

超支化聚缩水甘油修饰亲油性纳米银的制备及稳定性研究

秦笑梅 陈亚培

(郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 郑州 450002)

摘要 采用阴离子开环聚合法制备超支化聚缩水甘油(HPG),基于“巯基-烯基”点击反应,以十二烷基硫醇(DS)修饰超支化聚缩水甘油(HPG)分子以获得超支化分子配体 DSHPG,以 DSHPG 为稳定剂和表面修饰剂制备亲油性纳米银(Ag@DSHPG)。通过核磁共振(NMR)和傅里叶红外光谱(FT-IR)对 DSHPG 分子结构进行表征,采用透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)和热重分析(TG)等手段对 Ag@DSHPG 进行表征。结果表明:50℃制备的纳米银平均粒径为 3.94nm,粒径分布均匀。通过紫外-可见吸收光谱法(UV-Vis)研究纳米银在不同极性溶剂中的分散性和银纳米流体的稳定性。结果表明,DSHPG 修饰的纳米银颗粒在非极性溶剂十氢萘中分散稳定性最好,以此为基液制备的银纳米流体在常温下可稳定储存 30 天以上,其热稳定性随受热温度的升高而逐渐降低,在 100℃时纳米银可在基液中稳定分散超过 8h。

关键词 超支化聚缩水甘油,纳米银,纳米流体,稳定性

Preparation and stability of hyperbranched polyglycidol modified lipophilic silver nanoparticle

Qin Xiaomei Chen Yapei

(Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of
Light Industry, Zhengzhou 450002)

Abstract The hyperbranched polyglycerol (HPG) was prepared by anionic ring-opening polymerization. HPG was modified with dodecanethiol (DS) based on the “decyl-alkenyl” click reaction to obtain the product DSHPG. Hydrophobic silver nanoparticles (Ag@DSHPG) were prepared with DSHPG as surface modifier. The molecular structures of DSHPG samples were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), and fourier transform infrared spectrometry (FT-IR). The Ag@DSHPG was characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffractometry (XRD), and thermogravimetry (TGA). The Ag@DSHPG with an average size of 3.94nm prepared at 50℃ had uniform particle size. The dispersion ability in different fluids and the stability of Ag@DSHPG were characterized by ultraviolet-visible spectroscopic analyses (UV-Vis). It was shown that the DSHPG given the ability of silver nanoparticles to be well dispersed in decahydronaphthalene for more than 30 day at room temperature, and the thermal stability of the silver nanofluid decreased gradually with the rise of temperature. The silver nanoparticles can be dispersed in the base fluid for more than 8 hours at 100℃.

Key words hyperbranched polyglycidol, silver nanoparticle, nanofluid, stability

银纳米粒子,因其量子尺寸效应、体积效应和表面效应等特性^[1-3],具有优异的电、磁、光、热等性能,广泛应用于催化、传感器、光学等领域^[4-8]。银金属具有良好的导热能力,且纳米银尺寸小、比表面积大,将其分散在油类及其他非亲水有机介质中制备成纳米流体可有效地改善原介质的传热能力^[9]。但

纳米粒子具有较高的表面能,易发生团聚形成大的聚集体,进而发生沉降^[10-11],导致银纳米粒子难以稳定悬浮在油类及其他有机介质中,影响其实际应用。

在金属纳米粒子表面形成有机分子构成的弹性表面修饰层,极大地改善了纳米粒子与油类物质的相容性,是制备分散性好、稳定性高、不易团聚的油

基金项目:国家自然科学基金(21603193);河南省科技攻关计划项目(172102210546);郑州轻工业学院博士启动基金(2015BSJJ045)

作者简介:秦笑梅(1991-),女,博士,讲师,硕士研究生导师,主要从事纳米流体的研究工作。

基纳米流体的关键^[12]。超支化聚合物具有高度支化的三维立体结构及丰富的末端基团,是一类易修饰的多功能分子^[13-15]。其中超支化聚缩水甘油(HPG)具有大量的树枝状长链,可接枝具有亲油性的烷基长链等基团进行改性,进而包裹在纳米金属表面使其在油性基液中稳定分散且具有功能性^[16],因此改性 HPG 是一种非常有潜力的纳米金属表面修饰剂^[8]。

