

文章编号:0253-2328(2025)03-0240-08

聚合物纳米球的可控制备及催化对硝基苯酚还原

童金花, 孙辉*

(宁夏大学 化学化工学院, 宁夏 银川 750021)

摘要:为探索聚合物纳米球形貌的精准控制方法,验证负载Ag纳米颗粒后聚合物纳米球的催化性能,以4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、均苯四甲酸二酐(PMDA)为单体,通过逐步聚合反应合成两亲性聚酰胺酸(poly(amic acid), PAA)。通过热亚胺反应,向PAA主链中引入聚酰亚胺(PI)链段形成P(AA-stat-I),再经溶剂交换法实现聚合物自组装。采用原位沉积法将Ag纳米颗粒负载到PAA纳米球上,并测试其催化性能。通过核磁共振波谱仪、红外光谱仪、动态光散射技术、透射电子显微镜及紫外-可见分光光度计,对聚合物纳米球及Ag负载的PAA纳米球进行表征。结果表明,质量浓度、反应温度对自组装体PAA纳米球的形貌有显著影响,且随着质量浓度增大,自组装体的形貌发生实心纳米球—碗状纳米颗粒—实心纳米球的转变;在退火温度为180°C条件下,由于疏水链段增加,聚合物主链的刚性增强、疏水程度增加,聚合物最终自组装形成空心胶囊。Ag纳米颗粒负载的PAA纳米球展现出优异的催化性能,可在2 min内将对硝基苯酚完全还原为对氨基苯酚。研究结果验证了通过调控聚合物的自组装行为(自身性质、环境及外部条件),可实现对聚合物纳米球形貌进行精准调控的可能性,为开发高效纳米催化剂提供了技术路线。

关键词:高分子纳米球;聚酰胺酸;自组装;对硝基苯酚还原

分类号:(中图)TU 43;O344

文献标志码:A

聚合物纳米球具有独特的尺寸效应、表面可调控性及功能多样性,逐渐成为连接基础研究与工程应用的核心载体^[1-8]。该类由高分子聚合物通过物理或化学方法制备得到的微小颗粒(尺寸范围通常为数十纳米至微米),不仅具备传统材料的力学、热学和化学稳定性,还具有较大比表面积、生物相容性及功能化潜力,在生物医药、环境治理、催化、能源存储与转换等领域展现出广阔的应用前景^[9-14]。聚合物纳米球的制备方法通常包括自组装法、溶剂蒸发法、乳液聚合法和模板法等。自组装法制备聚合物纳米球,即通过聚合物分子间的非共价相互作用力自发组织形成球形结构^[15-20]。该方法的优点是制备步骤简便,无需昂贵设备,可以精确控制纳米球的大小、形状和表面性质。例如,宋明霞等^[21]通过乳化自组装方法制备出的由密排金纳米球构成的微球壳,具有一定的散射特性;叶子涵等^[22]通过

超分子自组装技术,对微纳米马达进行结构调控,使催化剂的性能大幅提高;马铂乐等^[23]通过木质素分子自组装方法构建的木质素纳米球基超疏水涂层,表现出良好的光热特性和耐磨性。溶剂蒸发法制备聚合物纳米球:首先,利用溶剂在一定条件下的挥发性,将含有成球物质(如聚合物、纳米颗粒前驱体等)的溶液分散至连续相,进而形成乳液或悬浮液等体系。然后,随着溶剂逐渐蒸发,成球物质的浓度不断增加,当浓度超过其在连续相中的溶解度时,成球物质便在局部区域聚集、沉淀,最终形成纳米球。乳液聚合法制备聚合物纳米球^[24-25]:首先,将单体与表面活性剂、辅助乳化剂等混合,得到均匀乳液。然后,通过控制反应条件,引发聚合反应,得到聚合物纳米球。该方法的反应速率快且能够得到相对分子质量较高的聚合物;反应通常在较低温度下就能进行,且反应条件温和。但该方法也存

收稿日期:2025-06-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22301152);宁夏自然科学基金资助项目(2024AAC05030)

作者简介:童金花(2000—),女,硕士研究生,主要从事主链型AIE聚酰胺酸的合成、组装及形貌调控研究,(电子信箱)2228239526@qq.com。

*通信联系人:孙辉(1989—),男,教授,博士研究生导师,主要从事聚合物自组装及高分子功能纳米材料研究,(电子信箱)sunhui@nxu.edu.cn。

引用格式:童金花,孙辉.聚合物纳米球的可控制备及催化对硝基苯酚还原[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2025,46(3):240-247.

在一些缺点,比如在反应结束后,乳化剂难以完全去除,这限制了该方法在高纯度材料(如电子材料)领域的应用。模板法制备聚合物纳米球^[26-27]:首先,将粒径可控的模板与单体反应,然后去除模板,得到聚合物纳米球。该方法通过选择或设计合适的模板,精确控制所制备纳米球的形状和尺寸,且使制备的纳米球在尺寸上具有良好的单分散性。例如,在制备一些高性能电子器件材料时,以纳米颗粒为模板,可制备出单分散纳米球。但是对于模板法,寻找和制备合适的模板有时较为困难,因为一些特殊模板的制备过程复杂且成本较高。同时,纳米球制备完成后,通常需将模板去除,而完全去除模板且不影响纳米球的结构和性能并非易事,因为残留模板可能会影响纳米球的性能,且在去除过程中还可能引入杂质或造成纳米球结构损伤。

