

Progress in Preparation of Nanosilver/Polymer Composites

Wenbo Li, Shuhong Sun, Yong Liu, Yan Zhu*

Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan
Email: zhuyankmust@foxmail.com

Received: Mar. 23rd, 2018; accepted: Apr. 30th, 2018; published: May 8th, 2018

Abstract

Nanosilver/polymer composites have unique physical and chemical properties such as non-linear optical effects and optical energy conversion effects, and have broad application prospects in antibacterial self-cleaning, surface enhanced Raman scattering (SERS) and so on. Previous researches show that the preparation technology of nanosilver/polymer composites has an important influence on structure and performance. Its preparation methods can be divided into two categories: mixing nanosilver in polymer and coating nanosilver on polymer surface. In this paper, the methods of mixing nanosilver in polymers—physical blending method, *in-situ* method and ion exchange method, and the methods of coating nanosilver on polymer surface—physical method, chemical method, and physical-chemical combination method are respectively reviewed.

Keywords

Nanosilver, Polymer, Composites

纳米银/聚合物复合材料的制备研究进展

李文博, 孙淑红, 刘 勇, 朱 艳*

昆明理工大学, 云南 昆明
Email: zhuyankmust@foxmail.com

收稿日期: 2018年3月23日; 录用日期: 2018年4月30日; 发布日期: 2018年5月8日

摘 要

纳米银聚合物复合材料具有非线性光学效应、光能转化效应等独特的物理化学性质, 在抗菌自洁、表面

*通讯作者。

增强拉曼散射光谱(SERS)等方面具有广阔的应用前景。研究表明纳米银/聚合物复合材料的制备技术对其结构以及性能有重要的影响,其制备方法可分为聚合物中掺入纳米银和聚合物表面沉积纳米银涂层两大类。本文对聚合物中掺入纳米银的方法——物理共混法、原位法、离子交换法,以及聚合物表面沉积纳米银涂层的方法——物理法、化学法、物理化学结合法分别进行了综述。

关键词

纳米银, 聚合物, 复合材料

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

纳米银/聚合物复合材料具有独特的物理化学性质[1],包括非线性光学效应、光能转化效应等。纳米银/聚合物复合材料具备了纳米银和聚合物的优良特性的同时,也被赋予了一些特殊的或新的功能。纳米银本身在抗菌自洁、表面增强拉曼散射(SERS)等方面具有广阔的应用前景,另外聚合物的价格低廉、来源广泛,与纳米银复合既降低了成本,又增强了聚合物的性能,使其在光学、电学、生物医药以及催化等领域受到越来越多的关注。不同的制备技术制备出的纳米银/聚合物复合材料会产生不同的结构,从而引起性能的变化。根据纳米银/聚合物复合材料结构的不同可以分为两类,即聚合物中掺入纳米银和聚合物表面沉积纳米银涂层。本文对聚合物中掺入纳米银的方法——物理共混法原、位法、离子交换法,以及聚合物表面沉积纳米银涂层的方法——物理法、化学法、物理化学结合法分别进行了综述。

2. 纳米银/聚合物复合材料的制备

2.1. 聚合物中掺入纳米银

在聚合物内部掺入纳米银有多种方法,包括物理共混法、原位法、离子交换法等。

1) 物理共混法

物理共混法就是将纳米银与聚合物材料通过机械搅拌、超声分散的方法将其充分混合,然后再经过热处理、成型加工等方法得到纳米银/聚合物复合材料。Sánchez [2]等采用超声分散的方法将纳米银分散到加热至熔融状态的聚丙烯(PP)里面,然后将其制备成膜得到 Ag/PP 复合薄膜。采用机械搅拌或超声分散共混的方法制备纳米银复合材料的优点是简单、设备成本低,但是超声波分散对纳米颗粒的分散效果一般,而机械搅拌的纳米颗粒的粒径不均匀,同时纳米银与聚合物之间的相容性较差,影响了复合材料的性能。

2) 原位法

原位法又分为原位聚合法和原位生成法。原位聚合法是指首先合成纳米银,然后将纳米银与聚合物单体混合均匀,在合适的条件下引发单体聚合。而原位生成法则是预先准备好聚合物基体或预先制备出聚合物微粒,然后将其与银盐前驱体混合,使其与银离子形成络合物,然后再用还原剂将银离子还原成纳米银。一般情况下,原位聚合法仅限于制备 0-3 型纳米银/聚合物复合材料(即将纳米银粒子分散到常规的三维固体中),而原位生成法不仅适用于 0-3 型复合材料也适用于 0-2 型复合材料(即将纳米银粒子分散到二维薄膜中)的制备。

