

·研究简报·

纳米银与基体 P(AMPS-MMA) 的相互作用研究*

李德记 徐国财** 陶玉红

(安徽理工大学化学工程学院 淮南 232001)

摘要 在无引发剂和还原剂的条件下超声辐射双原位合成出纳米银/2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸与甲基丙烯酸甲酯共聚物 P(AMPS-MMA) 复合物。TEM 表明, 纳米银粒子的粒径 5~15 nm, 均匀地分散在聚合物基体中; UV-Vis 表明, 超声时间影响纳米银的粒径大小及粒径分布; FT-IR、UV-Vis 和荧光光谱表明纳米银与基体 P(AMPS-MMA) 之间存在一定的化学作用力; XPS 证明了纳米银与基体 P(AMPS-MMA) 的作用力为纳米银与聚合物中酯基氧原子之间通过配位作用形成的化学作用力。

关键词 超声, 纳米银, 纳米复合材料, 聚合物

聚合物基纳米金属复合材料具有常规聚合物材料所不具有的磁、光、声、热、电等性能, 广泛应用于各领域^[1,2]。纳米银粒子属于准零维纳米材料范畴, 具有很高的表面活性和催化性能, 其广泛的应用前景而受到的特别关注^[3~7]。以聚合物为基体的纳米金属复合材料, 其形成原理是通过聚合物与纳米金属颗粒的相互作用, 并且还能通过静电、氢键、电荷转移及其它作用来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^[8~10]。2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(AMPS)是一种水溶性单体, 可以与其它单体共聚合成水溶性和非水溶性高分子材料, 由于 AMPS 分子的特殊结构, 赋予共聚物许多特殊性能, 可用于许多领域^[11,12]。制备纳米银/聚合物复合材料的方法很多, 用原位超声合成纳米银/聚合物复合材料已有报道, 而金属银与聚合物之间相互作用的研究尚鲜见文献报道。本文采用超声波技术, 以水为反应介质, 不另外添加还原剂, 将 AMPS、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和硝酸银混合液中的 Ag⁺ 还原成纳米银颗粒, 并同时实施无引发剂的原位聚合, 制备出纳米银/P(AMPS-MMA)复合物, 研究了纳米银与基体 P(AMPS-MMA)之间的相互作用。

1 实验试剂与样品制备及表征

AMPS, 分析纯, 山东寿光联盟化工集团; MMA, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心, 经 5%(质量分数) NaOH 溶液洗涤, 蒸馏水洗至中性, 备用; JY-98 III 超声波仪, 宁波新芝生物科技股

份有限公司, 频率为 20 kHz, 输出功率 200~1200 W 连续可调, 反应器装置自制。

按 9:1 比例称重 AMPS 和 MMA, 把 5.4 g AMPS 先溶于 39 mL 的蒸馏水中, 用 5% 的 NaOH 调节 pH 值至 6.5~7.0, 再分别加入 0.6 g MMA 和 10 mL 4% 的硝酸银溶液, 混合均匀。在此体系中通入 N₂ 约 15 min 以去除体系中的 O₂, 随后启动超声波仪超声一段时间后, 反应体系经丙酮萃取、洗涤, 再经蒸馏水洗涤 3 次, 最后在 60℃ 下真空干燥后即得纳米银/P(AMPS-MMA)复合物粉体。

采用 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(日本电子株式会社)观察纳米银复合粒子的形态、粒径大小等; 采用 VECTOR33 傅立叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司)测定纳米银/P(AMPS-MMA)复合物的红外光谱; 采用 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)测定纳米银/P(AMPS-MMA)复合物的紫外光谱; 采用 RF-5301PC 荧光分光光度计(日本岛津公司)测定纳米银/P(AMPS-MMA)复合物的荧光光谱; 采用 Thermo ESCALAB 250 型 X 光电子能谱仪(美国 Thermo 公司)测定纳米银/P(AMPS-MMA)复合物表面化学组成。

2 纳米复合物粒子的结构表征

从图 1 可以看出超声制备的纳米银粒径 5~15 nm, 分布较窄, 平均粒径 10 nm 左右, 均匀地分散在共聚物里。从图 1 电子衍射分析可知, 制得的纳米银为面心立方晶系多晶结构。根据电子衍射