文中通过两亲性交替共聚物自组装策略,可控制备不同尺寸、形貌和结构的聚合物纳米球。首先,合成两亲性交替共聚物聚酰胺酸(PAA)。利用PAA在自组装过程中具有的特异性尺寸特征,得到PAA纳米球,并通过调节自组装溶液的初始质量浓度调控纳米球的结构与尺寸。然后,通过热亚胺化反应,在PAA主链上原位引入具有疏水性、刚性的聚酰亚胺(PI)链段,再经自组装过程得到PAA空心纳米胶囊。最后,利用PAA纳米球表面丰富的负电荷特性,通过原位沉积反应,将Ag纳米颗粒负载到PAA纳米球上。研究结果显示,Ag纳米颗粒负载的PAA纳米球在对硝基苯酚的催化还原中表现出优异的催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂

均苯四甲酸二酐(PMDA、 $C_{10}H_2O_6$ 、 $w=99\%$ 、阿拉丁生化科技股份有限公司);4,4'-二氨基二苯醚(ODA、 $C_{12}H_{12}N_2O$ 、 $w=98\%$ 、阿拉丁生化科技股份有限公司);*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF、 C_3H_7NO 、分析纯、国药集团化学试剂有限公司);硝酸银($w=98\%$ 、阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.2 仪器

Alpha 1-4 LSCbasic型真空冷冻干燥机(德国Christ公司);Zetasizer Ultra动态光散射粒度仪(英国Malvern panalytical公司);UV-1900i型紫外-可

见分光光度计(日本Shimadzu公司)。

1.3 两亲性聚酰胺酸(PAA)的合成及自组装

1.3.1 PAA的合成 PMDA与ODA发生聚合反应,生成PAA。具体步骤如下。

1)称取2.047 g ODA(0.100 mol)加入40 mL反应瓶,再加入13.5 mL DMF。加入搅拌子并在250 r/min下搅拌,使ODA溶解。

2)称取2.208 g PMDA(0.100 mol)加入20 mL反应瓶,再加入20 mL DMF,通过超声分散使PMDA溶解。

3)将溶解后的PMDA溶液逐滴加入ODA溶液,每次取2~3 mL,间隔10 min,滴加完即可。

4)滴加完继续搅拌2 h。加入PMDA,溶液逐渐由无色变为黄色,最终得到 $\rho=127.0$ mg/mL的PAA溶液。

5)取1/3体积的PAA溶液,将其缓慢滴入搅拌状态的 CH_2Cl_2 中,生成淡黄色絮状沉淀。对沉淀进行抽滤,置于真空干燥箱,最终得到PAA粉末。

1.3.2 通过热亚胺化反应向PAA主链上引入PI链段 将上述制得的PAA粉末(0.400 g)置于反应釜,加入8 mL DMF,超声下使其完全溶解,得到 $\rho=50$ mg/mL的PAA溶液。将上述溶液放入鼓风干燥箱,于180 °C加热24 h,使PAA分子链部分发生亚胺化反应,以引入刚性、疏水性的PI链段,并将产物记为P(AA-stat-I)。

1.3.3 通过溶剂交换法实现PAA及P(AA-stat-I)自组装 以DMF为溶剂,配制不同质量浓度的PAA溶液。在250 r/min搅拌条件下,通过蠕动泵以5.0 r/min(20 mL/h)速度滴加去离子水溶液($V(\text{水}):V(\text{DMF})=2:1$),得到PAA自组装体溶液。滴加完毕,将PAA自组装体溶液移入透析袋,在去离子水中透析2 d,每2~3 h换1次水,以除去溶液中的DMF。透析完成后得到PAA自组装体。同时,在180 °C下、亚胺化反应后,通过溶剂交换法实现P(AA-stat-I)自组装,具体操作步骤与PAA的相同。

1.4 PAA纳米球催化对硝基苯酚

1)PAA纳米球负载Ag纳米颗粒。将初始质量浓度(ρ_0)为4 mg/mL的PAA纳米球溶液与 $AgNO_3$ 溶液按 $n(\text{羧基}):n(\text{银离子})=2:1$ 混合,搅拌2 h。加入 $\rho=1$ mg/mL的硼氢化钠($NaBH_4$)水溶液500 μ L,此时溶液变为褐色。将此褐色溶液置于去离子水中透析1 d。

2)Ag负载的PAA纳米球催化对硝基苯酚($\rho-$

NP)。在加入 Ag 负载的 PAA 纳米球溶液、 NaBH_4 溶液的石英皿中,对 *p*-NP 进行催化反应,同时以 PAA 纳米球溶液为对照组。Ag 负载的 PAA 纳米球的 $\rho=5.0, 15.0 \mu\text{g}/\text{mL}$,保持 *p*-NP、 NaBH_4 的终浓度(ρ_t)分别为 $5.0 \times 10^{-5}, 6.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。将 *p*-NP ($10 \mu\text{L}, 0.01 \text{ mol/L}$)和 NaBH_4 ($133 \mu\text{L}, 0.1 \text{ mol/L}$)的原溶液依次加入石英试管,混合均匀,5 min 后测定 UV-Vis 吸收光谱。然后加入一定量的催化剂和去离子水,使混合体系的体积保持在 2.0 mL。使用 UV-Vis 分光光度计测定 400 nm 处、不同时间(0,2,5,10,20,30 min)下的 UV-Vis 吸收光谱。

