

表面图案化有机-无机复合微球的微凝胶模板法制备研究

白超良

摘要 模板法制备具有特殊结构和性能的复合材料是当今材料科学领域研究的热点, 其优势在于模板的空间限域和调控作用可对合成材料的大小、形貌、结构等进行控制, 同时也可根据合成材料的大小和形貌预先设计模板。

微凝胶是具有类似于宏观凝胶结构的微纳米颗粒材料。它所具有的三维网络结构和球形形貌有可能对在其中进行的无机结晶或沉积反应施加限域和导向作用, 控制所生成无机材料的大小和形貌, 得到各种具有特异表面结构的无机-有机复合材料。本论文利用微凝胶为模板, 开展了以下几个方面的工作。

(1) 采用反相悬浮聚合法合成了包埋有 Pb^{2+} 的 PNIPAM 微凝胶, 利用微凝胶的限域和导向作用, 通过外源沉积法缓慢通入硫化氢气体, 制备了 PNIPAM/PbS 复合微球。利用扫描电子镜 (SEM)、X-射线衍射分析和热重分析对复合微球的形貌、无机沉积物 PbS 的晶型和相对含量等进行了表征。实验表明: 高分子微凝胶的三维网络结构和所采用的制备方法确保了有机-无机复合材料复合的均匀性; 微凝胶的模板作用使得复合材料呈现球状结构, 微球的大小决定于模板的尺寸; 复合微球中 PbS 具有面心立方结构; 复合微球中无机物含量约为 10%。

(2) 采用反相悬浮聚合法合成了中性 PNIPAM 微凝胶和阴离子型 P(NIPAM-co-MAA) 微凝胶。比较研究了以这两种微凝胶为模板, 通过外源导入法通入 H_2S , 引发 CdS 沉积反应, 所制得的 PNIPAM/CdS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 有机-无机复合微球表面形貌。扫描电镜观察表明: 复合微球表面形貌因模板的不同而不同, 且微球具有类核-壳结构。X-射线衍射分析表明复合微球中的 CdS 呈晶态, 属立方晶形。微球具有 CdS 的荧光特征, 模板本性对微球荧光有一定影响。表面图案化杂化微球的尺寸在 50 μm 左右, 而表面图案结构在纳米级。这类微球材料在兼有无机材料和有机材料性质的同时, 还可能兼有常规微米级微球材料和纳米材料的优点, 从而在催化剂担载、吸附分离、吸波减震等领域获得应用。

(3) 利用阴离子型 P(NIPAM-co-MAA) 微凝胶作为模板, 比较研究了模板与不同无机硫化物复合时所形成的 P(NIPAM-co-MAA)/CdS(ZnS) 复合微球的表面形貌, 扫描电镜观察表明: 各类复合微球表面花纹排列有序、图案各异; 运用 X-射线衍射分析和热重分析对复合微球中无机物晶型和相对含量等进行了表征。研究结果表明复合微球的表面图案取决于微凝胶模板的性质, 特别是活性单体 MAA 的含量, 以及无机物的性质; 同时微凝胶对各种无机物的沉积具有调控作用, 控制着无机物粒子成核的位置、尺寸大小、取向和结构, 从而使高分子链的塌陷沿一定

的微区域进行。

(4) 利用阴离子型 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶在 LCST 温度下的溶胀特性, 包埋不同浓度的 Ag^+ 离子和 Cu^{2+} 离子, 控制沉积过程, 制得了具有不同表面图案化结构的 P(NIPAM-co-MAA)/CuS(Ag_2S)复合微球。研究表明: 表面图案化的复合微球的形貌取决于微凝胶模板的性质和无机物的性质以及无机物的沉积量。运用扫描电镜、电子能谱、X-射线衍射、热重分析等手段对复合微球的表面结构、无机物的晶型以及无机物的含量进行了表征。这为制备具有复杂形貌的有机-无机复合微球材料提供了一种新的途径, 微凝胶模板法有望成为制备多种类型有机-无机复合微球材料的新方法。

关键词 模板 表面图案化 微凝胶 复合微球

Studies on the Preparation of Spherical Organic-Inorganic Composites with Patterned Surface Structures by Microgel Template Method

Chaoliang BAI

Abstract Recently, template approaches on the preparation of composite materials with special structure and properties have become the focus of active research. The template method is superior to other approaches, in which the size, structure and morphology of the prepared materials can be controlled and adjusted by simple altering the nature of template and the preparation conditions. Moreover, template can be pre-designed according to the size and shape of objective materials.

Microgels are microspheres with similar structures of bulk gels. The three-dimensional network structure and spherical morphology of polymeric microgels might control and direct the precipitation of inorganic compounds and thereby control the final size and morphology of the composite microspheres with unusual structures. In this dissertation several spherical composites have been prepared by utilizing polymeric microgels as template and the main contents are as follows:

(1) The poly-N-isopropylacrylamide(PNIPAM) microgels containing Pb^{2+} are prepared by inverse suspension polymerization method. PNIPAM/PbS spherical organic-inorganic composites are prepared by utilizing polymeric microgel template effect and precipitation *via* introduction of precipitating agent, H_2S . The morphology, composition and crystalline of the composite particles are characterized by SEM, X-ray diffraction analysis and thermo-gravimetric analysis techniques. It has been demonstrated that polymeric microgel guarantees the homogeneous of structure of the composites, the size and the morphology of the composite particles. Furthermore, the inorganic PbS in the composite is about 10%, and the crystalline structure of PbS in the composite is of face-centered structure.

(2) Nonionic PNIPAM and anionic poly(N-isopropylacrylamide-*co*-methacrylic acid) (P(NIPAM-*co*-MAA)) microgels are prepared by employing inverse suspension polymerization method. Comparative studies on the different morphologies of P(NIPAM-*co*-MAA)/CdS and PNIPAM/CdS composite microspheres are made with utilizing different microgel templates to confine and direct the precipitation of CdS. SEM measurements indicated that the patterned surface structures of composite microspheres depend upon the composition of templates and the composite microspheres

prepared occupy pursued core-shell structures. The interface between the shell and the core is not very clear, but the density of the core is significantly lower than that of the shell. The size of the microspheres is about 50 μm and the surface structure is in the nanometer range. The results of XRD show that crystalline state of CdS precipitated in the two composites belongs to cubic crystalline system. Fluorescence measurements showed that emission of the microspheres is characterized by CdS, and the emission is slightly affected by the composition of the template employed. This typical structure and composition make these microspheres may combine not only the advantages of inorganic and organic compounds, but also the advantages of materials in micrometer range and in nanometer range, and thereby they may find some novel uses.

(3) Utilizing anionic P(NIPAM-*co*-MAA) microgels as templates, comparative studies on the different morphologies of different composite microspheres such as P(NIPAM-*co*-MAA)/CdS and P(NIPAM-*co*-MAA)/ZnS which constitute of templates and different inorganic compounds are made in this contribution. The results of XRD show that the different composites exhibit different patterned surface structures and the wrinkles in the surface of different composites are well-ordered and have unique surface patterns, respectively. The composition and crystalline of the composite particles were characterized by X-ray diffraction analysis and thermo-gravimetric analysis techniques. It has been revealed the surface structures of these composite microspheres depend not only upon the nature of the template, especially content of functionalized monomer MAA and that of metal sulfide but also upon the ratio of the metal sulfide to the template. It is speculated that the microgels mainly play roles of confinement and guidance of the nucleation site, size, direction and structure of the sulfides and polymer chains may collapse along certain microdomains.

(4) Anionic P(NIPAM-*co*-MAA) microgel particles prepared below the lower critical solution temperature (LCST) were in their swollen state and may absorb different concentration of Ag^+ and Cu^{2+} ions. P(NIPAM-*co*-MAA)/ Ag_2S (CuS) composite microspheres exhibiting patterned surface structure were prepared by controlling precipitation process. It has been demonstrated the patterned surface structures of these composites also depend not only upon the nature of the template but also upon that of metal sulfide and the ratio of the metal sulfide to the template, which is the same as the experimental results mentioned above. The same characteristic techniques were employed to these composite microspheres. This method sets up a new way to prepare

organic-inorganic composite microspheres with patterned surface structures.

Keywords polymeric microgels, template, organic-inorganic composite microspheres, patterned surface structure

第一章 绪论

微凝胶是一种分子内交联的聚合物微球，在分散稳定剂的作用下，微凝胶在水或有机介质中能较好地分散，其物理、化学性质与微凝胶构象变化密切相关，外界环境条件例如温度、pH、离子强度等的改变，微凝胶即产生相应的响应特性，这种特殊的响应性能使得微凝胶在高技术领域有着极为重要的应用。本章主要讨论微凝胶常见的制备方法、性质及应用。

1.1 微凝胶概况

根据分子结构，高分子聚合物材料（包括天然和合成材料），可以分为：线型聚合物、支链型聚合物、微凝胶和空间网状交联聚合物（图 1-1）。聚合物微凝胶处于支链型聚合物和空间网状交联聚合物之间，是一种分子内交联的球状微粒^[1]，具有多孔的海绵状结构，在合适的溶剂中能够溶胀，但微凝胶不能形成真溶液，只能形成胶体分散体系。

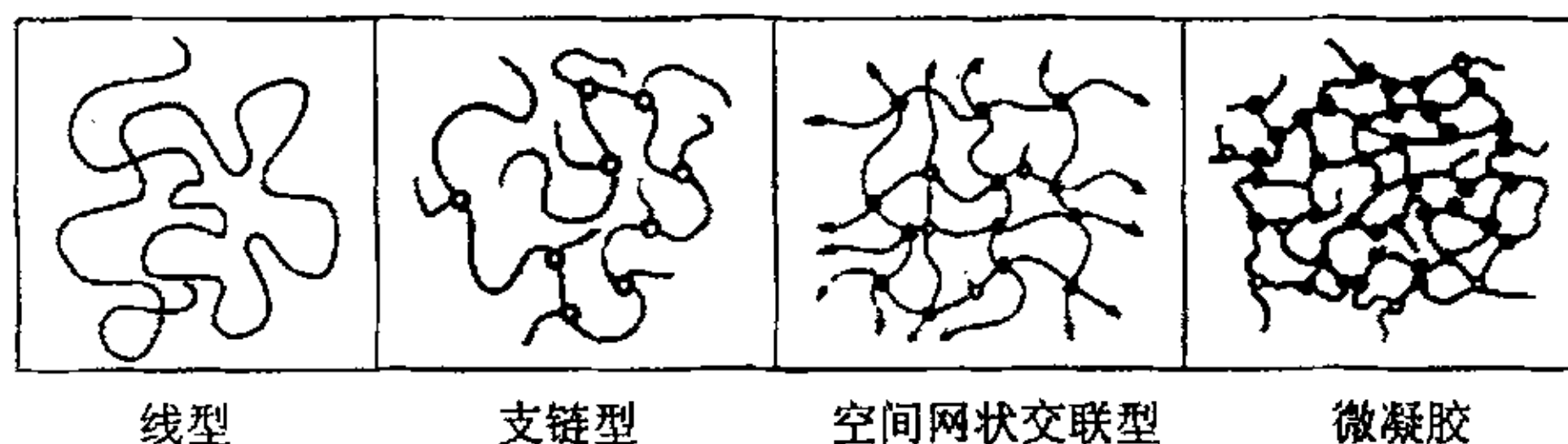


图 1-1 聚合物分子结构示意图

早在 1934 年，Staudinger 等以二乙烯基苯（DVB）为单体，通过溶液聚合的方法，首次合成出一种分子内交联的聚合物颗粒，但当时人们并不知道这种聚合物颗粒的形成机理及其独特的分子结构。1994 年，Schulze 和 Crouch 发现苯乙烯/丁二烯共聚物的可溶性部分在凝胶化后粘度急剧下降，Baker 将该现象归因于微凝胶的形成，首次提出了微凝胶的概念。将微凝胶定义为尺寸范围在 1-100 nm 的亚微米级交联聚合物颗粒。后来，由于人们合成并研究了具有相似性质的较大粒径的聚合物凝胶颗粒，故又将微凝胶的定义扩展为具有胶体粒子尺寸，且分子内交联的颗粒都可称为聚合物微凝胶。

若聚合物微凝胶颗粒的表面或内部带有可以进一步反应的基团，即为活性微凝胶。通过聚合反应和后续处理，皆可以在微凝胶中引入双键、羧基、羟基、氨（胺）基、环氧基等反应基团。可能原因是微凝胶在形成时，由于空间位阻作用和聚合物链段的扩散受限制，并非所有的不饱和基团都能参与形成网状结构的反应，这就为微凝胶的表面提供了残余的反应基团。这些残余的反应基团在适当的条件下

可以进一步和其它单体或聚合物进行交联反应，从而形成具有非均相结构的网状聚合物^[2,3]。

微凝胶所具有的多孔海绵状结构，可以吸收良性溶剂而保持溶胀状态，其溶胀度取决于分子内的交联程度。温度、pH 值、电场或离子强度等环境条件的改变都会影响微凝胶的溶胀行为，微凝胶这种刺激响应特性使得其具有非常广泛的应用前景。

刺激响应性微凝胶中研究最多的是对温度敏感的聚烷基丙烯酰胺，特别是聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM)，由于其大分子链上同时具有亲水性的酰胺基和疏水性的异丙基，使得 PNIPAM 微凝胶呈现出独特的温度敏感性。PNIPAM 微凝胶的最低临界相变温度（或称最低临界溶解温度，LCST）为 32 °C。在此温度以下时，由于酰胺基与水分子之间的氢键及范德华作用力，大分子链周围的水分子将形成一种由氢键连接的、有序化程度较高的溶剂化壳层。具有海绵状结构的微凝胶内部空间被水占据而处于溶胀状态，粒子间的引力可忽略，粒子相对比较稳定。当温度高于 32 °C 时，PNIPAM 与水的相互作用参数突变，其分子内和分子间疏水作用加强，填充在空间网络中的水被挤出表现出相变，产生热敏性，同时粒子间的吸引力增强^[4,5]。可见这种热敏性相转变是由外界条件变化使得交联网络的亲水性/疏水性平衡改变引起的，是大分子链构象变化的表现。

聚甲基丙烯酸 (PMAA) 是一种典型的由 pH 诱导其构象转变的亲水性的高分子微凝胶，交联型的 PMAA 在水中可以溶胀，其溶胀行为很大程度上依赖于环境 pH 的变化。在 pH 较低时（通常小于 5.5），羧基 ($-COOH$) 不能够电离（即质子化程度较高），使得 PMAA 的网链处于塌缩状态，随 pH 值的升高，羧基发生电离，这样带电的羧酸根离子 ($-COO^-$) 互相排斥，导致 PMAA 溶胀，PMAA 在 pH 为 7-10 时溶胀度最大^[6]。

