



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104797363 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201380061858. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 09. 27

*B22F 7/00*(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/706280 2012. 09. 27 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 05. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/062399 2013. 09. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/052887 EN 2014. 04. 03

(71) 申请人 罗地亚经营管理公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 A. 阿尔萨耶 L. 霍夫 C. 巴德尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 李连涛 徐厚才

权利要求书2页 说明书19页 附图11页

(54) 发明名称

制造银纳米结构的方法和可用于此方法的共聚物

(57) 摘要

一种制造银纳米结构的方法,包括使至少一种多元醇与至少一种能够在还原时产生银金属的银化合物反应的步骤,所述反应在(a)和(b)存在下进行:(a)氯离子源或溴离子源,和(b)至少一种共聚物,其包含:(i)一个或多个第一结构重复单元,每个结构重复单元各自独立地包含至少一个侧链的饱和或不饱和的五元、六元或七元、含酰氨基或二酰氨基的杂环部分,和(ii)一个或多个第二结构重复单元,其各自独立地不同于所述一个或多个第一非离子结构重复单元。

1. 一种制造银纳米结构的方法,其包括使至少一种多元醇与至少一种能够在还原时产生银金属的银化合物反应,所述反应在 (a) 和 (b) 存在下进行:

(a) 氯离子源或溴离子源,和

(b) 至少一种共聚物,其包含:

(i) 一个或多个第一结构重复单元,每个结构重复单元各自独立地包含至少一个侧链的饱和或不饱和的五元、六元或七元、含酰氨基或二酰氨基的杂环部分,和

(ii) 一个或多个第二结构重复单元,其各自独立地不同于所述一个或多个第一非离子结构重复单元,

并具有大于或等于大约 500 克 / 摩尔的分子量。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述共聚物的第一结构重复单元各自独立地包含吡咯烷酮基部分或吡咯烷二酮基部分,且所述共聚物的第二结构重复单元各自独立地包含阳离子部分。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述共聚物是通过乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺或乙烯基吡咯烷酮和乙烯基己内酰胺与一种或多种烯键式不饱和阳离子单体的自由基聚合制成的无规共聚物。

4. 权利要求 3 的方法,其中所述一种或多种烯键式不饱和阳离子单体选自(甲基)丙烯酸二甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸二(叔丁基)氨基乙酯、二甲基氨基甲基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、乙烯基胺、乙烯基咪唑、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷、乙烯基吡咯啉、乙烯基吡啶烷、乙烯基吡啶啉、乙烯基哌啶、乙烯基哌嗪、乙烯基吡啶、乙烯基吡嗪、乙烯基嘧啶、乙烯基哒嗪、(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基铵盐、(甲基)丙烯酰氧基乙基二甲基铵盐、二甲基苄基铵(甲基)丙烯酸酯盐、(甲基)丙烯酰氧基乙基苯甲酰基苄基二甲基铵盐、(甲基)丙烯酰胺基乙基三甲基铵盐、(甲基)丙烯酰胺基丙基三甲基铵盐、乙烯基苄基三甲基铵盐和二烯丙基二甲基铵盐。

5. 权利要求 4 的方法,其中所述共聚物是通过包含大约 80 至小于 100 重量份的乙烯基吡咯烷酮和大于 0 至大约 20 重量份的二烯丙基二甲基铵盐的单体混合物的自由基聚合制成的无规共聚物。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种银化合物包含硝酸银,所述至少一种多元醇包含乙二醇,添加到反应混合物中的硝酸银的总量为每升反应混合物  $1.5 \times 10^{-2}$  摩尔至大约 1 摩尔硝酸银,并且所述反应在基于反应混合物重量的大约 0.1 重量%至大约 20 重量%的所述共聚物存在下进行。

7. 通过权利要求 1 的方法制成的银纳米结构。

8. 共聚物,其包含,基于所述共聚物的 1000 个结构重复单元:

800 至 999 个第一结构重复单元,每个结构重复单元各自独立地包含至少一个侧链的饱和或不饱和的五元、六元或七元、含酰氨基或二酰氨基的杂环部分,和

1 至 200 个第二结构重复单元,各自独立地包含每单元至少一个侧链有机部分,其:(i) 选自离子有机部分和非离子有机部分,和(ii) 不是饱和或不饱和的五元、六元或七元、含酰氨基或二酰氨基的杂环部分,

并具有大于或等于大约 500 克 / 摩尔的分子量。

9. 权利要求 8 的共聚物,其中所述第二重复单元各自独立地包含每单元至少一个选自阳离子有机部分的侧链有机部分。

10. 权利要求 9 的共聚物,其中所述共聚物是通过乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺或乙烯基吡咯烷酮和乙烯基己内酰胺与一种或多种烯键式不饱和阳离子单体的自由基聚合制成的无规共聚物。

11. 权利要求 10 的共聚物,其中所述一种或多种烯键式不饱和阳离子单体选自(甲基)丙烯酸二甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸二(叔丁基)氨基乙酯、二甲基氨基甲基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、乙烯基胺、乙烯基咪唑、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷、乙烯基吡咯啉、乙烯基吡唑烷、乙烯基吡唑啉、乙烯基哌啶、乙烯基哌嗪、乙烯基吡啶、乙烯基吡嗪、乙烯基嘧啶、乙烯基哒嗪、(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基铵盐、(甲基)丙烯酰氧基乙基二甲基铵盐、二甲基苄基铵(甲基)丙烯酸酯盐、(甲基)丙烯酰氧基乙基苯甲酰基苄基二甲基铵盐、(甲基)丙烯酰胺基乙基三甲基铵盐、(甲基)丙烯酰胺基丙基三甲基铵盐、乙烯基苄基三甲基铵盐和二烯丙基二甲基铵盐。

12. 权利要求 10 的共聚物,其中所述共聚物是通过包含大约 800 至小于 1000 重量份的乙烯基吡咯烷酮和大于 0 至大约 200 重量份的二烯丙基二甲基铵盐的单体混合物的自由基聚合制成的无规共聚物。

13. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种多元醇具有大约 1 至大约 14 的 pH。

14. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种多元醇具有大约 5 至大约 12 的 pH。

15. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种多元醇具有大约 7 至大约 10 的 pH。

16. 一种制造银纳米结构的方法,其包括使至少一种多元醇与至少一种能够在还原时产生银金属的银化合物反应,所述反应在 (a) 和 (b) 存在下进行:

(a) 氯离子源或溴离子源,和

(b) 至少一种共聚物,其包含:

(i) 一个或多个第一结构重复单元,每个结构重复单元各自独立地包含至少一个侧链的饱和或不饱和的五元、六元或七元、含酰氨基或二酰氨基的杂环部分,和

(ii) 一个或多个第二结构重复单元,其各自独立地不同于所述一个或多个第一非离子结构重复单元,

并具有大于或等于大约 500 克/摩尔的分子量;和

(c) 至少一种碱。

17. 权利要求 16 的方法,其中所述至少一种碱包括氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾或其混合物。

18. 通过权利要求 16 的方法制成的银纳米结构。

## 制造银纳米结构的方法和可用于此方法的共聚物

### [0001] 对相关申请的交叉引用

本申请是PCT国际申请,其要求2012年9月27日提交的美国临时申请No. 61/706,280的优先权,其全文经此引用并入本文。

### 发明领域

[0002] 本发明涉及制造银纳米结构的方法和可用于此方法的共聚物。

### [0003] 背景

透明导体,如氧化铟锡(ITO)兼具金属的导电性和玻璃的光学透明性并可用作电子器件,如显示器中的部件。挠性可能成为对ITO的更广泛挑战,其看起来不是非常适合下一代显示、照明或光伏器件。这些担忧已促进对使用传统材料和纳米材料的替代物的研究。有各种开发ITO替代物的技术途径并且替代物要在四个方面与之竞争:价格、电导率、光学透明度和物理弹性。

[0004] 已作为ITO的可能的替代物研究了导电聚合物,如聚噻吩聚合物,特别是聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)和聚(苯乙烯磺酸)的聚合物共混物(“PEDOT-PSS”)。导电聚合物的电导率通常低于ITO的电导率,但可通过使用导电填料和掺杂剂增强。

[0005] 制造导电金属纳米结构的方法是已知的。Ducamp-Sanguesa等人, *Synthesis and Characterization of Fine and Monodisperse Silver Particles of Uniform Shape*, Journal of Solid State Chemistry 100, 272-280 (1992) 和2009年9月8日授予Younan Xia等人的美国专利No. 7,585,349各自描述了通过在二醇中在聚乙烯基吡咯烷酮存在下还原银化合物来合成银纳米线。

[0006] 已经描述了包含包封在导电聚合物中的银纳米线网络的结构。美国专利申请公开No. 2008/0259262描述了通过在基底上沉积金属纳米线的网络,然后原位形成导电聚合膜(例如通过使用金属纳米线网络作为电极的电化学聚合)来形成此类结构。美国专利申请公开No. 2009/0129004描述了通过将银纳米线分散体过滤以形成银纳米线网络、热处理该网络、转印该热处理的网络并用聚合物包封该转印网络来形成此类结构。

[0007] 此类导电聚合物/银纳米线复合薄膜的性能在一些情况下与ITO的性能相当,但获得表现出该性能水平的复合薄膜所需的加工相当繁杂,例如,上述薄膜需要加工步骤,如热处理和压制以确保在该复合薄膜的导电纳米线之间做出足够的电连接以提供具有高电导率和透明度的薄膜。持续存在着对于提高导电聚合物薄膜的电导率和光学透明度的尚未解决的兴趣。

### [0008] 发明概述

在第一方面中,本发明涉及一种制造银纳米结构的方法,其包括使至少一种多元醇与至少一种能够在还原时产生银金属的银化合物反应,所述反应在(a)和(b)存在下进行:

(a) 氯离子源或溴离子源,和

(b) 至少一种共聚物,其包含:

(i) 一个或多个第一结构重复单元,每个结构重复单元各自独立地包含至少一个侧链

饱和或不饱和的五元、六元或七元,含酰氨基或二酰氨基的杂环部分,和

(ii) 一个或多个第二结构重复单元,其各自独立地不同于所述一个或多个第一非离子结构重复单元,

并具有大于或等于大约 500 克 / 摩尔的分子量。

[0009] 在第二方面中,本发明涉及一种共聚物,其包含,基于所述共聚物的 1000 个结构重复单元:

800 至 999 个第一结构重复单元,每个结构重复单元各自独立地包含至少一个侧链饱和或不饱和的五元、六元或七元,含酰氨基或二酰氨基的杂环部分,和

1 至 200 个第二结构重复单元,各自独立地包含至少一个侧链有机部分,其:(i) 选自离子有机部分和非离子有机部分,和(ii) 不是饱和或不饱和的五元、六元或七元,含酰氨基或二酰氨基的杂环部分,

并具有大于或等于大约 500 克 / 摩尔的分子量。

[0010] 在第三方面中,本发明涉及一种制造银纳米结构的方法,其包括使至少一种多元醇与至少一种能够在还原时产生银金属的银化合物反应,所述反应在(a)和(b)存在下进行:

(a) 氯离子源或溴离子源,和

(b) 至少一种共聚物,其包含:

(i) 一个或多个第一结构重复单元,每个结构重复单元各自独立地包含至少一个侧链饱和或不饱和的五元、六元或七元,含酰氨基或二酰氨基的杂环部分,和

(ii) 一个或多个第二结构重复单元,其各自独立地不同于所述一个或多个第一非离子结构重复单元,

并具有大于或等于大约 500 克 / 摩尔的分子量;和

(c) 至少一种碱。

[0011] 附图简述

图 1(a) 和 1(b) 显示实施例 1A-1E 的聚(乙烯基吡咯烷酮-共-二烯丙基二甲基硝酸铵)无规共聚物(“聚(VP-共-DADMAN)”共聚物)的代表性<sup>1</sup>H NMR 和 FTIR 谱。

[0012] 图 2 显示实施例 2A-2G 和对比例 C1-C3 的银纳米结构的特征与添加的硝酸银的量和聚合物保护剂的组成的关系,其中各十字对应于一个实施例。

[0013] 图 3 显示在不同的硝酸银浓度下使用具有 16 重量% (“wt%”) DADMAN 含量的聚(VP-共-DADMAN)共聚物获得的纳米线产品的长度分布。

[0014] 图 4 显示在两种不同的硝酸银量下在不同的共聚物浓度下使用具有 1 重量% DADMAN 含量的聚(VP-共-DADMAN)共聚物获得的纳米线产品的算术平均长度分布。

[0015] 图 5 显示实施例 2、3、4 和对比例 C2A-C2C 中所用的“Lot A”乙二醇的滴定曲线。

[0016] 图 6 显示实施例 2A 的银纳米线的 TEM 图像。

[0017] 图 7 显示实施例 7、8 和 9 中所用的“Lot B”乙二醇的滴定曲线。

[0018] 图 8 显示在添加氢氧化锂的情况下制成的实施例 7 的银纳米线的 SEM 图像。

[0019] 图 9 显示如用光学显微镜观察到的在添加氢氧化锂的情况下制成的实施例 7 的银纳米线的图像。

[0020] 图 10 显示如用光学显微镜观察到的在添加氢氧化钾的情况下制成的实施例 8 的

银纳米线的图像。

[0021] 图 11 显示如用光学显微镜观察到的在添加氢氧化钠的情况下制成的实施例 9 的银纳米线的图像。

#### [0022] 发明详述

如本文所用的,下列术语具有以下含义:

如本文就导电聚合物所用的“掺杂”是指该导电聚合物已与该导电聚合物的聚合抗衡离子合并,该聚合抗衡离子在本文中被称作“掺杂剂”并通常是聚合酸,其在本文中被称作“聚合酸掺杂剂”,

“掺杂的导电聚合物”是指包含导电聚合物和该导电聚合物的聚合抗衡离子的聚合物共混物,

“导电聚合物”是指在不添加导电填料,如炭黑或导电金属粒子的情况下固有地或本质上能够导电的任何聚合物或聚合物共混物,更通常是指表现出大于或等于 $10^{-7}$  Siemens/厘米(“S/cm”)的体电导率(bulk specific conductance)的任何聚合物或低聚物,除非另行指明,在本文中提到“导电聚合物”包括任何任选的聚合酸掺杂剂,

“导电”包括导电和半导体,

“电子器件”是指包含一个或多个包含一种或多种半导体材料的层并利用电子经过所述一个或多个层的受控运动的器件,

本文就电子器件所用的“层”是指覆盖该器件的所需区域的涂层,其中该区域不受尺寸限制,即被该层覆盖的区域可以例如大到整个器件,大到该器件的特定功能区,如实际可视显示器,或小到单个亚像素。

