

一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球及其制备方法

申请号：[201610693804.3](#)

申请日：2016-08-19

申请(专利权)人 [湖北大学](#)

地址 [430000 湖北省武汉市武昌区友谊大道368号](#)

发明(设计)人 [徐祖顺 廖光福 张力 张淑来 曾维国 张博晓 张勇 栗静 龚燕](#)

主分类号 [C08G73/02\(2006.01\)I](#)

分类号 [C08G73/02\(2006.01\)I](#) [C08F212/08\(2006.01\)I](#)
[C08F220/06\(2006.01\)I](#) [C08F8/32\(2006.01\)I](#) [C08K3/08\(2006.01\)I](#)
[B01J31/06\(2006.01\)I](#) [B01J13/02\(2006.01\)I](#)

公开(公告)号 [106336509A](#)

公开(公告)日 [2017-01-18](#)

专利代理机构 [北京轻创知识产权代理有限公司 11212](#)

代理人 [杨立 陈璐](#)



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106336509 A

(43)申请公布日 2017.01.18

(21)申请号 201610693804.3

C08F 8/32(2006.01)

(22)申请日 2016.08.19

C08K 3/08(2006.01)

(71)申请人 湖北大学

B01J 31/06(2006.01)

地址 430000 湖北省武汉市武昌区友谊大道368号

B01J 13/02(2006.01)

(72)发明人 徐祖顺 廖光福 张力 张淑来
曾维国 张博晓 张勇 栗静
龚燕

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 杨立 陈璐

(51)Int. Cl.

C08G 73/02(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

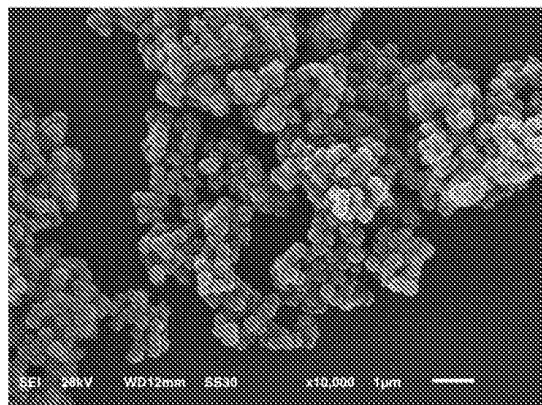
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球及其制备方法

(57)摘要

本发明属于复合材料领域,具体涉及一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球及其制备方法。该复合微球的制备方法包括S1.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球的制备、S2.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球的制备和S3.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备三个步骤。本发明选用聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球作为基材,由于引入了羧基,它具有很强的负电,可以吸引带正电的银氨离子,从而有效负载纳米银,并有效防止纳米银团聚、氧化等,该复合微球的比表面积大,可提高纳米银的催化效率。本发明的制备方法简单,整个反应体系都在水相中,反应条件温和,是一种环境友好的方法。



1. 一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1. 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球的制备:将苯乙烯、甲基丙烯酸和去离子水加入反应容器中,通入氮气鼓泡除氧后,升温至65-75℃,加入引发剂一,恒压氮气保护下充分反应,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球;

S2. 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球的制备:将去离子水、苯胺和S1制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球按照15-25:0.014-0.023:3.41的重量比例加入反应容器中并于室温下充分搅拌混合,加入引发剂二,室温反应12-24h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球;

S3. 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备:将去离子水、聚乙吡咯烷酮和S2制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球按照25-35:0.8-1.2:4的重量比加入反应容器中混合得混合液,然后将新鲜制备的银氨溶液加入混合液中,混合液中银氨离子与聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球的用量比为2-6mmol:4g,室温下充分搅拌使银氨离子吸附到微球表面,升温至65-75℃,氮气氛围下反应7-12h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球。

2. 根据权利要求1所述的一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备方法,其特征在于,S1中的苯乙烯、甲基丙烯酸和去离子水的体积比为15-20:1-3:125。

3. 根据权利要求1所述的一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备方法,其特征在于,S1中的引发剂一为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵,引发剂一与苯乙烯的用量比例为0.625g:15-20mL。

4. 根据权利要求1所述的一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备方法,其特征在于,S2中的引发剂二为硝酸铁、氯化铁、硫酸铁和过硫酸铵中的任一种。

5. 根据权利要求1所述的一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备方法,其特征在于,S2中引发剂二与苯胺的摩尔比为0.9-1.5:0.15-0.25。