1.2 微凝胶的制备

常用的制备微凝胶的单体有甲基丙烯酸甲酯 (MMA) (a)、甲基丙烯酸 (MAA) (b)、苯乙烯 (St) (c)、二乙烯基苯 (DVB) (d)、丙烯酸 (AA) (e)、N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) (f)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (BA) (g) 和乙二醇双甲基丙烯酸酯 (h) 等，它们的结构如图 1-2 所示^[1]。

微凝胶常见的制备方法有乳液聚合、分散聚合、溶液聚合、沉淀聚合等。下面分别简单介绍各类方法的特点，并举例说明。

1.2.1 乳液聚合法

乳液聚合是一类最常用也是最有效的合成聚合物微凝胶的聚合技术，单体的引

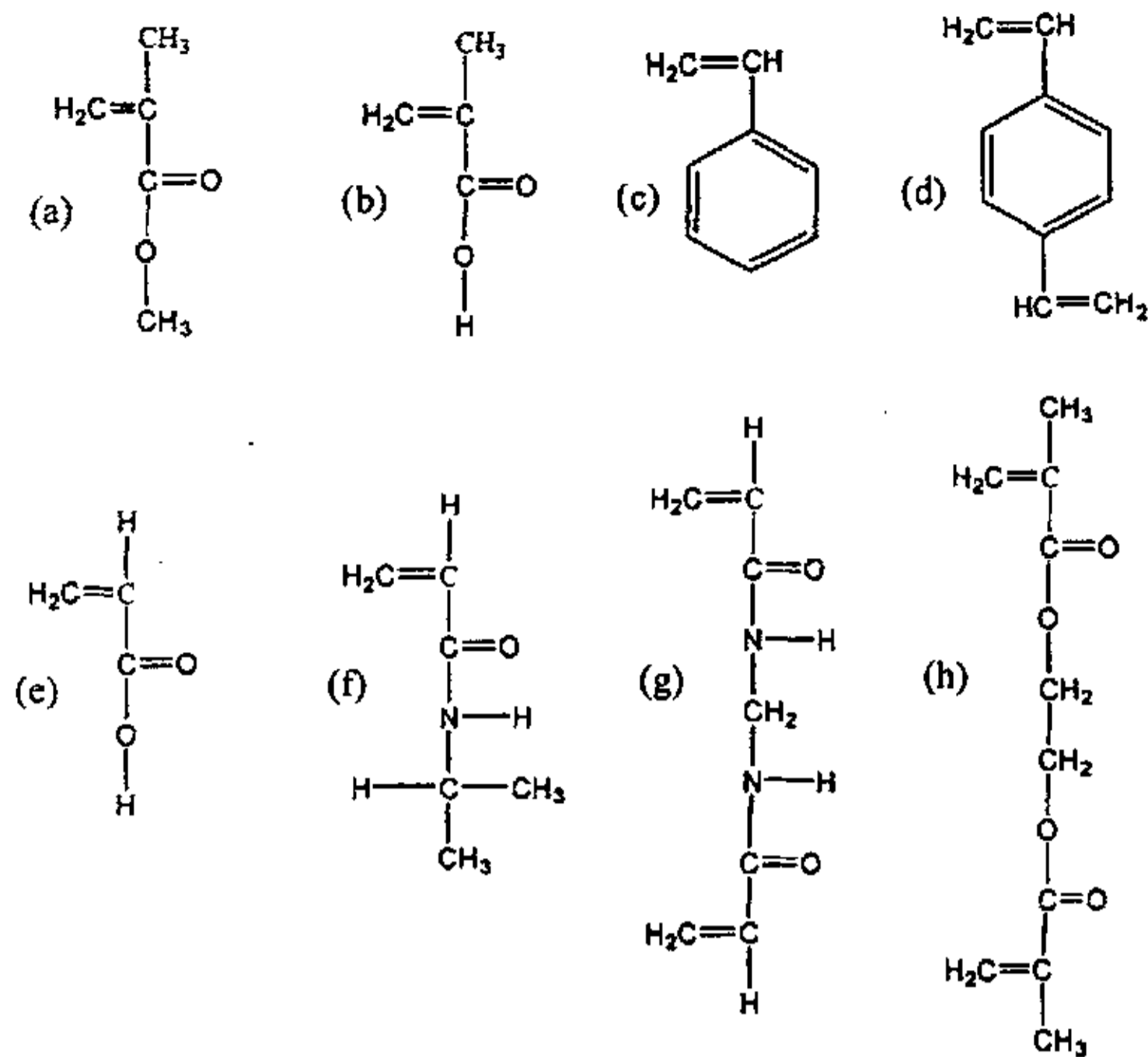


图 1-2 常见的制备微凝胶的单体结构示意图

发和交联聚合被隔离在彼此孤立的乳胶粒内，同时乳胶粒表面电荷的存在使得乳胶粒间产生静电排斥作用，乳胶粒间不易发生凝胶化作用，乳胶粒子稳定悬浮在溶剂中。因此微凝胶单分散性好，尺寸分布窄，粒径小（一般在几百个纳米）。

乳液聚合通常包括常规乳液聚合（conventional emulsion polymerization）、无皂乳液聚合（surfactant-free emulsion polymerization, SFEP）。常规乳液聚合体系一般由反应单体、水、水溶性引发剂和乳化剂四部分组成。由于加入了一定量的表面活性剂，因此在聚合反应完成后对微凝胶进行后处理的过程中，很难把残留在聚合物微凝胶中的表面活性剂除去，从而影响产品的电性能、透明度、表面性能及耐水性等。

无皂乳液聚合是在传统乳液聚合的基础上发展起来的一项聚合反应新技术。聚合反应体系中完全不含或仅含微量乳化剂（其浓度小于临界胶束浓度 CMC），通过运用介电常数较高的溶剂（例如水）作连续相，离子型引发剂（例如过硫酸铵、过硫酸钾、2, 2'-偶氮-(2-脒基丙烷)等）引发单体交联聚合，这些引发剂最终都会在聚合物链段上引入阴离子基团或阳离子基团，荷电的聚合物链段可充当表面活性剂，提高乳胶粒子的稳定性，同时避免了残留表面活性剂对微凝胶表面的污染。SFEP 的重要特点是单体的成核时间短（几分钟），这样确保了微凝胶颗粒具有较窄的尺寸分布；并且微凝胶颗粒的最终尺寸可以通过提高电解质的浓度和降低引

发剂的浓度加以调节。因此 SEFP 已被广泛用于制备 PNIPAM、PS 和 PMAA 微凝胶体系中。

例如 Silver^[7] 研究小组利用无皂乳液聚合法制得了 N-异丙基丙烯酰胺和丙烯酸共聚微凝胶。C.Y. Pan^[8] 等利用无皂乳液聚合法制备单分散的 P(St-AA) 共聚微球。研究表明：共聚微球具有核-壳结构，羧基主要分布在微球的表面，或者分布在 P(St-AA) 共聚微球的壳层。这与 Lee 等^[9] 报道的 P(St-MAA) 共聚微球的结构基本一致。

1.2.2 分散聚合法

分散聚合这一术语是在 20 世纪 70 年代初由英国 ICI 公司的研究者首先提出的。严格来讲分散聚合是一种特殊类型的沉淀聚合。在聚合反应开始前，单体、稳定剂和引发剂都溶解在反应介质中，整个体系为均相，反应进行到一定阶段，生成的低聚物链段达到临界链长度，从反应介质中沉淀出来，以小颗粒形态存在并借助稳定剂的作用而悬浮在介质中，单体在胶核上反应并不断增大，直至单体耗尽，反应终止。

分散聚合颗粒生长和增长机理比较复杂，目前人们主要倾向于两种机理：齐聚物沉淀机理^[10]和接枝共聚物聚结机理^[11]。前者通过引发剂热致分解产生自由基，引发单体聚合，生成溶于介质的齐聚物，到达临界聚合度时，齐聚物从介质中沉淀出来，并吸附稳定剂和助稳定剂到其表面上，形成稳定的核，所形成的核从连续相吸收单体和自由基，形成被单体溶胀的颗粒，并在其中进行聚合反应，直到单体耗尽。后者通过自由基在稳定剂分子链活泼氢位置上进行接枝反应，形成接枝共聚物，这些接枝共聚物中的聚合物链聚结到一起形成核，而稳定剂链则伸向介质，其位阻效应使颗粒稳定地悬浮在介质中，颗粒不断从介质中吸收单体并进行聚合反应，使颗粒不断长大，直到反应结束。

在分散聚合中，介质的选择至关重要，要求介质既要能溶解单体、引发剂、稳定剂又要不能溶解产物。介质的性质不同，将会直接影响体系的相转变过程，进而影响聚合产物的粒度及其分散性。引发剂一般采用油溶性引发剂，例如过氧化苯甲酰 (BPO)，偶氮二异丁腈或其他偶氮类引发剂。引发剂浓度最佳范围是 0.1-0.4%，这类引发剂所得聚合物微球粒径大，分布窄。常用的稳定剂有聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、羟丙基纤维素 (HPC)、聚乙二醇及糊精等，这类稳定剂具有很大的位阻效应，能起到较好的稳定作用。分散聚合方法简单，适合于各种单体，尤其适用于制备不同粒径的单分散聚合物微球。

例如，赵中璋等^[12] 利用分散聚合法，制备出了粒径在 1-8 μm 范围内，颗粒均匀且基本呈单分散的聚甲基丙烯酸环氧丙酯微球。Chu 等^[13] 选用 MAA 和 NIPAM

为单体，以分散聚合的方法制备了共聚微凝胶，并首次利用激光光散射（LLS）技术观察了此共聚微凝胶对温度的双重响应性能。

1.2.3 溶液聚合法

利用溶液聚合法在制备微凝胶的过程中，不需要使用表面活性剂或其它添加剂，聚合体系一般由单体、引发剂和溶剂组成，形成均一的单相体系。引发剂分解产生自由基引发单体聚合。一般而言，溶液越稀，分子内交联的几率越大。这是因为反应生成的聚合物颗粒吸附更多的单体，形成微凝胶颗粒，在微凝胶颗粒的表面或内部富集了大量的反应性基团（如双键等），当溶液浓度很低时，这些反应基团在微凝胶范围内的浓度远远高于分散介质中溶解单体的浓度，因此，在稀溶液中进行分子内交联的几率大，而分子间交联的几率小。当溶液稀至一定浓度时，就几乎不形成分子间交联的宏观聚合物网络，而只生成微凝胶颗粒。

溶液聚合法制备微凝胶时，首先要选择适当的溶剂，一方面避免聚合物链段在溶剂中溶解度较大，产率降低；另一方面，避免产生胶凝作用，形成大块凝胶。温度的选择对微凝胶的性质至关重要。温度过高，会加速引发剂的分解，使自由基的浓度增大，从而导致链终止速度的增大，使聚合物平均分子量减小；反之，要想提高聚合物平均分子量，就必须降低聚合反应温度，这又会造成聚合反应速度的降低，延长聚合反应的时间。聚合体系中引发剂浓度低，分解所产生的自由基浓度小，在聚合过程中对聚合物链增长有利，但对链终止不利，产物分子量大，在溶液中的溶解能力较弱，易析出，溶液的稳定性较差。自由基浓度较大时，聚合物分子量小，产物中单体残留低，溶液的稳定性好，单体的最终转化率增大，但溶液的粘度也相应增大。

例如，高庆等^[14]通过溶液聚合的方法合成了 P(MMA-BA-AA)三元共聚物溶液，研究了聚合体系中溶剂的种类及用量、单体组成、交联剂用量、引发剂用量、聚合温度等对聚合物溶液性能的影响。结果表明，在良溶剂体系中，聚合物溶液的稳定性好、粘度小；随着 MMA、AA 用量的减少，溶液的稳定性增大、粘度减小；随引发剂用量的增大、聚合温度的升高，溶液的稳定性和粘度随之增大。Snowden 研究小组^[15]以溶液聚合的方法制备得到了单分散的阴离子型聚-N-乙烯丙烯酰胺（PNEAM）。与 PNIPAM 相比，这种微凝胶具有较高的相转变温度（78 °C）。

1.2.4 悬浮聚合法

悬浮聚合法也是常用制备聚合物微凝胶的方法之一。由 Hoffman 和 Delbruch 在 1909 年首次提出，与其他的聚合方法相比，悬浮聚合法制备的微凝胶尺寸较大，约为 5-100 μm。1931 年 Bauer 和 Lauth 首次用悬浮聚合法制备了丙烯酸类单体的

聚合微球。在悬浮聚合法中将分散相（单体）加入到连续相中，通过搅拌形成液-液分散体系，使聚合反应在液滴中进行。聚合物微球的最终尺寸由液滴的大小决定。影响微球尺寸大小的因素有搅拌强度、悬浮稳定剂的浓度以及加入方式、引发剂的浓度等。在悬浮聚合中引发剂在单体相一般是可溶的，引发剂的浓度（对于给定的体系）不仅影响聚合动力学，同时也影响微球的尺寸和单分散性，一般要求单体浓度在 0.1-0.5 wt%（与单体相比）^[16]。

在悬浮聚合法中需要加入少量的稳定剂。稳定剂可以吸附在油水相界面，降低表面张力，帮助单体分散成液滴；同时也可通过空间效应降低液滴之间的凝并^[17]。例如在正相悬浮聚合中，常加入乙烯醇和乙酸乙烯酯的共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素树脂等，在反相悬浮聚合中，常用 Span 类、Tween 类或 Span 类和 Tween 类的混合物，其中 Tween 类主要用作助剂，用量较少。也可用一些嵌段共聚物（如 Tetronic 1102 等）来防止聚合过程中液滴凝并和破裂。聚合微球的尺寸分布最终由液滴的凝并和破裂之间的平衡决定，因此控制液滴的凝并和破裂是制备单分散微凝胶的前提，这可通过调整搅拌速度、搅拌类型、油水相比比例以及稳定剂的类型、浓度等加以控制^[18]。

例如 Vincent 等^[19]利用反相悬浮聚合法制备温敏性的 PNIPAM 微凝胶和温度、pH 双重敏感的 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶。结果表明，微凝胶的形成是在分散相液滴中进行，其溶胀和收缩行为完全可逆，与分散聚合法形成微凝胶的性质基本一致，交联剂的含量影响微凝胶的溶胀性质，当微凝胶收缩时，交联剂含量越少，网络链段塌陷的程度也就越大。

悬浮聚合反应体系易于散热，易于调温，易于分离、纯化产物。但所形成的聚合物微凝胶在分散介质中的稳定性通常较差，单体相的体积分数一般在 0.1-0.5 范围内，因而该法不太经济。

