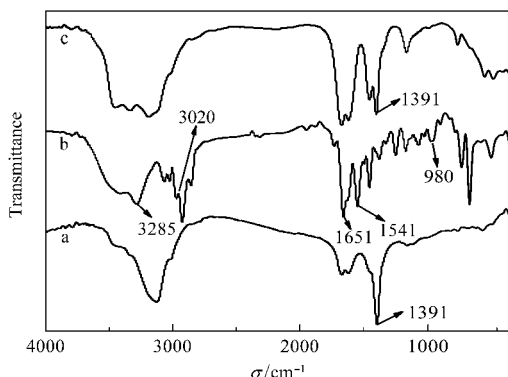


图 2 复合微粒的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of prepared composites

a) PEI-Ag<sup>+</sup>, b) PS-*b*-PNIPAM, c) PS-*b*-PNIPAM/Ag

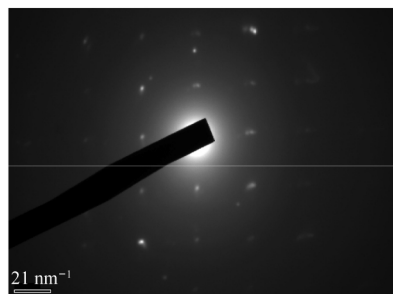


图 4 银纳米微粒的电子衍射图

Fig.4 Electron diffraction spectrum of Ag nanocomposites

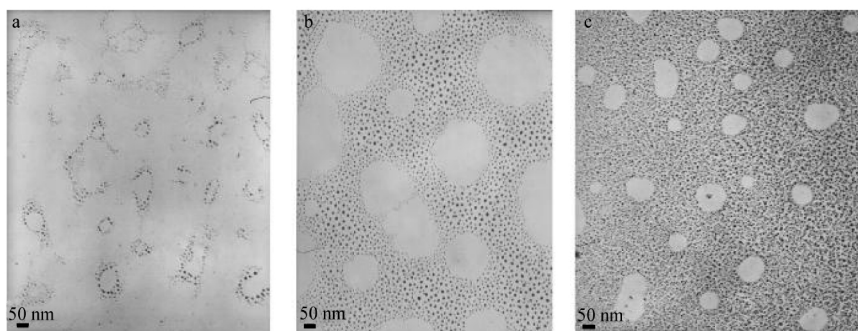


图 5 不同浓度 PS-*b*-PNIPAM 为模板合成银纳米微粒的透射电子显微镜照片

Fig.5 TEM images of PS-*b*-PNIPAM/Ag composites with different concentrations of PS-*b*-PNIPAM

$c(\text{PS-}b\text{-PNIPAM})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ : a) 1, (b) 5, (c) 10

为单个 Ag 纳米微粒选区的电子衍射图,从图上可以看出,该区域电子衍射除单晶的电子衍射斑点外,在透射斑点周围只有一个多晶衍射环,亮度较弱,其它衍射环几乎不出现,说明此处主要为单晶相,多晶所占比例较少.表明 PS-*b*-PNIPAM/Ag 纳米复合材料中的 Ag 纳米微粒主要以单晶形式存在.

#### 2.4 复合颗粒形貌分析

PEI 是银纳米粒子良好的还原剂和保护剂,但是由于其链段在溶液中的缠绕而引起金属离子的结块<sup>[2]</sup>,为此我们引入两亲性共聚物 PS-*b*-PNIPAM 固定 PEI 的一端从而使银纳米粒子分散,结果发现银纳米粒子的密度与嵌段共聚物的浓度有着密切的关系.本文研究了不同浓度的聚合物对复合粒子的影响,结果见图 5.从图 5 可以看出,高浓度的 PS-*b*-PNIPAM 在丙酮和适量水的混合溶剂中主要形成网状胶束,这可能是由于网状胶束可以降低聚合物与溶剂间的界面能从而使得胶束“稳定”,如图 5(b, c) 所示.当银离子浓度一定时,随着 PS-*b*-PNIPAM 浓度的增大,固定在聚合物上的银纳米粒子密度明显增加,这是由于 PS-*b*-PNIPAM 浓度增大,胶束中 PNIPAM 的密度相应增大,即固定 PEI-Ag<sup>+</sup>的官能团就增多,结果形成的银纳米微粒的密度变大;但是所得纳米银颗粒粒径却减小,可能是由于高浓度的聚合物时,较长的链结构使链的活动能力降低,与聚合物发生作用的银离子被固定,聚集的几率降低,因此,所得纳米银颗粒粒径减小(图 5).