* 2007-08-10 收稿, 2007-10-09 修稿, 教育部科技基金重点项目(基金号 206064)和安徽省自然科学基金(基金号 050440907)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: gcxu@aust.edu.cn

基本公式 $d = K/R$ 及电镜常数 $K(2.008 \text{ mm} \cdot \text{nm})$, 计算相应晶面间距 d 的大小, 分别为 0.923、1.255、2.310 nm, 其数值与文献 PDF 卡片 # 011167 的 420、311、111 晶面间距的 d 值相吻合。

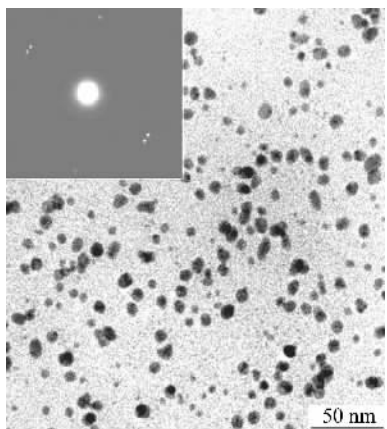


Fig. 1 TEM images of nano-Ag/P(AMPS-MMA) composites

3 红外光谱 (FT-IR) 分析

在图 2 中曲线 (a) 和 (b) 分别是 AMPS-MMA 共聚物 P(AMPS-MMA) 和纳米银/P(AMPS-MMA) 复合物的红外光谱图。从曲线 (a) 和 (b) 的比较可知, 纳米银/P(AMPS-MMA) 复合物中羰基伸缩振动吸收峰 (1732 cm^{-1}) 和酯的 C—O—C 不对称伸缩振动吸收峰 (1191 cm^{-1}) 比 P(AMPS-MMA) 的羰基伸缩振动吸收峰 (1745 cm^{-1}) 和酯的 C—O—C 不对称伸缩振动吸收峰 (1206 cm^{-1}) 分别蓝移 13 cm^{-1} 和 15 cm^{-1} , 这主要是因为纳米银/P(AMPS-MMA) 复合物的酯基可能是得到纳米银的部分电子而蓝移^[13], 因此纳米银与聚合物的酯基存在一

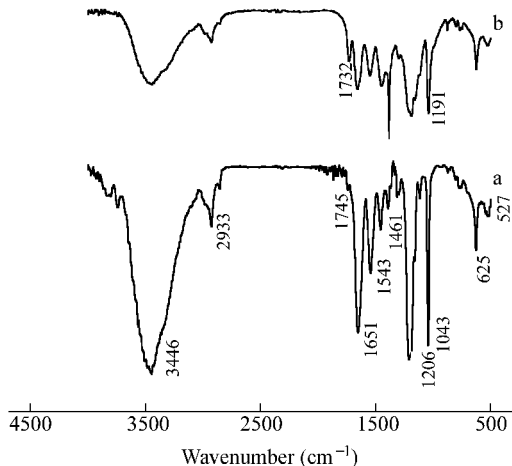


Fig. 2 FT-IR spectra of P(AMPS-MMA) and nano-Ag/P(AMPS-MMA) composites
a) P(AMPS-MMA); b) nano-Ag/P(AMPS-MMA) composites

定的相互作用。

4 荧光光谱分析

从图 3 看出, 水在测量波长范围内出现两个发射峰, 分别是在 328、362 nm 附近; P(AMPS-MMA) 的存在使 328、362 nm 附近的发射峰增强; 在相同的制备条件下没有制备出纳米银水体系; 纳米银/P(AMPS-MMA) 复合物的水溶液, 在 318 和 393 nm 附近有两个发射峰, 其中 318 nm 附近的发射峰可能是纳米银与聚合物相互作用, 使得水在 328 nm 附近的发射峰蓝移到 318 nm 附近, 393 nm 是纳米银、聚合物和水相互作用而产生的发射峰, 这与 Rabin^[14] 的研究报道有一定相似性。紫外光作用下由纳米银团簇、聚合物和水相互作用而在复合粒子表面产生电子-空穴辐射复合而发射荧光^[15]。