1.2.5 其他方法

除了常见的乳液聚合、分散聚合、溶液聚合与悬浮聚合等方法外，近年来，人们还采用微波法、紫外辐照等制备微凝胶。

Snowden 等^[20]以微波能量制备了交联型的聚氨基甲酸酯和聚丙烯酰胺高分子微粒。利用传统方法制备单分散的 PNIPAM 微凝胶约需 4-6 h，而同样的反应在微波炉中进行时，仅需 1 h。当升高温度时，反应时间可缩短为 10-15 min。

Kuckling 小组^[21]通过紫外可见辐照的方法，制备得到了具有温敏性和 pH 响应性的以 PNIPAM 为核、以聚-2-乙烯基吡啶为臂的纳米微凝胶。另外，这个研究小组^[22]还用该法制备得到了由 NIPAM 和 DMIAAm（顺丁烯二酰亚胺基-2, N-二甲基丙烯酰胺）共聚物组成的热敏性纳米凝胶。纳米凝胶的尺寸和溶胀度可以通过控

制辐照时间、发色团含量和表面活性剂（SDS）的浓度进行调节。

1.3 微凝胶的溶胀理论

在微凝胶和大块凝胶溶胀过程中，其驱动力和平衡溶胀程度是相同的，但从动力学角度来看，微凝胶的尺寸较小，溶胀的响应时间稍快^[5]。在溶胀过程中，溶剂力图渗入聚合物网络，使其体积膨胀以平衡凝胶内外的化学势。另一方面，交联聚合物体积膨胀，网络分子链向三维空间伸展，分子网络受到应力而产生弹性收缩；当这两种相反的倾向相互抗衡达到平衡时凝胶达到最大溶胀。因此也可以说凝胶体积的溶胀和收缩是由于凝胶内部的溶液与其周围溶液间存在渗透压。Flory 提出的网络溶胀理论^[23, 24]能够解释微凝胶在有机溶剂中的溶胀行为。例如该网络溶胀理论已成功地解释了 PS 微凝胶颗粒在二乙烯基苯溶剂中的溶胀行为，但也存在一些弊端。首先它假设微凝胶的网络交联密度是均匀的，但对于许多微凝胶体系来说这不可能；其次没有考虑微凝胶在溶胀过程中链段和溶剂浓度的变化引起的氢键和疏水相互作用的变化^[25, 26]。

Lele 等^[27]考虑到水的不同存在状态，研究了热敏性 PNIPAM 微凝胶的溶胀行为。他们认为 PNIPAM 中水以两种状态存在：一种是完全游离的水，其热力学行为与纯水一样；另一种是与聚合物链亲水基团通过氢键连接的结合水。他们提出一种扩展格子-流体-氢键（LEHB）模型，定量地预测了 PNIPAM 凝胶在体系变化过程中结合水的变化情况。他们还利用扩展格子-流体-氢键（LEHB）解释了 PNIPAM 微凝胶在乙醇溶液中溶胀的机理^[28]，认为在 PNIPAM-水-乙醇体系中存在许多不同的氢键相互作用。Prausnitz 等^[29]利用半经验扩展 Flory-Huggins 理论对 PNIPAM 凝胶的体积相转变进行预测，在这种模型中许多参数来自于线性 PNIPAM 溶液的实验数据，研究表明 PNIPAM 凝胶的体积相转变温度比线性 PNIPAM 的温度高 1 °C，但这种理论的不足之处是需要的参数比较多。

Pelton 等^[30]首次利用动态光散射技术（DLS）研究了 PNIPAM 微凝胶随温度和电解质浓度变化而产生的溶胀和收缩行为。之后，利用这一技术测定微凝胶的溶胀行为成为最流行的方法之一。但存在的问题是溶胀的微凝胶颗粒的直径通常接近 1000 nm，超出了 DLS 的敏感测量范围。C.Wu 等^[31]利用强度光散射和动态光散射技术相结合的方法测定溶胀的 PNIPAM 微凝胶中水的含量，强度光散射技术测定微球中聚合物的分子量，而 DLS 给出微球的水合动力学体积。Agbugba 等^[32]利用冷冻干燥法研究了微凝胶的溶胀行为，表明冷冻干燥对微凝胶几乎没有破坏，而且不可能除去微凝胶中的结合水。此外示差扫描量热法（DSC）也广泛用于表征微凝胶的溶胀行为。

1.4 微凝胶的结构

研究微凝胶颗粒的内部结构具有十分重要的意义。微凝胶最重要的结构信息是微凝胶颗粒从中心到周边交联单体的分布情况。对于利用乳液聚合法制备的微凝胶，更可能的结构是交联密度从微凝胶内层到表层逐渐降低。这种观点得到 Nieuwenhuis 等^[33]工作的支持。他们测定了 PMMA 微凝胶在苯中粒径尺寸的变化情况。结果表明微凝胶内交联密度的分布处于不均匀状态。

Mcphee 等^[34]研究了 PNIPAM 微凝胶在形成时，单体和交联剂随时间和温度的变化情况，结果表明交联剂 BA 的消耗比 NIPAM 稍快，这也说明微凝胶内部不可能有均一的组成，因此很合理地推测出每个微凝胶中存在一个交联密度相对较高的区域。

小角中子散射，拉曼光谱，正电子湮灭寿命光谱，荧光猝灭，荧光探针法等技术已用于表征微凝胶的内部结构。由于微凝胶内交联密度的分布处于不均匀状态，在中子波长的长度范围内不可能存在均一的密度，因此小角中子散射技术 (SANS) 常用于探测微凝胶内部的结构。例如 Mears 等^[35]利用 SANS 研究了 PNIPAM 微凝胶热致收缩和渗透收缩时微凝胶结构的变化。

Fujimoto 等^[36]利用荧光探针技术测定了微凝胶内荧光探针的荧光发射强度和最大发射波长随温度的变化，研究表明当微凝胶处于收缩状态时，其内腔为强的疏水环境，温度的微小变化，对其发射强度和最大发射波长的影响比较大。用硝基甲烷作为猝灭剂时，由于交联网络的存在荧光探针很难接近猝灭剂，猝灭效率降低。此项研究也表明荧光猝灭技术不失为表征微凝胶结构的好方法。

1.5 微凝胶的分散稳定性

溶胀的微凝胶之间存在着立体和静电两种相互作用。微凝胶处于完全溶胀状态时，溶剂的体积分数较大，溶胀微球的 Hamaker 常数与溶剂的 Hamaker 常数相似，因而溶胀微球间的范德华引力可以忽略，因此溶胀状态的微凝胶具有较好的分散稳定性。当溶胀的微凝胶收缩时，范德华力则会显著升高，从而破坏微凝胶的分散稳定性^[1]。

如果聚合时在微凝胶的表面和内部引入带电基团，则静电作用将对微凝胶的稳定性发挥重要的作用。例如 PNIPAM 微凝胶表面引入带电基团后，即使温度远远高于 LCST 时，这些颗粒仍能处于稳定状态。

空间立体作用对微凝胶的稳定性也起着非常重要的作用。例如 PS 微凝胶在良性溶剂苯乙烷中处于溶胀态，体系呈分散稳定状态，即使自由的聚苯乙烯链段达到 20wt% 时，微球仍处于稳定分散状态。原因可能为自由的聚合物链段分子量低

于某临界分子量时，可以通过微凝胶表面的孔径扩散到其内部，使其具有较均一的孔径尺寸分布，在此情况下，微球溶胀。但如果自由的聚合物链段太大，穿透到微球内部，渗透收缩导致微球网络结构的塌陷。因此也可以推测出微凝胶的孔径尺寸从内层到表层依次增大^[37]。

1.6 微凝胶的应用

聚合物微凝胶所具有的特殊结构与性能，使得它在工业生产涂料和油漆领域中已有技术性的应用。在药物控制释放、催化剂载体、水体净化、化学分离和作为微反应器制备纳米材料等方面有着极大的应用潜力。

1.6.1 微凝胶在涂料工业中的应用

聚合物微凝胶由于具有独特的分子内交联结构，已广泛用于涂料工业中。它可以降低涂料的粘度、改善涂料的流变性能和涂膜的力学性能，从而改善涂料的流平性，克服涂料的流挂现象，降低涂膜的氧化、脆化作用，提高涂膜的力学性能，改善其耐久性，同时也可增加涂膜的固化速度^[38]。

微凝胶和颜料之间存在较强的亲和力，这使得微凝胶能够强烈地吸附在颜料颗粒的表面（例如 Ti_2O 、 Fe_2O_3 等），成为颜料优良的分散剂。同时提高颜料的贮存稳定性、抗流挂性能。Ishii^[39]以乳液聚合的方式制备了表面功能化的聚合物微凝胶，再以此微凝胶为基质，浸泡于 TiO_2 或 Fe_2O_3 无机颜料中，微凝胶的表面上就会较强的结合一层分散性极好的无机颜料。这种包含微凝胶的颜料具有较好的储存稳定性、较好的成膜性能及垂挂性能，极有希望成为具有广泛应用前景的高性能颜料。

1.6.2 微凝胶在生物医学领域中的应用

刺激响应型微凝胶作为药物载体，在医药上的应用愈来愈引起人们的关注。药物包埋于高分子微球中，经主动和被动控制，进入预定的靶器官和组织，通过光、电、磁、热等外部调节和系统自身感应病变组织的刺激控制药物的缓慢释放，从而可以降低药物对生物体的毒副作用。

温度敏感性 PNIPAM 微凝胶具有随温度变化而发生体积突变的特殊性质，因此成为一种很有前途的药物控制释放载体，是近年来研究的热点。利用 PNIPAM 微凝胶对药物进行控制释放有三种模式：一是低温时将 PNIPAM 水凝胶放入药物溶液中溶胀吸附药物，高温时则发生收缩向外排出药物的方式；二是开-关模式，在 LCST 以上时，水凝胶的表面会收缩形成一个薄且致密的皮层，阻止水凝胶内部的水分和药物向外释放，即处于“关”的状态。而当温度低于 LCST 时皮层溶胀消失，水凝胶处于“开”的状态，内部药物以自由扩散的形式向外恒速释放；

三也是“开-关”模式，但与上面的作用正好相反，PNIPAM 以支链形式存在于接枝聚合物微球中，在 LCST 以下，接枝链在水中舒展开来，彼此交叉覆盖，阻塞了微球的孔洞，被包封的药物扩散受阻，处于“关”状态；温度在 LCST 以上时，截枝链自身收缩，孔洞显现出来，使药物顺利扩散到水相中，处于“开”的状态^[40]。

例如 Kanaguchi 研究了依赖于温度效应的 PNIPAM 微凝胶吸收、释放 γ -球蛋白的情况，发现在低 pH 值和 40 °C 条件下，蛋白质和异丙基通过疏水驱动相结合而吸收；当温度为 25 °C 时，就可有效发生缓释情况。NIPAM 和 AA 的共聚水凝胶具有温度和 pH 敏感的双重性质，在用于药物靶向释放时，可以控制包含的药物在经过胃时不释放，到达肠后才释放。还有报道研究了激素、葡聚糖、牛血清蛋白、甲基橙、炔诺酮等在温度敏感水凝胶中的吸附、释放、扩散和渗透行为。

温敏性高分子微粒可用于蛋白质的浓缩回收。例如 PNIPAM 微球吸附蛋白的能力会随着温度的改变而改变，在高于其 LCST (32 °C) 时，微球表面因脱水作用，疏水性强，吸附蛋白能力较强。相反，在低于 LCST 时，微球表面亲水性增强，吸附蛋白的能力减弱。实验结果表明，温敏性微球吸附蛋白的行为随蛋白质种类和蛋白质疏水性能等的不同而有显著的差异。微球吸附的蛋白解吸下来后，变性小，能保持较高的生物活性。因此，利用这类微球对不同蛋白质的选择性吸附和解吸能力，也可以作为除去检测标本中杂蛋白的试剂，用于临床检测标本的前处理，在医疗诊断中得到广泛的应用^[41]。

1.6.3 微凝胶在担载催化剂方面的应用

微凝胶由于具有大的表面积和较高流动性，可广泛用作固定精细金属颗粒的载体。例如通过还原聚合物-金属离子复合物，在聚合物表面固定具有催化活性的 Ag、Pt、Pb、Co、Rh、Ni 等金属纳米颗粒^[42-44]。微凝胶载体催化剂的催化活性较一般商业用催化剂高，可用于多种化学反应体系，并且可通过沉淀、超离心作用或超滤作用等方法方便地从反应混合物中分离出来重复使用。而且，由于微凝胶所具有的球状特性，在处理过程中不会遇到像功能化的线性聚合物所形成的高度粘稠溶液，因此相对容易处理。另外，微凝胶可使用一般可溶性大分子的研究手段进行分析，解决了传统载体催化剂所使用的不溶性材料表征困难的问题。因此引起各方面的广泛关注。

例如 Tamai 等^[44]利用无皂乳液聚合法制备 P(St-AA)和 P(St-AA-DVB)共聚微球，在微球上固定了 Co、Ni、Ag、Pd、Pt、Rh 等金属纳米颗粒，研究了它们在 1-己烯氢化反应过程中的催化活性。Akashi 等^[45]在聚苯乙烯 (PSt) 表面接枝 PNIPAM 的同时原位合成了铂胶体。PNIPAM 共价结合于 PSt 微球上，使得微球在水中分散时具有空间稳定性，铂胶体可以较好的分散在微球的表面上。以这种方

法制备出的固定在高分子基质的胶体铂可以作为多相催化剂，例如用于烷基醇的氢化反应中，此类载体催化剂具有较高的催化活性。而且，由于 PNIPAM 的温敏特性，当改变温度时，还可调整此载体催化剂的催化活性。

微凝胶作为各种酶的催化载体在生物化学领域的应用研究越来越受到关注。微凝胶作为载体固定化酶可以使得酶分子的立体形态被固定，增加了酶的稳定性和持久性（形态不变），使其在游离酶状态不能使用的条件下（pH 值变化等），固定化于微球上酶仍能使用。并且，由于酶的固定化，制约了底物的作用方向和空间场所，这将导致酶催化反应选择性大大提高。同时酶固定在高分子微球上，易于实现反应生成物和催化剂的分离、精制，可望回收再利用^[41]。

例如 Phadtare 等^[46]以聚氨基甲酸乙酯（PU）微凝胶为核，通过氨基与纳米金颗粒的强烈键合，在 PU 微球表面自组装一层纳米金颗粒，再与胃蛋白酶生物结合，形成酶固定化催化剂。它的生物催化活性与溶液中的自由酶相比显著提高，同时也提高了酶的温度和 pH 稳定性。磁性高分子微球由于便于分离，在工业化应用方面最有前景。

