

# 苯乙烯和 *N*-乙烯基吡咯烷酮共聚物/Ag 复合微球的制备及性能研究\*

李桂英\*\* 张 停 刘建文 戚旻熠

(鲁东大学化学与材料科学学院 烟台 264025)

**摘 要** 首先用无皂乳液聚合法制备了单分散聚苯乙烯 (PSt) 乳液, 以此为种子乳液, 使用 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 为交联剂, 过硫酸钾 (KPS) 为引发剂, 进行苯乙烯和 *N*-乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 共聚合制备了以 PSt 为核、St 和 NVP 共聚物为壳的具有核-壳结构的聚合物微球 (P(St-NVP)). 以此微球为模板通过化学沉积法得到了粒径分布均匀、单分散的 P(St-NVP)/Ag 复合微球. 傅里叶红外光谱、X-射线衍射、扫描电镜、透射电镜、激光粒度仪和紫外-可见光谱对复合微球的结构、形貌、物相及催化性能进行了表征. 结果表明, P(St-NVP)/Ag 复合微球具有规则的球形结构, 粒径在 400 ~ 700 nm 之间, 随交联剂浓度或种子乳液浓度的增加, 复合微球粒径减小. 粒径在十几个纳米左右的银粒子均匀分布在微球表面和内部. 载银复合微球在 NaBH<sub>4</sub> 还原 4-硝基苯酚为 4-氨基苯酚的模型反应中表现出较高的催化活性.

**关键词** 苯乙烯, *N*-乙烯基吡咯烷酮, 复合微球, 纳米银, 催化性能

核壳结构复合微球是由 2 种或 2 种以上的物质分别形成内核和外壳, 通过物理或化学作用相互连接形成的复合多相结构<sup>[1,2]</sup>. 其中, 核壳结构的壳层不仅可以调整粒子的表面特性, 改变表面电荷密度、生物相容性、稳定性及分散性, 还可以通过特殊梯度结构, 将外壳粒子特有的催化活性、电学性能和光学特性等赋予内核微粒<sup>[3~5]</sup>. 因而核壳结构复合微球集有机、无机纳米粒子等诸多性质于一体, 能够实现磁学、力学、热学、电学、催化等复合性能的调控, 在生物医药、组装材料、催化领域具有广阔的应用前景<sup>[6~10]</sup>.

核壳结构复合微球的制备方法主要有化学沉积法、声化学法、溶胶-凝胶法、自组装法及模板法等<sup>[11~14]</sup>. 其中, 模板法是制备具有特殊结构和性能的复合微球的重要方法, 其优点是可利用模板的结构组成来调控复合材料的结构及性能<sup>[15,16]</sup>. 化学沉积法是利用分散在溶液中的微粒通过在中心粒子表面和体系的沉淀反应或利用中心粒子表面和体系的直接反应而得到. 这两种方法共用可制备形貌规整、单分散的核壳结构复合微球. 本文首先通过无皂乳液聚合法制备单分散 PSt 种子乳液, 然后以过硫酸钾 (KPS) 为引发剂, *N,N*-亚甲

基双丙烯酰胺 (MBA) 为交联剂对苯乙烯 (St) 和 *N*-乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 进行共聚合制备具有核壳结构的交联微球 P(St-NVP). 以此复合微球为模板, 利用化学沉积法制备负载银的复合微球 P(St-NVP)/Ag, 并通过复合微球催化硼氢化钠还原 4-硝基苯酚的模型反应研究复合微球的催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

苯乙烯 (St)、*N*-乙烯基吡咯烷酮 (NVP), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 减压蒸馏后使用; 过硫酸钾 (KPS)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)、丙烯酸 (AA), 分析纯, 天津市瑞金特化学有限公司; 硝酸银 (AgNO<sub>3</sub>), 分析纯, 北京化工厂; 硼氢化钠 (NaBH<sub>4</sub>), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司.