本研究以三羟甲基丙烷和缩水甘油为原料,以阴离子开环聚合合法合成了 HPG^[17-18],通过“巯基-烯基”点击反应应用十二烷硫醇(DS)对其进行改性以获得超支化分子配体 DSHPG。以硝酸银(AgNO_3)为前驱物,DSHPG 为稳定剂和表面修饰剂,制备了纳米银($\text{Ag}@$ DSHPG),并将其分散在不同的基液中,考察银纳米流体的分散性和稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂

1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP, 98%)、甲醇钾(95%)、缩水甘油(96%)、4-二甲氨基吡啶(99%)、甲基丙烯酸缩水甘油酯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;正十二硫醇(DS, 98%)、二苯甲酮(99%)、二甲基亚砷(DMSO, 分析纯)、十氢萘(99%),上海麦克林生化科技有限公司;硼氢化钠(98%)、硝酸银(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;三乙胺(分析纯),天津市大茂化学试剂厂。

1.2 实验方法

1.2.1 超支化聚缩水甘油(HPG)的合成

取 0.278g TMP,用 0.0328g/mL 甲醇钾溶液去质子化,蒸馏除去体系中多余的甲醇。维持体系温度 95℃,12h 内缓慢加入 50mL 缩水甘油,待反应完成后,将产物溶解在甲醇中,用阳离子交换树脂进行中和,再将产物溶解在甲醇中并加入丙酮使聚合物聚沉,旋蒸除去溶剂,于 40℃ 真空干燥箱中干燥 15h 得到产物 HPG。

1.2.2 HPG-甲基丙烯酸酯(MA)的合成

取 2g HPG,溶解分散至 9mL DMSO 中。添加 0.2g 4-二甲氨基吡啶,在氮气保护下,逐滴加入 10mL 甲基丙烯酸缩水甘油酯,室温搅拌反应 5h,将产物倾入 500mL 乙醚中搅拌 30min,弃去乙醚,重复两次,旋蒸得到 HPG-MA。

1.2.3 DSHPG 的合成

取 2mL HPG-MA,加入到 2mL 氯仿中,再加入 1mL 正十二硫醇与少量二苯甲酮,紫外光照射下

搅拌反应 1h,之后用氯仿提纯,室温下干燥得产物 DSHPG。

1.2.4 超支化聚缩水甘油修饰纳米银($\text{Ag}@$ DSHPG)的制备

取 0.4g DSHPG 和 10mL 三乙胺,加入 20mL 0.1mmol/L AgNO_3 水溶液,控制反应体系 pH 为 11~12,反应温度为 25℃ 或 50℃。滴加 20mL 0.01mmol/L 硼氢化钠水溶液,反应进行 4h,常温静置 10h。再加入等体积无水乙醇,使 $\text{Ag}@$ DSHPG 析出,乙醇离心洗涤 3 次,放入 45℃ 真空干燥箱中干燥过夜,即可得最终产物超支化聚缩水甘油修饰纳米银。

1.3 测试与表征

采用核磁谱仪(^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR, 600MHz/Avance III 型,德国 Bruker 公司)和傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS5 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)对样品进行结构分析;采用热重/差热综合热分析仪(TG, Diamond TG/DTA 型,美国 Perkin Elmer 公司)对样品进行热性能分析,氮气气氛下,升温速率 10℃/min,测量温度范围 25~800℃;采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 型,德国 Bruker 公司)对样品进行物相分析,扫描范围 $2\theta=10\sim 80^\circ$,扫描速度 0.2°/min;采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型,日本 JEOL 公司)对样品进行形貌分析;通过紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Evolution 201 型, Thermo Fisher 科技公司)进行光学测试。

2 结果与讨论

2.1 超支化聚缩水甘油的表征分析

2.1.1 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 分析

HPG 结构的基团信息可由 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 来反应。图 1 为 HPG、HPG-MA 和 DSHPG 的 ^1H -NMR 和 DSHPG 的 ^{13}C -NMR 谱图。由图可见,在 HPG 的 ^1H -NMR 谱图中, 3.3×10^{-6} 和 3.9×10^{-6} 之间出现连续宽峰,为聚醚类结构信号峰,依次为是甲基、亚甲基和次甲基。HPG 的 ^{13}C -NMR 谱图与文献报道一致^[19]。以氘代氯仿为溶剂,对 HPG-MA 和 DSHPG 的 ^1H -NMR 进行检测,由 HPG-MA 的 ^1H -NMR 谱图可知,甲基丙烯酸酯基的氢信号出现在 1.8×10^{-6} ,连接到 C=C 键的氢出现在 5.6×10^{-6} 和 6.0×10^{-6} 。点击反应后,连接到 C=C 键的氢的信号显著减少,十二烷基的信号显示为 $0.8\sim 2.0\times 10^{-6}$,说明点击反应已完成。