1.6.4 微凝胶在污水处理中的应用

与大凝胶相比，微凝胶颗粒的尺寸小、比表面大，溶胀和收缩的响应时间短，可用作污水处理的吸附剂除去废水中重金属离子。通过改变外界条件，微凝胶的吸附和解吸附过程可逆进行，使得微凝胶可重复利用。这类微凝胶一般均带有反应性基团或可以经过化学修饰而带上反应性基团，例如羧基、羰基、羟基、氨基等。这些基团可以通过静电作用或者配位作用与过渡金属离子相互作用，因此吸附速度相对较快，带走高浓度污染物相对较快。更令人感兴趣的是吸附污染物后微凝胶可以再生。一般说来，微凝胶中功能基团或者电荷密度越高，分离净化的效果越显著。

Vincent 领导的研究小组^[47, 48]在水中金属离子的净化方面作了许多有意义的工作。前期工作他们研究了温敏性微凝胶 PNIPAM 在处理水中重金属离子方面的潜在应用，但对微凝胶吸附重金属离子的机理过程了解甚少。之后，他们合成了具有温敏性和 pH 双重效应的 P(NIPAM-AA) 共聚微凝胶，研究发现，P(NIPAM-AA) 共聚微凝胶吸附 Pb^{2+} 的程度较 PNIPAM 微凝胶大，并且随着阴离子电荷密度（共聚单体中 AA）的增加吸附 Pb^{2+} 的量显著提高。吸附和解吸的程度与 pH 值的大小紧密相关，而与温度变化的影响几乎无关，并且提出了相应的机理。房喻等^[49]用 CS（壳聚糖）微凝胶上羟基、氨基等强配位能力来除掉污水中的各种重金属离子。目前检测出空壳状 CS 微球吸附 Cd^{2+} 的吸附容量约 $420 \text{ mg (Cd}^{2+}\text{)/g(CS)}$ ，大大超过一般交联壳聚糖的吸附容量。

1.6.5 微凝胶在制备纳米颗粒有机-无机复合材料方面的应用

材料、能源、信息并列为当代现代科学技术的三大支柱。随着高新产业的迅猛发展，对材料的结构和性能提出了越来越高的要求，传统材料和传统的材料制备技术已经无法满足现实发展的需要。因此，创新特殊结构和性能材料已成当务之急。纳米复合材料是当今材料科学领域研究的热点，吸引了包括物理、化学、生物、材料科学和工程等领域不同学科背景的科学家们的广泛参与^[50, 51]。由于纳米分散相大的比表面和强的界面相互作用，纳米复合表现出不同于一般宏观复合材料的力、热、电、磁和光学功能；不仅如此，纳米复合材料还可能具有原组分不具备的特殊性能或功能，为设计和制备高性能多功能新材料提供了机遇^[52]。

根据纳米有机-无机复合材料的形态，可以将其分为纳米颗粒无机复合材料和含有纳米结构的有机-无机复合材料。无论哪种有机-无机复合材料都是通过有机相和无机相以氢键或范德华力等弱相互作用结合，或以共价键结合，达到分子水平上的复合。有机-无机材料实现了在分子尺度上的复合，兼有有机材料、无机材料和纳米材料的特性，在某些方面甚至可以与生物矿化所得生物材料相媲美^[53]。国内外围绕有纳米结构的有机-无机复合材料进行了大量的工作，有些复合材料已经开始应用。通常的制备方法有：溶胶-凝胶（Sol-Gel）法、插层（intercalation）法、生物矿化（biomineralization）法、原位复合（in-situ）法、包覆法、分子组装法、机械粉碎法等等。但围绕微（纳）米颗粒有机无机球状材料、特别是具有复杂结构的微（纳）米颗粒有机-无机球状材料开展的工作相对较少。

聚合物微凝胶小的尺寸和分子内固有网格结构可以作为一系列离子和分子的主体，有选择地保留客体，因此微凝胶可作为生成无机化合物或金属纳米颗粒的微反应器，制备具有复杂结构的微（纳）米颗粒有机-无机球状材料。与天然模板相比，微凝胶简单易得。因此高分子微凝胶是一类理想的有机-无机杂化微球材料的制备模板^[54]。

反应性聚合物微凝胶的内部或表面由于带有的活性基团，如羧基、磺酸基以及氰基等，可通过静电作用或配位作用与金属离子作用；使金属离子分布在网络分子链周围，通过化学转化作用，将金属离子转化为金属化合物微粒。同时高分子网络结构可对无机物的尺寸大小加以限制，阻止微粒的聚集，提高无机微粒的稳定性，得到均匀复合的有机-无机杂化材料。例如，C.Y. Pan 研究小组^[42, 43]以苯乙烯（St）和丙烯酸（AA）、甲基丙烯酸（MAA）及丙烯腈（AN）为聚合单体，利用无皂乳液聚合方法制备出单分散 P(St-co-AA)、P(St-co-MAA)、P(St-co-AN)共聚微球，并以其为模板，通过微球表面活性基团如羧基、氰基等与无机金属离子进行静电或配位作用，再进行化学转化反应，制备了多种具有催化活性和磁效应

的 P(St-co-AA)/Co(Ni)、P(St-co-AN)/Ni(Pd) 和 P(St-co-MAA)/Pd 复合微球。

对于没有活性反应基团的聚合物微凝胶例如 PSt、PNIPAN 等, 可通过网络结构吸附和包埋无机离子, 再进行原位转化, 形成包埋有无机纳米粒子的有机-无机复合微球。这类复合材料, 无机粒子和聚合物高分子之间虽不存在强的化学键作用, 但可能存在氢键或范德华力等弱相互作用, 达到分子尺度上的复合。例如 Ge 等^[55]利用分散聚合法, 通过 γ -射线引发苯乙烯聚合, 制备了纳米尺寸单分散的 PSt 微球, 并以其为模板制备了 PSt/Ag、PSt/CdS 复合微球。房喻^[56]研究小组利用反相悬浮聚合法制备了包埋有 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的 PNIPAM/ Cd^{2+} 和 PNIPAM/ Pb^{2+} 微凝胶。再通过外源沉积法引入沉淀剂 H_2S , 制得具有核壳结构的 PNIPAM/CdS 和 PNIPAM/PbS 有机-无机微球, 并对复合微球的荧光性能进行了研究。

选择合适的反应单体, 特别是所含官能团的类型, 调节反应条件, 即可控制微凝胶的大小、交联密度和单分散性。微凝胶所具有的三维网络结构和球形形貌有可能对在其中进行的无机结晶或沉积反应施加限域和导向作用, 从而控制所生成无机物的形貌和大小, 得到各种结构特异的有机-无机杂化材料。房喻^[54, 57]研究小组作了一系列有创新性的工作, 制备了一系列具有表面图案化单分散的 P(NIPAM-co-MAA)/CdS (ZnS、 Ag_2S 、CuS、PbS) 有机-无机复合微球。研究发现, 复合微球的表面图案与 P(NIPAM-co-MAA) 共聚微凝胶的组成, 特别是活性单体 MAA 的含量, 以及无机沉积硫化物的性质有关。

微凝胶的应用十分广泛。除以上的应用外, 微凝胶在有机合成、分子印迹、化学传感器、色谱、感光材料、食品保护等领域也具有广泛的应用前景。

第二章 微凝胶模板法制备 PNIPAM/PbS 有机-无机复合微球

2.1 引言

聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 微凝胶是一种具有三维网络结构的球状胶乳粒子。由于 PNIPAM 分子链上同时带有亲水性的酰胺基和疏水性的异丙基, 因此, 呈现出最低临界溶解温度效应(LCST, 32 °C), 即在低于该特征温度时, PNIPAM 溶液清亮透明, 高于该温度时, 溶液浑浊分相^[58]。由 PNIPAM 加工而成的微凝胶保留了 PNIPAM 溶液的这一基本性质, 表现为微凝胶的溶胀和收缩。PNIPAM 微凝胶体积对温度的这种敏感性使其在药物控制释放^[59]、催化剂催化活性调控^[60]、生物技术下游产品温和分离^[61]和污水处理^[62]等方面获得广泛应用。

在反相聚合条件下, 通过控制反应条件可以得到体积不同、交联度不同的近乎单分散的微凝胶^[63], 如同分子筛、单(多)分子膜、囊泡、液晶、微乳液、胶束、生物大分子等可作为微纳米无机材料合成模板一样, 高分子微凝胶所特有的三维网络结构和球形形貌有可能对在其中进行的无机结晶或沉积反应施加限域和导向作用, 从而控制所生成无机材料的形貌和大小, 得到各种结构特异的无机-有机复合材料。与其他有机模板相比较, 微凝胶的组成成分, 特别是其中所含官能团的类型、微凝胶大小、交联密度等都可以通过选择单体, 调节反应条件加以控制。因此, 高分子微凝胶是一类理想的有机-无机杂化材料制备模板。事实上, Antonietti 等^[64]曾以微凝胶为微反应器合成了多种贵金属纳米颗粒材料, 颗粒的大小和形状可通过模板合成条件的改变而改变。Silver 等^[7]利用 N-异丙基丙烯酰胺和丙烯酸 (AA) 的共聚微凝胶作为模板, 诱导合成了具有球状结构的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 发光材料。此材料的发光性能较之其他方法所得同类材料要好的多。张颖等^[65, 66]以 PMAANa 微凝胶为模板分别合成了 PMAANa/CdS、PMAANa/PbS 复合微球。实验发现, 微凝胶合成时所用连续相的本性对最终所合成的复合材料的微结构有显著影响。

早在 1986 年, Peton 和 Chibante^[67]就采用无皂聚合法合成了 PNIPAM 微凝胶, 之后, 关于 PNIPAM 微凝胶的合成和应用研究多有报道。本文利用 NIPAM 作为单体, 正庚烷作为分散介质, 通过反相乳液聚合法制备了 PNIPAM 微凝胶, 将其作为 PNIPAM/PbS 有机-无机复合颗粒材料合成模板, 得到了近乎单分散的 PNIPAM/PbS 有机-无机复合微球。

2.2 实验部分

2.2.1 试剂

N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 经由丙烯酰氯^[68]和异丙胺按文献^[69]方法合成,

经苯-正己烷 (1:2, V/V) 混合液重结晶纯化而得纯品。元素分析结果 (%): 理论值 C 63.71, H 9.73, N 12.38; 实验值 C 63.75, H 10.58, N 12.37。N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (BA)、过硫酸钾 (KPS)、醋酸铅 ($\text{Pb}(\text{Ac})_2$)、四甲基乙二胺 (TMED)、庚烷及其它试剂至少为分析纯, 未经纯化直接使用。实验用水均经离子交换并二次蒸馏纯化。

2.2.2 PNIPAM 微凝胶的制备

在 20 °C、550 rpm、 N_2 保护下将 1.0 g Span-80 加入到 125 mL 正庚烷中, 继续室温搅拌 40 min, 使体系充分乳化。称取 2.5 g NIPAM, 适量的 BA 和 KPS 溶于 12 mL 去离子水中, 配成水相, 加入到上述乳化的有机相中, 调整搅拌转速为 360 rpm, 反应 20 min 后, 再加入 0.5 mL TMED (50 mg/mL), 继续反应大约 4 h, 然后再加入大量去离子水, 减压蒸馏除去有机溶剂, 高速离心得白色产物。产物经水和丙酮多次交替洗涤, 以除去未反应的单体和低聚物。洗涤后的产品在干净、通风条件下, 自然干燥, 轻轻研磨得到白色粉末状物质。

2.2.3 PNIPAM/PbS 复合微球的制备

将适量 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 水溶液加入到上述反相乳液的水相中, 以正庚烷为连续相按空白微凝胶合成条件进行反相悬浮聚合, 聚合反应持续 4 h, 得到包含 Pb^{2+} 的 PNIPAM 微凝胶。聚合完成后, 向体系中缓慢通入 H_2S 气体 30 min, 产品经丙酮多次洗涤后自然晾干, 得棕黑色 PNIPAM/PbS 复合微球。

2.2.4 微球形貌和性能表征

通过 Philip XL-20 型扫描电镜观察 PNIPAM 微凝胶和 PNIPAM/PbS 复合微球的形貌, 复合微球中 PbS 的晶型通过 X-射线衍射法进行分析 (Rigaku D/max-III 型 X-射线衍射分析仪)。加速电压 40 KV, 管流 40 mA, 扫描速度 $0.02 \text{ }^\circ/\text{s}$, 2θ 范围从 3° 到 60° 。材料的荧光光谱在 Perkin-Elmer LS-50B 荧光/磷光/发光仪上测定。

2.3 结果与讨论

2.3.1 PNIPAM 微球的形貌

图 2-1 为实验所得 PNIPAM 微凝胶的扫描电镜照片。可以看出, PNIPAM 微凝胶结构完整, 呈球形, 经过反复洗涤、干燥等处理, 凝胶微球仍然具有良好的稳定性, 凝胶微球粒径在 $80 \mu\text{m}$ 左右 (参见图 2-1b)。此外, 表面结构的局部显微分析表明, 凝胶微球表面并不光滑 (参见图 2-1c)。图 2-1a 所示为经丙酮洗涤后常温干燥过夜的 PNIPAM 微球, 可以看出微球之间粘连比较严重。这种粘连被理解为聚合物微凝胶在脱水收缩时, 分子链塌陷, 微凝胶的有效 Hamaker 常数和溶剂水

的 Hamaker 常数相差较大, 微球间的范德华力起主导作用, 因而产生相互粘连现象, 但粘连现象与分散是完全可逆的^[1]。

微凝胶表面微结构的不均匀性可能是由凝胶合成时, 微凝胶内部的聚合速度与表面聚合速度的差异所造成。交联剂 BA 的亲水性使得其可能优先存在于微凝胶内部, 也就是说其在反相水滴中浓度分布不均匀。有文献报道, 相对于 NIPAM, BA 的聚合反应速度要大一些^[70], 因此, 微凝胶的交联密度从内向外依次降低, 相应地, 网格尺寸也由小到大依次变化。此外, 大的表面张力使得干燥时水分的挥发引起微凝胶表层结构龟缩, 留下部分塌陷痕迹, 凝胶表面结构不均匀。