### 1.2 单分散种子乳液的制备

采用无皂乳液聚合法制备 PSt 种子乳液. 将 0.57 g AA、50 mL 蒸馏水加入到装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中, 室温搅拌 3 min 使其成为均匀溶液, 然后加入 7.80 g St 单体, 继

\* 2012-07-24 收稿, 2012-09-29 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 21204035) 和山东省自然科学基金 (基金号 ZR2011BQ007) 资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: guiyingli@126.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12226

续搅拌 30 min,通氮气保护,将 0.24 g 引发剂 KPS 溶于 10 mL 水中,用滴液漏斗以半连续状态加入到反应体系中,在 70℃ 的恒温水浴中反应 7 h,得到固含量为 10.2% 的 PSt 种子乳液。

1.3 P(St-NVP) 核壳微球的制备

如表 1 所示,将 30 g PSt 种子乳液(含 3.06 g

PSt 乳胶粒)、变化量的引发剂 KPS、交联剂 MBA 和 50 mL 蒸馏水分散于三口瓶中,搅拌 30 min,然后加入一定量的单体 NVP 和 St,通氮气保护,70℃ 恒温水浴中反应 6 h. 停止加热,离心并抽滤,用去离子水 and 无水乙醇多次洗涤、干燥得到 P(St-NVP)核壳微球。

Table 1 Synthesis of composite particles

| Samplecode | St(g) | NVP(g) | MBA(g) | KPS(g) | PSt seed(g) |
|------------|-------|--------|--------|--------|-------------|
| PSN-1      | 6.35  | 5.23   | 0.0503 | 0.2698 | 30          |
| PSN-2      | 6.35  | 5.23   | 0.0760 | 0.2680 | 30          |
| PSN-3      | 6.35  | 5.23   | 0.1049 | 0.2656 | 30          |
| PSN-4      | 6.35  | 5.23   | 0.0760 | 0.2620 | 35          |
| PSN-5      | 6.35  | 5.23   | 0.0760 | 0.2661 | 40          |

1.4 P(St-NVP)/Ag 复合微球的制备

称取一定量的 P(St-NVP)微球,分散于 50 mL 去离子水中,形成均匀乳液,加入 5 mL 浓度为  $5 \times 10^{-3}$  mol/mL 的  $\text{AgNO}_3$  溶液,室温下搅拌 12 h,然后加入 10 mL 浓度为  $5 \times 10^{-3}$  mol/mL 的  $\text{NaBH}_4$ ,室温搅拌 2 h,抽滤,洗涤,干燥即得 P(St-NVP)/Ag 复合微球. 制备过程如图 1 所示。

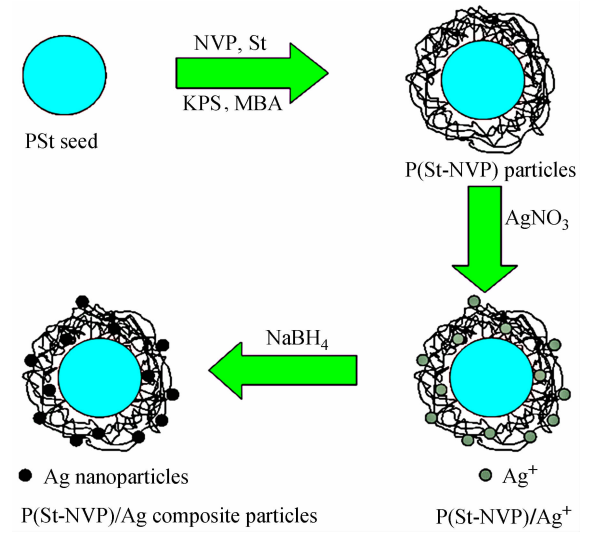


Fig. 1 Scheme for preparation process of P(St-NVP)/Ag composite particles

1.5 复合微球的表征及催化性能测试

试样经 KBr 压片,采用 MAGNA550 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),在  $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  范围内测定样品的红外光谱;采用日本理学 Rigakud/Max2500VPC 转靶 X-射线多晶衍射仪对复合微球进行物相分析;采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-1230 型透射电子显微镜