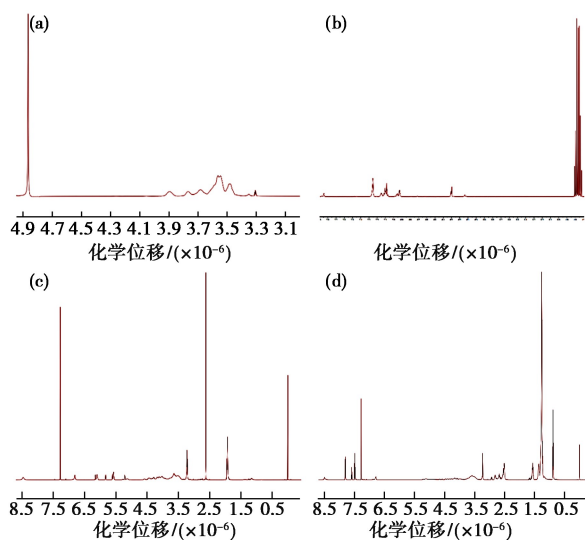


图1 HPG(a)、HPG-MA(b)和DSHPG(c)的 ^1H -NMR谱图和DSHPG的 ^{13}C -NMR谱图(d)

2.1.2 FT-IR 分析

图2为HPG、HPG-MA和DSHPG的FT-IR谱图。由图可见,HPG在 3400cm^{-1} 和 1120cm^{-1} 处分别为羟基峰和C—O—C不对称伸缩振动峰。酯化反应后,在 1562cm^{-1} 处出现明显的C=C伸缩振动峰的强吸收峰,且C=H和C=O分别在 3003cm^{-1} 和 1652cm^{-1} 处观察到。点击反应后,在DSHPG的FT-IR谱图中,双键基团信号明显降低。表明HPG成功酯化和S-烷基化,得到HPG-MA和DSHPG。

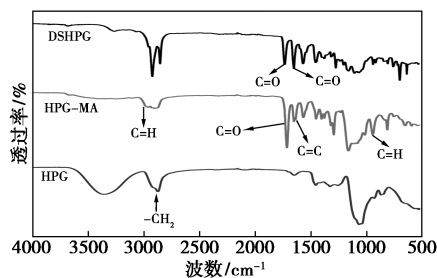


图2 HPG、HPG-MA和DSHPG的FT-IR谱图

2.2 超支化聚缩水甘油修饰纳米银的表征分析

2.2.1 TEM 分析

考察反应温度对反应过程、纳米银颗粒形貌的影响,反应温度分别为 25°C 和 50°C 。对制备的超支化聚缩水甘油基纳米银的形貌以及其分散性进行TEM表征,结果见图3。如图所示, 50°C 时制备的纳米银为类球形,粒径较小且分布更窄,在 $2\sim 10\text{nm}$ 范围内,平均粒径为 3.94nm ,无明显团聚现象,具有良好的分散性,表明超支化聚缩水甘油的修饰有效地抑制了纳米银的团聚。

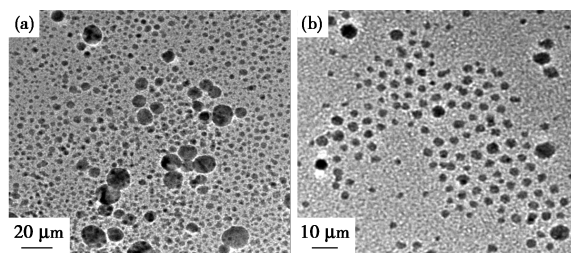


图3 不同反应温度下超支化聚缩水甘油修饰纳米银的TEM图

[(a) 25°C ;(b) 50°C]