[0023] 如本文所用的,下列术语具有下列含义:

“烷基”是指一价直链、支链或环状饱和烃基,更通常是一价直链或支链饱和( $C_1-C_{40}$ )烃基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、己基、辛基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、二十二烷基、三十烷基和四十烷基,

“环烷基”是指包括一个或多个环烷基环的饱和烃基,更通常是饱和( $C_5-C_{22}$ )烃基,其可任选在该环的一个或多个碳原子上被每个碳原子 1 或 2 个( $C_1-C_6$ )烷基取代,例如环戊基、环庚基、环辛基,

“杂烷基”是指其中该烷基内的一个或多个碳原子已被杂原子,如氮、氧或硫替代的烷基,

“杂环”是指其中一个或多个环碳原子已被杂原子,如氮、氧或硫替代的环状烃基,

“亚烷基”是指二价烷基,包括例如亚甲基和聚(亚甲基)(poly(methylene)),

“链烯基”是指含有一个或多个碳-碳双键的不饱和直链或支链烃基,更通常是不饱和直链、支链的( $C_2-C_{22}$ )烃基,包括例如乙烯基、正丙烯基和异丙烯基,

“芳基”是指含有一个或多个六元碳环的不饱和烃基,其中不饱和可由三个共轭碳-碳双键表示,其中一个或多个环碳可被一个或多个羟基、烷基、链烯基、烷氧基、卤素或烷基卤素取代基取代,例如苯基、甲基苯基、三甲基苯基、壬基苯基、氯苯基、三氯甲基苯基、萘基和蒽基,和

“芳烷基”是指被一个或多个芳基取代的烷基,更通常是被一个或多个( $C_6-C_{14}$ )芳基取代基取代的( $C_1-C_{18}$ )烷基,例如苯基甲基、苯基乙基和三苯基甲基,和

关于有机基团的“(C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>)”(其中 x 和 y 各自是整数)是指该基团可含有每个基团 x 个碳原子至 y 个碳原子。

[0024] 在基团名,如“丙烯酸酯”、“丙烯酸”、“丙烯酰胺”、“丙烯酰氨基”或“烯丙基”上添加前缀“(甲基)”以形成术语,如“(甲基)丙烯酸酯”、“(甲基)丙烯酸”、“(甲基)丙烯酰胺”、“(甲基)丙烯酰氨基”和“(甲基)烯丙基”,在本文中用于指示此类基团的甲基取代和/或非甲基取代的同系物。例如,本文所用的术语“(甲基)丙烯酸乙酯”是指丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯或其混合物。

[0025] 如本文就有机或无机部分所用的下列术语具有下列含义:

“阳离子”是指该部分带有净正电荷,

“阴离子”是指该部分带有净负电荷,

“两性”和“两性离子”是指该部分没有净电荷,但带有或在某些 pH 条件下可能带有局部负电荷和局部正电荷二者,和

“非离子”是指该部分不带净电荷、不带局部负电荷并且不带局部正电荷。

[0026] 如本文就聚合物或共聚物分子所用的下列术语具有下列含义:

“结构重复单元”是指最小结构单元,其重复构成该聚合物或共聚物分子的链或嵌段,

“结构单元”是指构成该聚合物或共聚物分子的基本结构的一部分或该聚合物或共聚物分子的嵌段或链的一部分的原子或原子团,包括侧链原子或基团(如果有的话)。

[0027] “链”是指该聚合物或共聚物分子的整体或一部分,其包含一个或多个结构单元在两个边界结构单元之间的线性或支化序列,各边界结构单元可以是该聚合物或共聚物分子的端基、分支点或以其它方式指定的特有特征,和

关于共聚物,“嵌段”是指包含两个或更多个结构单元的该共聚物的一部分,其具有该共聚物的相邻部分中不存在的至少一个特征。

[0028] 本文中就块体纳米结构材料(bulk nanostructure material)提到的尺寸是通过取样该块体材料中所含的独立纳米结构而获得的平均尺寸,其中使用光学显微术获得长度并使用电子显微术测定直径。使用这种方法,测量大约 150 个纳米结构的样品以测定长度,并测量大约 10 个纳米结构的样品以测定直径。然后测定如下检查的纳米结构的平均直径、平均长度和平均长径比。除非另行指明,纳米结构尺寸作为所测量的纳米线群的算数平均值给出。在各向异性纳米结构,如纳米线的情况下,长度也可以作为如下测得的长度加权平均长度给出:首先取各纳米线的长度并将其除以所测量的所有纳米线的长度总和以推导出量  $W_1$ ,其是单纳米线在所有纳米线的长度总和中的份额百分比,然后,对于各测量的纳米线,通过将该纳米线的长度乘以其各自的  $W_1$  值推导出加权长度,最后取所测量的纳米线的加权长度的算数平均值以推导出该纳米线群的长度加权平均长度。通过将该纳米线群的长度加权平均长度除以该各向异性纳米结构群的平均直径,测定各向异性纳米结构的纵横比。

[0029] 如本文所用的术语“纳米结构”通常是指纳米尺寸的结构,其至少一个维度小于或等于 2000 纳米,更通常小于或等于 500 纳米,甚至更通常小于或等于 250 纳米,或小于或等于 100 纳米,或小于或等于 50 纳米,或小于或等于 25 纳米。各向异性导电纳米结构可具有任何各向异性形状或几何。如本文就一结构所用的术语“纵横比”是指该结构的最长特征维度与该结构的第二长的特征维度的比率。在一个实施方案中,该各向异性导电纳米结构

具有细长形状,其具有最长特征维度,即长度和第二长的特征维度,即宽度或直径,纵横比大于 1。

[0030] 所述至少一种多元醇充当用于进行该反应的液体介质和充当将银化合物还原成银金属的还原剂。合适的多元醇是具有包含至少 2 个碳原子的核部分的有机化合物,所述核部分可任选进一步包含一个或多个选自 N 和 O 的杂原子,其中所述核部分被每个分子至少 2 个羟基取代且各羟基连向核部分的不同碳原子。合适的多元醇是已知的并包括例如亚烷基二醇,如乙二醇、丙二醇和丁二醇,环氧烷低聚物,如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇和聚亚烷基二醇,如聚乙二醇和聚丙烯二醇(条件是此类聚亚烷基二醇在反应温度下是液体),三醇,例如甘油、三羟甲基丙烷、三乙醇胺和三羟甲基氨基甲烷,和每个分子具有多于 3 个羟基的化合物,以及两种或更多种任何此类化合物的混合物。在一个实施方案中,该多元醇包含乙二醇。

[0031] 能在还原时产生银金属的合适的银化合物是已知的并包括氧化银、氢氧化银、有机银盐和无机银盐,如硝酸银、亚硝酸银、硫酸银、卤化银,如氯化银,碳酸银、磷酸银、四氟硼酸银、磺酸银、羧酸银,例如甲酸银、乙酸银、丙酸银、丁酸银、三氟乙酸银、乙酰丙酮银、乳酸银、柠檬酸银、乙醇酸银、甲苯磺酸银、三(二甲基吡唑)硼酸银、以及两种或更多种此类化合物的混合物。在一个实施方案中,能在还原时产生银金属的银化合物包含硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )。

[0032] 合适的氯离子源和 / 或溴离子源包括盐酸、氯化物盐,如氯化铵、氯化钙、氯化铁、氯化锂、氯化钾、氯化钠、三乙基苄基氯化铵、四丁基氯化铵、氢溴酸和溴化物盐,如溴化铵、溴化钙、溴化铁、溴化锂、溴化钾、溴化钠、三乙基苄基溴化铵、四丁基溴化铵,或在其中该共聚物包含氯或溴抗衡离子的情况下,该共聚物的氯或溴抗衡离子。在一个实施方案中,氯离子源包含氯化锂。

[0033] 在一个实施方案中,氯离子源或溴离子源包含氯化银和 / 或溴化银,它们可以以胶体粒子的形式添加到反应混合物中。氯化银和 / 或溴化银的胶体粒子可具有大约 10 纳米至大约 10 微米,更通常大约 50 纳米至大约 10 微米的粒度。

[0034] 所述至少一种多元醇的 pH 可以是在室温(25°C)下的任何 pH。可以通过本领域中已知的常规分析方法测定所述至少一种多元醇的 pH,包括例如比色滴定、电位滴定、使用 pH 计直接测量等。通常,所述至少一种多元醇的 pH 为大约 1 至大约 14。更通常,所述至少一种多元醇的 pH 为大约 5 至大约 12。再更通常,所述至少一种多元醇的 pH 为大约 7 至大约 10。

[0035] 所述至少一种碱是提高所述至少一种碱溶解、分散或悬浮在其中的反应混合物的 pH 的任何化合物。合适的碱包括碱金属氢氧化物,例如氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯及其混合物。在一个实施方案中,所述至少一种碱包含氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾或其混合物。

[0036] 所述至少一种碱的量通常为大约  $5.39 \times 10^{-5}$  至大约  $3.47 \times 10^{-4}$  pbw 的所述至少一种碱 / 1 pbw 的该反应中所用的所述至少一种多元醇的总量。更通常地,所述至少一种碱的量通常为大约  $5.39 \times 10^{-5}$  至大约  $1.30 \times 10^{-4}$  pbw 的所述至少一种碱 / 1 pbw 的该反应中所用的所述至少一种多元醇的总量。

[0037] 基于 1 升反应混合物计,经反应全程添加到反应混合物中的银化合物的总量通常



为大约  $1.5 \times 10^{-3}$  摩尔至大约 1 摩尔银化合物(在  $\text{AgNO}_3$  作为银化合物和乙二醇作为多元醇的情况下,相当于在乙二醇中大约 0.026 重量 % 至大约 17 重量 %  $\text{AgNO}_3$ ),更通常大于或等于  $3 \times 10^{-2}$  摩尔至大约 1 摩尔银化合物(在  $\text{AgNO}_3$  作为银化合物和乙二醇作为多元醇的情况下,相当于在乙二醇中大约 0.51 重量 % 至大约 17 重量 %  $\text{AgNO}_3$ )。该银化合物可作为固体粉末引入反应混合物中,该银化合物的总量可一次性引入或以该总量的一系列分量引入。或者,该银化合物可作为每 1000 克多元醇包含大约 10 克至大约 100 克银化合物的该银化合物在多元醇中的稀溶液以慢到足以避免降低反应混合物的温度的速率进给到反应混合物中。

[0038] 在一个实施方案中,基于 1 升反应混合物计,添加到反应混合物中的银化合物的总量通常为大约 0.02 摩尔至大约 0.22 摩尔(在  $\text{AgNO}_3$  作为银化合物和乙二醇作为多元醇的情况下,相当于在乙二醇中大约 0.3 重量 % 至大约 3.75 重量 %  $\text{AgNO}_3$ ),更通常为大约 0.06 摩尔至大约 0.18 摩尔(在  $\text{AgNO}_3$  作为银化合物和乙二醇作为多元醇的情况下,相当于在乙二醇中大约 1 重量 % 至 3 重量 %  $\text{AgNO}_3$ ),再更通常为大约 0.07 摩尔至大约 0.18 摩尔(在  $\text{AgNO}_3$  作为银化合物和乙二醇作为多元醇的情况下,相当于在乙二醇中大约 1.25 重量 % 至大约 3 重量 %  $\text{AgNO}_3$ )。在一个实施方案中,基于 1 升反应混合物计,添加到反应混合物中的银化合物的总量为大于 0.1 摩尔至大约 0.22 摩尔(在  $\text{AgNO}_3$  作为银化合物和乙二醇作为多元醇的情况下,相当于在乙二醇中大约 1.7 重量 % 至大约 3.75 重量 %  $\text{AgNO}_3$ )。

[0039] 在一个实施方案中,在每升反应混合物大约  $5.4 \times 10^{-5}$  摩尔至大约  $5.4 \times 10^{-3}$  摩尔的氯化银粒子和 / 或溴化银粒子存在下制造纳米结构。尽管不希望受制于理论,但据信,氯化银粒子和 / 或溴化银粒子催化银纳米结构的生长,但不会参与成为并入银纳米结构内的反应性“晶种”。

[0040] 在一个实施方案中,所述至少一种多元醇和至少一种银化合物在大约  $100^\circ\text{C}$  至大约  $210^\circ\text{C}$ ,更通常大约  $130$  至大约  $185^\circ\text{C}$  的温度下反应。

[0041] 在一个实施方案中,在引入氯离子源或溴离子源和 / 或银化合物之前,将至少一部分多元醇预热至大约  $100^\circ\text{C}$  至大约  $210^\circ\text{C}$ ,更通常大约  $130^\circ\text{C}$  至大约  $185^\circ\text{C}$  的温度,持续通常大于大约 1 分钟,更通常大于大约 5 分钟的时间段。

[0042] 在一个实施方案中,在预备步骤中在多元醇中形成氯化银或溴化银的粒子,其中银化合物和多元醇在氯离子源或溴离子源存在下反应,银化合物通常为每摩尔氯离子或溴离子大于 1,更通常大约 1.01 至大约 1.2 摩尔银化合物的过量。在一个实施方案中,每升反应混合物大约  $5.4 \times 10^{-5}$  至大约  $5.4 \times 10^{-4}$  摩尔的银化合物在每升反应混合物大约  $5.4 \times 10^{-5}$  至大约  $5.4 \times 10^{-4}$  摩尔的氯离子源和 / 或溴离子源存在下反应以在反应混合物中形成氯化银和 / 或溴化银晶种粒子。在一个实施方案中,在大约  $100^\circ\text{C}$  至大约  $210^\circ\text{C}$ ,更通常大约  $130^\circ\text{C}$  至大约  $185^\circ\text{C}$  的温度下形成氯化银或溴化银粒子。通常经大于或等于大约 1 分钟,更通常大约 1 分钟至大约 10 分钟的时间段进行氯化银或溴化银粒子的形成。

[0043] 在一个实施方案中,在第二反应步骤中加入每升反应混合物大约  $1.5 \times 10^{-3}$  至大约 1 摩尔的银化合物。在大约  $100^\circ\text{C}$  至大约  $210^\circ\text{C}$ ,更通常大约  $130^\circ\text{C}$  至大约  $185^\circ\text{C}$  的温度下进行该生长步骤。该反应的第二反应步骤通常经大于或等于大约 5 分钟,更通常大约 5 分钟至大约 4 小时,再更通常大约 10 分钟至大约 1 小时的时间段进行。