6. 根据权利要求5所述的一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备方法,其特征在于,S2中引发剂二与苯胺的摩尔比为6:1。

7. 根据权利要求1所述的一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备方法,其特征在于,S3中所述新鲜制备的银氨溶液的浓度为0.2-0.6mol/L。

8. 根据权利要求1至7任一项所述的一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备方法,其特征在于,S3中得到的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球为尺寸均一的纳米级微球。

9. 根据权利要求8所述的一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球,其特征在于,所述纳米级微球的粒径为200-240nm。

10. 一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球,其特征在于,由权利要求1至9任一项所述的方法制备得到。

一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合材料领域,具体涉及一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,纳米结构材料因其化学、物理、生物特性以及在许多应用中的潜在应用而引起人们的广泛关注。特别是金属纳米粒子以及对应的金属氧化物,如Ag、Au、Cu、TiO₂、ZnO等。这些纳米结构材料在催化剂领域已经得到了广泛的使用。其中,Ag作为一种催化效率非常高的催化材料,在污水处理、光催化降解和光催化制氢等方面都有非常重要的应用。然而,单一的纳米Ag作为催化材料具有易被氧化、易团聚和高成本等一系列缺点。为了解决这些问题,科研人员已经尝试了很多方法,其中最重要的方法就是掺Ag至各种基材表面。发明专利CN105315565A公开了一种以磺化聚苯乙烯/聚苯胺/纳米银复合微球,其一定程度上解决了单一纳米作为催化剂易被氧化、易团聚的问题,但是其仍有不足之处:微球的粒径较大,仅为微米级,达不到纳米级,故比表面积相对较小,催化效率受到限制;制备方法相对复杂,磺化聚苯乙烯要经历聚合及磺化两个步骤,且使用浓硫酸时有一定危害、对环境危险也大,此外,还需要0℃的低温反应,反应条件相对苛刻。

发明内容

[0003] 为了克服现有技术中存在的不足,本发明所要解决的技术问题是提供一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球及其制备方法。

[0004] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备方法,其包括如下步骤:

[0005] S1.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球的制备:将苯乙烯、甲基丙烯酸和去离子水加入反应容器中,通入氮气鼓泡除氧后,升温至65-75℃,加入引发剂一,恒压氮气保护下充分反应,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球;

[0006] S2.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球的制备:将去离子水、苯胺和S1制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球按照15-25:0.014-0.023:3.41的重量比例加入反应容器中并于室温下充分搅拌混合,加入引发剂二,室温反应12-24h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球;

[0007] S3.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备:将去离子水、聚乙吡咯烷酮和S2制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球按照25-35:0.8-1.2:4的重量比加入反应容器中混合得混合液,然后将新鲜制备的银氨溶液加入混合液中,混合液中银氨离子与聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球的用量比为2-6mmol:4g,室温下充分搅拌使银氨离子吸附到微球表面,升温至65-75℃,氮气氛围下反应7-12h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球。

- [0008] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以有如下进一步的具体或优化选择。
- [0009] 优选的,S1中的苯乙烯、甲基丙烯酸和去离子水的体积比为15-20:1-3:125。
- [0010] 具体的,S1中的引发剂一为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵,引发剂一与苯乙烯的用量比例为0.625g:15-20mL。
- [0011] 具体的,S2中的引发剂二为硝酸铁、氯化铁、硫酸铁和过硫酸铵中的任一种。
- [0012] 具体的,S2中引发剂二与苯胺的摩尔比为0.9-1.5:0.15-0.25。
- [0013] 优选的,S2中引发剂二与苯胺的摩尔比为6:1。
- [0014] 优选的,所述新鲜制备的银氨溶液的浓度为0.2-0.6mol/L。
- [0015] 具体的,S3中得到的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球为尺寸均一的纳米级微球。
- [0016] 具体的,所述纳米级微球的粒径为200-240nm。
- [0017] 本发明还提供通过上述方法制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球。
- [0018] 本发明选用聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺微球作为基材,在此基材表面沉积纳米银,制备了一种新型的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球,与现有技术相比,其有益效果为:
- [0019] (1)选用聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球作为基材,由于引入了羧基,它具有很强的负电,可以吸引带正电的银氨离子,从而有效负载纳米银,得到具有规则形貌和优异催化性能的复合微球,纳米棒状聚苯胺均匀间隔点状分布在聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)表面,增大复合微球的表面积,并有效防止纳米银团聚、氧化等,同时得到的复合微球为尺寸均一的纳米级微球,复合微球的比表面积更大,可以有效的提高纳米银的催化效率。
- [0020] (2)本发明的制备方法简单,整个反应体系都在水相中,没有添加任何的有毒有害或有潜在危险的试剂,反应条件温和,是一种环境友好的方法。