2.2.2 TG 分析

在氮气环境下,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围 $25\sim 800^\circ\text{C}$,对 50°C 时制备的超支化聚缩水甘油修饰的纳米银进行TG分析,结果见图4。由图可知,样品在 210°C 左右逐渐开始失重并持续至 470°C 左右,在 $470\sim 600^\circ\text{C}$ 的温度范围内,曲线趋近于平坦,样品达到恒重,超支化聚缩水甘油修饰纳米银中金属质量含量约为 55% 。

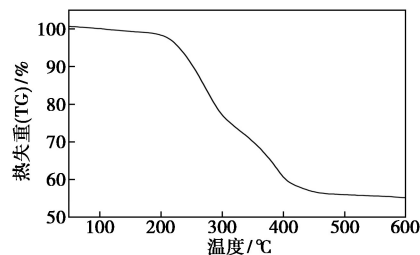


图4 超支化聚缩水甘油修饰纳米银的TG曲线图

2.2.3 XRD 分析

采用XRD分析超支化聚缩水甘油基纳米银的晶相,结果见图5。如图所示, 50°C 时制备的纳米银在 $2\theta=37.9^\circ$ 、 43.4° 、 64.5° 、 77.0° 这4个位置有衍射峰,分别对应(111)、(200)、(220)和(311)晶面,与银的标准 2θ 值一致,且无其他杂质峰,表明制备的纳米银为面心立方结构。

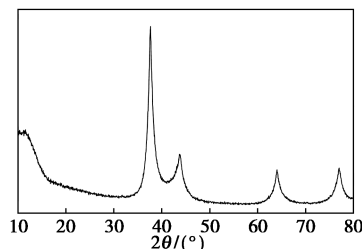


图5 超支化聚缩水甘油修饰纳米银的XRD谱图

2.3 纳米银的稳定性分析

2.3.1 分散稳定性

为了研究聚缩水甘油修饰纳米银的分散稳定性,选用十氢萘、甲苯、乙腈、乙醇、乙醚和水这6种溶剂作为基液制备不同极性的超支化聚合物基纳米

银的纳米流体,对纳米流体进行 UV-Vis 分析,结果见图 6。由图可知,超支化聚合物基纳米银不溶于乙腈、乙醇和水,纳米流体在所测波长范围内没有吸收峰。以十氢萘、甲苯和乙醚为基液的纳米流体,吸收峰强度由十氢萘、甲苯、乙醚依次减小。室温条件下,纳米银在十氢萘中的分散稳定性最好,即在非极性溶剂中的分散性比极性溶剂中的分散性好。因此,DSHPG 外端的疏水烷基链使纳米银有了较好的亲油性。在此基础上,以十氢萘为基液,制备了一系列浓度不同的超支化聚合物基纳米银的纳米流体,其 UV-Vis 谱图见图 7。由图可见,纳米银的分散稳定性随着基液浓度的增加而逐渐增加。

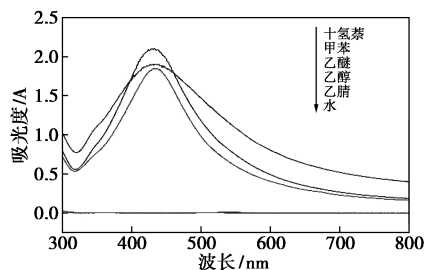


图 6 不同基液银纳米流体的 UV-Vis 谱图

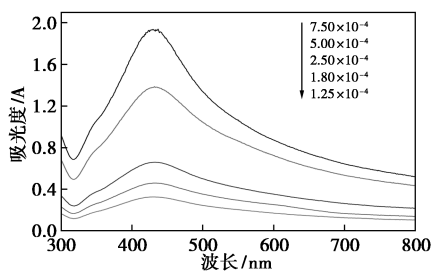


图 7 不同浓度银纳米流体的 UV-Vis 谱图

2.3.2 贮存稳定性分析

考察超支化聚合物基纳米银在十氢萘中的贮藏稳定性。将纳米银超声分散在十氢萘中,制备分散均匀的银纳米流体。常温密封静置,每隔一段时间记录体系的 UV-Vis,结果见图 8。如图所示,在 30 天中,银纳米流体的吸收曲线变化程度小,吸光度无明显下降,表明超支化聚合物基纳米银在十氢萘基液中没有出现明显团聚和沉降现象,该纳米流体至