[0044] 在一个实施方案中,在单一步骤中在形成银纳米结构的同时在多元醇中形成氯化

银或溴化银的粒子,其中银化合物和多元醇在氯离子源或溴离子源存在下反应,银化合物通常极大摩尔过量。在大约 100°C 至大约 210°C,更通常大约 130°C 至大约 185°C 的温度下进行该单步形成反应。该单步形成反应通常经大于或等于大约 5 分钟,更通常大约 5 分钟至大约 4 小时,再更通常大约 10 分钟至大约 1 小时的时间段进行。

[0045] 该反应可以在空气气氛下或在惰性气氛,如氮气或氩气气氛下进行。在一个实施方案中,该反应在氮气气氛下进行。

[0046] 该共聚物据信充当有机保护剂。基于添加到反应混合物中的银化合物的总量计,共聚物的量通常为每 1 pbw 的银化合物大约 0.1 至大约 20 重量份(“pbw”),更通常大约 1 至大约 5 pbw 的共聚物。

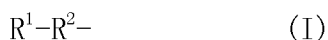
[0047] 在一个实施方案中,该反应在基于反应混合物重量的大约 0.01 重量% 至大约 50 重量%,更通常大约 0.1 重量% 至大约 20 重量%,和再更通常大约 0.5 重量% 至 8 重量% 的共聚物存在下进行。

[0048] 在一个实施方案中,所述至少一种银化合物包含硝酸银,所述至少一种多元醇包含乙二醇,添加到反应混合物中的硝酸银的总量为每升反应混合物  $1.5 \times 10^{-3}$  摩尔至大约 1 摩尔硝酸银,且该反应在基于反应混合物重量的大约 0.01 重量% 至大约 50 重量%,更通常大约 0.1 重量% 至大约 20 重量%,和再更通常大约 0.5 重量% 至 8 重量% 的共聚物存在下进行。

[0049] 适合作为该共聚物的第一结构重复单元的所述至少一个侧基的饱和或不饱和的五元、六元或七元含酰氨基或二酰氨基的杂环部分包括例如吡咯烷酮基、吡咯烷二酮基、氮杂环己酮基(azacyclohexanoyl)、氮杂环己二酮基、氮杂环庚酮基和氮杂环庚二酮基。

[0050] 在一个实施方案中,该共聚物的第一结构重复单元各自独立地包含吡咯烷酮基部分或吡咯烷二酮基部分。在一个实施方案中,该共聚物的各第一结构单元包含吡咯烷酮基部分。

[0051] 在一个实施方案中,该第一结构重复单元各自独立地包含符合结构 (I) 的侧基:



其中:

$R^1$  是饱和或不饱和的五元、六元或七元含酰氨基或二酰氨基的杂环部分,更通常吡咯烷酮基、2,5 吡咯烷二酮基、氮杂环己酮基、氮杂环己二酮基、氮杂环庚酮基、氮杂环庚二酮基,再更通常吡咯烷酮基或 2,5 吡咯烷二酮基,且

$R^2$  是二价连接基,更通常选自聚(亚烷氧基)、 $-O-C(O)-$ 、 $-NH-C(O)-$  和  $-(CH_2)_n-$  的二价连接基,其中  $n$  是 1 至 10,更通常 1 至 3 的整数,或不存在。

[0052] 第一结构重复单元可通过已知的合成技术制造,例如通过将一个或多个五元、六元或七元饱和或不饱和的含酰氨基或二酰氨基的杂环部分接枝到聚合物骨架,如烃聚合物骨架、聚酯聚合物骨架或多糖聚合物骨架上,或通过如下所述的非离子单体与例如如下所述的离子单体的共聚。

[0053] 在一个实施方案中,本发明的共聚物的第一结构重复单元衍生自每个单体分子包含至少一个反应性官能团和至少一个五元、六元或七元饱和或不饱和的含酰氨基或二酰氨基的杂环部分的第一单体。

[0054] 合适的反应性官能团包括例如羟基、异氰酸酯基团、环氧基团、氨基、羧酸酯基团

和  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和基团, 如  $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$  或  $-\text{H}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ 。

[0055] 在一个实施方案中, 第一单体包含一种或多种符合结构 (II) 的化合物:



其中:

$\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  如上所述, 且

$\text{R}^3$  是反应性官能团, 更通常是选自  $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$  和  $-\text{H}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$  的反应性基团。

[0056] 在一个实施方案中, 本发明的共聚物的第一结构重复单元衍生自选自乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺及其混合物的第一单体。更通常地, 本发明的共聚物的各第一结构重复单元衍生自乙烯基吡咯烷酮。

[0057] 适合作为本发明的共聚物的第二结构重复单元的结构重复单元可以是在组成上不同于第一结构重复单元的任何结构重复单元。

[0058] 在一个实施方案中, 第二结构重复单元各自包含每第二结构重复单元至少一个侧链部分, 其: (i) 选自离子有机部分和非离子有机部分, 和 (ii) 不是饱和或不饱和的五元、六元或七元、含酰氨基或二酰氨基的杂环部分。

[0059] 在一个实施方案中, 第二结构重复单元各自包含每第二结构重复单元至少一个选自离子有机部分的侧链部分。合适的离子有机部分包括阳离子部分、阴离子部分和两性/两性离子部分。

[0060] 在一个实施方案中, 一个或多个第二结构重复单元包含至少一个侧链阳离子部分。

[0061] 合适的阳离子部分包括包含伯、仲或叔氨基氮原子或季氮原子的含氮有机部分。在包含季氮原子的那些实施方案中, 阳离子部分通常是与可选自有机阴离子, 如磺酸根阴离子和无机阴离子, 如卤素阴离子或硝酸根阴离子的抗衡阴离子缔合的盐形式。在一个实施方案中, 一个或多个第二结构重复单元各自包含至少一个包含季铵氮原子和抗衡阴离子, 更通常氯、溴或硝酸根抗衡阴离子或其混合物的侧链阳离子部分。

[0062] 在一个实施方案中, 一个或多个第二结构重复单元各自独立地包含, 每第二结构重复单元, 选自:

每个基团包含至少一个伯、仲或叔氨基氮原子或季氮原子的无环基团, 和

包含至少一个氮原子(其可以是季氮原子)作为环成员的含五元或六元杂环的基团。

[0063] 适合作为第二结构单元的所述至少一个含氮阳离子基团的含五元或六元杂环的基团包括例如吡咯烷基、吡咯啉基、咪唑烷基、吡咯基、咪唑基、吡唑烷基、吡唑啉基、哌啶基、哌嗪基、吡啶基、吡嗪基、pyrimadiny1 或哒嗪基, 更通常季铵化吡咯烷基、季铵化吡咯啉基、季铵化咪唑烷基、季铵化吡咯基、季铵化咪唑基、季铵化吡唑烷基、季铵化吡唑啉基、季铵化哌啶基、季铵化哌嗪基、季铵化吡啶基、季铵化吡嗪基、季铵化 pyrimadiny1 或季铵化哒嗪基。

[0064] 在一个实施方案中, 一个或多个第二结构重复单元包含至少一个侧链阴离子有机部分。合适的阴离子部分包括例如羧酸根、磺酸根、硫酸根、磷酸根和膦酸根部分, 例如烷基羧酸根部分、烷基磺酸根部分、烷基硫酸根部分和烷基磷酸根部分及其盐。在一些实施方案中, 该阴离子部分是与抗衡阳离子(其可以是无机阳离子或有机阳离子, 如铵阳离子、包含伯、仲或叔氨基氮的阳离子、包含季氮原子的阳离子、碱金属阳离子或其混合物) 缔合的

盐形式。

[0065] 在一个实施方案中,一个或多个第二结构重复单元包含至少一个侧链两性 / 两性离子有机部分。合适的两性 / 两性离子有机部分包括例如包含阳离子基团,如季氮原子和阴离子基团,如磺酸根基团或羧酸根基团的部分,它们各自可以独立地是与作为相同部分,例如磺基甜菜碱部分或羧基甜菜碱部分的一部分的带相反电荷的抗衡离子缔合的盐形式。

[0066] 在一个实施方案中,一个或多个第二结构重复单元各自独立地包含至少一种侧链非离子有机部分。合适的非离子部分包括烃基部分,如烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基部分、羟烷基部分和聚(环氧烷)部分。

[0067] 在一个实施方案中,该离子结构重复单元的离子部分各自独立地包含含有至少一个季铵化氮原子的无环基团,如符合式 (III) 的部分:



其中:

$R^{20}$ 是离子有机部分或非离子有机部分,其不是饱和或不饱和的五元、六元或七元、含酰氨基或二酰氨基的杂环部分,且

$R^{21}$ 是二价连接基,更通常选自聚(亚烷氧基)、 $-O-C(O)-$ 、 $-NH-C(O)-$ 和 $-(CH^2)_m-$ 的二价连接基,其中  $m$  是 1 至 10,更通常 1 至 3 的整数,或不存在。

[0068] 在一个实施方案中,该共聚物包含一个或多个每个单元包含至少一个阳离子部分的第二结构重复单元。在一个实施方案中,该共聚物包含一个或多个每个单元各自独立地包含至少一个阴离子部分的第二结构重复单元。在一个实施方案中,该共聚物包含一个或多个每个单元各自独立地包含至少一个两性 / 两性离子部分的第二结构重复单元。在一个实施方案中,该共聚物包含一个或多个每个单元各自独立地包含至少一个非离子部分的第二结构重复单元。在一个实施方案中,该共聚物包含一个或多个每个单元各自独立地包含至少一个阳离子部分的第二结构重复单元和一个或多个每个单元各自独立地包含至少一个阴离子部分的第二结构重复单元。在一个实施方案中,该共聚物包含一个或多个每个单元各自独立地包含至少一个两性 / 两性离子部分的第二结构重复单元。在一个实施方案中,该共聚物包含一个或多个每个单元各自独立地包含至少一个阳离子部分的第二结构重复单元和一个或多个每个单元各自独立地包含至少一个非离子部分的第二结构重复单元。在一个实施方案中,该共聚物包含一个或多个每个单元各自独立地包含至少一个阴离子部分的第二结构重复单元和一个或多个每个单元各自独立地包含至少一个两性 / 两性离子部分的第二结构重复单元。在一个实施方案中,该共聚物包含一个或多个每个单元各自独立地包含至少一个阳离子部分的第二结构重复单元和一个或多个每个单元各自独立地包含至少一个非离子部分的第二结构重复单元。在一个实施方案中,该共聚物包含一个或多个每个单元各自独立地包含至少一个两性 / 两性离子部分的第二结构重复单元和一个或多个每个单元各自独立地包含至少一个非离子部分的第二结构重复单元。

[0069] 第二结构重复单元可通过已知的合成技术来制造,例如通过将离子或非离子有机部分接枝到聚合物骨架,如烃聚合物骨架、聚酯聚合物骨架或多糖聚合物骨架上,或通过如下所述的第二单体与例如如上所述的第一单体的共聚。

[0070] 在一个实施方案中,本发明的共聚物的第二结构重复单元衍生自可与第一单体共

聚并且每个单体分子包含至少一个反应性官能团和至少一个含氮阳离子基团的第二单体，所述含氮阳离子基团选自：

每个基团包含至少一个伯、仲或叔氨基氮原子或季氮原子的无环基团，和

包含至少一个氮原子(其可以是季氮原子)作为环成员的含五元或六元杂环的基团，例如吡咯烷基、吡咯啉基、咪唑烷基、吡咯基、咪唑基、吡唑烷基、吡唑啉基、哌啶基、哌嗪基、吡啶基、吡嗪基、pyrimadinyll 或哒嗪基部分。

[0071] 在一个实施方案中，每个基团包含至少一个伯、仲或叔氨基氮原子或季氮原子的无环基团是可在与第一单体共聚的同时或之后环化形成包含至少一个氮原子(其可以是季氮原子)作为环成员的五元或六元杂环的无环部分。

[0072] 在一个实施方案中，本发明的共聚物的第二结构重复单元衍生自每个单体分子包含至少一个反应性官能团和至少一个 (i) 选自离子有机部分和非离子有机部分和 (ii) 不是饱和或不饱和的五元、六元或七元、含酰氨基或二酰氨基的杂环部分的基团的第二单体。

[0073] 合适的反应性官能团是上文就第一单体描述的那些。

[0074] 在一个实施方案中，第一单体包含一种或多种符合结构 (IV) 的化合物：



其中：

$R^{20}$ 和  $R^{21}$ 各自如上所述，且

$R^{22}$ 是反应性官能团，更通常选自  $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 和  $-\text{H}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ 的反应性基团。

[0075] 合适的阳离子单体包括例如(甲基)丙烯酸二甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸二(叔丁基)氨基乙酯、二甲基氨基甲基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、乙烯基胺、乙烯基咪唑、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷、乙烯基吡咯啉、乙烯基吡唑烷、乙烯基吡唑啉、乙烯基哌啶、乙烯基哌嗪、乙烯基吡啶、乙烯基吡嗪、乙烯基嘧啶(vinylpyrimadine)、乙烯基哒嗪、(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基铵盐(trimethylammonium ethyl (meth)acrylate salt)、(甲基)丙烯酰氧基乙基二甲基铵盐、二甲基苄基铵(甲基)丙烯酸酯盐(dimethylbenzylammonium (meth)acrylate salt)、(甲基)丙烯酰氧基乙基苯甲酰基苄基二甲基铵盐(benzoylbenzyl dimethylammonium ethyl(meth)acrylate salt)、(甲基)丙烯酰胺基乙基三甲基铵盐、(甲基)丙烯酰胺基丙基三甲基铵盐、乙烯基苄基三甲基铵盐、二烯丙基二甲基铵盐。

[0076] 在一个实施方案中，本发明的共聚物的第二结构重复单元衍生自选自二烯丙基二甲基铵盐，如二烯丙基二甲基硝酸铵，季铵化二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯盐，如季铵化二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯硝酸盐，和季铵化乙烯基咪唑盐，如季铵化乙烯基咪唑硝酸盐的阳离子单体。

[0077] 合适的阴离子单体包括例如丙烯酸、丙稀酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、乙烯基苯磺酸、(甲基)丙烯酰氨基甲基丙磺酸、甲基丙烯酸 2-磺乙酯和苯乙烯磺酸酯以及它们的混合物和盐。

[0078] 合适的两性/两性离子单体包括例如磺基内铵盐(甲基)丙烯酸酯(sulfobetaine (meth)acrylate)、磺基内铵盐(甲基)丙烯酰胺、磺基内铵盐(甲基)烯