附图说明

- [0021] 图1为本发明实施例1制备的一种聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的扫描电镜图;
- [0022] 图2为本发明实施例1制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球催化硼氢化钠(NaBH₄)还原降解亚甲基蓝(MB)反应的紫外吸收光谱图;
- [0023] 图3为未加催化剂时硼氢化钠(NaBH₄)还原降解亚甲基蓝(MB)反应的紫外吸收光谱图;
- [0024] 图4为对比例1制备的与实施例1银用量相同时得到的磺化聚苯乙烯/聚苯胺/纳米银复合微球催化硼氢化钠(NaBH₄)还原降解亚甲基蓝(MB)反应的紫外吸收光谱图;

具体实施方式

- [0025] 以下结合附图及具体实施例对本发明作进一步的详细描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。
- [0026] 实施例1
- [0027] S1.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球的制备:将15mL苯乙烯、1mL甲基丙烯酸和125mL

去离子水加入250mL四口烧瓶中,通入氮气鼓泡除氧30min后,升温至70℃,加入0.625g过硫酸钾,恒压氮气保护下反应24h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球;

[0028] S2.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球的制备:将20mL去离子水、0.014g(0.15mmol)苯胺和3.41g S1制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球加入100mL三口瓶中,室温下搅拌1h,加入0.9mmol硝酸铁,室温反应12h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球;

[0029] S3.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备:将30mL去离子水、1g聚乙吡咯烷酮和4g S2制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球加入100mL三口瓶中,搅拌混合得混合液,然后将10mL新鲜制备的0.4mol/L的银氨溶液加入混合液中,室温下搅拌1h,使银氨离子吸附到微球表面,升温至70℃,氮气氛围下反应7h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球。

[0030] 实施例2

[0031] S1.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球的制备:将20mL苯乙烯、3mL甲基丙烯酸和125mL去离子水加入250mL四口烧瓶中,通入氮气鼓泡除氧30min后,升温至75℃,加入0.625g过硫酸钾,恒压氮气保护下反应24h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球;

[0032] S2.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球的制备:将25mL去离子水、0.023g(0.25mmol)苯胺和3.41g S1制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球加入100mL三口瓶中,室温下搅拌1h,加入1.5mmol硝酸铁,室温反应20h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球;

[0033] S3.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备:将35mL去离子水、1.2g聚乙吡咯烷酮和4g S2制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球加入100mL三口瓶中,搅拌混合得混合液,然后将10mL新鲜制备的0.6mol/L的银氨溶液加入混合液中,室温下搅拌1h,使银氨离子吸附到微球表面,升温至70℃,氮气氛围下反应10h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球。

[0034] 实施例3

[0035] S1.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球的制备:将18mL苯乙烯、2mL甲基丙烯酸和125mL去离子水加入250mL四口烧瓶中,通入氮气鼓泡除氧30min后,升温至65℃,加入0.625g过硫酸钾,恒压氮气保护下反应20h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球;

[0036] S2.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球的制备:将20mL去离子水、0.19g(0.020mmol)苯胺和3.41g S1制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球加入100mL三口瓶中,室温下搅拌1h,加入1.2mmol氯化铁,室温反应18h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球;

[0037] S3.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备:将25mL去离子水、0.8g聚乙吡咯烷酮和4g S2制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球加入100mL三口瓶中,搅拌混合得混合液,然后将10mL新鲜制备的0.2mol/L的银氨溶液加入混合液中,室温下搅拌1h,使银氨离子吸附到微球表面,升温至65℃,氮气氛围下反应9h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球。

[0038] 实施例4

[0039] S1.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球的制备:将19mL苯乙烯、3mL甲基丙烯酸和125mL

去离子水加入250mL四口烧瓶中,通入氮气鼓泡除氧30min后,升温至75℃,加入0.625g过硫酸钾,恒压氮气保护下反应24h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球;