(TEM)观察微球的表面形貌;采用 LS13320 型激光衍射粒度分析仪测定复合微球的粒径及分布. 采用日本 JEOL 公司 Quest Level-2 型 X 射线能谱分析仪(EDS)测试微球表面银纳米粒子含量. 利用  $\text{NaBH}_4$  还原 4-硝基苯酚为 4-氨基苯酚的反应来测定复合微球的催化性能. 将 0.015 g 复合微球加入到 80 mL 浓度为 4.18 g/mL 的对硝基苯酚溶液中,加入 0.055 g  $\text{NaBH}_4$ ,采用 UV-2550 紫外-可见分光光度计记录反应体系在不同时间下的紫外光谱,扫描波长范围为  $250 \sim 550 \text{ nm}$ .

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 2 为 PSt 模板和 P(St-NVP)/Ag 复合微球的红外光谱图. 在 PSt 模板的红外光谱图中, $3026 \text{ cm}^{-1}$  处是苯环中  $\text{—CH}$  的伸缩振动吸收峰, $2922 \text{ cm}^{-1}$  处为饱和键  $\text{—CH}$  的伸缩振动吸收峰, $1493$

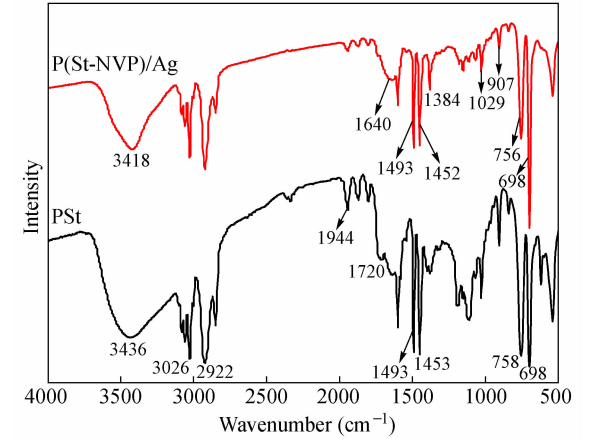


Fig. 2 FTIR spectra of PSt and P(St-NVP)/Ag composite particles

$\text{cm}^{-1}$  和  $1453\text{ cm}^{-1}$  处为苯环中  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动吸收峰,  $756$  和  $698\text{ cm}^{-1}$  处为单取代苯环上的  $-\text{CH}$  面外弯曲振动,  $1944\text{ cm}^{-1}$  处为单取代苯环上  $-\text{CH}$  面外弯曲振动的倍频峰.  $1720$  和  $3429\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是聚合时加入的少量丙烯酸的特征峰. 在  $\text{P}(\text{St-NVP})/\text{Ag}$  复合微球的红外光谱图中, 除了有聚苯乙烯的特征吸收峰以外, 在  $1640\text{ cm}^{-1}$  附近的宽峰为吡咯环的伸缩振动峰与 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺特征峰的组合峰,  $1029$  和  $907\text{ cm}^{-1}$  处的峰为饱和键中  $\text{C}-\text{C}$  的吸收峰. 此外, 谱图中还可以看到到纳米银的特征指纹峰 ( $1632$ ,  $1384$  和  $1029\text{ cm}^{-1}$ ). 由于在复合微球的制备过程中加入了少量丙烯酸和 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺, 所以红外谱图中存在其部分特征吸收峰.

2.2 XRD 分析

图 3 是  $\text{P}(\text{St-NVP})/\text{Ag}$  复合微球的 XRD 谱图. 从图中可以看到, 在  $2\theta$  值约为  $38.1^\circ$ ,  $44.3^\circ$ ,  $64.5^\circ$  和  $77.4^\circ$  处出现尖锐峰, 与纯银纳米粒子衍射峰的位置一致, 反映了银纳米粒子面心立方结构 (111), (200), (220) 和 (311) 的 4 个晶面<sup>[17]</sup>. 样品的衍射峰较尖锐, 说明复合微球中生成的银粒子晶型较好.