1.5 表征方法

1.5.1 核磁共振氢谱(H nuclear magnetic resonance spectra, $^1\text{H-NMR}$) 通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱图可分析有机物分子中 H 原子在碳骨架上的位置和数目。称取大约 10 mg PAA 粉末,缓慢加入贴好标签的核磁管。再加入 500 μL $\text{DMSO-}d_6$ 试剂,使 PAA 粉末完全溶解。通过核磁共振波谱仪测定 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

1.5.2 傅里叶变换红外(Fourier transform infrared, FTIR)光谱 FTIR 光谱仪是测定聚合物官能团的主要方法之一,通过 FTIR 光谱可分析聚合物中含有何种化学键和官能团。称取 1~2 mg 聚合物粉末、200 mg 高纯 KBr,将二者充分研磨至细腻、均匀状态。随后把上述混合物放入模具,使用油压机压制透明薄片。把制成的样片放入 FTIR 光谱仪进行测试,测定时波数为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 32,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.5.3 动态光散射(dynamic light scattering, DLS)技术 DLS 是一种测量溶液中纳米至微米尺度颗粒的粒径分布及分子扩散系数等的技术。文中该仪器的散射角分别为 $13^\circ, 173^\circ$ 。

1.5.4 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM) 文中使用 HT7700 型透射电子显微镜(日本 Hitachi 公司)观察聚合物的内部结构。将自组装体溶液($8 \mu\text{L}$)滴到覆盖碳膜的铜网上,自然晾干后进行测试。

1.5.5 紫外-可见分光光度法(ultraviolet and visible spectrophotometry, UV-Vis)法 通过 UV-Vis 法分析聚合物对紫外光、可见光的吸收特性,并对聚合物进行定性、定量分析。将 $\rho=0.1 \text{ mg}/\text{mL}$ 聚合物自组装体溶液加入紫外-可见分光光度计的样品室,启动测量程序,测量聚合物的 UV-Vis 吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 PAA 的合成及热亚胺化反应

将 PMDA 和 ODA 分别溶解于 DMF。搅拌条件下,将 PMDA 的 DMF 溶液逐滴加入含 ODA 的 DMF 溶液,PMDA 与 ODA 发生聚合反应(图 1)。

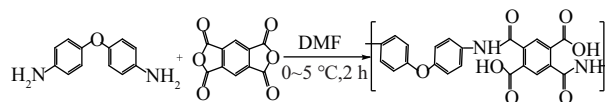


图 1 PAA 的合成

图 2 是 PAA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。对谱图中信号峰的峰位进行分析, $\delta=6.5 \sim 8.3$ 处的 a, b, c, d 峰为苯环上 H 原子的特征吸收峰; $\delta=10.3 \sim 11$ 处的 e 峰为酰胺基上与 N 原子相连的 H 原子的特征吸收峰。酰胺键的生成显示聚合反应发生,文中成功合成 PAA。

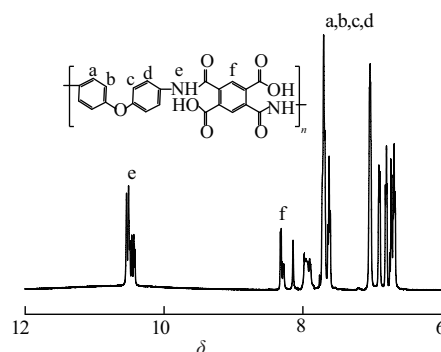


图 2 PAA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

为进一步确认 PAA 的结构,对其进行 FTIR 分析(图 3),发现图 3 中存在酰胺与羧基的特征吸收峰,显示文中成功合成 PAA。

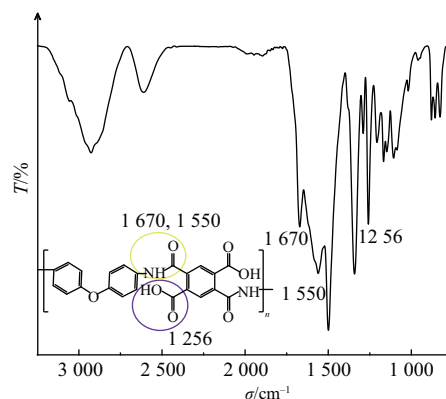


图 3 PAA 的 FTIR 谱图

在热处理阶段,PAA 分子内部发生亚胺化反应(图 4)。原有的酰胺键部分转化为酰亚胺键,显示在 PAA 分子中引入了 PI 链段。这一结构变化使 PAA 分子链的刚性显著提升。鉴于温度(t)可能