[0040] S2.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球的制备:将20mL去离子水、0.21g(0.023mmol)苯胺和3.41g S1制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球加入100mL三口瓶中,室温下搅拌1h,加入1.4mmol硝酸铁,室温反应24h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球;

[0041] S3.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备:将30mL去离子水、1g聚乙吡咯烷酮和4g S2制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球加入100mL三口瓶中,搅拌混合得混合液,然后将10mL新鲜制备的0.5mol/L的银氨溶液加入混合液中,室温下搅拌1h,使银氨离子吸附到微球表面,升温至75℃,氮气氛围下反应10h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球。

[0042] 实施例5

[0043] S1.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球的制备:将16mL苯乙烯、2mL甲基丙烯酸和125mL去离子水加入250mL四口烧瓶中,通入氮气鼓泡除氧30min后,升温至70℃,加入0.625g过硫酸钾,恒压氮气保护下反应24h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球;

[0044] S2.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球的制备:将23mL去离子水、0.14g(0.15mmol)苯胺和3.41g S1制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球加入100mL三口瓶中,室温下搅拌1h,加入1.2mmol硝酸铁,室温反应16h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球;

[0045] S3.聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球的制备:将33mL去离子水、1.1g聚乙吡咯烷酮和4g S2制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺复合微球加入100mL三口瓶中,搅拌混合得混合液,然后将10mL新鲜制备的0.3mol/L的银氨溶液加入混合液中,室温下搅拌1h,使银氨离子吸附到微球表面,升温至70℃,氮气氛围下反应7h,离心、洗涤、干燥,得聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球。

[0046] 对比例1

[0047] 按照发明专利CN105315565A公开的方法制备磺化聚苯乙烯/聚苯胺/纳米银复合微球,为了便与对比,对比例1中磺化聚苯乙烯微球的用量及银氨溶液的浓度及用量均与实施例1中聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)微球及相应银氨溶液的用量相同。

[0048] 性能测试

[0049] 以实施例1制备出的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球为对象测试其扫描电镜图像,结果如图1所示,可见本发明制备的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球具有均一纳米级尺寸,每个微球的粒径均在200-240nm之间。

[0050] 以实施例1和对比例1制得的复合微球为催化剂,催化硼氢化钠(NaBH_4)还原降解亚甲基蓝(MB)的反应,结果分别如图2和图4所示,并以未加催化剂的反应作对比,结果如图3所示。由图2至图4比较可知,本发明提供的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)-聚苯胺-纳米银复合微球在同等条件下的催化效率更高。