丙基化合物、磺基内铵盐乙烯基化合物、羧基内铵盐(甲基)丙烯酸酯(carboxybetaine (meth)acrylate)、羧基内铵盐(甲基)丙烯酰胺、羧基内铵盐(甲基)烯丙基化合物和羧基内铵盐乙烯基化合物,例如N-(3-磺丙基)-N-(甲基丙烯酰氧基乙基)-N,N-二甲基铵内铵盐(N-(3-sulfopropyl)-N-(methacryloxyethyl)-N,N-dimethyl ammonium betaine)、N-(3-丙烯酰氨基丙基)-N,N-二甲基铵基乙酸内盐(N-(3-acrylamidopropyl)-N,N-dimethylammonioacetate)或N-(3-丙烯酰氨基丙基)-N,N-二甲基-N-(羧甲基)溴化铵。

[0079] 合适的非离子单体包括例如(甲基)丙烯酰胺、单烯键式不饱和单羧酸的酯,如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯,或羟烷基酯,如(甲基)丙烯酸2-羟乙基酯、聚环氧乙烷和/或聚环氧丙烷(甲基)丙烯酸酯(即聚乙氧基化和/或聚丙氧基化(甲基)丙烯酸)、乙烯基醇、乙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、乙烯基腈、丙烯腈、乙烯基芳族化合物,如苯乙烯及其混合物。

[0080] 在一个实施方案中,该共聚物包含,基于1000个结构重复单元:

500至999,更通常800至999,再更通常900至990个第一结构重复单元,和

1至500,更通常1至200,再更通常10至100个第二结构重复单元。

[0081] 在一个实施方案中,该共聚物通过使包含多种第一单体和一种或多种每个此类单体分子各自独立地包含至少一个阳离子部分的第二单体的单体混合物共聚来制造。在一个实施方案中,该共聚物通过使包含一种或多种第一单体和一种或多种每个此类单体分子各自独立地包含至少一个阴离子部分的第二单体的单体混合物共聚来制造。在一个实施方案中,该共聚物通过使包含一种或多种第一单体和一种或多种每个此类单体分子各自独立地包含至少一个两性/两性离子部分的第二单体的单体混合物共聚来制造。在一个实施方案中,该共聚物通过使包含一种或多种第一单体、一种或多种每个此类单体分子各自独立地包含至少一个阳离子部分的第二单体和一种或多种每个此类单体分子各自独立地包含至少一个阴离子部分的第二单体的单体混合物共聚来制造。在一个实施方案中,该共聚物通过使包含一种或多种第一单体、一种或多种每个此类单体分子各自独立地包含至少一个两性/两性离子部分的第二单体的单体混合物共聚来制造。在一个实施方案中,该共聚物通过使包含一种或多种第一单体、一种或多种每个此类单体分子各自独立地包含至少一个阳离子部分的第二单体和一种或多种每个此类单体分子各自独立地包含至少一个非离子部分的第二单体的单体混合物共聚来制造。在一个实施方案中,该共聚物通过使包含一种或多种第一单体、一种或多种每个此类单体分子各自独立地包含至少一个阴离子部分的第二单体和一种或多种每个此类单体分子各自独立地包含至少一个两性/两性离子部分的第二单体的单体混合物共聚来制造。在一个实施方案中,该共聚物通过使包含一种或多种第一单体、一种或多种每个此类单体分子各自独立地包含至少一个阴离子部分的第二单体和一种或多种每个此类单体分子各自独立地包含至少一个非离子部分的第二单体的单体混合物共聚来制造。在一个实施方案中,该共聚物通过使包含一种或多种第一单体、一种或多种每个此类单体分子各自独立地包含至少一个两性/两性离子部分的第二单体和一种或多种每个此类单

体分子各自独立地包含至少一个非离子部分的第二单体的单体混合物共聚来制造。

[0082] 在一个实施方案中,该共聚物通过使单体混合物共聚来制造,所述单体混合物包含,基于 1000 摩尔的此类单体:

(a) 800 至 999 摩尔的一种或多种第一单体,各自独立地包含每个分子至少一个反应性官能团和每个分子至少一个侧链饱和或不饱和的五元、六元或七元含酰氨基或二酰氨基的杂环部分,和

(b) 1 至 200 摩尔的一种或多种第二单体,各自独立地包含每个分子至少一个反应性官能团和每个分子至少一个包含至少一个伯、仲或叔氨基氮原子或季氮原子的侧链有机部分。

[0083] 本发明的共聚物通常具有大于或等于 5,000 克/摩尔(g/mol)的重均分子量,更通常大约 10,000 至大约 2,000,000 g/mol,甚至更通常大约 10,000 至大约 500,000 g/mol,和再更通常大约 10,000 至大约 100,000 g/mol 的重均分子量。

[0084] 在一个实施方案中,该共聚物是包含无规分布的第一结构重复单元和第二结构重复单元的链的无规共聚物。在一个实施方案中,该共聚物是包含两个或更多个连续的第一结构重复单元的嵌段和两个或更多个连续的第二结构单元的嵌段的嵌段共聚物。

[0085] 制造合适的共聚物的方法是本领域中已知的。在一个实施方案中,本发明的聚合物通过烯键式不饱和单体根据已知的自由基聚合法共聚来制造。在一个实施方案中,通过受控自由基聚合技术,如原子转移自由基聚合(“ATRP”)、可逆加成断裂链转移(“RAFT”聚合)或经黄原酸酯交换的高分子设计(“MADIX”聚合)的已知受控自由基聚合法制造该共聚物。

[0086] 如果第二单体包含可环化形成包含至少一个季铵化或可季铵化的氮原子作为环成员的五元或六元杂环的反应性基团,环化形成该杂环结构可以在与第一单体共聚的同时进行,例如通过例如含有季铵化或可季铵化的氮原子的二烯丙基单体的同时聚合和环化,或在这种聚合之后进行。

[0087] 如果第二单体包含可季铵化的氮原子作为环成员,则可以在聚合反应之后将氮季铵化。

[0088] 在一个实施方案中,该共聚物是通过乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺或乙烯基吡咯烷酮和乙烯基己内酰胺与一种或多种烯键式不饱和阳离子单体的自由基聚合制成的无规共聚物。

[0089] 在一个实施方案中,该共聚物是通过包含大约 80 pbw 至小于 100 pbw,更通常大约 90 pbw 至大约 99 pbw 的乙烯基吡咯烷酮和大于 0 至大约 20 pbw,更通常大约 1 至大约 10 pbw 的二烯丙基二甲基铵盐的单体混合物的自由基聚合制成的无规共聚物。

[0090] 在一个实施方案中,所述至少一种银化合物包含硝酸银,所述至少一种多元醇包含乙二醇,添加到反应混合物中的硝酸银的总量为每升反应混合物  $1.5 \times 10^{-3}$  摩尔至大约 1 摩尔硝酸银,该反应在基于反应混合物重量的大约 0.01 重量% 至大约 50 重量%,更通常大约 0.1 重量% 至大约 20 重量%,和再更通常大约 0.5 重量% 至 8 重量% 的通过包含大约 80 pbw 至小于 100 pbw,更通常大约 90 pbw 至大约 99 pbw 的乙烯基吡咯烷酮和大于 0 至大约 20 pbw,更通常大约 1 至大约 10 pbw 的二烯丙基二甲基铵盐的单体混合物的自由基聚合制成的无规共聚物存在下进行。

[0091] 本发明的方法通常产生银纳米线的高收率。在一个实施方案中,大于或等于 70 重量%的银进料转化成纳米线,且少于 30 重量%的银进料转化成各向同性纳米结构,更通常大于或等于 80 重量%的银进料转化成纳米线,且少于 20 重量%的银进料转化成各向同性纳米粒子,和再更通常大于 90 重量%的银进料转化成纳米线,且少于 10 重量%的银进料转化成各向同性纳米结构。在一个实施方案中,大于或等于 99 重量%的银进料转化成纳米线,且少于 1 重量%的银进料转化成各向同性纳米结构。

[0092] 在一个实施方案中,该银纳米结构包含细长银纳米结构,已知为是具有大约 10 纳米至大约 2 微米,更通常大约 10 纳米至大约 150 纳米,再更通常大约 10 纳米至大约 60 纳米的直径和大约 5 微米至大约 300 微米,更通常大约 10 至大约 200 微米的长度的“银纳米线”。

[0093] 在一个实施方案中,该银纳米结构包含具有大约 10 纳米至大约 150 纳米,再更通常大约 10 纳米至大约 60 纳米的直径和大于 100、或大于 150、或大于 200、或大于 300 的长径比,即长度与直径的比率的银纳米线。

[0094] 在一个实施方案中,通过本发明的方法制成的纳米线表现出平均比由其中用聚(乙烯基吡咯烷酮)取代本发明的方法的共聚物组分的类似产品制成的纳米线更大的长径比。在一个实施方案中,通过本发明的方法制成的纳米线表现出平均比由其中用聚(乙烯基吡咯烷酮)取代本发明的方法的共聚物组分的类似产品制成的纳米线大至少 2 倍,更通常至少 3 倍的长径比。

[0095] 该产物混合物包含多元醇、共聚物和银纳米结构,其中该银纳米结构包含银纳米线并可包含非银纳米线的银纳米结构,如各向同性银粒子。

[0096] 可以通过例如重力分离、离心或过滤将银纳米结构与产物混合物的多元醇和共聚物组分分离。在一个实施方案中,然后在水、醇,通常(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)链烷醇,或水和链烷醇的混合物中洗涤该银纳米结构,以从分离出的纳米线中除去多元醇和共聚物的残留物。

[0097] 可通过将银纳米结构分散在极性非质子有机液体,如丙酮或乙腈中、接着借助重力分离或离心从该液体中分离纳米线来将通过本发明的方法制成的银纳米线与产物混合物中可能存在的其它非纳米线的银纳米结构组分分离。银纳米线倾向于从极性非质子液体中附聚并沉淀,而各向同性银纳米结构倾向于在极性非质子有机液体中保持悬浮。

[0098] 在一个实施方案中,对产物混合物施以重力分离,将分离出的产物混合物的银纳米线部分再分散在丙酮中并施以重力分离,并将分离出的丙酮分散体的银纳米线部分再分散在水、醇或其混合物中。

[0099] 与现有技术方法的聚(乙烯基吡咯烷酮)均聚物(其通常需要多次反复的水或水和醇洗涤以从银纳米结构产物中除去)相比,本发明的方法中所用的共聚物的残留物更容易从银纳米结构产物中清除。例如,通常可以在单个水/链烷醇洗涤步骤中从银纳米结构中除去该共聚物残留物,而从银纳米结构中除去聚(乙烯基吡咯烷酮)均聚物残留物通常需要 5 至 10 次重复类似的水/链烷醇洗涤步骤。减少或消除银纳米线分散体中的该共聚物或均聚物的量极其有益于利用该银纳米线容易地制造具有极高电导率的导电聚合物薄膜。本发明的分散体中的银纳米线可用于制造具有高电导率的聚合物薄膜而不需要现有技术方法所需的额外步骤,如反复洗涤步骤或热处理或加热和压制银纳米线网络以从纳米线表面移除乙烯基吡咯烷酮残留物的涂层和实现该网络的纳米线之间的金属-金属接触。



[0100] 在一个实施方案中,以包含分散在包含水、(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) 链烷醇或其混合物的液体介质中的银纳米线的分散体形式提供银纳米线。在该分散体的液体介质中包含链烷醇组分有益于降低该分散体的银纳米结构组分的氧化。

[0101] 在一个实施方案中,该纳米线分散体包含分散在水性介质中的银纳米线,其中该分散体包含小于 100 pbw 或小于 10 pbw 或小于 5 pbw 或小于 1 pbw 的共聚物 /1,000,000 pbw 的银纳米线。在一个实施方案中,该分散体包含不可检出量的该共聚物。

[0102] 通过本发明的方法制成的银纳米线可以与导电聚合物结合用作导电薄膜的组分。合适的导电聚合物包括导电聚噻吩聚合物、导电聚(硒吩)聚合物、导电聚(碲吩)(poly(telurophene)) 聚合物、导电聚吡咯聚合物、导电聚苯胺聚合物、导电稠多环杂芳族聚合物和任何此类聚合物的共混物。在一个实施方案中,该导电聚合物包含被称作 PEDT:PSS 的掺杂导电聚合物,其包含聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)或“PEDOT”和含有聚(苯乙烯磺酸)或“PSS”的水溶性聚合酸掺杂剂。这样的导电聚合物薄膜通常表现出高电导率和高光学透明度并可用作电子器件中的层。合适的电子器件包括包含一个或多个半导体材料层并利用电子经过所述一个或多个层的受控运动的任何器件,例如:将电能转换成辐射的器件,例如发光二极管、发光二极管显示器、二极管激光器或照明面板,通过电子过程检测信号的器件,例如光检测器、光导电池、光敏电阻器、光电开关、光电晶体管、光电管、红外(“IR”)检测器或生物传感器,将辐射转换成电能的器件,例如光伏器件或太阳能电池,和包括一个或多个具有一个或多个半导体层的电子构件,例如晶体管或二极管的器件。

[0103] 在一个实施方案中,与其中使用聚(乙烯基吡咯烷酮)均聚物代替本发明的方法的共聚物组分的类似方法相比,本发明的方法允许在反应混合物中使用更高浓度的银化合物,例如硝酸银,这能够产生具有更高浓度的银纳米结构,更通常银纳米线的产物混合物。

[0104] 在一个实施方案中,本发明的方法能够产生具有比通过其中使用聚(乙烯基吡咯烷酮)均聚物代替本发明的方法的共聚物组分的类似方法制成的银纳米线高的长径比的银纳米线。

[0105] 通常,通过本发明的方法制成的银纳米结构比通过使用聚(乙烯基吡咯烷酮)均聚物代替本发明的方法的共聚物组分的类似方法制成的银纳米结构更容易清洁,因为本发明的方法的共聚物组分的残留物比聚(乙烯基吡咯烷酮)均聚物的残留物更容易从银纳米线结构中除去。

#### [0106] 实施例 1A-1E 和对比例 C1

实施例 1A-1E 的聚(乙烯基吡咯烷酮-共-二烯丙基二甲基硝酸铵)无规共聚物(“聚(VP-共-DADMAN)”)各自通过使乙烯基吡咯烷酮单体与二烯丙基二甲基硝酸铵单体(“DADMAN”)共聚制成。