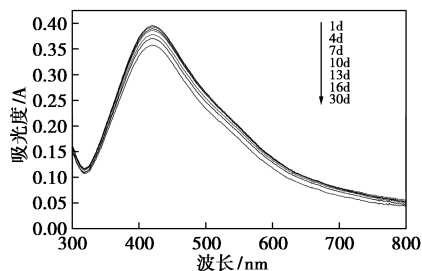


图 8 银纳米流体贮藏稳定性的 UV-Vis 谱图

少可以稳定储存 30 天以上。

2.3.3 UV-Vis 分析

在氮气气氛下,以同样比例的银纳米流体来研究其在 100~150℃ 温度范围内的热稳定性。图 9 为银纳米流体在不同温度下的 UV-Vis 谱图。由图可知,银纳米流体在 100℃ 下能够稳定存在 8h, 150℃ 下,0.5h 后纳米银在基液中发生聚沉。表明所制备的纳米银在一定温度范围内热稳定性较好,随着温度的升高,银纳米流体的热稳定性逐渐降低。这可能是由于超支化分子在银核外层通过空间位阻作用,相互缠结,形成了弹性修饰层,构成一层保护膜,在一定温度范围内可有效地阻止纳米银颗粒间的团聚。

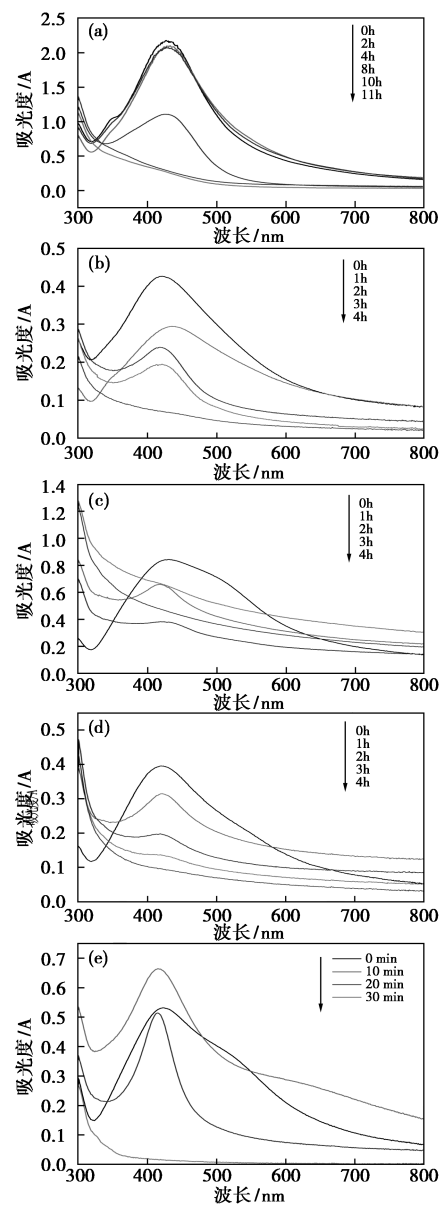


图 9 银纳米流体热稳定性 UV-Vis 谱图

[(a) 100℃; (b) 110℃; (c) 130℃; (d) 140℃; (e) 150℃]

3 结论

合成接枝烷基长链的超支化聚缩水甘油作为稳定剂和表面修饰剂,对纳米银表面进行改性,制备出形貌为类球形,粒径平均为 3.94nm,银质量含量约为 55% 的纳米银。将其均匀分散在十氢萘、甲苯、乙腈、乙醇、乙醚和水这 6 种极性不同的基液中,实验结果表明随着基液极性的增加,纳米银的分散能力逐渐降低,在十氢萘中具有良好的分散性。以十氢萘为基液,制备的银纳米流体在室温条件下至少可以存在 30 天以上。在 100~150℃ 范围内研究银纳米流体的热稳定性,其在 100℃ 时能够稳定 8h 以上,随着温度的升高纳米银颗粒的热稳定性逐渐降低。