原位聚合的核心是让纳米银粒子与单体充分接触(螯合或利用保护剂等进行连接),然后单体在纳米银表面原位聚合,得到的纳米银/聚合物复合材料具有很好的纳米分散相。原位聚合的方式有分散聚合、悬浮聚合和乳液聚合(又分为无皂乳液聚合和种子聚合)等。而乳液聚合是原位聚合最常用的方法之一,乳液聚合制备纳米银/聚合物复合材料可采用直接包覆的方法,如图1所示,将纳米银放入水中,然后加入单体和引发剂进行无皂乳液聚合,聚合物分子不断的增大会将纳米粒子包覆,形成复合粒子。另外,预处理包覆法也是一种常见的方法,通过表面活性剂的加入减小纳米银的表面极性,使纳米银与聚合物间的亲和性提高,从而达到增强包覆的效果。加入表面活性剂后,乳液聚合是在表面活性剂胶束中进行的。Chen [3]等采用化学还原法与乳液聚合相结合制备了二氧化硅-聚甲基丙烯酸甲酯(SiO₂-PMMA)纳米微粒。

原位生成法中,纳米银可以在聚合物基体中通过不同的方法进行原位还原,形成纳米银/聚合物复合材料。例如, Yakutik [4]等采用 K-Na-酒石酸为还原剂,在水凝胶中,利用自组装制备了10~15 nm的初级球形粒子。Huang [5]等在水溶液中使壳聚糖与银离子络合,然后用 NaBH₄还原得到 Ag NPs/壳聚糖复合微粒。Zhang [6]等将银粒子与丙烯腈溶液混合,然后利用紫外光引发合成了 Ag NPs/PAN 复合粒子。Shi [7]等将聚丙烯腈与硝酸银在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中共混,利用大气等离子体处理还原纳米银得到 Ag NPs/PAN 纳米复合粒子,然后用静电纺丝的方法制备 Ag/PAN 复合纤维。Song [8]等将硝酸银前驱体与 2-(叔丁基氨基)甲基丙烯酸乙酯(TBAM)单体合成 Ag NPs/PTBAM 复合材料,并采用同样的方法制备 Ag NPs/PMMA 复合材料,然后对两种材料的抑菌性能进行了对比,抑菌结果表明, Ag NPs/PTBAM 复合材料的最低抑菌浓度(MIC)比 Ag NPs/PMMA 复合材料的抑菌浓度要低,说明 Ag NPs/PTBAM 复合材料的抑菌效果更好。

3) 离子交换法

离子交换法是指将银离子溶液与阴离子交换树脂混合,经过多次洗涤和烘干,得到氧化银/树脂复合材料,然后再用还原剂将复合材料中的 Ag₂O 还原成 Ag⁰,得到掺银复合树脂。Nath [9]等用银氨溶液作为前驱体,与带有负电荷的聚苯乙烯(PS)粒子混合,使聚苯乙烯将银氨离子表面包覆住,然后用硼氢化钠(NaBH₄)还原得到 Ag NPs/PS 复合材料。

2.2. 聚合物表面沉积纳米银涂层

在聚合物表面沉积纳米银与在聚合物中掺入纳米银不同,纳米银完全复合在在聚合物表面,因此,聚合物本身的性能不会受到掺入的纳米银的影响。在聚合物表面沉积纳米银涂层也有物理和化学两种方法。