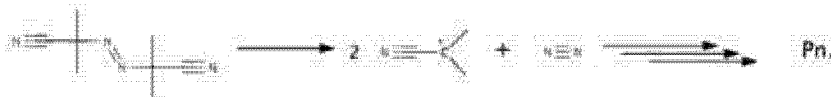
[0107] 通过使用硝酸银根据反应: $C_8H_{16}N^+Cl^- + AgNO_3 \rightarrow AgCl + C_8H_{16}N^+NO_3^-$ 用硝酸根抗衡离子交换二烯丙基二甲基氯化铵单体(“DADMAC”,显示在上述结构(b)中)的氯抗衡离子来制造 DADMAN 单体。通过将足量的硝酸银水溶液(Cl<sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>之间的摩尔比为 1:1)添加到 X/0.6 克的 60 重量% DADMAC 水溶液中,用硝酸根离子交换氯离子,其中 X = 1、2、4、8 或 16。

[0108] 该交换各自快速发生并产生白色氯化银沉淀物,其容易通过离心(在 2000 rpm 下 5 分钟)与 DAMAN 单体产物溶液分离。该沉淀物用 5 毫升水洗涤一次并再离心以回收所有

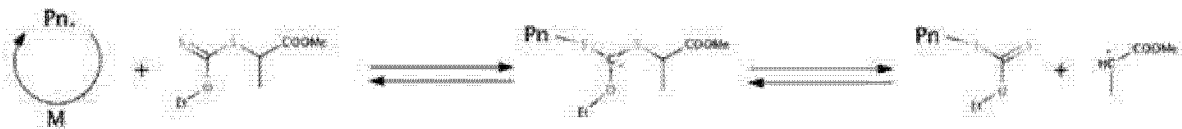
单体。然后用 0.2 微米过滤器过滤总交换单体溶液,接着如下所述用于共聚反应。

[0109] VP 和 DADMAN 单体根据下示通用图式 A、使用受控自由基聚合、使用偶氮双异丁腈 (AIBN) 作为聚合引发剂和使用硫代羰基硫基 (thiocarbonylthio) 转移剂共聚,以产生线性聚 (VP-共-DADMAN) 共聚物。

引发:



可逆链转移:



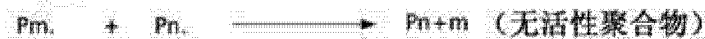
再引发:



链平衡:



终止:



图式A

[0110] 在 500 毫升夹套反应器中,将 90 克乙烯基吡咯烷酮(VP)、0.2 毫升硫代羰基硫基转移剂和 DADMAN 水溶液在氮气下加热至 68°C。然后根据下列时间表在该溶液中逐步加入 0.5 克 AIBN 在 10 克 VP 中的溶液:

- 在  $t = 0$  时,将 2 毫升 AIBN/VP 溶液添加到该溶液中,
- 在  $t = 20$  min 时,由于放热聚合反应,温度已升至大约 75°C,并加入 0.5 毫升 AIBN/VP 溶液,和
- 在  $t = 55$  min 时,反应器中的温度为大约 78°C,将预热至 68°C 的 150 毫升水与剩余 AIBN/VP 溶液一起添加到反应混合物中。

[0111] 在加入水和最终 AIBN/VP 溶液后,使反应混合物在 68°C 下再保持 4 小时,然后使其在室温下冷却另外 6 至 10 小时。然后使由此制成的粘性产物溶液在 750 毫升丙酮中沉淀并用 100 毫升丙酮等分部分洗涤两次。洗过的产物然后在真空下在氮气吹扫下在 70°C 下干燥一天,然后在使用前研磨并再干燥。通过上述聚合方法获得的理论重均分子量为大约 100,000 g/mol。这种方法的收率为通常大约 75%。该共聚物产物的代表性 <sup>1</sup>H NMR 和 FTIR 谱显示在图 1(a) 和 1(b) 中。

[0112] 通过与用于制造实施例 1A-1E 的共聚物的方法类似的方法但仅使用乙烯基吡咯

烷酮单体来制造对比例 C1 的聚(乙烯基吡咯烷酮)均聚物,即在反应混合物中不包括 DADMAN 单体。

[0113] 表 I

实施例号	DADMAN 含量 (wt%)
C1	0
1A	1
1B	2
1C	4
1D	8
1E	16

[0114] 实施例 2A-2G 和对比例 C2A-C2C

根据下述通用合成方法制造实施例 2A-2G 的银纳米线,其中改变添加到反应混合物中的共聚物的组成和硝酸银的量。在每种情况下,使用各实施例 1A-1E 的聚(VP-共-DADMAN)共聚物之一作为保护剂。

[0115] 通常,35 克乙二醇与 0.0055 克氯化锂一起在氮气吹扫下加热至 173°C 1 小时。在这种预处理结束时加入聚(VP-共-DADMAN)共聚物(通常为 1.5 克的量)。使用由溶解在 7.5 克乙二醇中的给定量(0.3 至 1.5 克)的硝酸银构成的进料溶液将硝酸银和更多乙二醇引入反应混合物中。在接种步骤(seeding step)中,然后将初始量的硝酸银(0.05 克,通常为 0.34 毫升含有在 7.5 克乙二醇中的 1 克硝酸银的进料溶液的形式)供入反应混合物,此时反应混合物的颜色变棕。在 6 分钟后,使用注射器将剩余硝酸银进料溶液以 1.5 毫升/分钟的速率添加到反应混合物中。在加入硝酸银进料时,反应混合物变深,颜色变灰,然后通常在开始添加硝酸银进料后大约 7 分钟内,纳米线在反应混合物中变得可见。根据添加硝酸银的总量,该反应花费大约 15 至大约 30 分钟达到完全。

[0116] 通过稀释和滴定测得反应混合物中所用的乙二醇(高纯无水乙二醇;Sigma-Aldrich Lot SHBB8374V;“Lot A”)的 pH 为 8.9。可以在图 5 中所示的滴定曲线在 V=0 mL 下的纵轴上读取纯乙二醇的 pH。在本实施例 2A-2G 和对比例 C2A-C2C 以及随后的实施例 3 和 4 中使用 Lot A 乙二醇。

[0117] 通过与用于制造实施例 2A-2G 的银纳米线的方法类似的方法制造对比例 C2-A 至 C2-C 的银纳米线,只是用对比例 C1 的聚(VP)均聚物取代聚(VP-共-DADMAN)共聚物。

[0118] 对于各合成,使该反应一直反应到硝酸银完全还原。通过重力分离从反应混合物中分离出实施例 2A-2G 的纳米线并通过用水和链烷醇的混合物洗涤而从该纳米线中除去聚(VP-共-DADMAN)残留物。通过重力分离从反应混合物中分离出对比例 C1-C3 的纳米线并且从纳米线中除去聚(VP)残留物需要多次(至少 5 次)重复的水/链烷醇洗涤步骤。在每种情况下,通过使银纳米线在丙酮和水的混合物中附聚并收集附聚的银纳米线而将银纳米线与各向同性银纳米结构分离。

[0119] 使用光学显微镜追踪各反应的演化并测定产物纳米结构的物理特征。纳米线合成反应中所用的聚合物或共聚物(和在聚(VP-共-DADMAN)共聚物的情况下,该共聚物的 DADMAN 含量)和用于制造实施例 2A-2G 和对比例 C2A-C2C 的银纳米线的 AgNO<sub>3</sub> 的量和各银纳米线的数均长度概括在下表 II 中。

[0120] 表 II

纳米线实施例号	合成实施例号中所用的聚合物或共聚物	AgNO <sub>3</sub> (wt%)	AgNO <sub>3</sub> 量 (g)	纳米线长度 (μm)
---------	-------------------	-------------------------	-------------------------	------------

2A	1A (1 重量% DADMAN)	1.25	0.5	15
2B	1A (1 重量% DADMAN)	2.5	1	25
2C	1B (2 重量% DADMAN)	2.5	1	16
2D	1B (2 重量% DADMAN)	2.9	1.16	18
2E	1D (8 重量% DADMAN)	1.25	0.5	5
2F	1D (8 重量% DADMAN)	2.5	1	20
2G	1D (8 重量% DADMAN)	3.75	1.5	27
C2A	C1 (聚(VP)均聚物)	1	0.4	10
C2B	C1 (聚(VP)均聚物)	1.25	0.5	12
C2C	C1 (聚(VP)均聚物)	2.5	1	产生不可回收的纳米结构的附聚物

[0121] 结果也作为纳米线直径与纳米线合成中所用的  $\text{AgNO}_3$  量和纳米线合成中所用的共聚物中的 DADMAN 量的相关关系的曲线图概括在图 2 中。产物纳米结构被分类为“细纳米线”（直径小于或等于 150 纳米且长度大于 5 微米的纳米结构）、“粗纳米线”（直径大于 150 纳米且长度大于 5 微米的纳米结构）和 / 或“纳米粒子”（长度小于或等于 5 微米的纳米结构）。该曲线图能将三个区域可视化, 即“纳米粒子”区域, 其中银纳米结构产物主要是纳米粒子, 和两个纳米线区域, “纳米线 - 区域 I”, 其中银纳米结构产物主要是细纳米线, 和“纳米线 - 区域 II”, 其中银纳米结构产物是细纳米线和粗纳米线的混合物, 在纳米粒子区域和纳米线区域 I 之间存在边界线“ $C_{\text{细}}$ ”, 并且在纳米线 - 区域 I 和纳米线 - 区域 II 之间存在边界线“ $C_{\text{粗}}$ ”。

[0122] 图 2 中绘制的结果表明, 使用聚(VP-共-DADMAN) 共聚物代替聚(VP) 均聚物使细银纳米线的生产移向更高的硝酸银浓度并可以在比纯聚(VP) 均聚物高最多 3 倍的浓度下实现细银纳米线的合成, 随着聚(VP-共-DADMAN) 共聚物的 DADMAN 含量从 0 提高到大约 2 重量% 并继续提高, 这一效应显著提高, 尽管在 DADMAN 含量从 2 重量% 进一步提高到 8% 时较不显著。将 DADMAN 含量提高到 8 重量% 以上看起来没有提供任何进一步的显著益处, 因为具有 8 重量% 的 DADMAN 含量的聚(VP/DADMAN) 共聚物和具有 16% 的 DADMAN 含量的聚(VP/DADMAN) 共聚物各自看起来产生基本相同的结果。

[0123] 可通过透射电子显微术(TEM)和 / 或扫描电子显微术(SEM)测定银纳米线的直径。实施例 2A 的银纳米线的 TEM 图像显示在图 6 中。实施例 2A 的银纳米线的直径为 55 纳米。

### [0124] 实施例 3

基本根据如上所述的用于制造实施例 2A-2G 的纳米线的方法、使用 0.5 克实施例 1E 的聚(VP-共-DADMAN) 共聚物(16 重量% DADMAN 含量)来制造实施例 3A-3C 的银纳米结构, 只是改变添加到反应混合物中的硝酸银的量。在用光学显微镜获取的图像上使用图像分析软件“ImageJ”测定制成的纳米结构的长度分布。

[0125] 图 3 显示实施例 3A-3C 的纳米结构产物的尺寸分布。各合成中所用的  $\text{AgNO}_3$  的量以及用于代表图 3 中的纳米结构产物的符号列在下表 III 中。

[0126] 表 III

实施例号	图 3 中的符号	$\text{AgNO}_3$ (wt%)	$\text{AgNO}_3$ 量 (g)
3A	正方形	1.25	0.5
3B	X	2.5	1
3C	三角形	3.75	1.5

[0127] 在 1.25 重量% 和 2.5 重量% 的  $\text{AgNO}_3$  浓度下, 仅产生细纳米线, 其中在 2.5 重量%  $\text{AgNO}_3$  下制成的纳米线(平均长度为大约 20 微米)比在 1.25 重量%  $\text{AgNO}_3$  下制成的那些(平均长度为大约 10 微米)明显更长。在 3.75 重量% 的  $\text{AgNO}_3$  浓度下, 制成细纳米线和粗纳米线的混合物。

**[0128] 实施例 4**

根据上文在实施例 2A-2G 中描述的方法、使用具有 1 重量 % DAMAN 含量的聚 (VP-共-DADMAN) 在两种不同的  $\text{AgNO}_3$  量下制造实施例 4A 和 4B 的银纳米线。

[0129] 图 4 显示实施例 4A 和 4B 的纳米结构产物的尺寸分布。各合成中所用的  $\text{AgNO}_3$  的量以及用于代表图 4 中的纳米结构产物的符号列在下表 IV 中。

[0130] 表 IV

实施例号	图 4 中的符号	图 2 的区域	$\text{AgNO}_3$ (wt%)	$\text{AgNO}_3$ 量 (g)
4A	三角形	I	1, 25	0.5
4B	X	II	2.5	1

**[0131] 实施例 5**

具有 1 重量 % DADMAN 含量的聚 (VP-共-DADMAN) 的减水 (reduced-water) 合成聚 (VP-共-DADMAN) 的合成由两个步骤构成：

第一步骤是抗衡离子交换以由市售 DADMAC (二烯丙基二甲基氯化铵) 形成 DADMAN (二烯丙基二甲基硝酸铵)。为了交换抗衡离子, 将 13.54 克  $\text{AgNO}_3$  溶解在 6.44 克去离子水中的溶液添加到在水中的 21.00 克 DADMAC (65 重量 %) 中。 $\text{AgNO}_3$  与 DADMAC 的摩尔比为 1 比 1.05 以除去所有  $\text{AgNO}_3$  (否则这会赋予该溶液黑色)。在涡旋搅拌后, 出现两个相。收集上清液, 其含有在水中的 DADMAN。 $\text{AgCl}$  的白色银固体沉淀物用 5 毫升水洗涤, 然后二次离心以从中萃出所有 DADMAN 单体。合并的上清液经 0.20 微米过滤器过滤并添加到 1452 克乙烯基吡咯烷酮 (VP) 和 130 克分子筛中。将该单体摇振 1 小时, 此后除去分子筛。随后将该溶液引入 5 升三颈圆底烧瓶反应器中。

[0132] 通过将 2.20 克 AIBN 添加到 20.8 克 (大约 20 毫升) VP 中, 单独制备引发剂溶液。

[0133] 将该单体混合物加热至  $60^\circ\text{C}$  并搅拌。将 6.66 克硫代羰基硫基转移剂和 2.5 克引发剂溶液添加到 5 升烧瓶中。然后每 30 分钟加入 2.5 克引发剂溶液。使反应温度保持在  $57$  至  $62^\circ\text{C}$  之间。在 7.5 小时后, 将 500 克甲醇添加到烧瓶中以降低反应物的粘度并使该反应搅拌直到 12 小时。获得黄色粘稠透明液体。