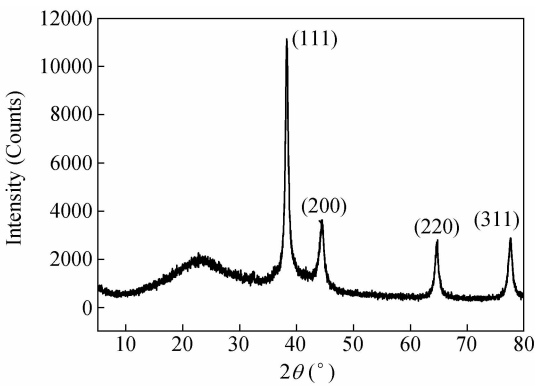


Fig. 3 XRD patterns of  $\text{P}(\text{St-NVP})/\text{Ag}$  composite particles

2.3 微球形貌分析

图 4(a~c) 为不同制备条件下得到的  $\text{P}(\text{St-NVP})/\text{Ag}$  复合微球的 SEM 图. 从图中可以看出, 复合微球具有规则的球形结构, 其粒径在  $400\text{ nm}$  到  $700\text{ nm}$  之间, 粒径分布较均匀. 图 4(d) 为  $\text{P}(\text{St-NVP})/\text{Ag}$  复合微球的 TEM 图片. 复合微球呈现大小均匀的球形结构, 粒径在  $400\text{ nm}$  左右, 与扫描电镜观察到的结果基本一致. 从图 4(d) 的插图可以清楚地观察到微球表面和内部负载有粒径在十几个纳米左右的银粒子. 由于微球内部 PSt 模板上含有少量的丙烯酸基团以及微球壳层 PVP 中的氮原子都比较容易与  $\text{Ag}^+$  络合, 因此该复合微球可较好地稳定银纳米粒子.

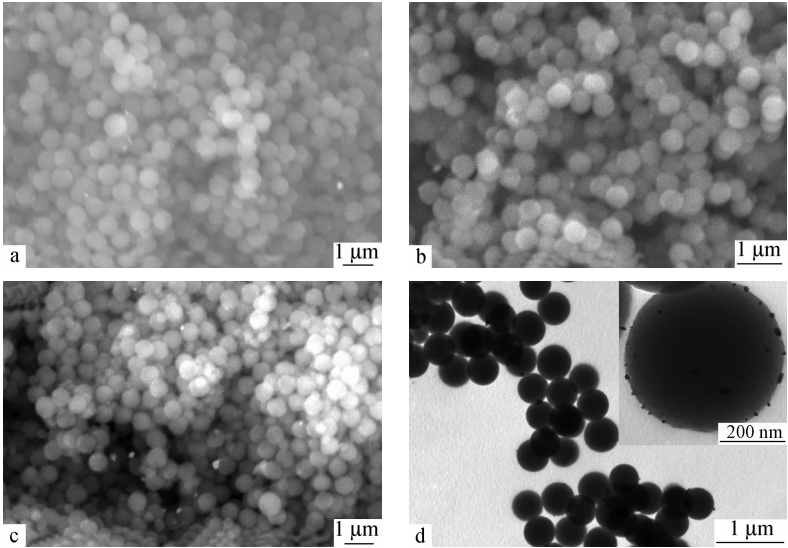


Fig. 4 SEM images of  $\text{P}(\text{St-NVP})/\text{Ag}$  composite particles (a) PSN-2, (b) PSN-3, (c) PSN-4 and TEM images of PSN-3 (d)