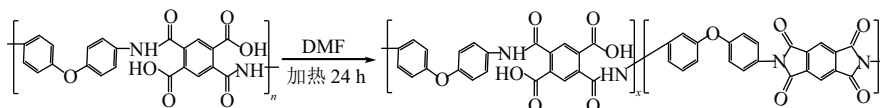


图4 PAA的热亚胺化反应

对分子内环化反应有重要影响,对热亚胺化反应前后聚合物进行FTIR分析,进而探究 t 对分子内环化反应的影响(图5)。当 $t < 180\text{ }^\circ\text{C}$ 时,FTIR谱图几乎没有发生变化,显示在该 t 下PAA分子内没有发生亚胺化反应,此时聚合物为PAA。当 $t = 180\text{ }^\circ\text{C}$ 时,谱图中 $\sigma = 1778, 1725\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现C=O的不对称、对称特征吸收峰, $\sigma = 723\text{ cm}^{-1}$ 处出现酰亚胺键的特征吸收峰,显示PAA发生分子内环化反应。当 $t = 280\text{ }^\circ\text{C}$ 时,PAA完全亚胺化。为验证这一结果,将 t 继续升高至 $300\text{ }^\circ\text{C}$,发现FTIR谱图与 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 时的完全相同。对比亚胺特征峰与苯环特征峰的面积,发现它们的峰面积比值不变,显示亚胺化过程已经完成,不存在未反应的PAA。

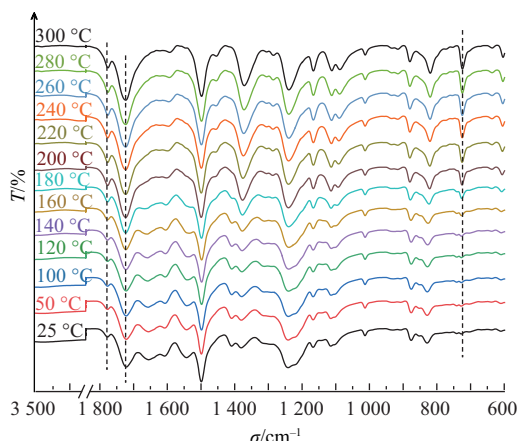


图5 热亚胺化反应前后聚合物的原位FTIR谱图

2.2 PAA自组装行为

为探究溶液质量浓度对PAA自组装行为的影响,改变PAA溶液的初始质量浓度($\rho_0 = 1, 2, 4, 8\text{ mg/mL}$),对PAA自组装体的流体力学直径(D_h/nm)、多分散指数(polydispersity index I_p)与Zeta电位(ζ/mV)进行分析。不同 ρ_0 下PAA自组装体的DLS图见图6。随着 ρ_0 增大,自组装体的 D_h 增加,从 95 nm 增加至 420 nm 。不同 ρ_0 下PAA自组装体的Zeta电位(ζ)均为负值, $\zeta = -40.6 \sim -36.3\text{ mV}$ (图7),显示PAA自组装体表面带有强烈的负电荷。这是因为在PAA纳米球形成时,亲水性的羧基团位于纳米球表面,并发生部分电离。因此,大量负电荷通过静电排斥维持PAA分散体系的稳定状态。