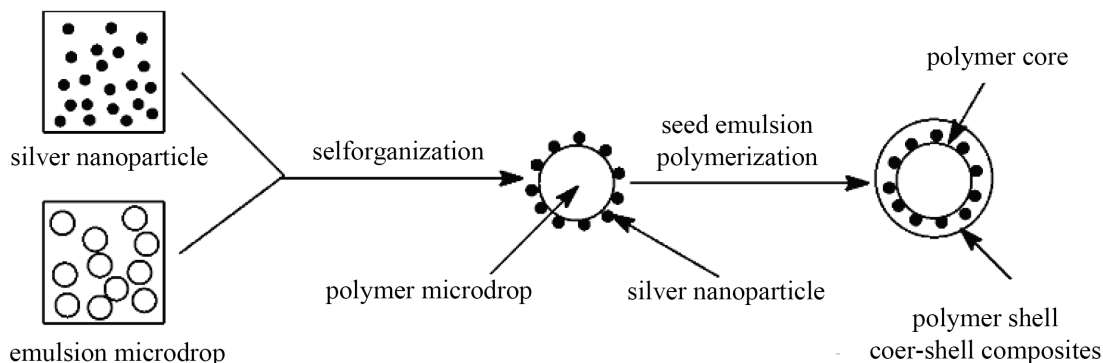


Figure 1. The schematic diagram of polymer composite particles coated with nano silver particles

图1. 包覆纳米银粒子的聚合物复合微粒结构示意图

1) 物理方法

物理方法就是采用物理方法将块状的银分散成纳米银，然后沉积在基体表面，即物理气相沉积。采用此方法制备的纳米银/聚合物复合材料具有覆盖均匀、厚度可控等优点。采用物理法制备纳米银/聚合物复合材料最常用的是磁控溅射法。采用磁控溅射法在聚合物表面沉积纳米银可以通过控制电压大小、通电时间来控制纳米银涂层的厚度。图 2 为磁控溅射法在聚合物基底沉积纳米银的示意图。Favia [10]等最早在 1998 年就采用磁控溅射的方法在聚氧化乙烯(PEO)基底上沉积纳米银涂层，得到了 Ag/PEO 复合材料。Nobile [11]采用相同的方法制备了 Ag/PEO，研究了其抗菌性能，并通过实验证明了该材料可以用于食品包装工业，能够抑制细菌生长保证食品卫生安全。Agarwala [12]等在氩气环境下，用 167 V 电压将银靶溅射到弗利导管(一种医用导管)上，实验表明，沉积了纳米银的弗利导管具有很好的抑菌性能，在医用领域具有重要的实际意义。

2) 化学法

化学制备纳米银/聚合物复合材料需要先将银盐前驱体还原成纳米银溶胶然后与聚合物复合，或者将银盐前驱体与聚合物原料复合后再用还原剂还原成纳米银。化学法合成纳米银聚合物复合材料可以分为浸渍法、光化学沉积法等。

浸渍法是传统湿法化学的代表方法之一，也是制备纳米银/聚合物复合材料最常用的方法之一。浸渍法只需要将聚合物浸入到银盐前驱体溶液中，使银能够吸附到聚合物表面，然后将银离子还原成纳米银，再进行干燥；或者将聚合物浸入到纳米银的溶胶中，纳米银通过络合或其他作用方式沉积到聚合物表面然后进行干燥即可。Hebeish [13]等将棉织物浸入到环糊精-聚丙烯酸接枝共聚物(β -CD-g-PAA)的溶液中，然后将硝酸银涂到棉织物上，用 β -CD-g-PAA 将银离子还原成纳米银，干燥后得到纳米银棉织物。Tseng [14]等采用等离子体处理 PP 纤维，使其表面产生活性自由基，然后与 2-甲基丙烯酸-3-(双羧甲基氨基)--2-羟丙酯(GMA-IDA)螯合，得到 PPG-I，洗涤后将 PPG-I 浸入到银离子溶液中，得到银离子的螯合物 PPG-IAg⁺，然后用 366 nm 的紫外光将其还原制得纳米银复合材料 PPG-IAg，如图 3 所示。Deng [15]等将聚酰亚胺薄膜(PI)浸入到银氨溶液(4% AgNO₃ + 4% 氨水溶液)中，搅拌超声，使银氨溶液充分浸入到 PI 膜中，再将 PI 膜浸入到葡萄糖溶液中加热到 90℃，利用葡萄糖将银氨络离子还原成纳米银。浸渍法制备纳米银/聚合物复合材料是在传统方法上的一种创新，随着对纳米银研究的不断深入，研究人员试图通过调整实验参数来提高浸渍的效率。使用最多的方法就是紫外照射、激光辐射、等离子体处理等方法，这些方法都能有效的增强纳米银或银离子在聚合物表面的涂覆。