2.4 粒径分析

图 5 是激光粒度分析仪测量的复合微球 PSN-3 的粒径分布图. 从图中可以看到, 复合微球

粒径为单峰分布, 平均粒径为  $0.82\text{ }\mu\text{m}$ . 这一结果比由 SEM、TEM 测定的粒径稍大, 这是由于激光粒度仪测量时微球被分散在水中, 微球表面聚合

物末端会发生一定程度的溶胀,而 SEM 和 TEM 测定时样品处于干燥状态. 由激光粒度仪测量的其他复合微球的粒径及粒径分布(PDI)列于表 2. 从表中可以看到,复合微球的粒径随模板乳液用量的增加而减小,粒度分布均匀性增加,微球粒径随交联剂用量的增加而减小. 表 2 还列出了 EDS 测量的微球表面负载银纳米粒子的含量在 21%~24% 之间,随交联剂用量的增加,微球表面银负载量略有降低.

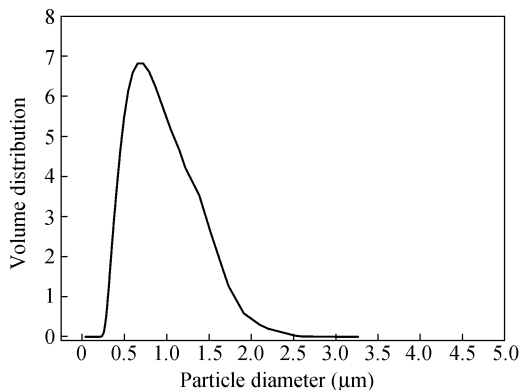


Fig. 5 Particle diameter distribution of the PSN-3 composite particles

**Table 2** Particles size and PDI of P ( St-NVP )/Ag composite particles

| P (St-NVP)/Ag<br>code | Particles size<br>( μm ) | PDI   | $W_{Ag}$<br>( % ) |
|-----------------------|--------------------------|-------|-------------------|
| PSN-1                 | 1. 22                    | 1. 79 | 24. 2             |
| PSN-2                 | 1. 01                    | 1. 37 | 24. 6             |
| PSN-3                 | 0. 82                    | 1. 33 | 22. 5             |
| PSN-4                 | 0. 83                    | 1. 20 | 23. 4             |
| PSN-5                 | 0. 74                    | 1. 20 | 21. 6             |

## 2.5 催化性能分析

为了研究 P(St-NVP)/Ag 复合微球的催化性能,以水为反应介质,以  $\text{NaBH}_4$  还原 4-硝基苯酚产生 4-氨基苯酚的反应作为模型反应. 在紫外-可见光谱中,4-硝基苯酚溶液在 399 nm 处有明显的吸收峰,4-氨基苯酚溶液在 297 nm 处有吸收峰. 如果反应体系中仅加入还原剂  $\text{NaBH}_4$  而不加复合微球,即使经过 24 h,4-硝基苯酚溶液在 399 nm 处的吸收峰也不减弱,在 297 nm 处未出现 4-氨基苯酚的吸收峰(图 6a). 说明在此实验条件下, $\text{NaBH}_4$  并不能还原 4-硝基苯酚. 当将一定量的复合微球与  $\text{NaBH}_4$  复配作为 4-硝基苯酚氧化还原催化剂的氧化剂加入到反应体系中时,溶液的黄色逐渐退去,紫外光谱中 399 nm 处 4-硝基苯酚的

吸收峰逐渐降低,同时 297 nm 处 4-氨基苯酚的吸收峰强度不断增加. 反应 36 min 后,399 nm 处的吸收峰完全消失(图 6(b)),说明此时 4-硝基苯酚已经全部被还原为 4-氨基苯酚. 由此可知复合微球对于  $\text{NaBH}_4$  还原对硝基苯酚的反应具有较好的催化活性. 载银复合微球较高的催化活性,可能是由于金属纳米粒子在反应过程中把电子由  $\text{BH}_4^-$  转移到 4-硝基苯酚从而有效地将其还原为 4-氨基苯酚<sup>[18]</sup>.