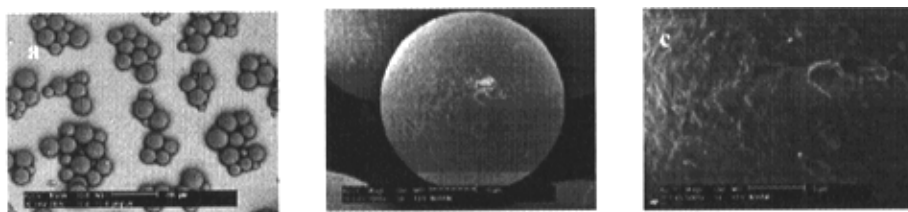


图 2-1 PNIPAM 微球的 SEM 图片 (放大倍数 a. $\times 200$; b. $\times 2000$; c. $\times 5000$)

2.3.2 PNIPAM/PbS 复合微球的形貌

图 2-2 所示为 PNIPAM/PbS 有机-无机复合微球的扫描电镜图片。观察照片可以看出, 与 PNIPAM 微球相比, 复合微球的表面比较粗糙, 有纳米级的微粒结构存在。此外, 复合微球在水中的溶胀性也比较差。很显然, 复合微球的基本形状与微凝胶模板基本一致, 复合微球的表层化学组成应该含有无机物 PbS。复合微球的表面显微结构应该与 PbS 的沉积方式和速度有关。根据实验安排, 复合微球形成过程可大致描述为: 大量的 Pb^{2+} 存在于 PNIPAM 微凝胶内, 随着在反相乳液中导入 H_2S 气体, 扩散至微凝胶表面的 H_2S 首先与处在微凝胶与连续相界面处的 Pb^{2+} 作用生成 PbS 沉淀, 随 PbS 的沉积, 界面处的 Pb^{2+} 浓度降低, 因此, 处在微凝胶内部的自由 Pb^{2+} 必然向界面处扩散, 与新近通入的 H_2S 又结合形成 PbS 沉淀, 此过程反复进行, 使得微凝胶内部的 Pb^{2+} 浓度不断降低, 无机沉积物主要集中于微凝胶表面附近, 形成类似空心结构有机-无机复合微球。这一推测得到了用类似方法所制备的 PMAA/PbS 复合微球断面结构的证实 (参见图 2-3), 其中 PMAA 为聚甲基丙烯酸, 很显然, 复合微球的表层结构与内部结构差异甚大。PNIPAM/PbS 复合微球的这种特



图 2-3 PMAA/PbS 复合微球的断面结构

殊结构使得其具有很高的比表面和相对较小的质量，因此，有可能作为吸波减震材料，也可能作为催化剂载体、吸附分离材料等获得应用。

实验表明，改变搅拌速度、改变水与油相比例、改变连续相的成分，以及改变沉淀剂的导入方式等都可以有效调节有机-无机复合微球的大小、形貌乃至内部结构。



图 2-2 PNIPAM/PbS 复合微球的 SEM 图片 (a. $\times 100$; b. $\times 500$; c. $\times 10000$)

2.3.3 PNIPAM/PbS 复合微球的性质

PNIPAM/PbS 复合微球的荧光光谱测定表明，当激发波长为 394 nm 时，复合微球的最大发射位于 570 nm 处(图 2-4)，与文献报道的 PbS 体相材料基本吻合^[71]。说明复合微球所包含的无机物确实为 PbS。热重分析表明 PNIPAM/PbS 中 PbS 的含量约为 9.7%。

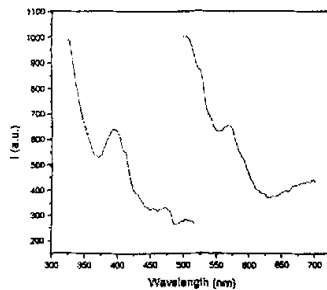


图 2-4 PNIPAM/PbS 复合微球的荧光激发和发射光谱

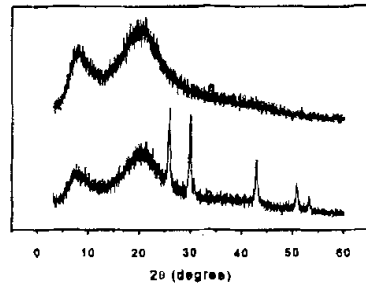


图 2-5 XRD 图形 (a) PNIPAM 微凝胶;
(b) PNIPAM/PbS 复合微球

图 2-5 为 PNIPAM 微凝胶和 PNIPAM/PbS 复合微球的 XRD 图。从图 2-5a 中可以看出，PNIPAM 微凝胶的衍射图谱没有出现锐峰，说明 PNIPAM 微凝胶为非晶态，而以其为模板制备的 PNIPAM/PbS 复合微球的衍射图出现了一组显著的锐峰，各峰对应的 2θ 分别为 25.86、29.94、42.88、和 50.80 等。这些 2θ 分别对应于面心立方结构的 PbS 晶体的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面衍射 (JCPDS, 05-05925)。

2.4 结论

利用反相悬浮聚合法制备的 PNIPAM 微凝胶可以作为进行 PbS 沉积反应的微反应器，通过外源法通入 H₂S 气体，可以使预先包埋在微凝胶中的 Pb²⁺ 均匀沉积于微凝胶之中，复合微球的大小、形状均取决于所用微凝胶的基本性质。X 射线衍射分析表明沉积的 PbS 呈晶态，具有面心立方结构。荧光光谱测定说明沉积于微凝胶中的 PbS 荧光行为与宏观态 PbS 相似，说明以 PNIPAM 微凝胶为模板所得到的 PNIPAM/PbS 复合微球缺乏 PMAA/PbS 和 PMAA/CdS 那样的纳米结构^[65, 66]。不过，本工作再次证明通过高分子微凝胶模板法可以制备大小、形貌，甚至内部组成、结构可控的有机-无机复合微球材料。

第三章 表面图案化 PNIPAM/CdS 和(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的微凝胶模板法制备研究

3.1 引言

用于制备有机/无机杂化材料的高分子可分为两类：一类是惰性高分子，它在复合体系中仅作为分散剂。这类高分子没有可与无机成分特异结合的活性基团，仅通过网络结构吸附和包埋无机粒子^[53]；另一类是活性高分子，它含有可与无机成分结合的功能基团，如羧基、磺酸基以及氰基等。金属离子在聚合物链周围均匀分布，通过转化反应，将金属离子转化为金属化合物微粒。同时高分子网络结构可对无机物的尺寸大小加以限制，阻止微粒的聚集，提高无机微粒的稳定性。从而得到均匀复合的有机-无机杂化材料。在此基础上发展起来的微凝胶模板法，进一步丰富和发展了有机-无机复合材料的溶胶-凝胶制备法^[54, 56, 57]。

微凝胶是一种具有三维网络结构的球状胶乳粒子。在反相聚合条件下，通过改变反应条件可以得到体积不同、交联度不同的近乎单分散球状微凝胶，其自身的网络结构可以作为一系列离子和分子的主体，有选择地保留客体，因此微凝胶可作为生成无机化合物或金属纳米颗粒的模板反应器，通过所具有的三维网络结构和球形形貌有可能对在其中进行的无机结晶或沉积反应施加限域和导向作用，从而控制所生成无机物的形貌和大小，得到各种结构特异的有机-无机杂化材料。微凝胶的组成成分，特别是所含官能团的类型、微凝胶的大小、交联密度等都可以选择单体，调节反应条件加以控制，与天然模板相比，微凝胶简单易得。因此高分子微凝胶是一类理想的有机-无机杂化微球材料的制备模板。C.Y. Pan 等^[42, 43]利用苯乙烯 (St) 和丙烯酸 (AA) 及丙烯腈 (AN) 共聚微球为模板制备了具有催化活性和磁效应的 P(St-co-AA)/Co(Ni) 和 P(St-co-AN)/Ni 复合微球；Tamai 等^[44]利用 P(St-co-AA) 共聚微球制备了 Ni、Cu、Co、Ag 等一系列有机-无机复合微球。

本文以 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 和甲基丙烯酸 (MAA) 为反应单体，以正庚烷为分散介质，在常温下通过反相悬浮聚合制备了非离子型 PNIPAM 和阴离子性 P(NIPAM-co-MAA) 微凝胶，将其作为 CdS 的沉积模板，制备了表面图案化、近单分散的 PNIPAM/CdS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 有机-无机复合微球。实验表明这类微球材料的表面结构因模板组成的不同而不同。杂化微球的荧光行为也受模板组成的影响。

3.2 实验部分

3.2.1 试剂

NIPAM 经由丙烯酰氯和异丙胺按文献^[69]方法合成，经苯-正己烷 (1:2, V/V)

混合液重结晶纯化而得纯品。元素分析结果(%)：理论值 C 63.71, H 9.73, N 12.38；实验值 C 63.75, H 10.58, N 12.37。MAA 经减压蒸馏除去阻聚剂后使用, N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (BA)、过硫酸钾 (KPS)、四甲基乙二胺 (TMED)、庚烷、醋酸镉 ($\text{Cd}(\text{Ac})_2$) 等试剂至少为分析纯, 未经纯化直接使用；实验用水均经离子交换并二次蒸馏纯化。

3.2.2 PNIPAM 微凝胶的制备

在 20 °C、550 rpm、 N_2 保护下将 0.5 g Span-80 加入到 75 mL 正庚烷中, 充分乳化。称取 1.2 g NIPAM, 适量的 BA 和 KPS 溶于 6 mL 去离子水中, 配成水相, 加入到上述乳化的有机相中, 再加入 0.5 mL (50 mg/mL) TMED, 反应大约 4 h。产物经水和丙酮多次交替洗涤, 除去未反应的单体和低聚物, 洗涤后的产品自然晾干, 轻研得白色粉状物质。

3.2.3 PNIPAM/CdS 复合微球的制备

将适量 $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ 水溶液加入到上述反相乳液的水相中, 以正庚烷为连续相按空白微凝胶合成条件进行反相悬浮聚合, 聚合反应持续 4 h, 得到包含 Cd^{2+} 的 PNIPAM 微凝胶。聚合完成后, 向体系中缓慢通入 H_2S 气体 30 min, 产品经丙酮多次洗涤后自然晾干, 得黄色 PNIPAM/CdS 复合微球。

3.2.4 P(NIPAM-co-MAA)共聚微凝胶的制备

在 26 °C、500 rpm、 N_2 保护下 0.6 g 混合表面活性剂 (Span80、Tween80, 5:1, m/m) 加入到 75 mL 正庚烷中, 充分乳化。1.2 g NIPAM 和 MAA (MAA 含量分别为 10%、20%), 适量的 BA 和 KPS 溶于 6 mL 去离子水中, 配成水相, 加入到上述乳化的有机相中, 调整搅拌转速为 360 rpm, 再加入 0.5 mL (50 mg/mL) TMED, 反应大约 3 h。产物经水和丙酮多次交替洗涤, 除去未反应的单体和低聚物, 洗涤后的产品自然晾干, 轻研得白色粉状物质。

3.2.5 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的制备

将适量 $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ 水溶液加入到上述反相乳液的水相中, 按空白微凝胶合成条件反应约 3 h, 得到 P(NIPAM-co-MAA)/ Cd^{2+} 微凝胶。聚合完成后, 向体系中缓慢通入 H_2S 气体, 通入 N_2 排除过量的 H_2S 气体, 产品经丙酮多次洗涤后自然晾干, 得黄色 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球。

3.2.6 性能表征

PNIPAM、P(NIPAM-co-MAA)微凝胶和 PNIPAM/CdS、P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的形貌通过 Philip XL-20 型扫描电镜观察。复合微球的晶态由 Japan

Rigaku D/max-III型 X-射线衍射仪分析。加速电压 40 KV，管流 40 mA，扫描速度 $0.02\text{ }^\circ\text{s}^{-1}$ ， 2θ 范围从 3° 到 60° 。荧光光谱由 Perkin-Elmer LS-50B 荧光/磷光/发光仪测得。微凝胶的红外光谱由 Nicolet FT 红外光谱仪测定。

3.3 结果与讨论

3.3.1 PNIPAM 和 P(NIPAM-co-MAA)微凝球的形貌

反相悬浮聚合法所得 PNIPAM 和 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶的 SEM 照片如图 3-1 所示。可以看出，PNIPAM 和 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶结构完整，呈球形，经过反复洗涤、干燥等处理，凝胶微球仍然具有良好的稳定性。溶胀状态下的微球具有较好的单分散性，而且微球的溶胀和收缩完全可逆。微球表面结构的局部显微分析表明，微凝胶表面结构光滑致密（参见图 3-1b）。值得注意的是，不是所有微凝胶的结构都是光滑致密的，事实上，只有可溶于自身单体溶液的高分子所形成的微凝胶才具有这样的结构，不溶于自身单体溶液的高分子所形成的微凝胶一般具有多孔结构^[16]。PNIPAM 和 P(NIPAM-co-MAA)均可溶于 NIPAM 单体溶液中，因此微凝胶表面光滑而致密。

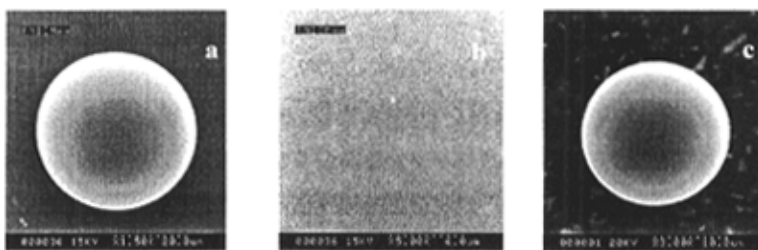


图 3-1 P(NIPAM-co-MAA) (a, b) 和 PNIPAM (c) 微凝胶的 SEM 照片

3.3.2 PNIPAM 和 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶的红外光谱

图 3-2 为 PNIPAM 和 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶的 IR 谱图。在 PNIPAM 微凝胶 IR 谱图（参见图 3-2a）中 1654 cm^{-1} 和 1542 cm^{-1} 为酰胺 (I) 及酰胺 (II) 的伸缩振动峰， 3440 cm^{-1} 处为中心的吸收峰为 N-H 伸缩振动峰， 2876 cm^{-1} ， 2935 cm^{-1} 及 2975 cm^{-1} 为 PNIPAM 中的 C-H 伸缩振动峰， 1458 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 不对称弯曲振动峰， 1387 cm^{-1} 及 1366 cm^{-1} 为异丙