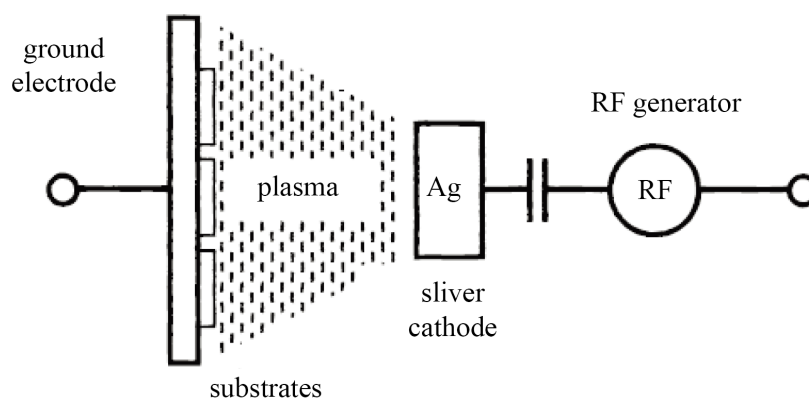


Figure 2. The schematic of magnetron sputtering method for depositing nanosilver on polymer surface [10]

图 2. 在聚合物表面沉积纳米银的磁控溅射法示意图[10]

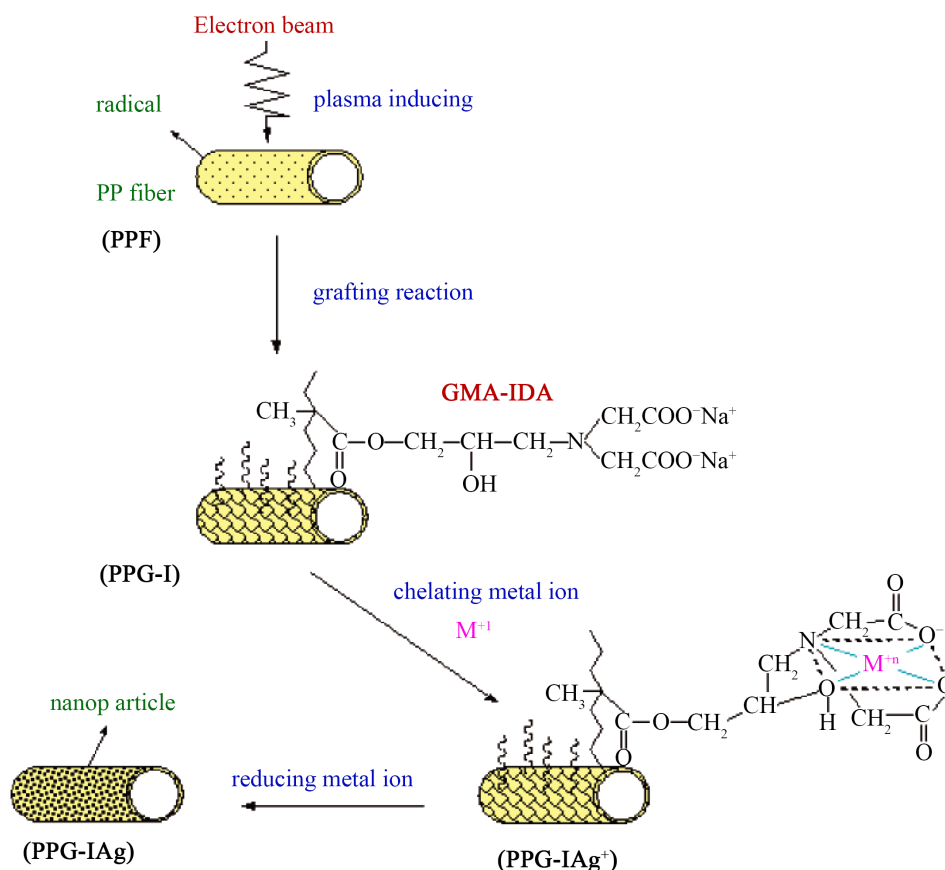


Figure 3. The schematic of preparation of PPG-IAg composites [14]

图 3. PPG-IAg 复合材料的制备过程示意图[14]

光化学沉积法是利用原子在特定波长的光照射下会发生氧化或还原的一种方法。此方法制备的纳米银涂层与聚合物基体的结合力较高,且具有膜的大小和厚度可控等优点。Pollini [16]等将表面浸有硝酸银、水/醇混合溶液的羊毛纤维置于紫外射线下照射,得到了表面沉积纳米银的羊毛纤维。Paladini [17]等利用原位光化学还原法在纤维表面沉积了纳米银。