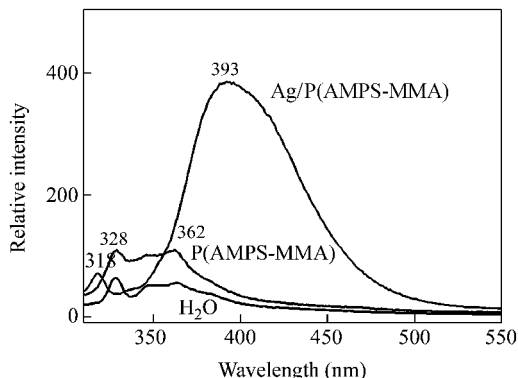


Fig. 3 Fluorescence spectra of nano-Ag/P(AMPS-MMA) composites and P(AMPS-MMA)

Excitation wavelength: 294 nm; Concentration of the solution all 0.1 wt%

5 紫外-可见光谱分析

从图 4 可以看出, P(AMPS-MMA) 在波长为 207 nm 处有很强的吸收峰, P(AMPS-MMA) 和纳米银复合以后, 聚合物峰受纳米银的作用红移到 209 nm 处且峰强度增强, 说明纳米银与聚合物有一定的相互作用; 同时在 417 nm 处出现纳米银的吸收峰, 这与 Hiramatsu^[16] 报道球形或近球形形貌的银纳米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。从图 5 可以看出随着超声时间的增加, 纳米银复合粒子的吸收峰红移且变宽, 是纳米银复合粒子的粒径增大之故。

6 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

图 6(A) 为纳米银/P(AMPS-MMA) 复合物的 XPS 的全谱图, 在试样表面已经探测到 C、O、N、S、Na、Ag 等元素, 与纳米银/P(AMPS-MMA) 复合物的

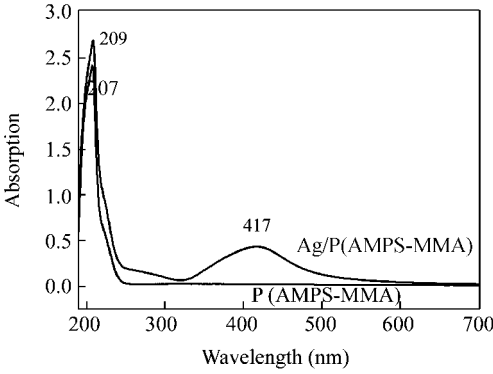


Fig. 4 UV-Vis spectra of P(AMPS-MMA) and nano-Ag/P(AMPS-MMA) composites

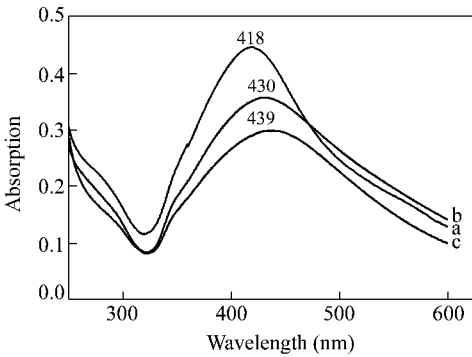


Fig. 5 UV-Vis spectra of the nano-Ag/P(AMPS-MMA) composites at different ultrasonic times
 a) Ultrasonic time 50 min ; b) Ultrasonic time 75 min ;
 c) Ultrasonic time 90 min

化学组成一致.图 6(B)为 Ag 的 3d 谱图,374.4 eV 为 Ag 3d3/2 的能谱峰,比标准的 Ag 3d3/2 的能谱峰位(373.0 eV)增大了 1.4 eV,向高结合能方向移动,说明银的化学环境改变了.图 6(D)中的曲线(a)是 C=O 中 O1s 结合能谱,曲线(b)是 C—O—C 中的 O1s 结合能谱,曲线(c)是磺酸基(SO₃H)的 O1s 结合能谱,曲线(d)是 3 种化学环境中的氧的 O1s 能谱的迭加峰,与图 6(C)的 O1s 的结合能谱峰一致.图 6(D)可以看出 C=O 中 O1s 结合能(531.7 eV)和 C—O—C 中的 O1s 结合能(533.4 eV)分别比 C=O 中 O1s 标准结合能(532.1 eV)和 C—O—C 中的 O1s 的标准结合能(533.9 eV)降低了 0.4 eV 和 0.5 eV,可能是 C=O 和 C—O—C 中的 O 原子得到银部分电子从而使其结合能降低,从而说明纳米银与基体 P(AMPS-MMA)之间通过配位作用形成了一定的相互作用.