不同 ρ_0 下PAA自组装体的TEM图像见图8。发现在不同 ρ_0 下,PAA自组装均形成纳米球。当

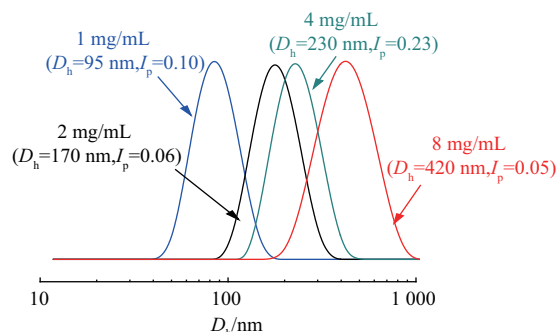


图6 不同质量浓度PAA自组装体的DLS图

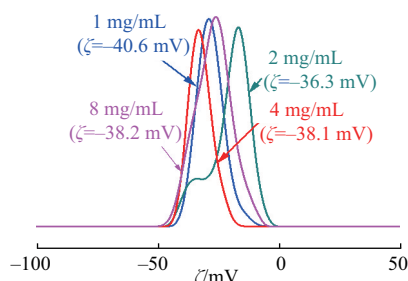


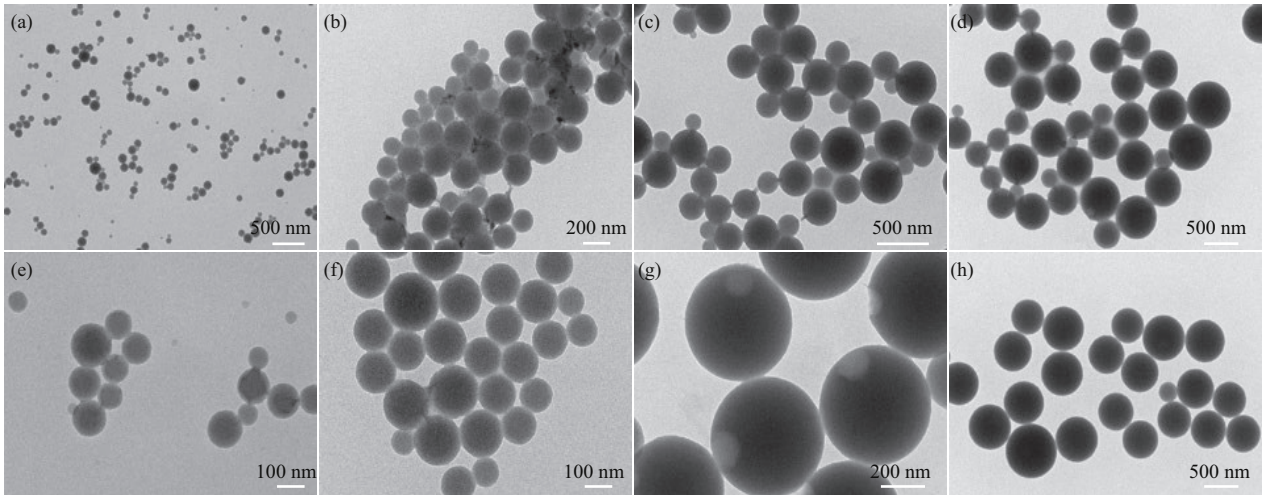
图7 不同质量浓度PAA自组装体的Zeta电位图

$\rho_0 = 1\text{ mg/mL}$ 时,自组装形成尺寸为 $(90 \pm 23)\text{ nm}$ 的实心纳米球。随着 ρ_0 增大,纳米球的尺寸逐渐增大。当 $\rho_0 = 4\text{ mg/mL}$ 时,纳米球表面出现一个开口,形成碗状纳米颗粒。随着 ρ_0 增加至 8 mg/mL ,纳米球的尺寸增加至 $(420 \pm 16)\text{ nm}$,且尺寸分布更均一。

2.3 P(AA-stat-I)自组装行为

以DMF为溶剂,将P(AA-stat-I)配制成 $\rho_0 = 1, 2, 4, 8\text{ mg/mL}$ 溶液,再通过溶剂交换法实现P(AA-stat-I)自组装。然后测定P(AA-stat-I)自组装体的 D_h 与 ζ (图9~图10)。由图9可知,P(AA-stat-I)自组装体的 $D_h = 100 \sim 200\text{ nm}$,不随着 ρ_0 的增大而变化。由图10可知,发生亚胺化反应后,P(AA-stat-I)自组装体表面的羧基数量减少,因此表面的负电荷密度显著下降($\zeta = -33.0 \sim -25.0\text{ mV}$),但是仍然能够保持P(AA-stat-I)自组装体稳定。

使用TEM对不同 ρ_0 下P(AA-stat-I)自组装体进行表征(图11)。随着PI链段的原位引入,P(AA-stat-I)中的疏水链段比例显著增加,自组装体发生从纳米球到空心纳米胶囊的转变。因此,在不同 ρ_0 下,P(AA-stat-I)均能自组装形成空心胶囊,且空心胶囊的尺寸并不随着 ρ_0 的改变而发生变化。



注:(a)、(e)中 ρ_0 为 1 mg/mL;(b)、(f)中 ρ_0 为 2 mg/mL;(c)、(g)中 ρ_0 为 4 mg/mL;(d)、(h)中 ρ_0 为 8 mg/mL。

图 8 不同初始质量浓度 PAA 纳米球的 TEM 图像

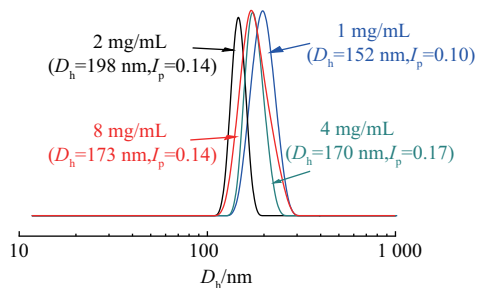


图 9 180 °C 下 P(AA-stat-I) 自组装体的 DLS 图

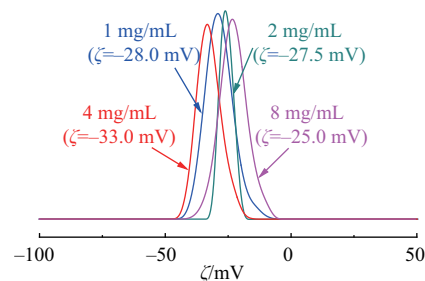
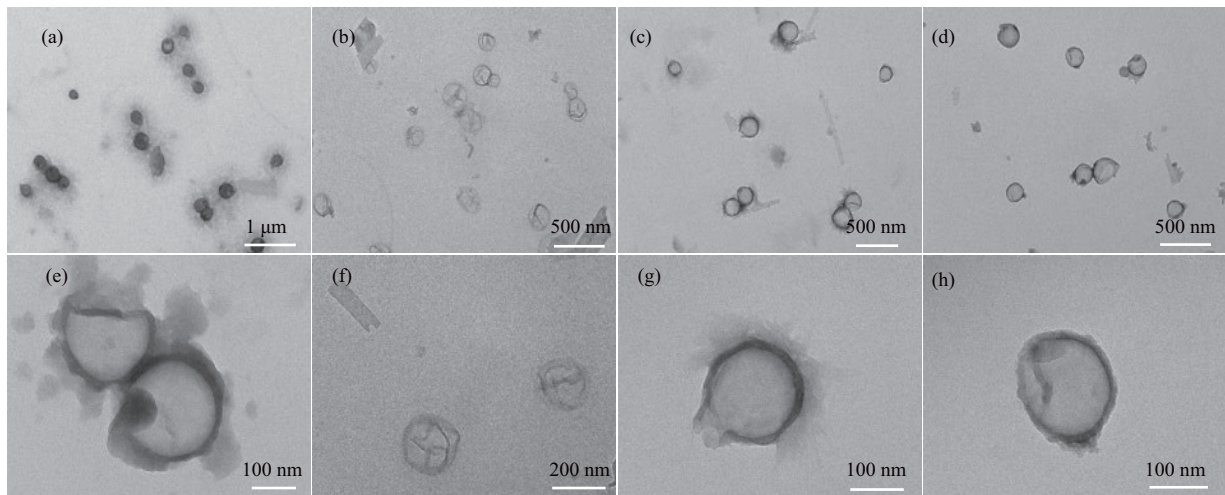