参考文献

- [1] Tringides M C, Jalochoowski M, Bauer E. Quantum size effects in metallic nanostructures[J]. *Physics Today*, 2007, 60(4): 50-54.
- [2] 翟秀静, 张楠. 纳米金属材料的研究进展[J]. *材料导报*, 1999, 13(6): 22-24.
- [3] Zhang T Y, Xu W H. Surface effects on nanoindentation[J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17(7): 1715-1720.
- [4] Wang J Q, Gu H W. Novel metal nanomaterials and their catalytic applications[J]. *Molecules*, 2015, 20(9): 17070-17092.
- [5] Dai Y, Yu P, Zhang X, et al. Gold nanoparticles stabilized by amphiphilic hyperbranched polymers for catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 337: 65-71.
- [6] Singh M R. Application of metallic nanomaterials in nanomedicine[J]. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 2018, 1052: 83-102.
- [7] 陈桂芳, 梁志强, 李根喜. 纳米材料用于构建新型电化学学生物传感器的研究进展[J]. *生物物理学报*, 2010, 26(8): 711-725.
- [8] Shen Y, He G, Guo Y, et al. Modified hyperbranched polyglycerol as dispersant for size control and stabilization of gold nanoparticles in hydrocarbons[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 525.
- [9] 余娟, 常桥稳, 谢娇, 等. 贵金属纳米粒子的常见合成方法及应用[J]. *贵金属*, 2013, 34(s1): 155-160.
- [10] 徐国园, 李爱香, 陈复强, 等. 聚合物包覆金属纳米粒子的制备研究进展[J]. *功能材料*, 2016, 47(12): 12029-12037.
- [11] 陈志军, 王雪兆, 尹甲兴, 等. 硫醇链长对 Au 纳米粒子稳定性的影响[J]. *轻工学报*, 2013, 28(2): 40-43.
- [12] Khoee S, Kavand A. A new procedure for preparation of polyethylene glycol-grafted magnetic iron oxide nanoparticles[J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2014, 4(3): 111.
- [13] Gao C, Yan D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications[J]. *Progress In Polymer Science*, 2004, 29(3): 183-275.
- [14] 伊凤强, 赵雄燕, 孙占英. 超支化聚合物的研究进展[J]. *塑料*, 2015, 44(2): 96-98.
- [15] Sun F, Luo X, Kang L, et al. Synthesis of hyperbranched polymers and their applications in analytical chemistry[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(8): 1214-1225.
- [16] 李爱香, 李秋红, 吕滋建, 等. 聚合物刷保护的贵金属纳米粒子的制备进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(3): 185-190.
- [17] Lowe A B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis: a first update[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(17): 4820-4870.
- [18] Arslan M, Tasdelen M. Polymer nanocomposites via click chemistry reactions[J]. *Polymers*, 2017, 9(10): 499.
- [19] Kainthan R K, Muliawan E B, Hatzikiriakos S G, et al. Synthesis, characterization, and viscoelastic properties of high molecular weight hyperbranched polyglycerols[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(22): 7708-7717.
- [5] Wang Z, Wei P, Qian Y, et al. The synthesis of a novel graphene-based inorganic-organic hybrid flame retardant and its application in epoxy resin[J]. *Composites Part B*, 2014, 60(1): 341-349.
- [6] Yi L, Hu G, Li H. Against overcharring design of flame-retardant electromagnetic absorbing composites with graphene nanosheets and manganese oxides in modified epoxy resin[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(4): 934-947.
- [7] Zhang S, Liu F, Peng H, et al. Preparation of novel c-6 position carboxyl corn starch by a green method and its application in flame retardance of epoxy resin[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 116(1): 87-96.
- [8] 霍竹林. 二氯化磷酸苯酯的合成[J]. *河北化工*, 2006(6): 19.
- [9] 王尚启, 尚杰超, 魏玉祥, 等. 一种氯化磷酸二苯酯的制备方法: CN, 105037419A[P]. 2015-11-11.
- [10] 李需, 付海, 赵欧, 等. 聚磷酸酯阻燃剂复配聚磷酸铵对环氧树脂阻燃性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(2): 294-302.
- [11] Yang S, Wang J, Huo S, et al. Synthesis of a phosphorus/nitrogen-containing additive with multifunctional groups and its flame-retardant effect in epoxy resin[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(32): 7777-7786.

收稿日期: 2019-01-04

修稿日期: 2019-03-20

(上接第 195 页)

收稿日期: 2018-12-27