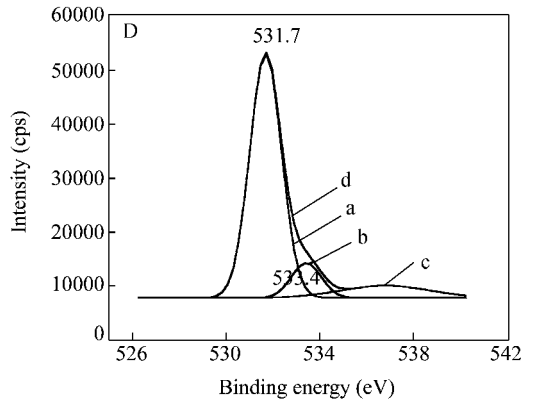
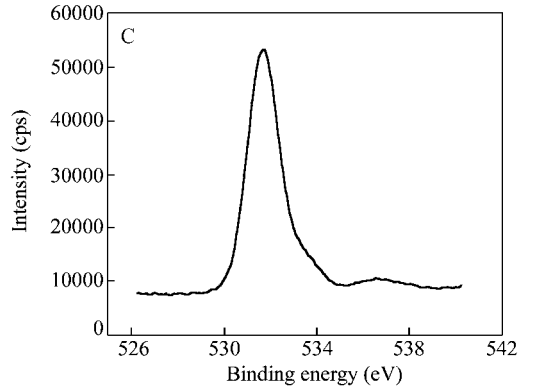
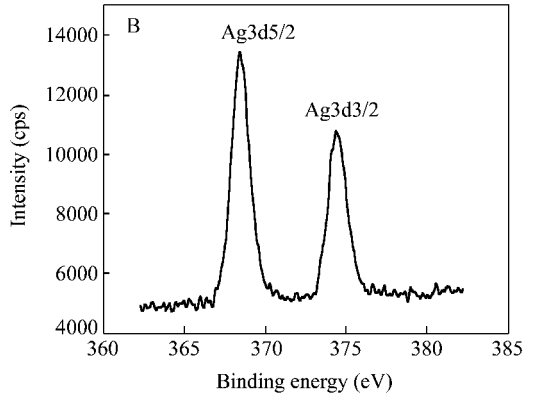
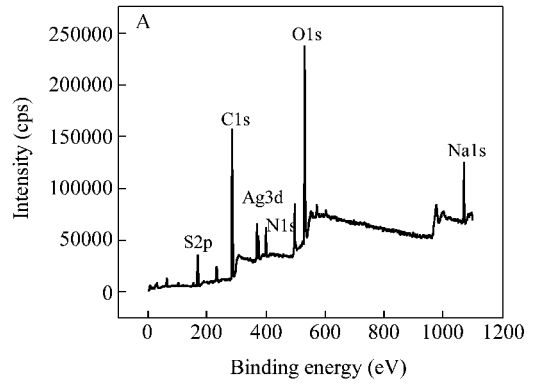


Fig. 6 XPS of nano-Ag/P(AMPS-MMA) composites powder
 A) XPS of nano-Ag/P(AMPS-MMA) powder ; B) XPS of Ag3d ; C) XPS of O1s ; D) XPS fitting curve of O1s

综上所述,利用超声波作用双原位制备了纳米银/P(AMPS-MMA)复合物.纳米银粒径小且均匀地分散在 P(AMPS-MMA)基体中,红外光谱、紫

外-可见吸收光谱和荧光光谱、X 射线光电子能谱表明纳米银与基体 P(AMPS-MMA)之间存在一定的相互作用.