图 10 180 °C 下 P(AA-stat-I) 自组装体的 Zeta 电位图



注:(a)、(e)中 ρ_0 为 1 mg/mL;(b)、(f)中 ρ_0 为 2 mg/mL;(c)、(g)中 ρ_0 为 4 mg/mL;(d)、(h)中 ρ_0 为 8 mg/mL。

图 11 不同初始质量浓度 P(AA-stat-I) 自组装体的 TEM 图像

2.4 Ag 负载的 PAA 纳米球催化对硝基苯酚

1) PAA 纳米球高效负载 Ag 纳米颗粒。以 $\rho_0=2$ mg/mL 的 PAA 纳米球溶液为载体,原位吸附 Ag^+ 并将其还原为 Ag 纳米颗粒。经电感耦合等离子体原子发射光谱法分析,负载 Ag 的 PAA 纳米球中 $w(\text{Ag})=4.8\%$ 。PAA 分子链上的羧基等基团能与 Ag^+ 发生静电吸附与络合作用,使 Ag^+ 在纳米球表面富集,这为后续的还原反应提供了局部高浓度

(Ag^+) 条件。

使用 TEM 对负载 Ag 的 PAA 纳米球进行表征(图 12)。负载 Ag 前后,PAA 纳米球的形貌未发生改变,显示 PAA 纳米球结构稳定。Ag 纳米颗粒均匀分布在 PAA 纳米球表面,平均尺寸为 5 nm,没有出现大面积团聚现象,显示 PAA 纳米球对 Ag 纳米颗粒有较好的分散与固定作用。同时,充分暴露的 Ag 纳米颗粒,可提高 PAA 纳米球的催化性能。

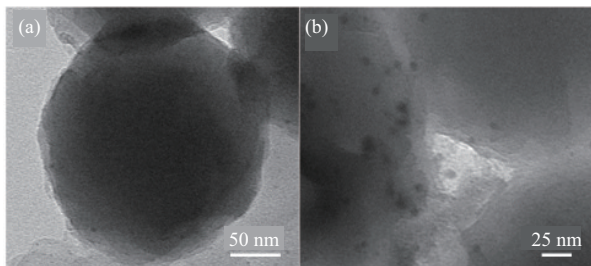


图12 Ag负载的PAA纳米球的TEM图像

对负载Ag的PAA纳米球进行XRD分析(图13)。发现在 2θ 为 38.1° (111晶面)、 44.3° (200晶面)、 64.4° (220晶面)、 77.4° (311晶面)、 81.5° (222晶面),出现单质Ag的特征衍射峰,未发现其他物种的衍射峰,显示只有Ag纳米颗粒存在,且不存在其他价态的Ag物种。

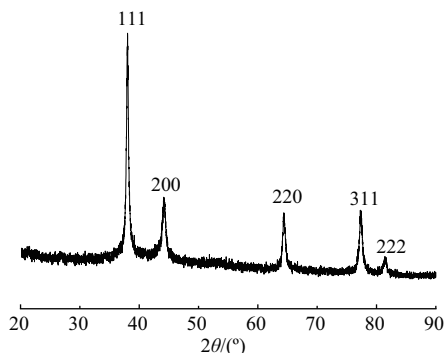


图13 Ag负载的PAA纳米球的XRD谱图

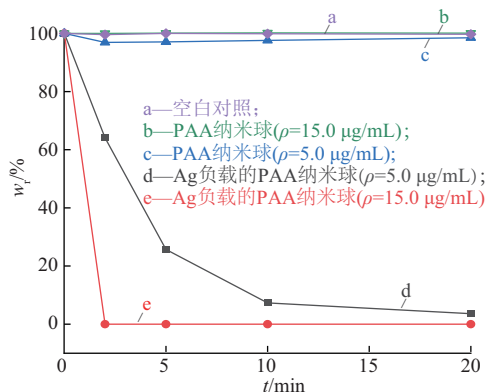
2)负载Ag的PAA纳米球催化 p -NP。为探究负载Ag的PAA纳米球对 p -NP的还原能力,将负载Ag的PAA纳米球溶液配制成 $\rho=5.0, 15.0 \mu\text{g/mL}$ 溶液。将 p -NP(10 μL 、0.01 mol/L)和 NaBH_4 (133 μL 、0.1 mol/L)的原溶液依次加入装有负载Ag的PAA纳米球溶液的石英试管,混合均匀,5 min后测定混合体系的UV-Vis吸收光谱。然后加入一定量的催化剂和去离子水,使混合体系的体积保持在2.0 mL。同时,以 $\rho=5.0, 15.0 \mu\text{g/mL}$ 的PAA纳米球溶液为对照。通过UV-Vis分光光度计测定400 nm处各溶液的光密度(D)。

p -NP的相对质量分数(w_t)的计算公式为

$$w_t = \frac{D_t}{D_0} \times 100\%$$

式中: D_t 为反应时间 t 时,400 nm处扣除背景后的 D 值, D_0 为未发生反应时的 D 。

计算各实验得到的 w_t (图14)。由图14可知,当只有PAA纳米球存在时, p -NP始终未被还原。而加入 $\rho_0=5.0 \mu\text{g/mL}$ 的负载Ag的PAA纳米球溶液后,400 nm处的 D 显著下降,显示 p -NP被还原为对氨基苯酚(p -AP),负载Ag的PAA纳米球