[0134] 由于 VP 和 DADMAN 可溶于二乙醚而聚 (VP-共-DADMAN) 不可溶, 通过在这种溶剂中选择性沉淀, 将该共聚物与剩余单体分离。1 体积共聚物使用 2 体积醚。从所得白色沉淀物中除去醚, 其随后在护罩中, 然后在真空炉中干燥。将干燥的共聚物研磨以获得白色微黄的细粉。

**[0135] 实施例 6**

具有 1 重量 % DADMAN 含量的聚 (VP-共-DADMAN) 的另一减水合成聚 (VP-共-DADMAN) 的合成由两个步骤构成：

第一步骤是抗衡离子交换以由市售 DADMAC (二烯丙基二甲基氯化铵) 形成 DADMAN (二烯丙基二甲基硝酸铵)。为了交换抗衡离子, 将 13.54 克  $\text{AgNO}_3$  溶解在 6.44 克去离子水中的溶液添加到在水中的 21.00 克 DADMAC (65 重量 %) 中。 $\text{AgNO}_3$  与 DADMAC 的摩尔比为 1 比 1.05 以除去所有  $\text{AgNO}_3$  (否则这会赋予该溶液黑色)。在涡旋搅拌后, 出现两个相。收集上清液, 其含有在水中的 DADMAN。 $\text{AgCl}$  的白色银固体沉淀物用 5 毫升水洗涤, 然后二次离心以从中萃出所有 DADMAN 单体。合并的上清液经 0.20 微米过滤器过滤并添加到 1452 克乙烯基吡咯烷酮 (VP) 和 130 克分子筛中。将该单体摇振 1 小时, 此后除去分子筛。随后将该溶液引入 5 升三颈圆底烧瓶反应器中。

[0136] 通过将 2.20 克 AIBN 添加到 20.8 克(大约 20 毫升) VP 中,单独制备引发剂溶液。

[0137] 将该单体混合物加热至 60°C 并搅拌。将 6.66 克硫代羰基硫基转移剂和 2.5 克引发剂溶液添加到 5 升烧瓶中。然后每 30 分钟加入 2.5 克引发剂溶液。使反应温度保持在 57 至 62°C 之间。

[0138] 在 7.5 小时后,将 500 克乙二醇添加到烧瓶中以降低反应物的粘度。将温度升至 70°C 并在 1 小时后加入另外 500 克乙二醇。使该反应搅拌直到 12 小时。获得黄色粘稠透明液体。

[0139] 该共聚物悬浮液不经进一步提纯就这样用于银纳米线合成。

#### [0140] 实施例 7

在乙二醇中使用聚(VP-共-DADMAN) 获得高长径比的银纳米线,这要求添加碱。

[0141] 通过稀释和滴定测得反应混合物中所用的乙二醇(高纯无水乙二醇; Sigma-Aldrich Lot SHBC6651V;“Lot B”)的 pH 为 4.6。可以在图 7 中所示的滴定曲线在 V=0 mL 下的纵轴上读取纯乙二醇的 pH。在本实施例 7 和随后的实施例 8 和 9 中使用 Lot B 乙二醇。

[0142] 将 1.8 毫克氯化锂(LiCl)、2.4 毫克氢氧化锂(LiOH)和 0.5 克具有 1 重量% DAMAN 含量的聚(VP-共-DADMAN) 添加到 44 克乙二醇中并在氮气气氛和中等搅拌(100 - 300 rpm)下加热至 175°C 30 分钟。在接种步骤中,然后将初始量的硝酸银(溶解在 0.45 毫升乙二醇中的 14 毫克 AgNO<sub>3</sub>) 添加到反应混合物中。然后将硝酸银进料溶液(溶解在 12 克乙二醇中的 0.37 毫克(gm) AgNO<sub>3</sub>) 以 1.5 毫升/分钟的速率逐滴供入反应混合物中。在进料开始 15 分钟后通过在冰中骤冷该溶液来停止反应。

[0143] 通过重力分离从反应混合物中分离出实施例 7 的纳米线并根据前述实施例中描述的分离步骤基本除去聚(VP-共-DADMAN) 残留物。

[0144] 实施例 7 的纳米线的 SEM 图像显示在图 8 中。发现该纳米线的平均直径为大约 47 纳米,并发现平均长度为大约 20 微米。图 9 显示如通过光学显微术看出的实施例 7 的纳米线的图像。

#### [0145] 实施例 8

通过与用于制造实施例 7 的银纳米线的方法类似的方法制造实施例 8 的银纳米线,只是将 LiOH 换成 5.8 毫克氢氧化钾(KOH)。

[0146] 图 10 显示如通过光学显微术看出的实施例 8 的纳米线的图像。发现实施例 8 的纳米线的平均直径为大约 65 纳米,并发现平均长度为大约 25 微米。

#### [0147] 实施例 9

通过与用于制造实施例 7 的银纳米线的方法类似的方法制造实施例 9 的银纳米线,只是将 LiOH 换成 4.1 毫克氢氧化钠(NaOH)。

[0148] 图 11 显示如通过光学显微术看出的实施例 9 的纳米线的图像。发现实施例 9 的纳米线的平均直径为大约 57 纳米,并发现平均长度为大约 22 微米。

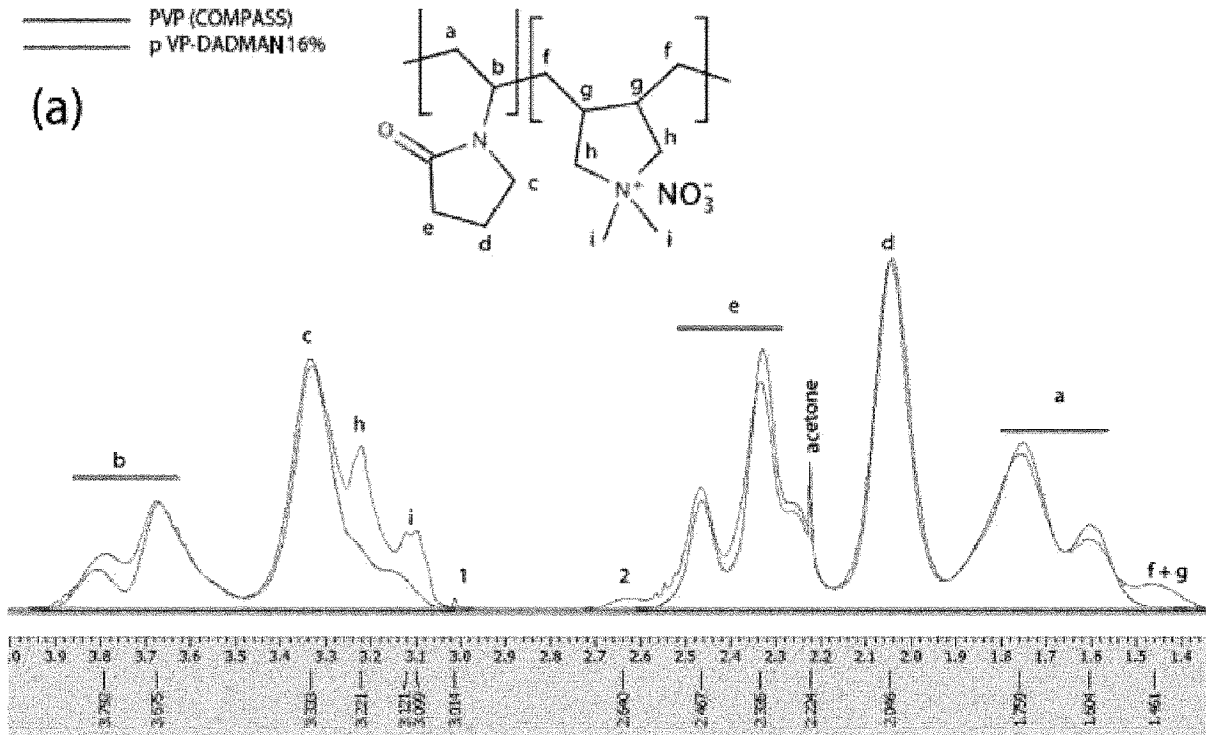


图 1(a)

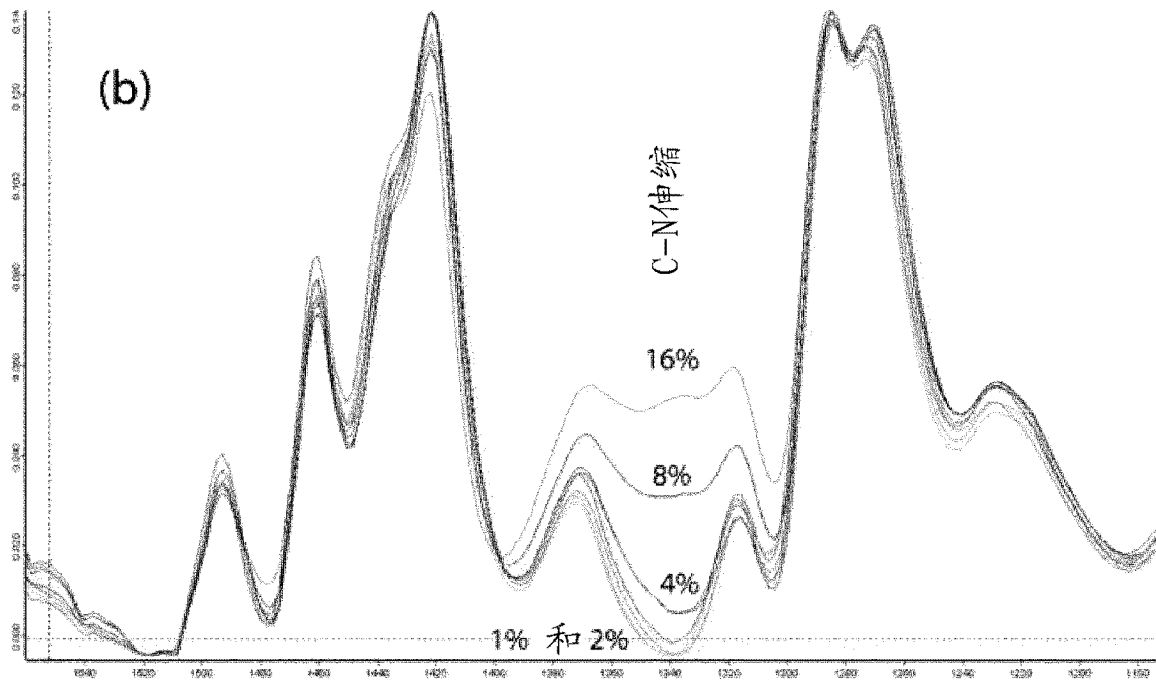


图 1(b)