[0051] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

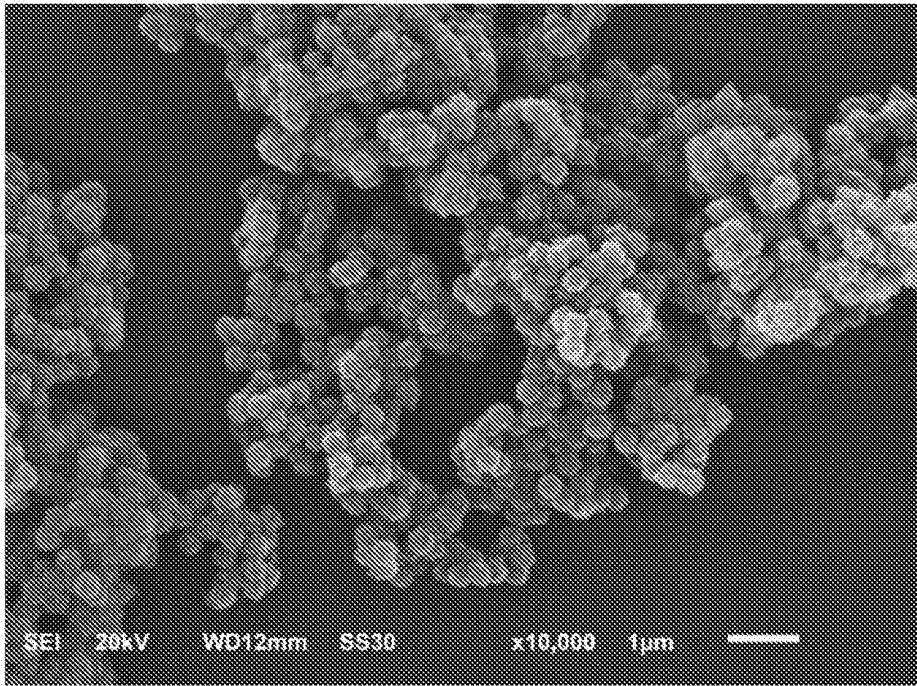


图1

