

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101664811 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200910197194.8

审查员 刘渊

(22) 申请日 2009.10.15

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

专利权人 上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司

(72) 发明人 温延娜 姜学松 刘睿 印杰

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 毛翠莹

(51) Int. Cl.

B22F 9/30(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101423678 A, 2009.05.06, 全文.

CN 101382727 A, 2009.03.11, 全文.

WO 2006/098872 A2, 2006.09.21, 全文.

CN 1613589 A, 2005.05.11, 全文.

US 2009/0121195 A1, 2009.05.14, 全文.

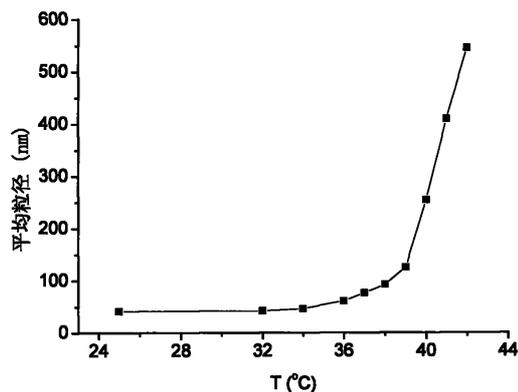
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

多重刺激响应性金纳米粒子的光化学制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种多重刺激响应性金纳米粒子的光化学制备方法。将含巯基的水溶性聚醚胺、双亲性高分子米喹酮光引发剂 APMK 和氯金酸以一定比例溶解于水中,通入氮气后在紫外光照射下形成粒径分布比较均匀的金纳米粒子,得到的金纳米粒子具有温度响应性和 pH 值响应性,同时还具有两亲性,可以溶于多种极性和非极性溶剂。本发明制备方法简单易行、可控、环保。



多重刺激响应性金纳米粒子的光化学制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多重刺激响应性金纳米粒子的光化学制备方法,属于光化学技术领域。

背景技术

[0002] 金属纳米粒子由于其独特的物理化学性质和在生物传感器、光电子纳米器件以及异相催化剂等方面的潜在应用而受到了广泛的关注。在受到不同外界环境刺激或者聚集态结构改变时,金属纳米粒子的光电性质的变化可以很容易地被检测出来,因此在传感器和生物探测器以及药物缓释等领域有潜在的应用价值。近些年来,刺激响应性的金纳米粒子的制备受到了很多研究者的关注。其中,热响应和 pH 响应是研究的最多的。多数采用 ATRP(原子转移自由基聚合)、RAFT(可逆加成断裂链转移聚合)等方法对金纳米粒子表面进行修饰,在其表面接上具有温度响应性和 pH 值响应性的聚合物刷子从而使得金纳米粒子具有刺激响应性。一般用到的温敏性的聚合物为聚异丙基丙烯酸酯或其共聚物,pH 响应的多为聚乙烯基吡咯烷酮等含胺的聚合物。这些制备方法通常反应条件比较苛刻,后处理也比较繁琐,而且需要大量有机溶剂,污染环境。

[0003] 光化学方法制备金属纳米粒子具有许多优点,例如高反应活性、粒子尺寸容易控制等(Han, M. Y.; Quek, C. H. Langmuir, 2000, 16, 362-367)。但是常用的光化学方法制备纳米粒子一般也需要大量的有机溶剂,同样存在环境污染问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供了一种多重刺激响应性金纳米粒子的光化学制备方法,方法简单易行,反应可控,制得的金纳米粒子具有温度响应性和 pH 值响应性。

[0005] 为实现上述目的,本发明用水溶性光引发剂和具有刺激响应性的水溶性聚醚胺通过光化学方法制备金纳米粒子。本发明将含巯基的水溶性聚醚胺、双亲性高分子米喹酮光引发剂(APMK)和氯金酸以一定比例溶解于水中,通入氮气后在紫外光照射下形成分布比较均匀的具有多重刺激响应性的金纳米粒子。

[0006] 本发明金纳米粒子的具体制备方法如下:

[0007] 首先将聚醚胺和氯金酸在 pH6.0-8.0 的水中完全溶解,然后加入含有 APMK 的同样 pH 值的水溶液,混合均匀,混合溶液中氯金酸的浓度为 0.1-50mmol/L,聚醚胺的浓度为 0.5-100mmol/L, APMK 的浓度为 0.1-50mmol/L。将混合溶液通氮气 10-60min,然后在波长为 365nm,光强为 1-50mW/cm² 紫外灯下照射 30-300min,得到金纳米粒子溶液。将金纳米粒子溶液调至 pH10-12,然后升温至 40-50℃,离心,水洗,乙醇冲洗,自然晾干,得到具有多重刺激响应性的金纳米粒子。

[0008] 本发明中使用的双亲性高分子米喹酮光引发剂 APMK,其重复结构单元如下:

[0009]

本发明的限定。

[0023] 实施例 1

[0024] 将 0.0708g (0.03mmol) 聚醚胺和 0.0172g (0.02mmol) 氯金酸加入到 10ml pH8.0 的水中, 完全溶解后, 加入 10ml 含有 0.021g (0.01mmol) APMK 的 pH8.0 水溶液, 混合均匀后, 配制成聚醚胺浓度为 1.5mmol/L, 氯金酸浓度为 1mmol/L, APMK 浓度为 0.5mmol/L 的混合溶液, 通氮气 30min, 然后将混合溶液在波长为 365nm, 光强为 4mW/cm² 的紫外灯下照射 300min, 得到平均粒径为 8.2nm 的金纳米粒子溶液。然后将金纳米粒子溶液调至 pH10, 升温到 45℃, 离心, 水洗, 乙醇冲洗, 自然晾干, 得到固体的多重刺激响应性金纳米粒子, 其透射电镜图如图 1 所示, 金纳米粒子分布均匀。图 2 是得到的金纳米粒子分散在 pH7.0 水溶液中不同温度的动态光散射图, 图 3 是金纳米粒子分散在不同 pH 值水溶液中的动态光散射图。从图 2、3 中可以看出金纳米粒子具有温度和 pH 值响应性。

[0025] 实施例 2

[0026] 将 0.0354g (0.015mmol) 聚醚胺和 0.0129g (0.015mmol) 氯金酸加入到 10ml pH8.0 的水中, 完全溶解后, 加入 5ml 含有 0.0158g (0.0075mmol) APMK 的 pH8.0 水溶液, 混合均匀后, 配制成聚醚胺浓度为 1mmol/L, 氯金酸浓度为 1mmol/L, APMK 浓度为 0.5mmol/L 的混合溶液, 通氮气 30min, 然后将混合溶液在波长为 365nm, 光强为 2mW/cm² 的紫外灯下照射 60min, 得到平均粒径为 7.5nm 的金纳米粒子溶液。然后将金纳米粒子溶液调至 pH10, 升温到 50℃, 离心, 水洗, 乙醇冲洗, 自然晾干, 得到固体的多重刺激响应性金纳米粒子。

[0027] 实施例 3

[0028] 将 0.1416g (0.06mmol) 聚醚胺和 0.0172g (0.02mmol) 氯金酸加入到 10ml pH8.0 的水中, 完全溶解后, 加入 10ml 含有 0.042g (0.02mmol) APMK 的 pH8.0 水溶液, 混合均匀后, 配制成聚醚胺浓度为 3mmol/L, 氯金酸浓度为 1mmol/L, APMK 浓度为 1mmol/L 的混合溶液, 通氮气 50min, 然后将混合溶液在波长为 365nm, 光强为 4mW/cm² 的紫外灯下照射 300min, 得到平均粒径为 8.7nm 的金纳米粒子溶液。然后将金纳米粒子溶液调至 pH10, 升温到 50℃, 离心, 水洗, 乙醇冲洗, 自然晾干, 得到固体的多重刺激响应性金纳米粒子。

[0029] 实施例 4

[0030] 将 0.236g (0.1mmol) 聚醚胺和 0.0344g (0.04mmol) 氯金酸加入到 10ml pH8.0 的水中, 完全溶解后, 加入 10ml 含有 0.042g (0.02mmol) APMK 的 pH8.0 水溶液, 混合均匀后, 配制成聚醚胺浓度为 5mmol/L, 氯金酸浓度为 2mmol/L, APMK 浓度为 1mmol/L 的混合溶液, 通氮气 30min, 然后将混合溶液在波长为 365nm, 光强为 10mW/cm² 的紫外灯下照射 200min, 得到平均粒径为 9.0nm 的金纳米粒子溶液。然后将金纳米粒子溶液调至 pH10, 升温到 50℃, 离心, 水洗, 乙醇冲洗, 自然晾干, 得到固体的多重刺激响应性金纳米粒子。