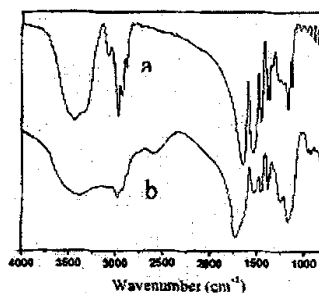


图 3-2 微凝胶 PNIPAM (a) 和 P(NIPAM-co-MAA) (b) 红外图谱

基上双甲基的对称变形振动耦合分裂而形成的双峰，这与标准谱图及文献^[72]报道基本一致，表明实验所得确实为 PNIPAM 微凝胶。在 PNIPAM 和 MAA 共聚微凝胶 IR 谱图(参见图 3-2b)中，羧酸的特征 C=O 吸收峰出现在 1721 cm^{-1} 处，其可能部分掩盖了酰胺的特征吸收。同样， 3380 cm^{-1} 处的宽吸收峰可能是 N-H 伸缩振动峰与羧酸-OH 伸缩振动峰的叠加。在 2596 cm^{-1} 处出现的小肩峰进一步表明了羧酸基团的存在。由此可见，实验所得确实为 NIPAM 和 MAA 的共聚微凝胶。

3.3.3 PNIPAM/CdS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的形貌

图 3-3 为 PNIPAM/CdS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的扫描电镜照片。可以看出，复合微球的外形与微凝胶模板基本一致，呈球形，分散性好，结构完

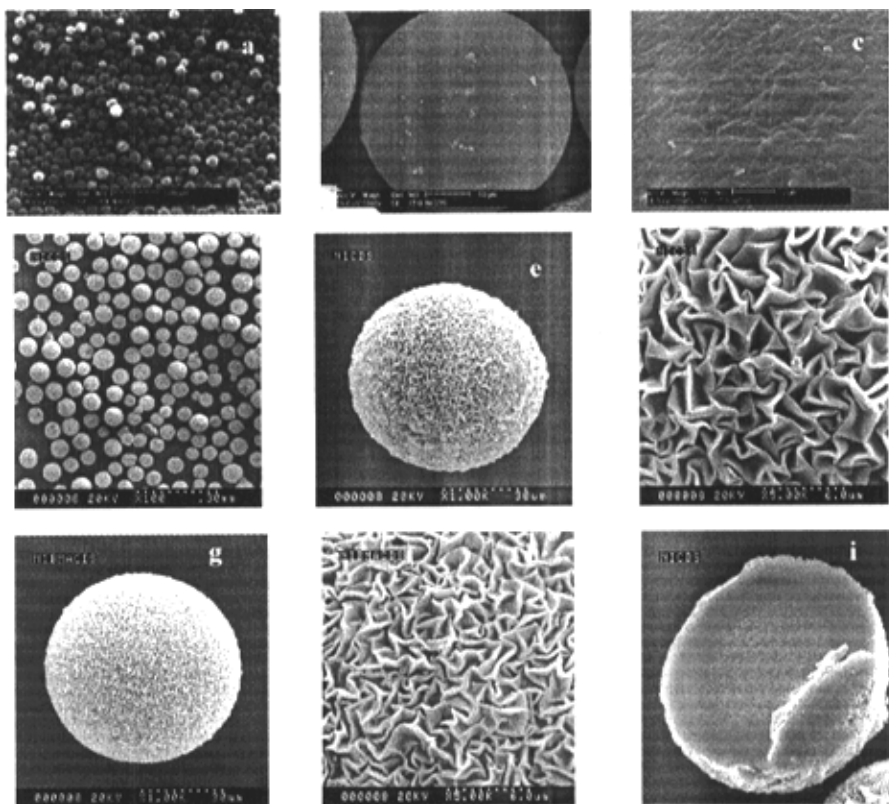


图 3-3 PNIPAM/CdS (a, b, c)和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS(d, e, f, MAA: 10%; g, h, MAA: 20%)复合微球的 SEM 照片

整(图 3-3a, d)。与模板微凝胶相比较，复合微球的表面比较粗糙(图 3-3b, e, g)。表面结构观察可以看出，PNIPAM/CdS 复合微球表面结构致密，起伏不平，没有

明显的规律性（图 3-3c）。而 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 微球表面结构有序，呈现复杂的花纹状折叠结构(图 3-3f, h)。随着模板中 MAA 含量增加，微球表面图案变得精细（比较图 3-3g 与 3-3e, 3-3h 与 3-3f）。

很显然，杂化微球表面结构的差异应该源于模板组成的不同。模板微凝胶组成与结构的不同，必然影响 Cd^{2+} 在其内部的分布和在沉积过程中的扩散，影响 CdS 的沉积区域和沉积方式，从而产生不同表面结构。此外，微凝胶组成单元 MAA 和 NIPAM 中亲水结构和疏水结构的同时存在，使得发生 CdS 沉积反应的微多相体系（微凝胶为水相，连续相为油相）相界面结构复杂化，例如，疏水结构倾向于深入油相，而亲水结构则一定要回避油相，这样，就造成了在分子水平上，相界面的不“平整”，这种不“平整”必然反映在以其为模板所制备的有机-无机复合微球的表面结构上。对共聚微凝胶模板而言，情况可能更为复杂。凝胶中 MAA 和 NIPAM 两种结构单元所含羧基和部分烷基化的酰胺基与 Cd^{2+} 相互作用很不相同，单体 MAA 与 Cd^{2+} 之间的相互作用（配位作用和静电作用）要比 NIPAM 与 Cd^{2+} 之间的相互作用大得多，因此，在导入 H_2S 时生成 CdS 的行为也会不同。以外源法导入 H_2S 所引发的沉积反应首先在微凝胶与连续相界面上发生，随沉积反应进行，微凝胶表面 Cd^{2+} 浓度首先降低，导致内部 Cd^{2+} 向外扩散，沉积反应逐渐向微凝胶内部延伸，直到 Cd^{2+} 耗尽为止。如此看来，实验所得杂化微球的外部组成与内部组成可能不同，例如，CdS 在微球中的沉积密度可能由内到外依次增加，形成类核-壳结构。杂化微球的断面电镜观察证实了这一推测（参见图 3-3i）。

3.3.4 PNIPAM/CdS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的性质

荧光光谱测定表明：PNIPAM/CdS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的荧光最大激发波长分别为 514 nm 和 517 nm（图 3-4），与 CdS 体相材料的最大吸收波长 515 nm 基本吻合。复合微球的最大发射波长分别位于 660 nm 和 680 nm，这种

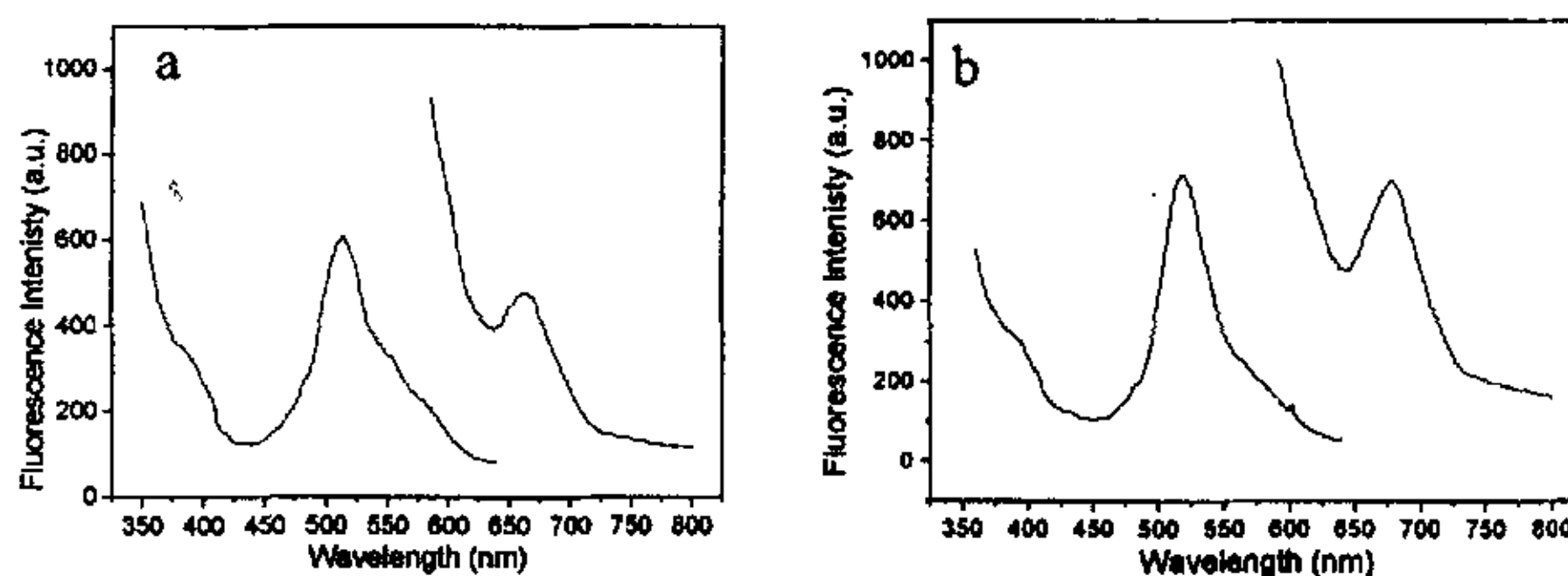


图 3-4 复合微球 PNIPAM/CdS(a)和 P(NIPAM-co-20%MAA)/CdS(b)

荧光激发和发射光谱

情况在 CdS 纳米颗粒和 CdS 本体的荧光发射中经常出现^[73, 74]。CdS 的荧光发射波

长与其颗粒大小直接相关^[75]，CdS 颗粒增大，发射波长红移。大量的研究表明，纳米粒子的荧光强度与其表面缺陷多少有关，表面缺陷越多，荧光越弱，有机分子在粒子表面的吸附可以减少表面缺陷。由此看来，在 PNIPAM/CdS 中，CdS 很可能以小晶粒堆积形式存在。而在 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 中，沉积的 CdS 已经融为一个整体，以连续相形式存在。

图 3-5 为 PNIPAM 和 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶及 PNIPAM/CdS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的 XRD 图。由图可以看出，微凝胶与复合微球的 XRD 图谱有较大的区别。PNIPAM 微凝胶在 2θ 为 8.4、19.9 处有较宽的漫透射峰出现（图 3-5b），由于有机物漫透射峰的干扰，PNIPAM/CdS 复合微球中 CdS 的正常衍射峰显得很弱（图 3-5a），但在 2θ 为 26.3、30.8、43.3 等处仍然可看到几个弱的，模板所没有的衍射峰，这些峰相应于立方晶型 CdS 的(111)、(200)、(220)点阵面的衍射 [JCPDS, 10-0454]。P(NIPAM-co-MAA)微凝胶与 PNIPAM 微凝胶衍射基本一样（图 3-5d）。P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球中 CdS 的衍射比较强， 2θ 为 26.1、31.5 和 43.3 等处的衍射相应于立方晶型 CdS 的(111)、(200)、(220)点阵面的衍射 [JCPDS, 10-0454]。常温下，立方晶型是 CdS 的一种亚稳态。亚稳态产生的原因可能是由于 H_2S 导入速度偏快，在动力学上有利于其生成^[76]。

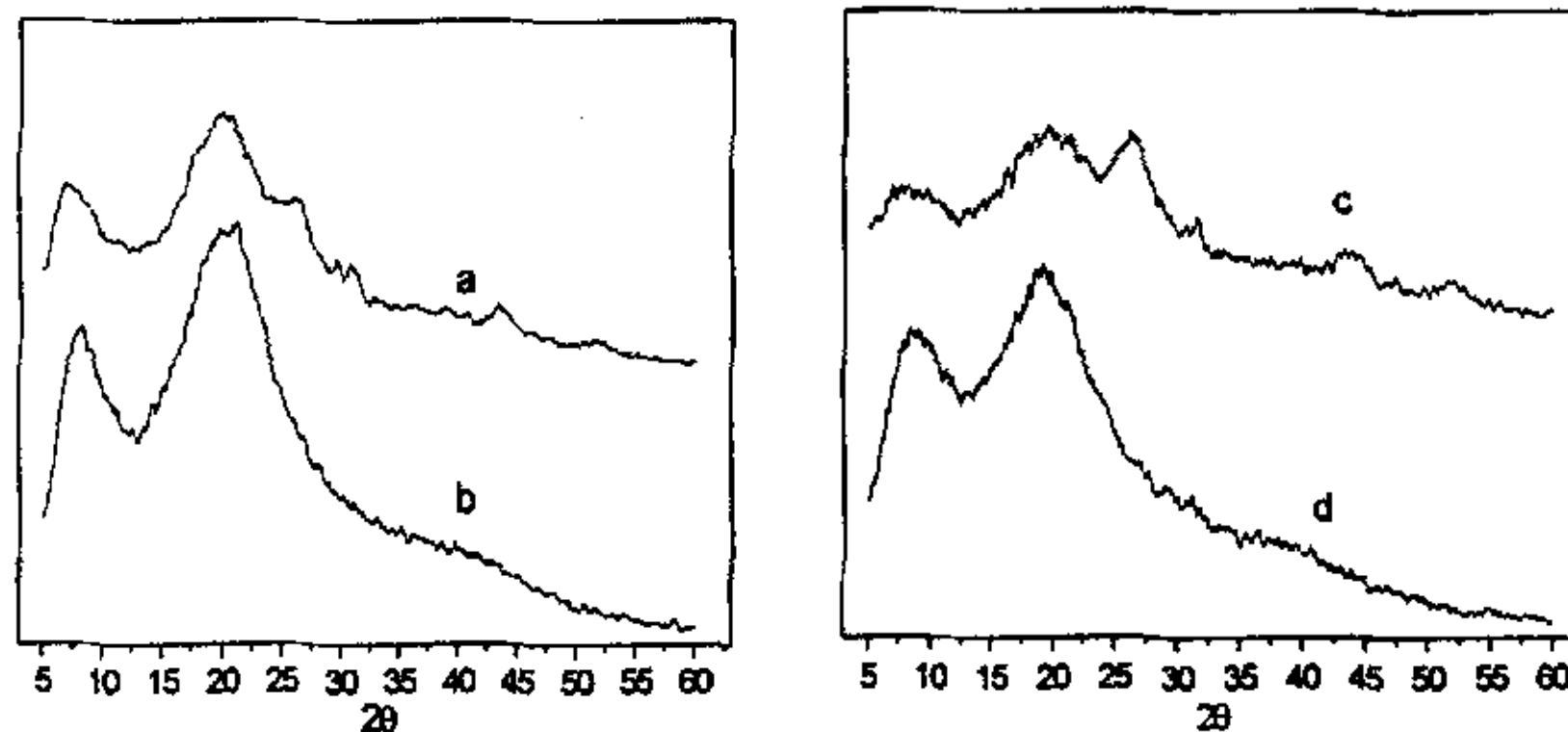


图 3-5 PNIPAM/CdS (a), PNIPAM (b), P(NIPAM-co-20%MAA)/CdS (c)
P(NIPAM-co-20%MAA) (d)的 XRD 图谱