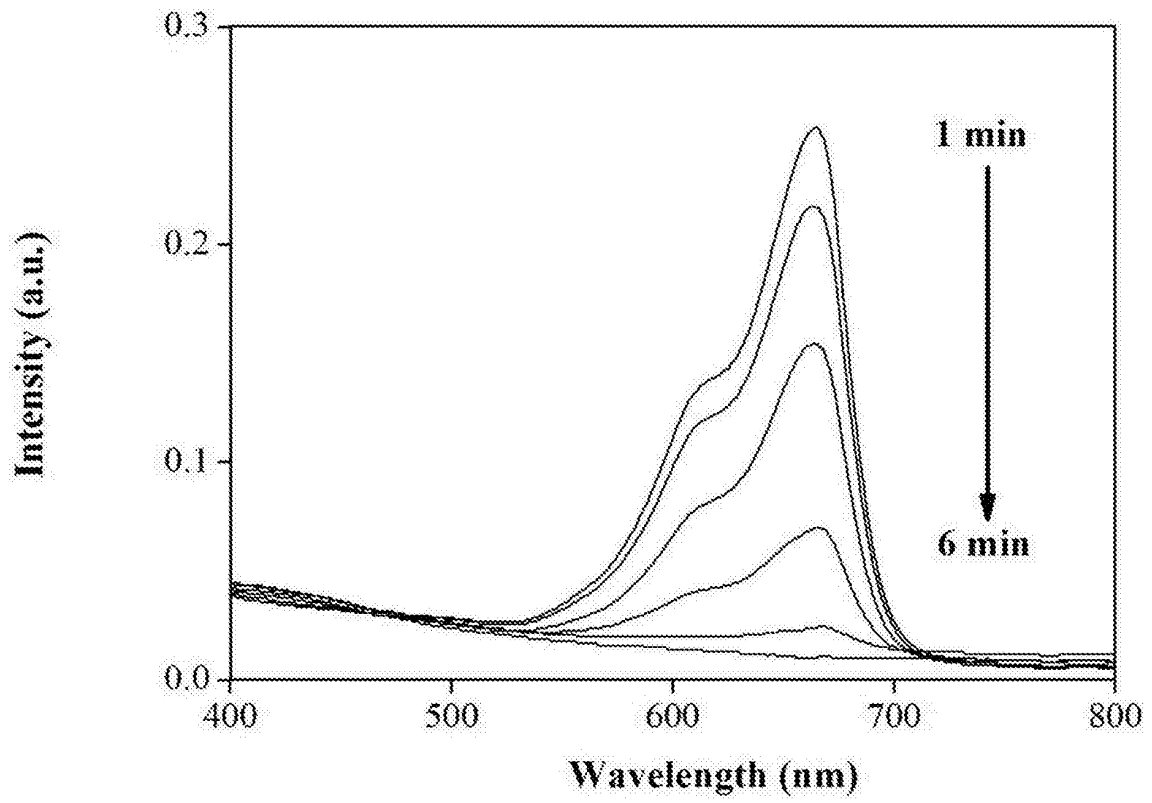


图2

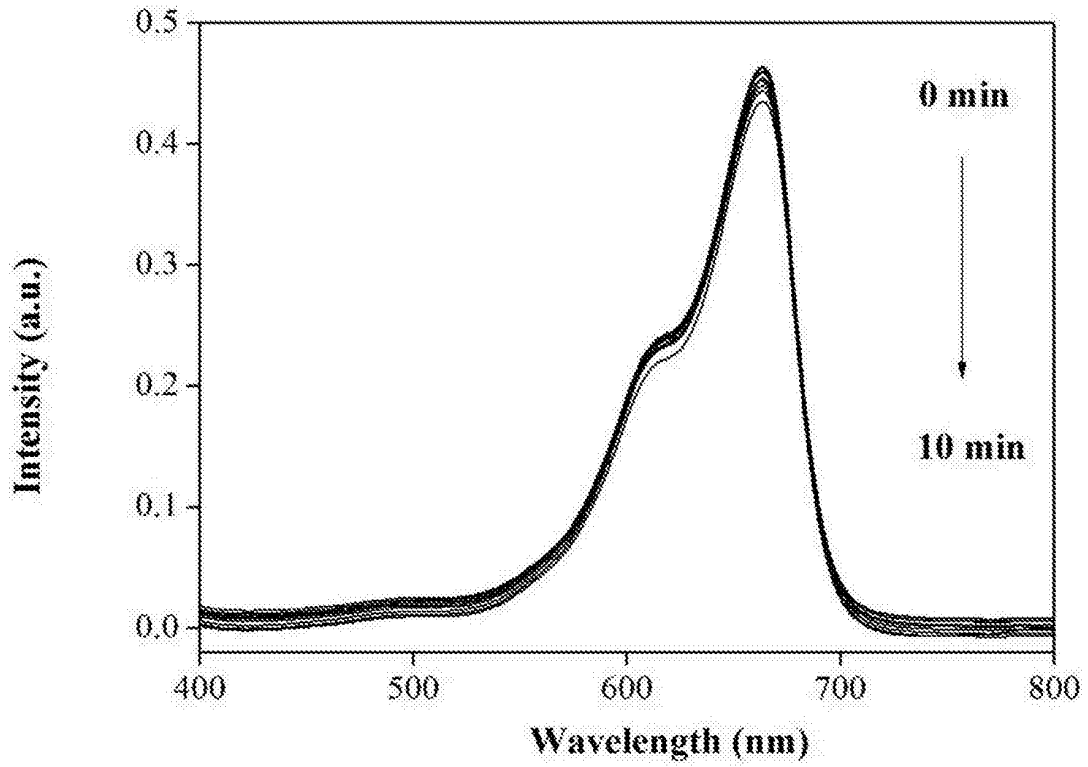


图3

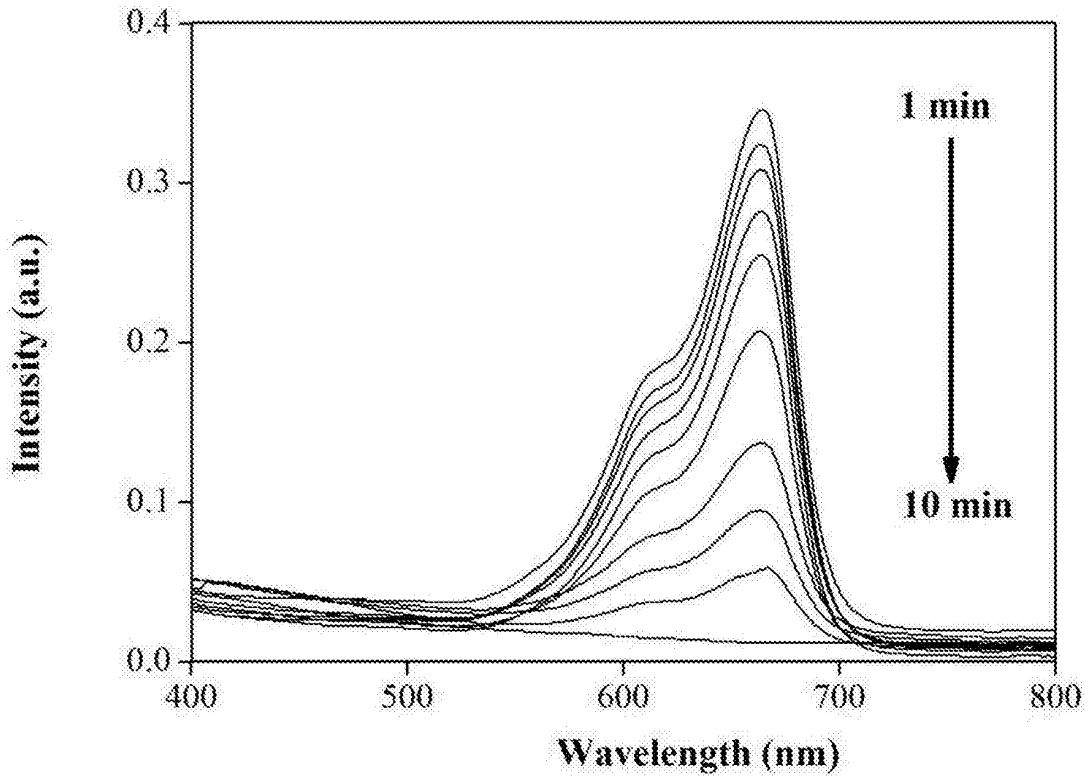


图4