3) 物理法与化学法结合

等离子体处理材料表面然后在材料表面沉积纳米银的方法结合了物理法与化学法。等离子体被称为物质的第四态,是一种以自由电子和带电离子为主要成分的物质形态。低温等离子体粒子的能量为几个到十几电子伏特,能量大于聚合物的结合键能,但又低于高能放射性射线,完全可以破坏聚合物表面中的化学键而形成新键,而不影响材料基体的性能。处于非热力学平衡状态的低温等离子体、电子具有相对较高的能量,可以使材料表面分子的化学键断裂,而中性粒子的温度接近室温,这就为高分子聚合物的表面改性提供了合适的条件。通过低温等离子体表面处理,材料表面会发生多种物理、化学变化,或产生刻蚀而变得粗糙,或形成致密的交联层,或者引入功能化基团(羰基、羟基等),改善材料表面能,使表面的亲水性、粘结性、生物相容性等得到改善。因此,低温等离子体在处理材料表面具有很广泛的应用。低温等离子体与被处理的样品表面相遇时,就会产生上述化学作用和物理变化,使表面得到改性、清洁。然后使用化学沉积法可以很容易的在材料表面沉积一层纳米银。

Švorčík [18]等采用大气等离子体分别处理 PET 和 PTFE 薄膜,发现经过等离子体处理后的薄膜接触角大幅下降,然后采用真空蒸镀的方法在 PET 和 PTFE 表面沉积纳米金层。Reznickova [19] [20]等采用氩

气等离子体处理 PTFE 和 PET 表面后, 利用二巯基联苯对表面进行修饰, 然后分别在 PTFE 和 PET 表面沉积了纳米金层和纳米银层。Tseng [14]等在制备 PPG-IAg 时也采用了等离子体处理使 PP 表面产生大量活性基团。Tao Shen [21]等使用大气等离子体处理 PET 表面, 然后沉积纳米银, 如图 4 所示, 这种方法大大提高了纳米银与 PET 表面的粘附性。