图14 不同反应时间下 p -NP的相对质量分数

具有较好的催化能力。经计算,该过程的反应速率常数为 0.082 min^{-1} ,与文献报道的相当^[28]。当负载Ag的PAA纳米球溶液的 ρ 增加到 $15.0 \mu\text{g/mL}$ 时, p -NP的还原速率显著加快,且在2 min内就能将 p -NP全部还原成 p -AP,即 p -NP的清除率接近100%。

3 结论

1)以ODA、PMDA为单体,通过逐步聚合反应制备PAA。通过溶剂交换法实现PAA自组装,然后通过改变PAA的初始质量浓度精准调控PAA的形貌。结果显示,PAA自组装体的形貌发生实心纳米球—碗状纳米颗粒—实心纳米球的可控转变,且随着PAA溶液初始质量浓度增大,纳米球的尺寸增大且分散更均匀。

2)通过热亚胺化反应,向PAA主链上引入疏水性PI链段,最终得到聚合物P(AA-stat-I)。同样,通过溶剂交换法实现P(AA-stat-I)自组装。PAA分子中引入PI键段,使聚合物主链的刚性增强、疏水程度增加,最终聚合物自组装形成空心胶囊。

3)以PAA纳米球为载体,可高效负载Ag纳米颗粒。负载Ag的PAA纳米球在 p -NP的还原反应中表现出优异的催化能力,当负载Ag的PAA纳米球的质量浓度为 $15.0 \mu\text{g/mL}$ 时,可在2 min内将 p -NP全部还原为 p -AP,即 p -NP的清除率接近100%。

参考文献:

- [1] WAT A, HALL A L, YANG Qirong, et al. Synthesis of nanograined zirconium diboride microsphere powder feedstock via emulsification of suspensions [J]. Ceramics International, 2021, 48(16): 22664-22671.
- [2] BELOSTOZKY A, BRETLE S, KOLITZ-DOMB M, et al. Solidification of oil liquids by encapsulation within porous hollow silica microspheres of narrow size

- distribution for pharmaceutical and cosmetic applications [J]. *Biomaterials Advances*, 2018, 97: 760-767.
- [3] FARAH A A, ALVAREZ-PUEBLA R A, FEN-NIRI H. Chemically stable silver nanoparticle-crosslinked polymer microspheres [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 319(2): 572-576.
- [4] LIU Jiacheng, DU Chengcheng, CHEN Hong, et al. Nano-micron combined hydrogel microspheres: Novel answer for minimal invasive biomedical applications [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2024, 45(11): 2300670. DOI: 10.1002/marc.202300670.
- [5] PAKDEL E, NAEBE M, KASHI S, et al. Functional cotton fabric using hollow glass microspheres: Focus on thermal insulation, flame retardancy, UV-protection and acoustic performance [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 141: 105553. DOI:10.1016/j.porgcoat.2020.105553.
- [6] 余世雄, 苏碧桃, 杨燕, 等. 功能高分子 PSB 纳米材料的制备及其催化性能 [J]. *应用化学*, 2008, 25(11): 1301-1305.
- [7] 王华高, 程群峰. 冰模板技术仿生构筑层状高分子纳米复合材料的研究进展 [J]. *化学学报*, 2023, 81(9): 1231-1239.
- [8] 张楚虹, 陈宁, 李莉, 等. 高分子微纳米功能复合材料和功能器件的先进制造 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(1): 209-217.
- [9] 洪建成, 田虎, 何桐雨, 等. 面向高效储氢的生物质多孔炭材料 [J]. *宁夏大学学报(自然科学版中英文)*, 2025, 46(2): 108-124.
- [10] 马瑾, 郑志祥, 柳娟娟, 等. 原位聚合法制备高导电石墨烯-碳纳米管/聚酰亚胺柔性复合膜 [J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(3): 235-240.
- [11] 武金龙, 程巴雪. 高分子/无机杂化纳米粒子用于药物共传递系统的研究 [J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(3): 339-341.
- [12] 徐僖. 高分子材料科学研究动向及发展展望 [J]. *新材料产业*, 2003(3): 12-17.
- [13] AMO M C, INAM M, WEEMS A C, et al. Exploiting the role of nanoparticle shape in enhancing hydrogel adhesive and mechanical properties [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1420. DOI: 10.1038/s41467-020-15206-y.
- [14] CHEN Wenrui, LI Boran, GAO Guanbin, et al. Chiral supramolecular nanomaterials: From chirality transfer and amplification to regulation and applications [J]. *Interdisciplinary Materials*, 2023, 2(5): 689-713.
- [15] BAHADUR J, SEN D, MAZUMDER S, et al. One-step fabrication of thermally stable $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanocomposite microspheres by evaporation-induced self-assembly [J]. *Langmuir*, 2012, 28(31): 11343-11353.
- [16] LIU Qin, LENG Ying, SUN Hui. Facile preparation of PtNi/Cs derived from the precipitation polymerization of a poly(amic acid) for efficient hydrogen evolution reaction catalysis [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 622(1): 235341. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.235341.
- [17] 赵明珠, 王晓青, 李霄羽. 精确可控自组装方法制备聚合物纳米纤维研究进展 [J]. *中国无机分析化学*, 2025, 15(7): 1099-1112.
- [18] 高晨晨. 两亲性聚酰胺酸自组装行为及其机理研究 [D]. 银川: 宁夏大学, 2024.
- [19] HU Shoukui, YAN Jinhao, YANG Guangwei, et al. Self-assembled polymeric materials: Design, morphology, and function-oriented applications [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2022, 43(14): 2100791. DOI: 10.1002/marc.202100791.
- [20] MACFARLANE LR, SHAIKH H, GARCIA-HEMANDEZ J D, et al. Functional nanoparticles through π -conjugated polymer self-assembly [J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6(1): 7-26.
- [21] 宋明霞, 虞应, 刘绍鼎. 基于自组装密排金纳米球微球壳的米散射特性 [J]. *光学学报*, 2024, 44(14): 334-343.
- [22] 叶子涵. 超分子自组装微纳米马达的构筑及运动行为研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2023.
- [23] 马铂乐. 木质素微纳米球基木材超疏水涂层构筑及调控机制研究 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2023.
- [24] KHAN M, GUIMARÃES T R, KUCHEL R P, et al. Synthesis of multicompositional onion-like nanoparticles via RAFT emulsion polymerization [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2021, 60(43): 23281. DOI: 10.1002/anie.202108159.
- [25] WANG Zehu, QIU Teng, GUO Longhai, et al. The synthesis of molecular recognition polymer particles via miniemulsion polymerization [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, 126: 1-8.
- [26] QUELL A, SOTTMANN T, STUBENRAUCH C. Diving into the finestructure of macroporous polymer foams synthesized via emulsion templating: A phase diagram study [J]. *Langmuir*, 2017, 33(2): 537-542.
- [27] LEE C, HWANG A, JOSE L, et al. Orientation controlled protein nanocapsules by enzymatic removal of a polymer template [J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19(11): 4219-4227.
- [28] SUN Hui, JIANG Jinhui, XIAO Yufen, et al. Efficient removal of polycyclic aromatic hydrocarbons, dyes, and heavy metal ions by a homopolymer vesicle [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1): 713-722.