3.5 结论

非离子性 PNIPAM 和阴离子性 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶可以作为 CdS 沉积反应的微反应器。微凝胶对无机沉积反应不仅具有有限域作用，而且对沉积反应表现出显著的导向作用。这些作用的存在使得以微凝胶模板法制备得到的有机-无机杂化微球材料具有其他方法所无法得到的特异结构，即表面图案化微球材料。考虑到微凝胶的组成、结构及大小均可通过改变单体种类和配比，调整反应条件来控制

制，无机沉积物和沉积方式也可精心选择，并与特定模板搭配，因此，利用微凝胶模板法有可能得到多种多样的表面图案化有机-无机杂化微球材料。这些材料特有的结构和性质使得他们在催化剂担载、吸附分离和吸波减震等方面有可能获得重要应用。

第四章 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶模板对 P(NIPAM-co-MAA)/CdS(ZnS)复合微球表面图案结构的影响

4.1 引言

有机-无机复合材料是现代材料科学领域研究的重要方向，无机微（纳）米粒子与聚合物高分子复合将产生许多优异的特殊性能，因此复合材料在催化、生物技术、医药、电子、光学、物理、材料科学等领域具有广泛的应用前景^[77]。各类有机添加剂及模板已成功用于合成具有各种功能的复合材料。Wong 等^[78]以蛋白质为模板合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米与铁蛋白的复合物，这种磁性蛋白可用作细胞分离的免疫磁标记和生物相容的纳米尺度磁共振对比剂。Shenton 等^[79]运用烟草花叶病毒（TMV）模板合成了有机/无机 PbS、CdS、 SiO_2 纳米管。同时囊泡^[80]、膜^[81]、动植物组织^[82]、生物大分子^[83]等也常用作模板来合成具有一定形貌和结构的功能材料。

微凝胶是一种具有三维网络结构的球状胶乳粒子。在反相聚合中通过调整搅拌强度、稳定剂、引发剂浓度等因素，调节分散相液滴的尺寸，可控制聚合物微凝胶的尺寸^[84]，得到具有较好球状形貌的微凝胶。微凝胶自身的网络结构可以作为一系列离子和分子的主体，有选择地保留客体，因此微凝胶可作为合成无机化合物或金属纳米颗粒的模板反应器，利用模板的空间限域作用和模板剂的调控作用，对无机物的成核、生长、排列、晶型等进行控制，形成具有一定形貌和结构的复合物，并且也可根据合成材料的大小和形貌预先设计模板。微凝胶的组成成分，特别是所含官能团的类型、微凝胶的大小、交联密度等都可以选择单体，调节反应条件加以控制。与天然模板相比，此类模板简单易得。因而高分子微凝胶是一类理想的有机-无机杂化材料的制备模板。C.-Y. Pan 等^[42, 43]利用苯乙烯（St）和丙烯酸（AA）及丙烯腈（AN）共聚微球为模板制备了具有催化活性和磁效应的 $\text{P}(\text{St-co-AA})/\text{Co}(\text{Ni})$ 和 $\text{P}(\text{St-co-AN})/\text{Ni}$ 复合微球；Hisashi Tamai 等^[44]利用 $\text{P}(\text{St-co-AA})$ 共聚微球制备 Ni、Cu、Co、Ag 等一系列复合微球；Silver^[7] 研究小组利用 N-异丙基丙烯酰胺和丙烯酸（AA）的共聚微凝胶作为模板，诱导形成了具有球状结构的无机 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光材料，此材料的发光性能较之其他方法所得同类材料要好得多。X.W. Ge 等^[55]运用 γ -射线辐射引发分散聚合制备了 PS/Ag 和 PS/CdS 纳米复合微球。

本文利用 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶为模板，制备了 P(NIPAM-co-MAA)/CdS (ZnS)复合微球，比较研究了两种复合微球表面花纹图案的差异，初步揭示出 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶模板的性质以及无机物的性质对复合微球表面形貌产生

较大的影响，微凝胶可能对无机物的形成具有调制作用，调制和导向无机物的成核与生成、尺寸、取向和结构，从而使有机物高分子链塌陷沿一定的微区域进行，形成各种特殊形貌的复合微球。

4.2 实验部分

4.2.1 试剂

N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 经由丙烯酰氯和异丙胺按文献[69]方法合成，经苯-正己烷 (1:2, V/V) 混合液重结晶纯化而得纯品。元素分析结果 (%)：理论值 C 63.71, H 9.73, N 12.38；实验值 C 63.75, H 10.58, N 12.37。甲基丙烯酸 (MAA) 减压蒸馏除去阻聚剂后使用，N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (BA)、过硫酸钾 (KPS)、四甲基乙二胺 (TMED)、庚烷、醋酸锌 ($Zn(Ac)_2$)、醋酸镉 ($Cd(Ac)_2$) 及其它试剂至少为分析纯，未经纯化直接使用；实验用水均经离子交换并二次蒸馏纯化。

4.2.2 P(NIPAM-co-MAA)共聚微凝胶的制备

在 26 °C、500 rpm、 N_2 保护下，0.6 g 混合表面活性剂 (Span80、Tween80, 5:1, m/m) 加入到 75 mL 正庚烷中，充分乳化。1.2 g NIPAM 和 MAA (MAA 含量分别为 10%、20%)，适量的 BA 和 KPS 溶于 6 mL 去离子水中，配成水相，加入到上述乳化的有机相中，调整搅拌转速为 360 rpm，再加入 0.5 mL (50 mg/mL) TMED，大约反应 3 h。产物经水和丙酮多次交替洗涤，除去未反应的单体和低聚物，洗涤后的产品自然晾干，轻研得白色粉状物质。

4.2.3 P(NIPAM-co-MAA)/ZnS 复合微球的制备

将适量的 $Zn(Ac)_2$ 水溶液加入到上述反相浮液的水相中，按空白微凝胶合成条件反应约 3 h，得到 P(NIPAM-co-MAA)/ Zn^{2+} 微凝胶。聚合完成后，向体系中缓慢通入 H_2S 气体，通入 N_2 排除过量的 H_2S 气体，产品经丙酮多次洗涤后自然晾干，得白色 P(NIPAM-co-MAA)/ZnS 复合微球。P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的制备与上述方法相同。

4.2.4 性能表征

P(NIPAM-co-MAA)微凝胶和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS(ZnS)复合微球的形貌通过 HITACHI S-570 型扫描电镜观察。BRUKER EQUINOX 55 傅立叶红外光谱仪测定共聚微凝胶红外图谱。Perkin-Elmer 7 型热分析仪进行热重分析(TGA)，升温速率为 10 °C/min，载气为氧气。复合微球的晶型结构由 Japan Rigaku D/max-III 型 X-射线衍射仪分析。加速电压 40 KV，管流 40 mA，扫描速度 $0.02 \text{ }^\circ\text{s}^{-1}$ ， 2θ 范围从 5°到 60°。

4.3 结果与讨论

4.3.1 P(NIPAM-co-MAA)共聚微凝胶的性质

图 4-1 为反相悬浮聚合法得到的 P(NIPAM-co-MAA)共聚微凝胶的扫描电镜照片。可以看出，微凝胶结构完整，呈球形，粒径约为 40-50 μm ，经过反复洗涤、干燥等处理，凝胶微球仍然具有良好的稳定性。微球溶胀状态下，具有较好的单分散性，并且微球的溶胀和收缩完全可逆。微球表面结构局部显微分析表明，P(NIPAM-co-MAA)微凝胶表面结构光滑致密，缺乏一般的折叠结构（参见 4-1a, b, c）。在 P(NIPAM-co-MAA)共聚微凝胶的 IR 光谱中，出现的光谱信号与 PNIPAM 标准谱图及文献^[72]报道基本一致，但在 1721 cm^{-1} 明显地出现了羧基的特征吸收峰，并且随着 MAA 含量的增加，羧基特征吸收峰强度增大； 3380 cm^{-1} 处为中心的宽吸收峰表明 NIPAM 的 N-H 伸缩振动峰与 MAA 的羧基伸缩振动峰的叠加。 2596 cm^{-1} 处小的肩峰的出现，进一步确定羧基的存在。因此通过红外光谱分析说明了聚合物微凝胶表面羧基的存在。

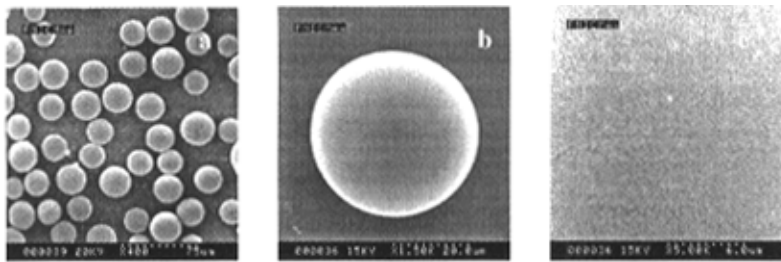


图 4-1 P(NIPAM-co-10%MAA)微凝胶微球的 SEM 图片

4.3.2 P(NIPAM-co-MAA)/CdS、P(NIPAM-co-MAA)/ZnS 复合微球的性质

图 4-2 为以 P(NIPAM-co-MAA)共聚微凝胶为模板制备 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的扫描电镜照片。可以看出，复合微球的基本形状与微凝胶模板基本一致，呈球形，具有一定单分散性，结构比较完整（图 4-2a）。与微凝胶微球相比，复合微球的表面比较粗糙（图 4-2b,d），表面结构局部显微分析表明 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球表面出现折叠均匀有序的花纹图案，并且有较好的规律性（图 4-2c,e）。从图 4-2c 和图 4-2e 可以看出，两种复合微球表面花纹图案的折叠相似，只是折叠的紧密程度不同。复合微球表面花纹图案产生的原因可能与所使用共聚微凝胶模板的性质有关，在 P(NIPAM-co-MAA)共聚微凝胶中包含活性单体 MAA，并且官能团-COOH 在共聚微凝胶表层含量较高^[85]，同时 MAA 与 Cd^{2+} 之间的相互作用（配位作用、静电作用）要比 NIPAM 和 Cd^{2+} 之间的相互作用强得多，因此微

凝胶内部 Cd^{2+} 分布不均匀, 存在一定的浓度梯度, 同时在微凝胶和油相的界面上, 由于受到微凝胶内疏水基团和亲水基团的影响, 微凝胶表面的微结构也可能处于不均匀状态。随着 H_2S 气体从外源缓慢导入反相体系, 无机物 CdS 原位成核; 由于 Cd^{2+} 浓度在微凝胶内外层的差异, Cd^{2+} 由内层逐渐向外层扩散, 使得 CdS 晶核继续长大, 继而形成具有一定尺寸、取向和结构的 CdS 晶粒。 CdS 与活性基团较强的相互作用使得复合微球在干燥收缩时, 高分子链的塌陷沿着一定的微区域进行, 因此表面呈现折叠有序的花纹图案。根据所提出的复合微球的形成机理, $\text{P}(\text{NIPAM-co-MAA})/\text{CdS}$ 复合微球应具有一定的类核-壳结构, 这一点可从其截面的电镜图片得以证实 (图 4-2f)。模板中带有活性基团的单体(MAA)含量不同, 共聚

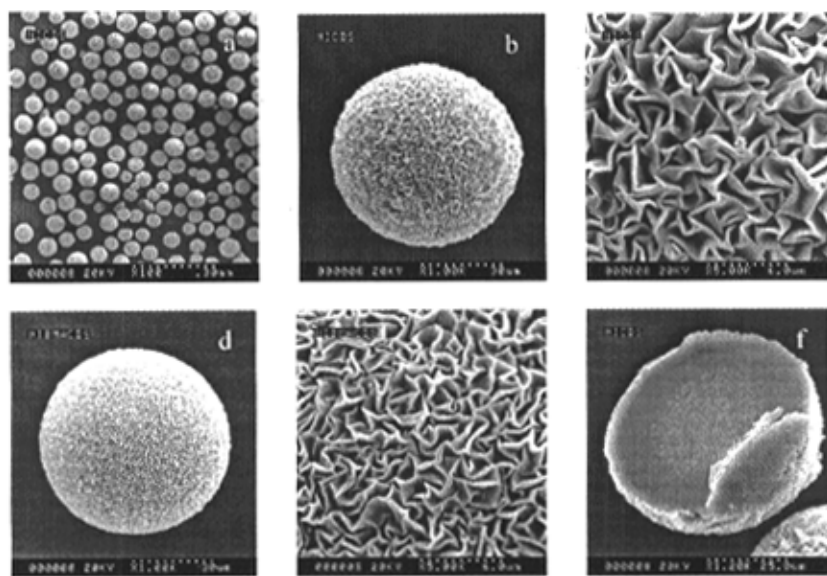


图 4-2 $\text{P}(\text{NIPAM-co-MAA})/\text{CdS}$ 复合微球的 SEM 图片

MAA 在共聚单百分含量: (1) 10% (a, b, c, f); (2) 20% (d, e)

微凝胶表层- COOH 的分布密度产生一定的差异, 与和 Cd^{2+} 之间配位作用的复合位点多少不同, 因此产生复合微球表面花纹结构的致密程度有一定的差别。由此可说明微凝胶模板的性质, 特别是活性官能团的含量对复合微球的形貌有比较大的影响。

运用相同的实验方法, 也对以 $\text{P}(\text{NIPAM-co-MAA})$ 共聚微凝胶为模板形成的 $\text{P}(\text{NIPAM-co-MAA})/\text{ZnS}$ 复合微球表面形貌进行了研究。可以看出, 相同的模板、相同的制备方法, 得到的复合微球的表面图案花纹差异很大, 如图 4-3 (a,b,c,d,e,f) 所示。在复合微球图 4-3a 和图 4-3c 中, 无机离子 Zn^{2+} 的含量相同。例如, 在制备

复合微球的过程中，所加入 0.3 mol/L 的 $Zn(Ac)_2$ 溶液的量均为 1.5 mL，但从复合微球表面局部放大 SEM 图片可以看出，活性单体 MAA 的含量在共聚微凝胶模板低一些，复合微球表面的花纹结构较紧密（图 4-3b）；活性单体 MAA 的含量在共聚微凝胶模板高一些，复合微球表面的花纹结构较疏松（图 4-3d）。说明模板的性质不但使复合微球保持了模板原有的球型形貌，产生一定的图案花纹结构，同时还可以调节花纹结构的致密程度。与 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球的花纹结构相比较，两种复合微球表面结构完全不同，产生差异的原因可能与无机物的性质有关。共聚微凝胶与 Cd^{2+} 的作用方式（静电强弱、配位能力的大小等）可能不同于与 Zn^{2+} 的作用方式。正是由于模板与 Zn^{2+} 之间特殊的相互作用，控制着无机物 ZnS 成核的位置、尺寸大小、取向和结构，即通过微凝胶模板所具有空间定位和空间约束、定域化学控制等的特性，影响无机物 ZnS 粒子与模板间相互作用，从而形成其特有的表面结构。