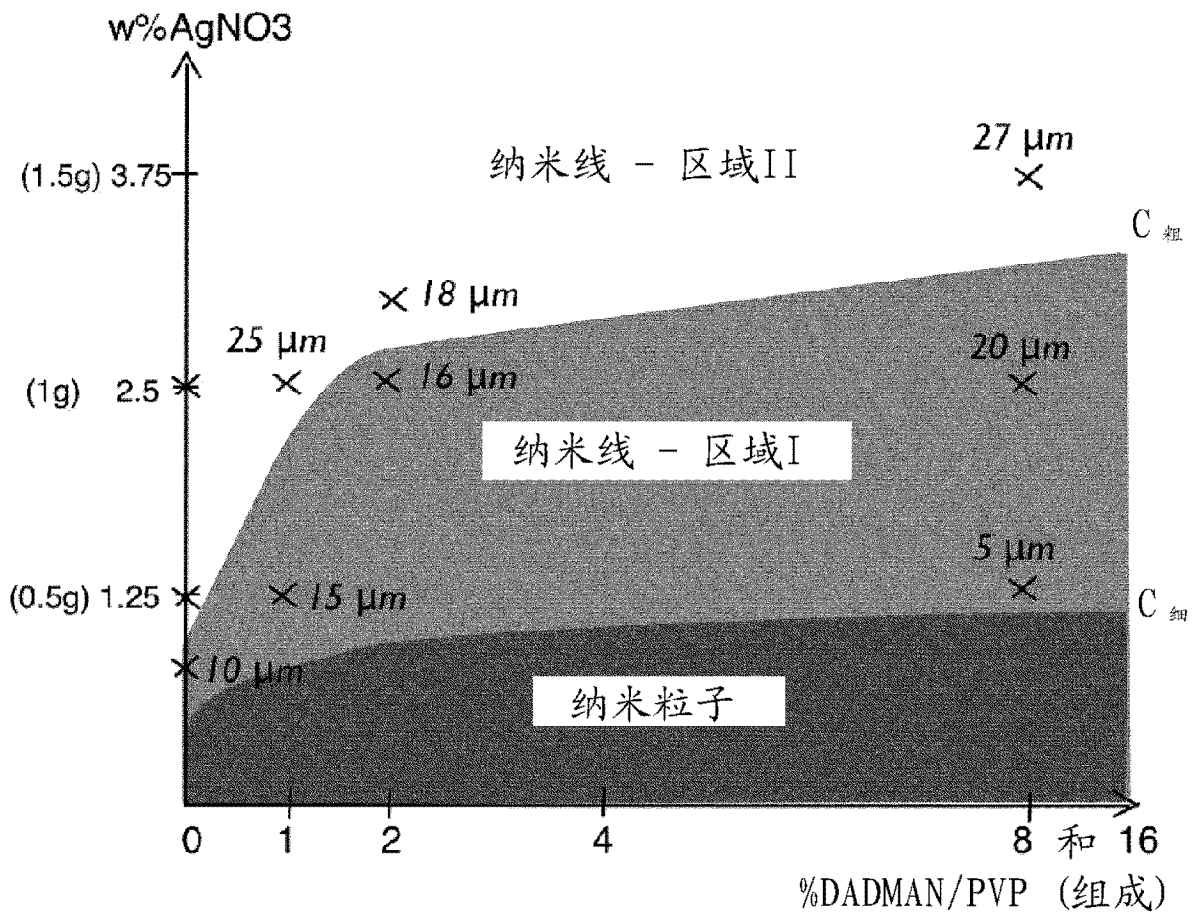


图 2



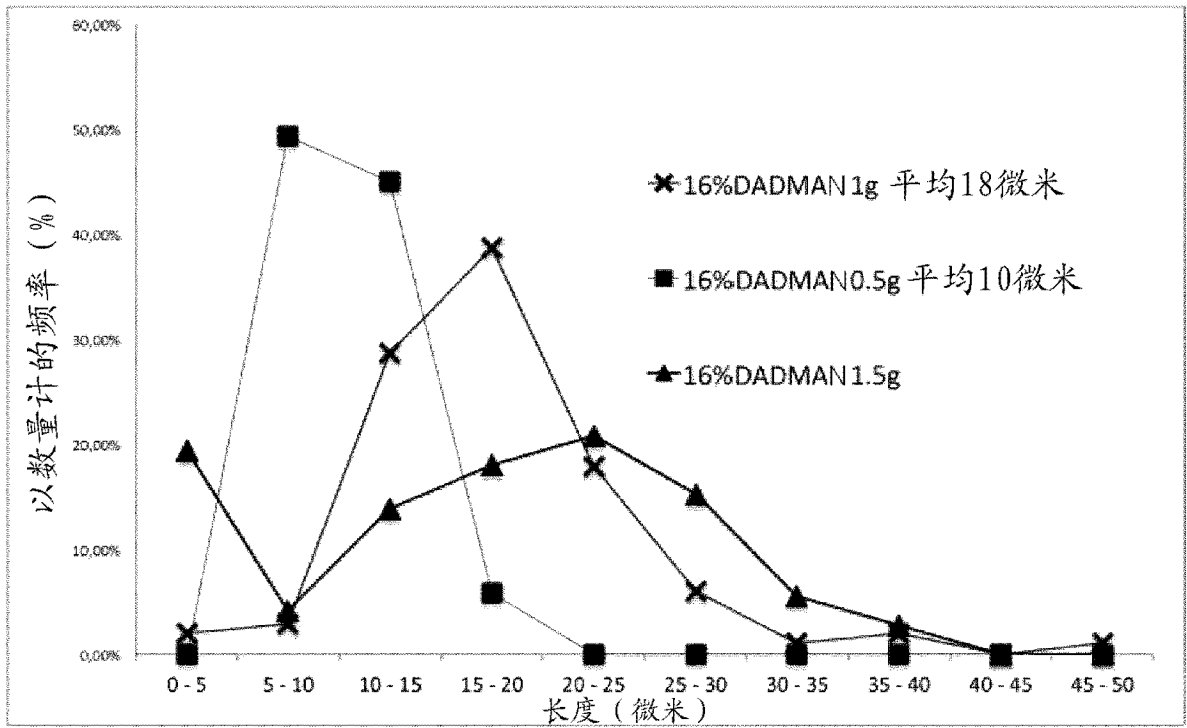


图 3

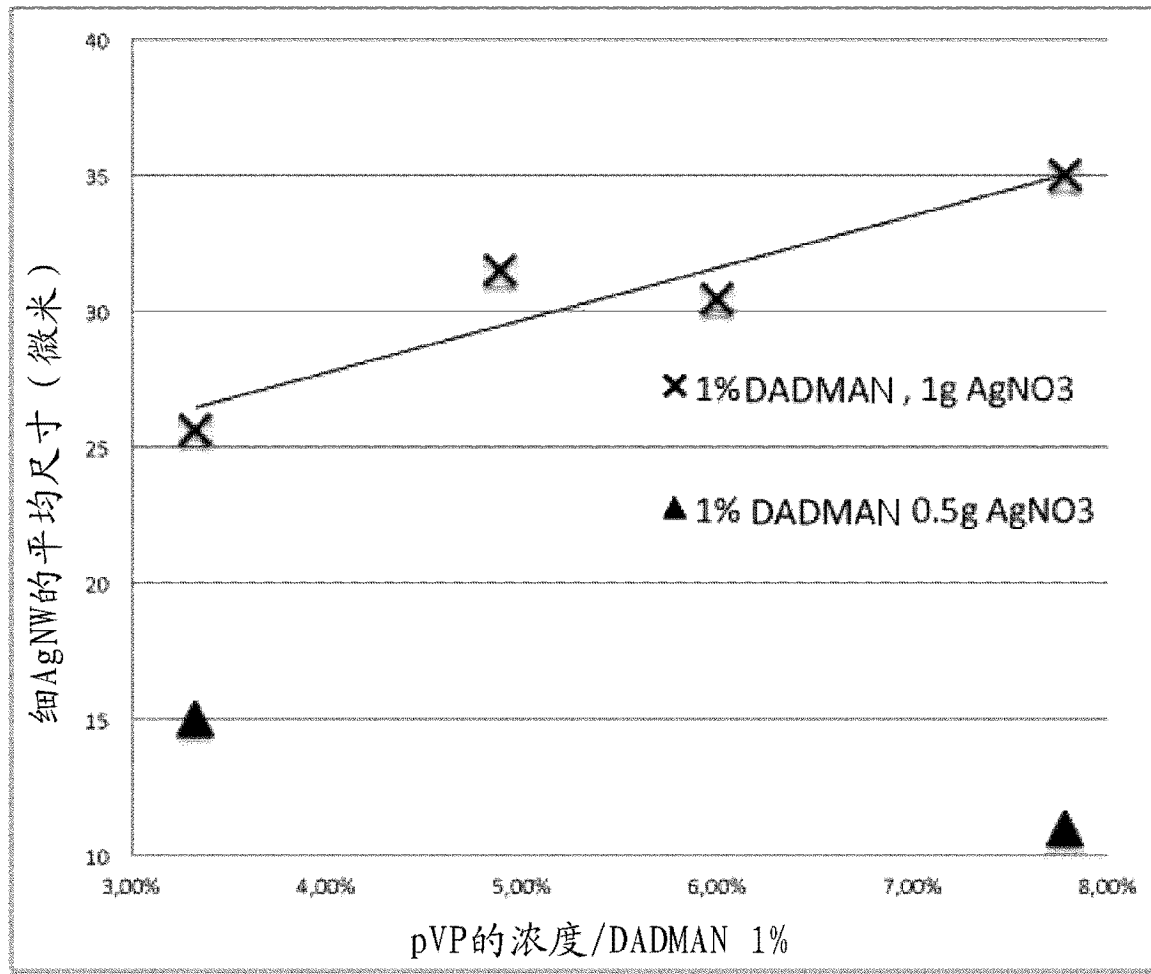


图 4

EP1. .... 0.06  
HCl浓度 ..... 0.10  
氢氧化物 (hydroxyde) ..... 36.00 ppm

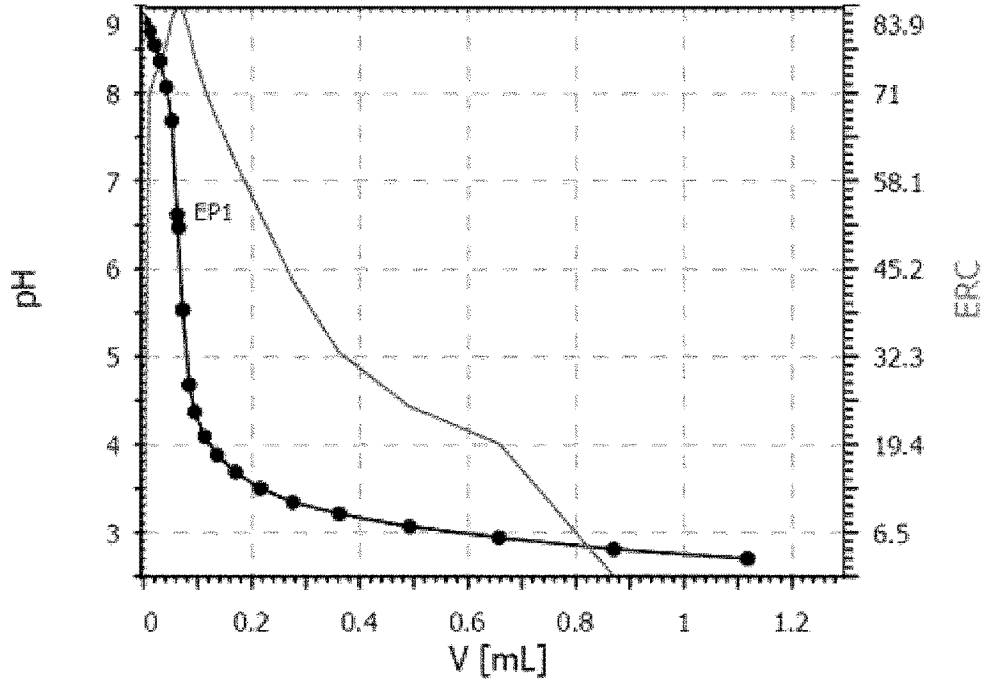


图 5

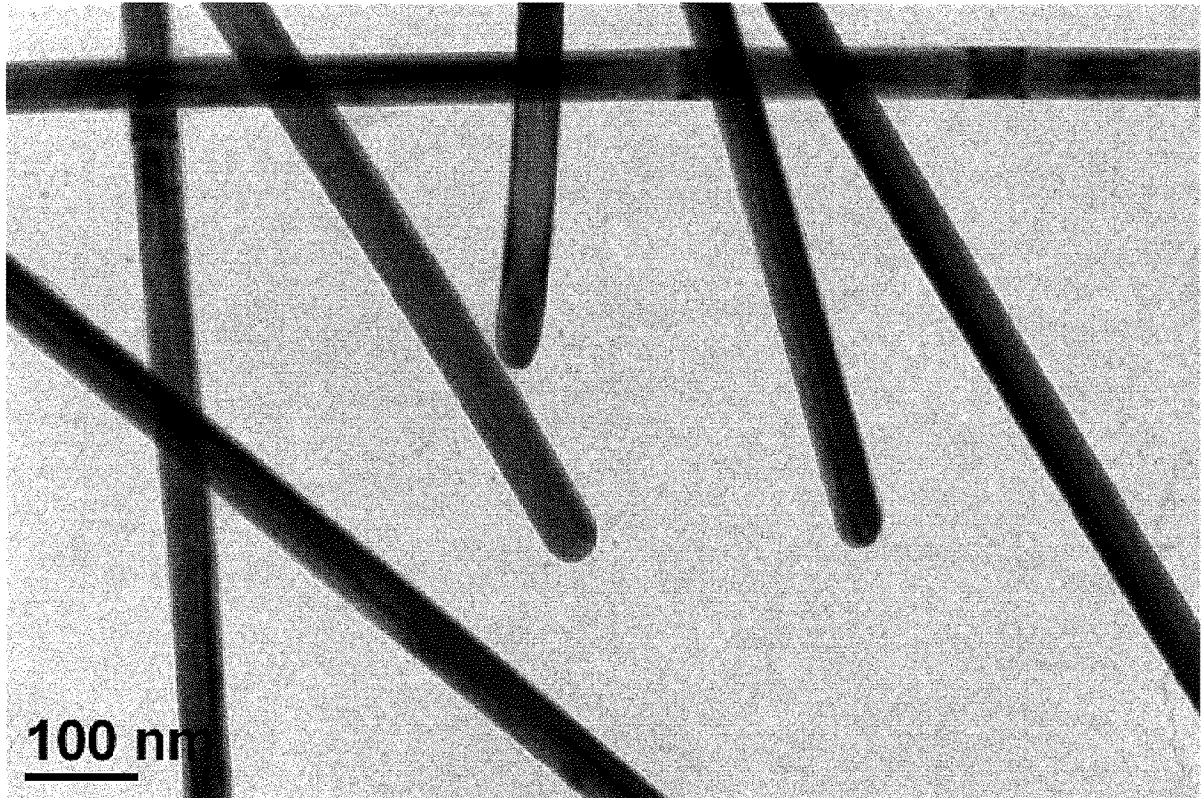


图 6