微球稳定的金属纳米粒子属于异相催化剂,可以通过简单的过滤从反应体系中分离,经回收、清洗、干燥后可循环使用. 在催化剂的反复使用过程中,催化活性可以根据紫外-可见光谱中 4-硝基苯酚在 399 nm 处吸收峰完全消失的时间来确定. 结果表明回收后复合微球仍具有一定的催化活性,但催化活性随循环使用次数的增加而降低. 在本实验中,复合微球使用 2 次的反应时间增加到 75 min. 这可能是在由于在回收过程中,纳米粒子的聚集或负载量下降所致.

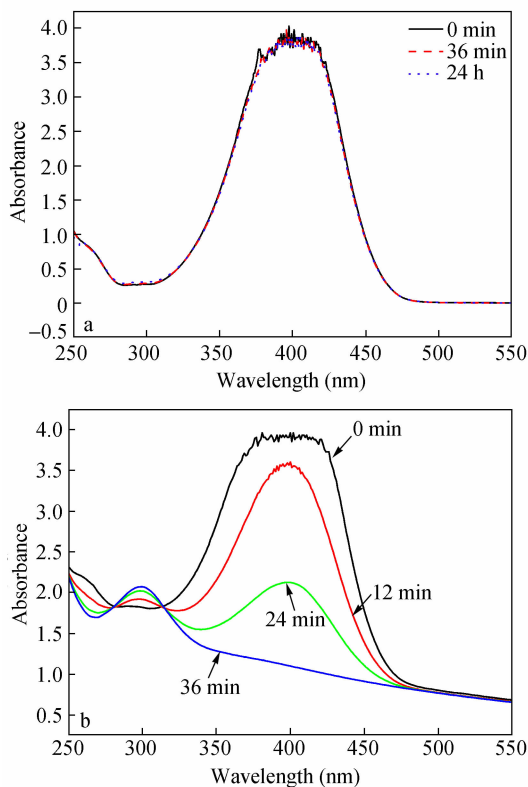


Fig. 6 UV-Vis absorption spectra for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol at different reaction times without (a) and with (b) composite particles

### 3 结论

采用无皂乳液聚合法制备的 P(St-NVP)微球为模板,通过化学沉积法得到了 P(St-NVP)/Ag 复合微球. 红外光谱验证了复合微球的结构,扫描电镜和透射电镜表明复合微球具有规则的球形结构,粒径在 400 ~ 700 nm 之间. 随着模板乳液用量或交联剂用量的增加,微球粒径减小. 激光粒度仪

验证了微球粒径为单峰分布,粒径分布较窄. 微球表面和内部负载有粒径在十几个纳米左右的银粒子. 复合微球中生成的银纳米粒子晶型较好,具有典型的面心立方结构. 紫外光谱研究表明负载银的复合微球与 NaBH<sub>4</sub>复配在 4-硝基苯酚还原为 4-氨基苯酚的模型反应中表现出较高的催化活性.