Controlled Preparation and Catalysis of Polymer Nanoballs Loaded With *p*-Nitrophenol

TONG Jinhua, SUN Hui*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: This study explores precise control methods for the morphology of polymer nanoballs and verifies the catalytic performance of polymer nanoballs loaded with Ag nanoparticles. Using 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA) and pyromellitic dianhydride (PMDA) as monomers, amphiphilic polyamic acid (PAA) was synthesized through a stepwise polymerization reaction. The polyimide (PI segments) was introduced into the PAA main chain via a thermal imidization reaction to form P(AA-stat-1), and then self-assembly of the polymers PAA and P(AA-stat-1) was achieved through a solvent exchange method. Ag nanoparticles were loaded onto PAA nanoballs using an *in situ* deposition method, and their catalytic performance was tested. The polymer nanoballs and Ag-loaded PAA nanoballs were characterized using nuclear magnetic resonance spectroscopy, infrared spectroscopy, dynamic light scattering, transmission electron microscopy, and UV-visible spectrophotometry. The results indicate that the mass concentration and reaction temperature significantly affect the morphology of PAA nanoballs. As the mass concentration increases, the morphology of the PAA nanoballs transitions from solid nanospheres to bowl-shaped nanoparticles and back to solid nanospheres. At an annealing temperature of 180°C, the increase in hydrophobic segments enhances the rigidity of the PAA main chain and increases the hydrophobicity, ultimately resulting in hollow capsules. The PAA nanoballs loaded with Ag nanoparticles exhibit excellent catalytic performance, completely reducing *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol within 2 minutes. The findings validate the possibility of precisely controlling the morphology of polymer nanoballs through regulating the self-assembly behavior of polymers (self-properties, environmental factors, and external conditions), providing a technical route for the development of efficient nanocatalysts.

Key words: polymer nanoparticles; poly(amic acid); self-assembly; reduction of *p*-nitrophenol

(责任编辑 高继红)

~~~~~  
(上接第 239 页)

## Recent Advances in the Study of Isocyanide Dimerization Reaction

GUO Xiaoyu, HU Zhongyan, XU Xianxiu\*

(School of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

**Abstract:** Nitrogen-containing heterocyclic compounds possess extensive application value in fields such as medicinal chemistry, synthetic chemistry, and materials science, and effective synthesis strategies for nitrogen-containing heterocycles have been a widely researched topic. The isocyanide dimerization reaction has gradually developed into an important method for synthesizing nitrogen-containing heterocyclic compounds, and recent research results have highlighted its significant development potential. This paper summarizes the recent advances in the study of the isocyanide dimerization reaction for the synthesis of nitrogen-containing heterocycles, mainly introducing the "head-to-head" dimerization and polymerization reactions of isocyanides, cyclization reactions involving  $\alpha$ -acidic isocyanides, and visible light-mediated isocyanide dimerization reactions, while also providing an outlook on the future development of this field.

**Key words:** isocyanides; dimerization reaction; nitrogen-containing heterocyclic compounds

(责任编辑 高继红)