### 3 结论

应用原子转移自由基聚合方法合成两亲性嵌段共聚物 PS-*b*-PNIPAM,在以其为模板的条件下,采用 PEI 作为金属银离子的还原剂和银离子与嵌段共

聚物的交联剂,得到了含有纳米银微粒的稳定溶液. FTIR 和 TEM 的结果表明,银纳米粒子成功地固定在 PS-*b*-PNIPAM 胶束上. X 射线衍射和电子衍射结果证明银纳米微粒具有良好的面心立方体单晶结构.透射电镜结果表明:不同浓度的胶束模板对银纳米粒子的分布有重要的影响;制备的银纳米微粒具有较窄的尺寸分布,并且分散均匀、稳定,两亲性嵌段共聚物 PS-*b*-PNIPAM 和 PEI 分子链的共同作用,可以起到避免银纳米颗粒发生团聚的作用.

#### References

- Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*: 3843
- Zhu, L.; Zheng, X.; Liu, X.; Xie, Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, *273*: 155
- Praharaj, S.; Nath, S.; Ghosh, S. K.; Kundu, S.; Pal, T. *Langmuir*, **2004**, *20*: 9889
- Ren, Y. H.; Song, J. R.; Huang, J.; Xu, K. Z.; Sun, X. H.; Wang, H. L. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, **2005**, *35*: 412 [任莹辉, 宋纪蓉, 黄洁, 徐抗震, 孙晓红, 王花丽. 西北大学学报(自然科学版), **2005**, *35*: 412]
- Song, J. R.; Hu, R. Z.; Li, F. P.; Mao, Z. H.; Zhou, Z. H.; Hong, Z. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, **1997**, *27*: 29 [宋纪蓉, 胡荣祖, 李福平, 毛治华, 周宗华, 洪洲. 西北大学学报(自然科学版), **1997**, *27*: 29]
- Zhang, L. D.; Mu, J. M. *Nano-materials and nano-structured*. Beijing: Science Press, 2002: 68-94 [张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2002: 68-94]
- Kameo, A.; Yoshimura, T.; Esumi, K. *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Aspects*, **2003**, *215*: 181
- Ullah, M. H. *Materials Letters*, **2006**, *60*: 1496
- Zou, X. Q.; Ying, E.; Dong, S. J. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, *306*: 307
- Tian, X. L.; Wang, W. H.; Cao, G. Y. *Materials Letters*, **2007**, *61*: 130

- 11 Mohan, Y. M.; Lee, K.; Premkumar, T. *Polymer*, **2007**, **48**: 158
- 12 Scott, R. W. J.; Wilson, O. M.; Crooks, R. M. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 692
- 13 Esumi, K.; Isono, R.; Yoshimura, T. *Langmuir*, **2004**, **20**: 237
- 14 Liu, Z. L.; Wang, X. D.; Wu, H. Y.; Li, C. X. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, **287**: 604
- 15 Chen, C. W.; Serizawa, T.; Akashi, M. *Langmuir*, **1999**, **15**: 7998
- 16 Sun, Q.; Deng, Y. *Langmuir*, **2005**, **21**: 5812
- 17 Kim, I. W.; Lee, J. E.; Ryu, J. H.; Lee, J. S.; Han, S. H.; Chang, I. S.; Kang, H. H.; Suh, K. D. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **2004**, **42**: 2551
- 18 Mohammed, H. S.; Shipp, D. A. *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, **27**: 1774
- 19 Zhang, J.; Xu, S.; Kumacheva, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 7908
- 20 Luo, N.; Husson, S. M.; Hirt, D. E.; Schwark, D. W. *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, **92**: 1589
- 21 Ji, T.; Lirtsman, V. G.; Avny, Y.; Davidov, D. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**: 1253
- 22 Park, S. E.; Park, M. Y.; Han, P. K.; Lee, S. W. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2006**, **27**: 1341
- 23 Belfiore, L. A.; Indra, E. M. *J. Polym. Sci. B*, **2000**, **38**: 552
- 24 Lei, Z. L.; Wei, X. Y.; Zhang, L.; Bi, S. X. *Colloids Surf. A -Physicochem. Eng. Aspects*, **2008**, **317**: 705
- 25 Cong, Q. Z. Polycrystalline two-dimensional X-ray diffraction. Beijing: Science Press, 1997: 220–232 [丛秋滋. 多晶二维 X 射线衍射. 北京: 科学出版社, 1997: 220–232]
- 26 Kuo, P. L.; Chen, C. C.; Jiao, M. W. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 9445