EP1 ..... 无效  
HCl浓度 ..... 0.10  
氢氧化物(hydroxyde) ..... 无效 ppm

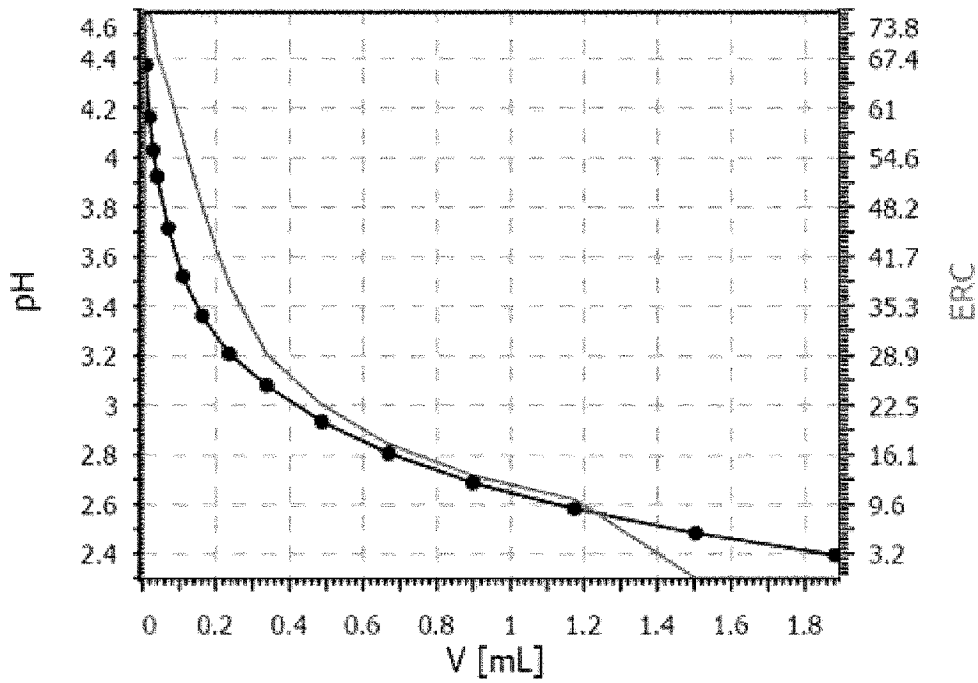


图 7

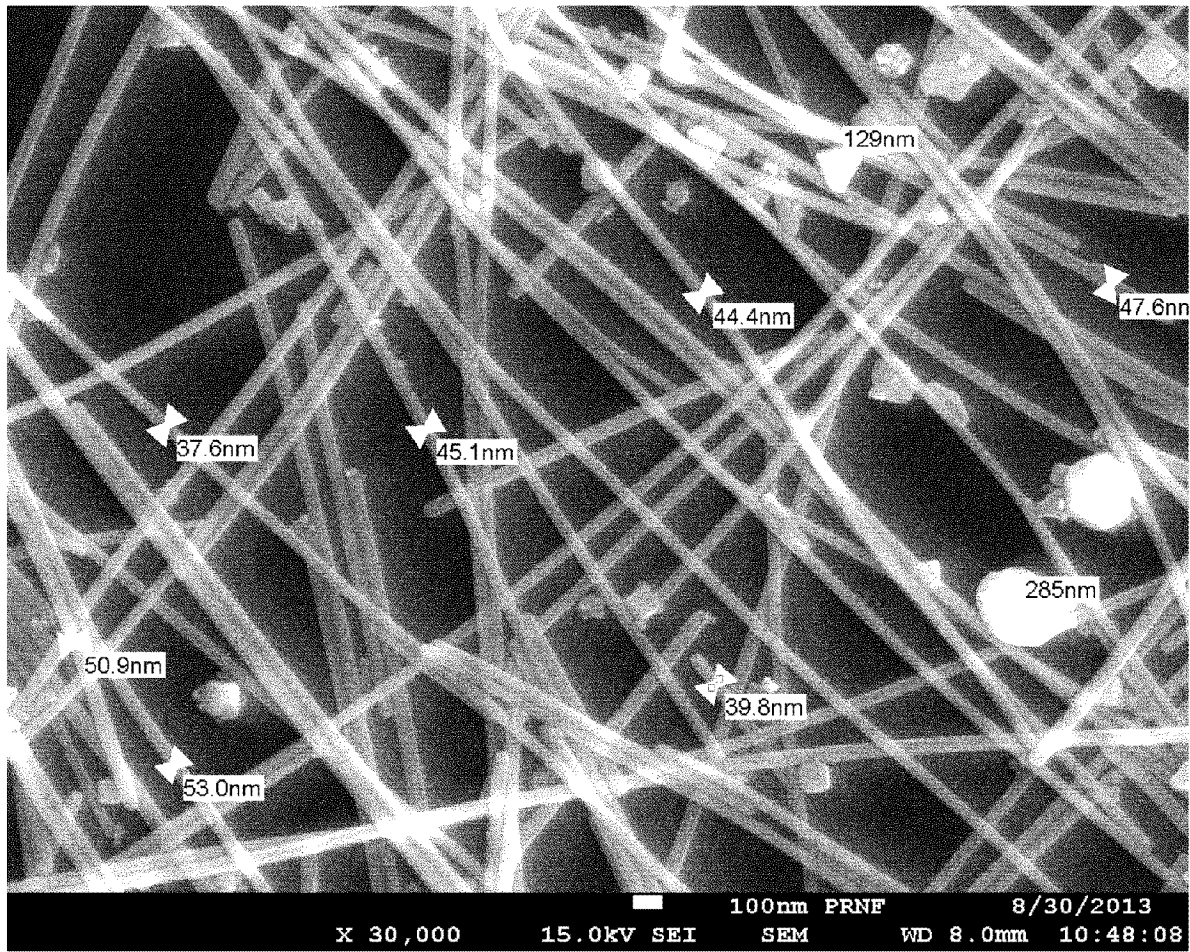


图 8

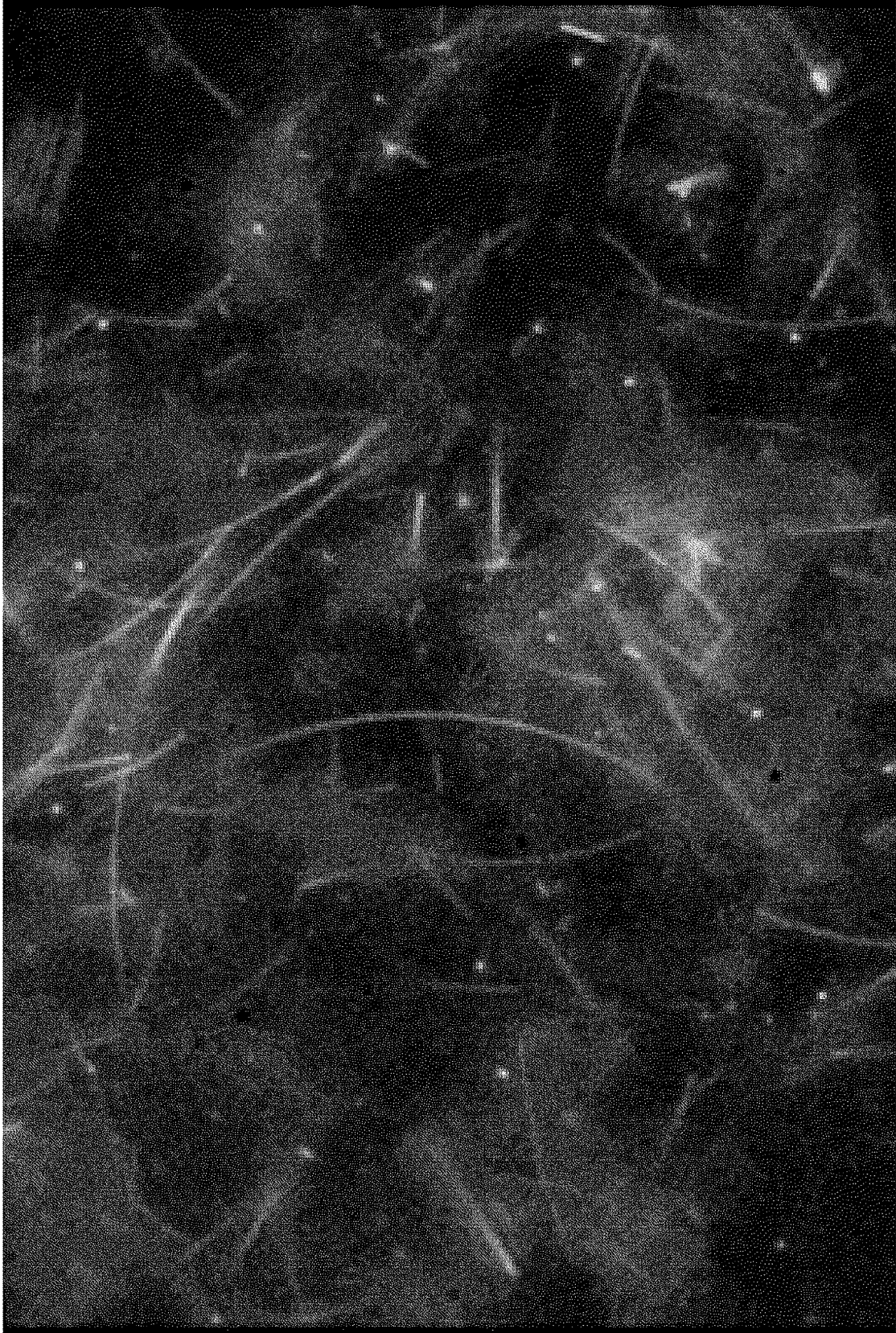


图 9



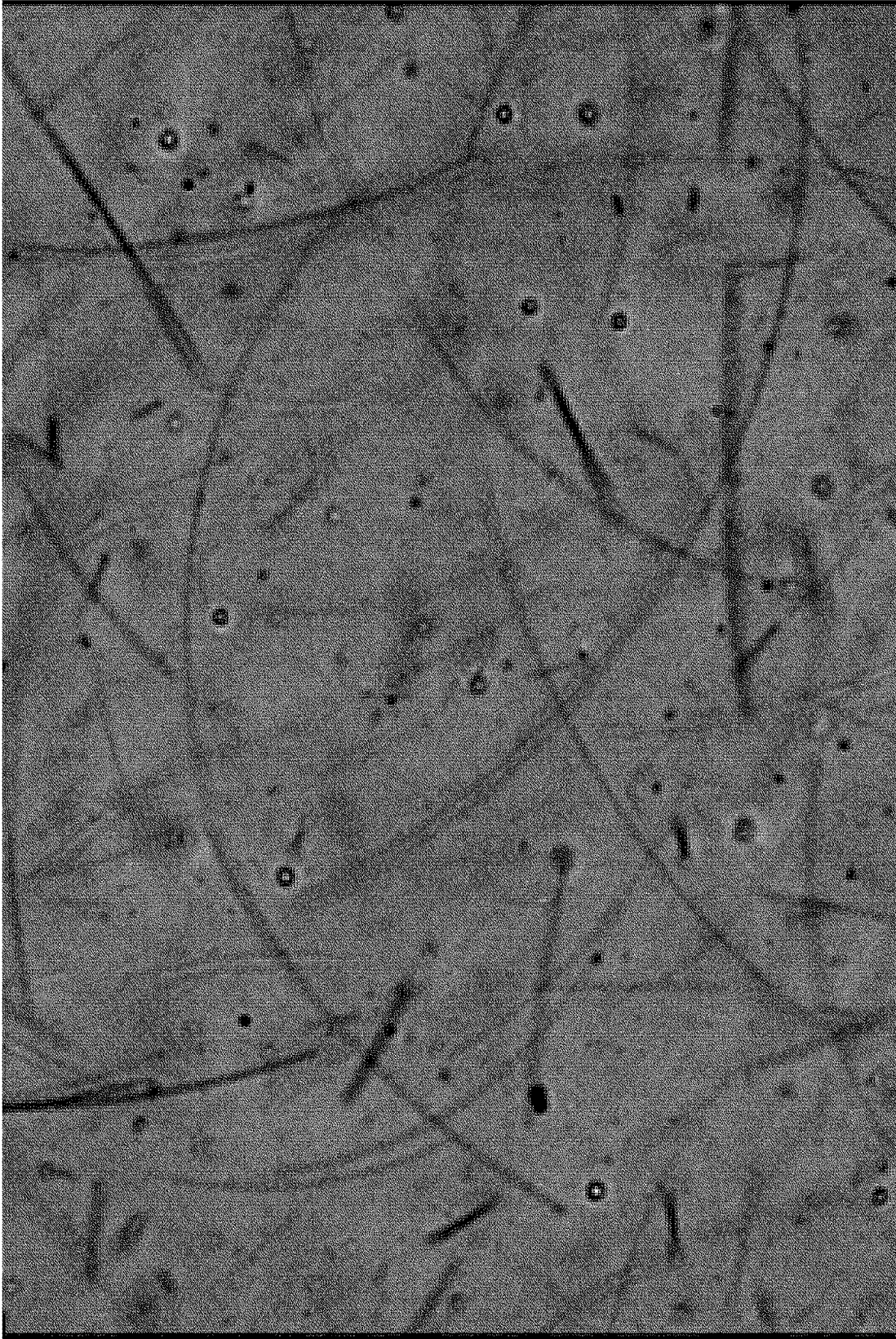


图 10



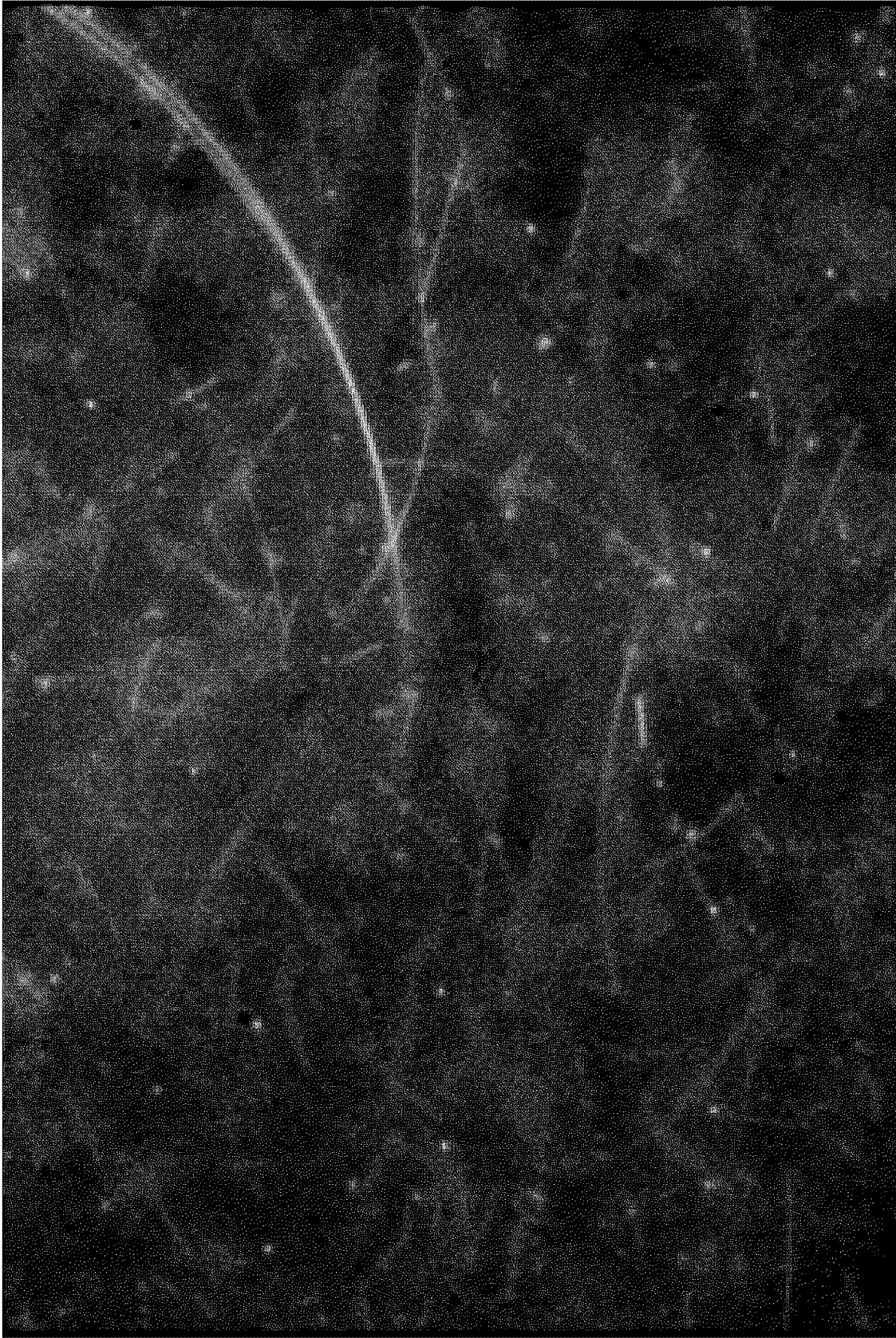


图 11