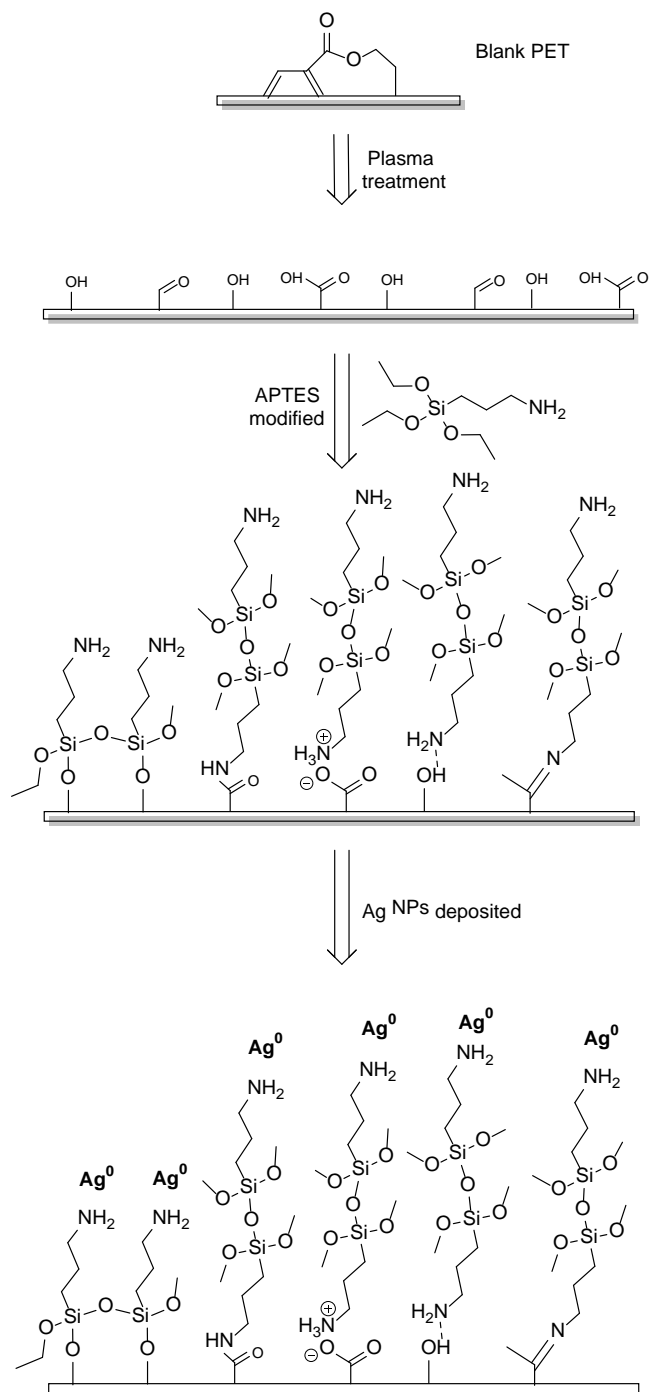


Figure 4. The schematic of Ag NP attached to PET surface by surface modification [21]

图 4. Ag NP 通过表面改性附着到 PET 表面的示意图[21]

3. 结论与展望

纳米银/聚合物复合材料具有独特的物理化学性能,在抗菌及表面增强拉曼散射(SERS)等领域具有广阔的应用前景。根据纳米银/聚合物复合材料结构的不同可以分为两类,即聚合物中掺入纳米银和聚合物表面沉积纳米银涂层。本文综述了聚合物中掺入纳米银的制备方法——物理共混法、原位法、离子交换法,以及聚合物表面沉积纳米银涂层的制备方法——物理法、化学法、物理化学结合法。目前这些方法大都存在纳米银与聚合物之间结合力较差的问题。同时纳米银/聚合物复合材料的生产成本仍然较高,这就使得将这些方法离纳米银/聚合物复合材料的大规模生产仍有一定距离。其中等离子体表面处理化学沉积法结合了物理法与化学法的优点,使纳米银/聚合物复合材料的制备成本下降,工艺流程简化,得到的复合材料的结合力也有了显著提高,未来该方法具有非常大的应用潜力。

基金项目

国家自然科学基金(No.61671225)。

参考文献

- [1] Temgire, M.K. and Joshi, S.S. (2004) Optical and Structural Studies of Silver Nanoparticles. *Radiation Physics & Chemistry*, **71**, 1039-1044. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2003.10.016>
- [2] Españ-Sánchez, B.L., Ávila-Orta, C.A., Padilla-Vaca, F., Neira-Velázquez, M.G., González-Morones, P., Rodríguez-González, J.A., Hernández-Hernández, E., Rangel-Serrano, Á., Barriga-C, E.D., Yate, L. and Ziolo, R.F. (2014) Enhanced Antibacterial Activity of Melt Processed Poly(Propylene) Ag and Cu Nanocomposites by Argon Plasma Treatment. *Plasma Processes and Polymers*, **11**, 353-365. <https://doi.org/10.1002/ppap.201300152>
- [3] Chen, Z., Gang, T., Zhang, K., Zhang, J., Chen, X., Sun, Z. and Yang, B. (2006) Ag Nanoparticles-Coated Silica-PMMA Core-Shell Microspheres and Hollow PMMA Microspheres with Ag Nanoparticles in the Interior Surfaces. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, **272**, 151-156. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.07.032>
- [4] Yakutik, I.M. and Shevchenko, G.P. (2004) Self-Organization of Silver Nanoparticles Forming on Chemical Reduction to Give Monodisperse Spheres. *Surface Science*, **566-568**, 414-418. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.06.122>
- [5] Huang, H., Yuan, Q. and Yang, X. (2004) Preparation and Characterization of Metal-Chitosan Nanocomposites. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, **39**, 31-37. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2004.08.014>
- [6] Zhang, Z., Zhang, L., Wang, S., Wei, C. and Yong, L. (2001) A Convenient Route to Polyacrylonitrile/Silver Nanoparticle Composite by Simultaneous Polymerization & Reduction Approach. *Polymer*, **42**, 8315-8318. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00285-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00285-3)
- [7] Shi, Q., Vitthuli, N., Nowak, J., Caldwell, J.M., Breidt, F., Bourham, M., Zhang, X. and Mccord, M. (2011) Durable Antibacterial Ag/Polyacrylonitrile (Ag/PAN) Hybrid Nanofibers Prepared by Atmospheric Plasma Treatment and Electrospinning. *European Polymer Journal*, **47**, 1402-1409. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.04.002>
- [8] Song, J., Kang, H., Lee, C., Sun, H.H. and Jang, J. (2012) Aqueous Synthesis of Silver Nanoparticle Embedded Cationic Polymer Nanofibers and Their Antibacterial Activity. *Applied Materials & Interfaces*, **4**, 460-465. <https://doi.org/10.1021/am201563t>
- [9] Nath, S., Ghosh, S.K., Kundu, S., Praharaj, S., Panigrahi, S., Basu, S. and Pal, T. (2005) A Convenient Approach to Synthesize Silver Nanoshell Covered Functionalized Polystyrene Beads: A Substrate for Surface Enhanced Raman Scattering. *Materials Letters*, **59**, 3986-3989. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.048>
- [10] Favia, P., Vulpio, M., Marino, R., D'agostino, R., Mota, R.P. and Catalano, M. (2000) Plasma-Deposition of Ag-Containing Polyethyleneoxide-Like Coatings. *Plasmas and Polymers*, **5**, 1-14. <https://doi.org/10.1023/A:1009517408368>
- [11] Del Nobile, M.A., Cannarsi, M., Altieri, C., Sinigaglia, M., Favia, P., Iacoviello, G. and D'agostino, R. (2006) Effect of Ag-Containing Nano-Composite Active Packaging System on Survival of *Alicyclobacillus acidoterrestris*. *Journal of Food Science*, **69**, E379-E83.
- [12] Agarwala, M., Barman, T., Gogoi, D., Choudhury, B., Pal, A.R. and Yadav, R.N.S. (2014) Highly Effective Antibiofilm Coating of Silver-Polymer Nanocomposite on Polymeric Medical Devices Deposited by One Step Plasma Process. *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*, **102**, 1223-1235.