### REFERENCES

- 1 Gong Tao(龚涛),Wang Changchun(汪长春). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(11):1037 ~ 1042
- 2 Zhang Yanming(张雅铭),Liu Lianying(刘莲英),Ren Mingwei(任明伟),Zhao Changwen(赵长稳),Yang Wantai(杨万泰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2011,(5):502 ~ 508
- 3 Chen Guanzhi(程冠之),Deng Wei(邓伟),Hu Yang(胡杨),Kan Chengyou(阚成友). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2012,(2):111 ~ 116
- 4 Wu Lili(吴莉莉),Zhu Xiaoli(朱晓丽),Kong Xiangzheng(孔祥正). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2011,(4):427 ~ 434
- 5 Wang Jingang(王金刚),Yu Jiezheng(于洁玫),Xu Yunjian(徐云剑),Kong Xiangzheng(孔祥正). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2011,(7):778 ~ 783
- 6 Li Guanglu(李广录),He Tao(何涛),Li Xuemei(李雪梅) Progress in Chemistry(化学进展),2011,23(6):1081 ~ 1089
- 7 Mu Bo(牟博),Lei Zhongli(雷忠利),Yang Hong(杨红),Li Na(李娜). Acta Phys Chim Sin(物理化学学报),2009,25(11):2399 ~ 2403
- 8 Zhang Yuqi(张玉琦),Ma Rongyan(马荣延),Wei Qingbo(魏清渤),Song Yanwei(宋延卫),Wang Qiao(王俏). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2012,(6):648 ~ 652
- 9 Fan Lina(范丽娜),Du Lijun(杜丽君),Huang Haibo(黄海波),Zhang Letian(张乐天),Jiang Binbo(蒋斌波),Wang Jingdai(王靖岱),Yang Yongrong(阳永荣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(8):981 ~ 986
- 10 Murakami K,Yu X,Watanabe S,Kato T,Inoue Y,Sugawara K. J Colloid Interf Sci,2011,354:771 ~ 776
- 11 Zhao W,Zhang Q,Zhang H,Zhang J. J Alloy Compd,2009,473:206 ~ 211
- 12 Zhang Y,Liu H,Zhao Y,Fang Y. J Colloid Interf Sci,2008,325:391 ~ 397
- 13 Lei Z,Li N,Lin L,Jia Y,Pang X,Ren N. Materials Letters,2009,63:975 ~ 977
- 14 Xia H,Zhang Y,Sun S,Fang Y. Colloid Polym Sci,2007,285:1655 ~ 1663
- 15 Madani A,Nessark B,Brayner R,Elaissari H,Jouini M,Mangeney C,Chehimi M M. Polymer,2010,51:2825 ~ 2835
- 16 Zhang Y,Liu H,Zhao Y,Fang Y. J Colloid Interf Sci,2008,325:391 ~ 397
- 17 Vimala K,Sivudu K S,Mohan Y M,Sreedhar B,Raju K M. Carbohydr Polym,2009,75:463 ~ 471
- 18 Liu W,Yang X,Huang W. J Colloid Interf Sci,2006,304:160 ~ 165

## PREPARATION AND PROPERTIES OF POLY(STYRENE-*N*-VINYL-2-PYROLIDONE)/Ag COMPOSITE PARTICLES

Gui-ying Li, Ting Zhang, Jian-wen Liu, Min-yi Qi

(School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264025)

**Abstract** Polymer particles with core-shell structure, P(St-NVP), based on styrene (St) and *N*-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) were prepared through emulsion polymerization using potassium persulfate (KPS) as the initiator, methylenebisacrylamide (MBA) as the crosslinker in the presence of polystyrene (PSt) seed latex particles synthesized by surfactant-free emulsion polymerization. Using the P(St-NVP) particles as template, P(St-NVP)/Ag composites were obtained by chemical deposition. The morphology, component, structure and catalytic performance of the composite particles were characterized and investigated by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, laser diffraction particle size analysis and UV-visible spectroscopic techniques. The results revealed that the P(St-NVP)/Ag composite particles were of spherical particles with quite narrow size distribution. The particle size was between 400 nm and 700 nm, depending on the preparation conditions. The size decreased with the increase in the amount of the crosslinker and the concentration of the seed latex polymer. Ag nanoparticles of about 10 nm in diameter were well coated on the surface of, or implanted inside, the particles due to the complexation of functional groups on polymer chains. The observed diffraction peaks of the composite particles showed that the Ag particles were of face centered cubic crystal structure. The composite particles with Ag nanoparticles were used as the oxidant in 4-nitrophenol reduction to 4-aminophenol with NaBH<sub>4</sub> as the reducer, and the reduction was significantly enhanced with the presence of Ag nanoparticles.

**Keywords** Styrene, *N*-vinyl-2-pyrrolidone, Composite particles, Silver nanoparticles, Catalytic performance