REFERENCES

- 1 Xu Guocai(徐国财),Zhang Lid(张立德). Nanocomposites Materials(纳米复合材料). Beijing(北京):Chemistry Press of Industry(化学工业出版社) 2002. 3
- 2 Yu Jianxiang(于建香),Liu Taiqi(刘太奇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2007 (6) 514 ~ 518
- 3 Chen Qingde(陈庆德),Shen Xinghai(沈兴海),Gao Hongcheng(高宏成). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2006 (6) 722 ~ 726
- 4 Zang Jianzhong(章建忠),Xu Guocai(徐国财),Wang Yanli(王艳丽),Chen Weizhang(陈伟章). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报) 2007 24(4) 67 ~ 70
- 5 Sarkar S ,Jana A D ,Samanta S K ,Mostafa G. Polyhedron 2007 26(15) 4419 ~ 4426
- 6 Akimune Y ,Matsuo K ,Higashiyama H ,Honda K ,Yamanaka M ,Uchiyama M ,Hatano M. Solid State Ionics 2007 178(7-10) 575 ~ 579
- 7 Du J M ,Liu Z M ,Han B X ,Li Z H ,Zhang J L ,Huang Y. Microporous and Mesoporous Materials 2005 84 254 ~ 260
- 8 Sun X P ,Dong S J ,Wang E K. Macromolecules 2004 37(19) 7105 ~ 7108
- 9 Qi L M ,Helmut C ,Markus A. Nano Letters 2001 1(2) 61 ~ 65
- 10 Miu H J ,Zhang L W ,Gao M Y. Langmuir 2005 21(9) 4205 ~ 4210
- 11 Liu Pingde(刘平德),Niu Yabir(牛亚斌),Bu Jiata(卜家泰),Yang Ning(杨宁). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2002 (5) 692 ~ 694
- 12 Zhu Linyong(朱麟勇),Chang Zhiying(常志英),Li Mingyu(李明宇),Li Miaozhen(李妙贞),Wang Erjia(王尔鉴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2000 (3) 315 ~ 318
- 13 Yao Xinseng(姚新生). Organic Compound Spectrum Resolution(有机化合物波谱解析). Beijing(北京):Medicine Scientific Press of china(中国医药科技出版社) 2004. 41 ~ 42
- 14 Rabin I ,Schulze W ,Ertl G. Chemical Physics Letters 2000 320 59 ~ 64
- 15 Liang Haichun(梁海春),Rong Minzhi(容敏智),Zhang Mingqiu(章明秋),Ceng Hanmin(曾汉民). Acta Physical Sinica(物理学报) 2002 51(1) 49 ~ 54
- 16 Hiramatsu H ,Osterloh F E. Chemistry of Materials 2004 16(13) 2509 ~ 2511

STUDIES ON THE INTERACTION BETWEEN NANO-Ag AND P(AMPS-MMA)

LI Deji, XU Guocai, TAO Yuhong

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

Abstract Nano-silver/poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid-co-methyl methacrylate) (P(AMPS-MMA)) composite materials were prepared with the silver nitrate solution containing AMPS and MMA without initiator or reducer, in which Ag^+ ion was reduced to nano silver particles, and the monomers were polymerized simultaneously by ultrasonic. Transmission electron microscopy (TEM) showed that nano-Ag particles were homogeneously dispersed in polymer matrix and the size of particles was in the range of 5 ~ 15 nm. The results of Fourier transfer infrared spectrometer (FT-IR) suggested that the two characteristic peaks of the stretching vibration absorption peak of carbonyl at 1732 cm^{-1} and the stretching vibration asymmetric absorption peak of C—O—C of esters at 1191 cm^{-1} in the nano-Ag/P(AMPS-MMA) composite were shifted 13 cm^{-1} and 15 cm^{-1} compared to those of the P(AMPS-MMA) copolymer respectively; The results of fluorescence spectra indicated that there were two emission peaks appeared in the vicinity of 318 and 393 nm for the aqueous solution of nano-Ag/P(AMPS-MMA) composites. The testing results of UV-Vis spectrum showed that there was a characteristic absorption peak at 417 nm for nano-Ag/P(AMPS-MMA) copolymer solution, the absorption peak of silver nanoparticles in the nanocomposites solution was shifted to long wavelength with the ultrasonic time; X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) proved that the O1s binding energy (531.7 eV) of C=O and the O1s binding energy (533.4 eV) of C—O—C of nanocomposite copolymer reduced 0.4 eV and 0.5 eV respectively than the standards O1s binding energy (532.1 eV) of C=O and 533.9 eV of C—O—C. The specific interaction between carbonyl group in the composite copolymer and nano-Ag can be confirmed by the shift of the carbonyl C1s peak to lower binding energy. The interaction between nano silver and the functional group attached to polymer is considered to be of coordination. It is concluded that there is a kind of interaction phenomena of nanometal silver with effective polymer matrix in the nanocomposite materials.

Keywords Ultrasonic, Nano-Ag, Nanocomposites, Polymer