<https://doi.org/10.1002/jbm.b.33106>

- [13] Hebeish, A., Elshafei, A., Sharaf, S. and Zaghloul, S. (2014) *In Situ* Formation of Silver Nanoparticles for Multifunctional Cotton Containing Cyclodextrin. *Carbohydrate Polymers*, **103**, 442-447. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.050>
- [14] Tseng, C.-H., Wang, C.-C. and Chen, C.-Y. (2006) Polypropylene Fibers Modified by Plasma Treatment for Preparation of Ag Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 4020-4029.
- [15] Deng, Y., Dang, G., Zhou, H., Rao, X. and Chen, C. (2008) Preparation and Characterization of Polyimide Membranes Containing Ag Nanoparticles in Pores Distributing on One Side. *Materials Letters*, **62**, 1143-1146.
- [16] Pollini, M., Paladini, F., Licciulli, A., Maffezzoli, A., Nicolais, L. and Sannino, A. (2012) Silver-Coated Wool Yarns with Durable Antibacterial Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, 2239-2244. <https://doi.org/10.1002/app.36444>
- [17] Paladini, F., Simone, S., Sannino, A. and Pollini, M. (2014) Antibacterial and Antifungal Dressings Obtained by Photochemical Deposition of Silver Nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, **131**, 2928-2935. <https://doi.org/10.1002/app.40326>
- [18] Svorcik, V., Siegel, J., Slepicka, P., Kotal, V., Svorcikova, J. and Spirkova, M. (2007) Au Nanolayers Deposited on Polyethyleneterephthalate and Polytetrafluoroethylene Degraded by Plasma Discharge. *Surface and Interface Analysis*, **39**, 79-85. <https://doi.org/10.1002/sia.2512>
- [19] Reznickova, A., Makajova, Z., Kasalkova, N.S., Kolska, Z., Bacakova, L. and Svorcik, V. (2014) Growth of Muscle Cells on Plasma-Treated and Gold Nanoparticles-Grafted Polytetrafluoroethylene. *Iranian Polymer Journal*, **23**, 227-236. <https://doi.org/10.1007/s13726-013-0218-3>
- [20] Reznickova, A., Novotna, Z., Kolska, Z. and Svorcik, V. (2014) Immobilization of Silver Nanoparticles on Polyethylene Terephthalate. *Nanoscale Research Letters*, **9**, 305-310. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-305>
- [21] Shen, T., Liu, Y., Zhu, Y., *et al.* (2017) Improved Adhesion of Ag NPs to the Polyethylene Terephthalate Surface via, Atmospheric Plasma Treatment and Surface Functionalization. *Applied Surface Science*, **411**, 411-418.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: ms@hanspub.org