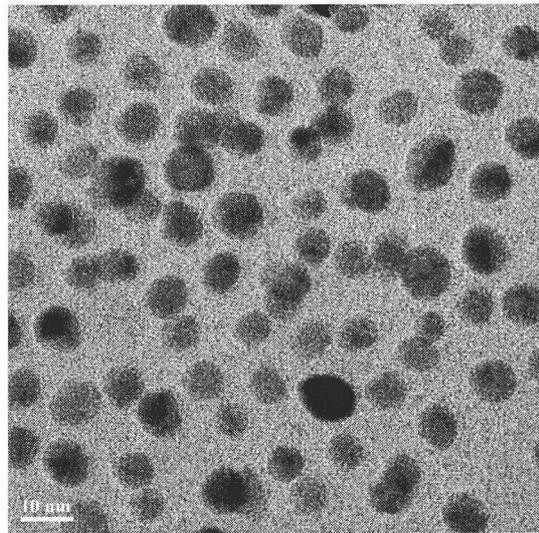


图 1

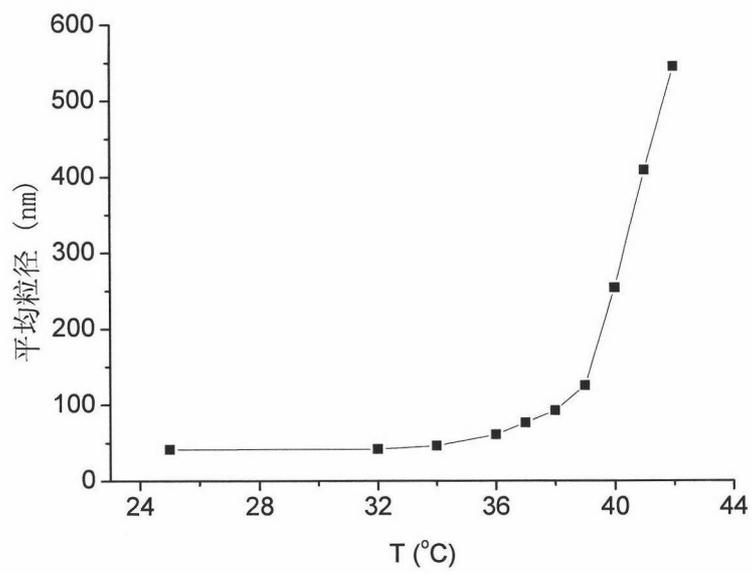


图 2

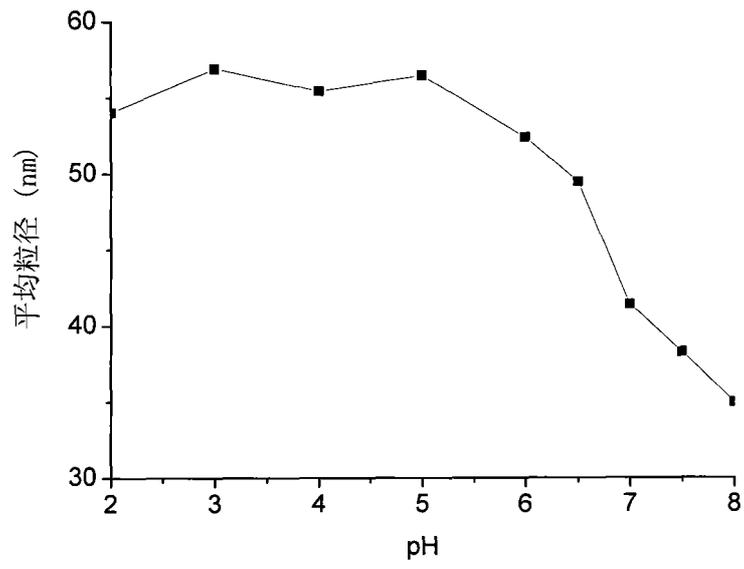


图 3