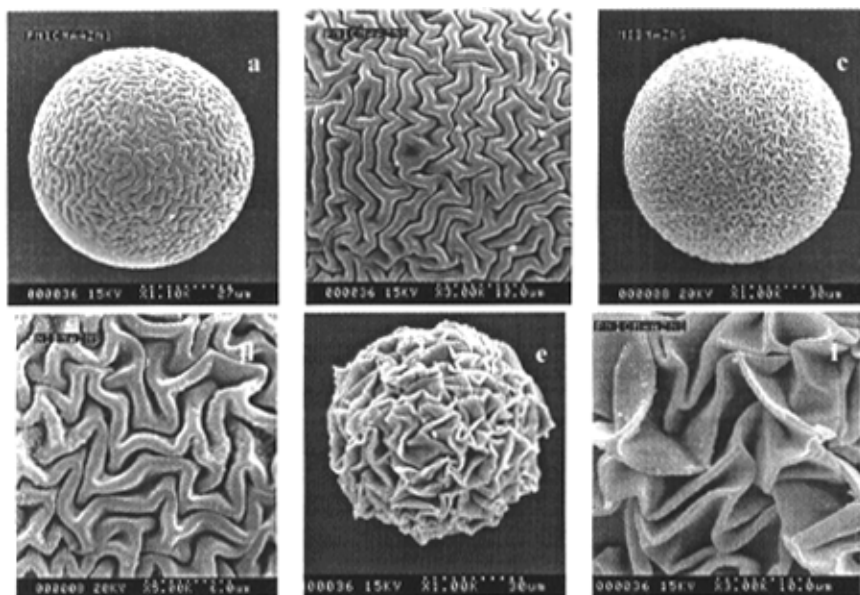


图 4-3 复合微球的 SEM 图片 P(NIPAM-co-MAA)/ZnS (MAA: 10% a, b; 20% c, d, e, f)

复合微球的表面形貌，不仅与模板的性质有关，而且与无机物的性质及无机物含量的多少有关。在图 4-3e 中，复合微球中的活性单体 MAA 的含量与图 4-3c 相同，均为 20%（重量比，MAA:NIPAM），但加入 1.5 mL 的 $Zn(Ac)_2$ 溶液的浓度为 1.0 mol/L，即增加了复合微球中无机物 ZnS 的含量。可以看出，复合微球图案花纹的粗糙程度进一步加大（图 4-3f）。运用同样的实验方法制备 P(NIPAM-

co-MAA)/PbS 复合微球也具有类似的趋势。

图 4-4 为复合微球表面结构形成示意图。可以看出，复合微球表面结构的图案花纹是连续相（油相）和微凝胶接触的界面在分子水平上的不平整性的反映。在界面区域，异丙基由于具有疏水亲油的特性伸向连续相（油相），羧基则由于亲水性而回避油相伸向微凝胶模板内，这种复杂的界面结构可能是复合微球表面图案化结构产生的根源；各种金属离子和羧基相互作用方式的不同，必定影响金属离子的扩散行为，改变无机物沉积的位点，因此复合微球的表面图案结构与微凝胶模板的组成密切相关。通过调节实验方案，改变单体组成和无机物的种类、沉积量，就可能制备出尺寸不同、表面结构各异的复合微球。

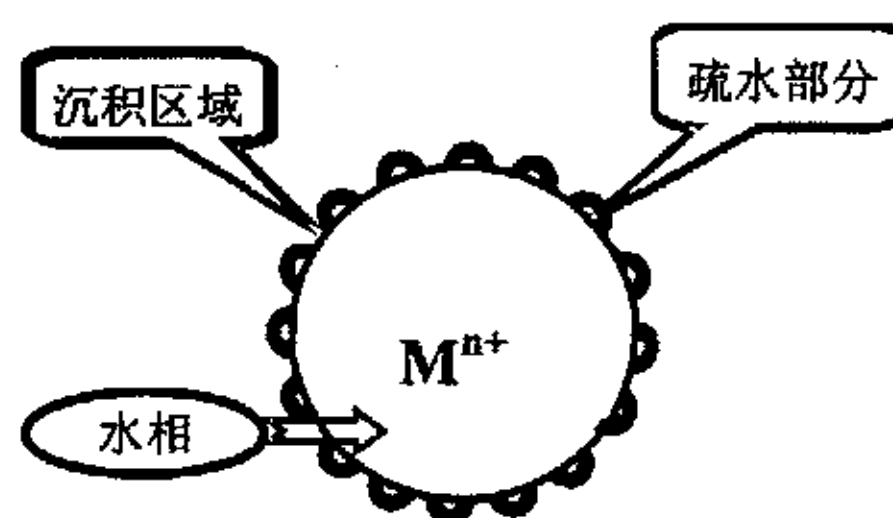


图 4-4 复合微球表面结构形成示意图

通过调节实验方案，改变单体组成和无机物的种类、沉积量，就可能制备出尺寸不同、表面结构各异的复合微球。

4.3.3 P(NIPAM-co-MAA)/CdS(ZnS)复合微球的 XRD 图谱

图 4-5 为 P(NIPAM-co-MAA)共聚微凝胶和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS(ZnS)复合微球的 XRD 图，从图中可以看出，微凝胶与复合微球的 XRD 图谱有较大的区别。P(NIPAM-co-MAA)微凝胶在 2θ 为 8.4、19.9 处有较宽的漫透射峰出现（图 4-5a），表明微凝胶为非晶态物质。同时由于非晶态的有机物漫透射峰的干扰，P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球中 CdS 的正常衍射峰很弱（图 4-5b），这主要是由于衍射信号太弱，或微球中颗粒的含量太少所造成的。但 2θ 在 26.1、31.5、43.3 处的衍射峰几乎完全指证于立方晶型 CdS 的(111)、(200)、(220)点阵面的衍射[JCPDS, 10-0454]。立方晶型 CdS 在常温下是一种亚稳态，产生原因可能是导入 H_2S 气体的速度过快，致使 CdS 的成核和生长过快所引起^[76]。P(NIPAM-co-MAA)/ZnS 复合微球的 XRD 图谱中出现一非晶包，并且非晶包出现的位置恰好是晶体峰出现的位置，这和六方晶系 ZnS 标准谱图三强峰相对应，说明 ZnS 存在形式为纳米晶或非晶。热重分析表明：P(NIPAM-co-MAA)/CdS(ZnS)复合微球中无机物 CdS 和 ZnS 的含量分别约为 8.94

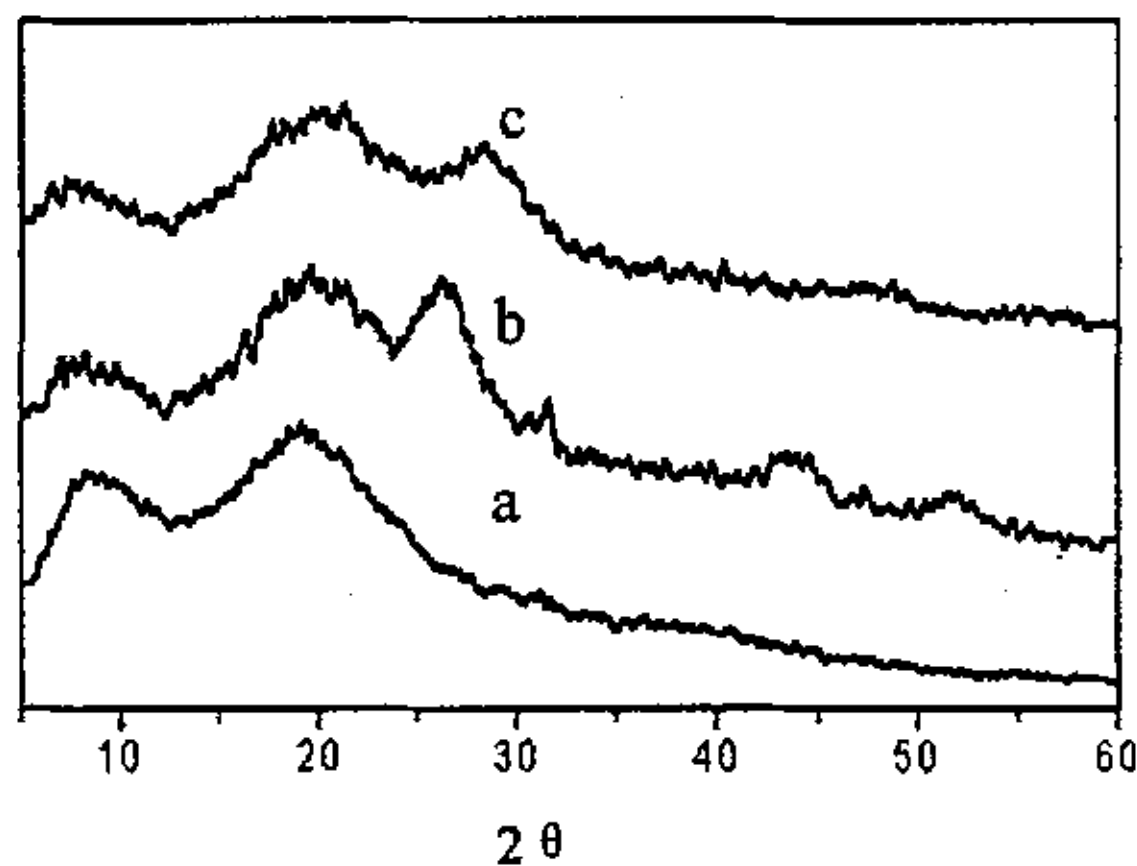


图 4-5 XRD 图形 (a) P(NIPAM-co-MAA)微凝胶; (b) P(NIPAM-co-MAA)/CdS; (c) P(NIPAM-co-MAA)/ZnS

热重分析表明：P(NIPAM-co-MAA)/CdS(ZnS)复合微球中无机物 CdS 和 ZnS 的含量分别约为 8.94

%和 6.01 %。这种特殊结构复合材料具有很高的比表面和相对较小的质量，因此，有可能用作吸波减震材料，也可能作为催化剂载体、吸附分离材料等获得应用。

4.4 结论

在常温下通过反相悬浮聚合法制备了阴离子性 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶，比较研究了以其为模板制备的 P(NIPAM-co-MAA)/CdS(ZnS)复合微球表面花纹图案的差异。结果表明，微凝胶模板的性质，特别是活性单体 MAA 的含量，以及无机物的性质对复合微球的表面形貌具有较大的影响。微凝胶对无机物的成核与生成、尺寸、取向和结构具有调制和导向作用，从而使有机物高分子链塌陷沿一定的微区域进行，形成各种特殊形貌的复合微球。

第五章 表面图案化 P(NIPAM-co-MAA)/CuS(Ag₂S) 复合微球的微凝胶模板法制备研究

5.1 引言

有机-无机复合材料是现代材料科学领域研究的一个重要方向,无机纳米微粒与有机高分子的有效复合显著地提高了材料的导电性、机械强度、光学性能和催化性能。这类材料已经成功地运用于有机电池、微电子学、非线性光学、传感器等领域。多种方法已经用来制备具有一定特性和结构的有机-无机复合材料,模板法由于能够调控无机物的形成而倍受欢迎。各种模板如囊泡^[80]、膜^[81]、动植物组织^[82]、生物大分子^[86]、细菌^[87]等常用来合成具有一定形貌和结构的功能材料。

微凝胶是一种交联的、具有海绵状结构的聚合微粒。其尺寸大小、组成、电荷性质、甚至交联密度等都可通过调节实验条件加以控制^[88],其较窄的尺寸分布和内在的稳定性使得微凝胶成为制备球状有机-无机复合材料的理想模板。C.-Y. Pan等^[42, 45]利用苯乙烯(St)和丙烯酸(AA)及丙烯腈(AN)共聚微球为模板制备了具有催化活性和磁效应的 P(St-co-AA)/Co(Ni)和 P(St-co-AN)/Ni 复合微球; Hisashi Tamai 等^[44]利用 P(St-co-AA)共聚微球制备 Ni、Cu、Co、Ag 等一系列复合微球; Kim^[89]等利用原位悬浮聚合成功地把 ZnO 纳米颗粒镶嵌在聚甲基丙烯酸甲酯微球中。X.W. Ge 等^[55]运用 γ -射线辐射引发分散聚合制备了 PS/Ag 和 PS/CdS 纳米复合微球。

本文通过反相聚合法以正庚烷为连续相、KPS 为引发剂引发单体 NIPAM 和 MAA 共聚,制备了阴离子性 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶;利用它在 LCST 温度以下的溶胀特性,包埋不同浓度的 Ag⁺离子和 Cu²⁺离子,控制沉积过程,制备得到了具有不同表面图案结构的 P(NIPAM-co-MAA)/CuS(Ag₂S) 有机-无机复合微球。实验结果表明,表面图案化复合微球的形貌取决于微凝胶模板的性质和无机物的性质以及无机物的沉积量。

5.2 实验部分

5.2.1 试剂

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)经由丙烯酰氯和异丙胺按文献^[69]方法合成,经苯-正己烷(1:2, V/V)混合液重结晶纯化而得纯品。元素分析结果(%):理论值 C 63.71, H 9.73, N 12.38;实验值 C 63.75, H 10.58, N 12.37。甲基丙烯酸(MAA)减压蒸馏除去阻聚剂后使用, N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(BA)、过硫酸钾(KPS)、四甲基乙二胺(TMED)、庚烷、硝酸银(AgNO₃)、醋酸铜(Cu(Ac)₂)及其它试剂至少为分析纯,未经纯化直接使用;实验用水均经离子交换并二次蒸馏纯化。

5.2.2 P(NIPAM-co-MAA)共聚微凝胶的制备

在 26 °C、500 rpm、N₂ 保护下 0.6 g 混合表面活性剂(Span80、Tween80, 5:1, m:m) 加入到 75 mL 正庚烷中, 充分乳化。1.2 g NIPAM 和 MAA (MAA 含量为 20%), 适量的 BA 和 KPS 溶于 6 mL 去离子水中, 配成水相, 加入到上述乳化的有机相中, 调整搅拌转速为 360 rpm, 再加入 0.5 mL (50 mg/mL) TMED, 反应大约 3 h。产物经水和丙酮多次交替洗涤, 除去未反应的单体和低聚物, 洗涤后的产品自然晾干, 轻研得白色粉状物质。

5.2.3 P(NIPAM-co-MAA)/Ag₂S 复合微球的制备

称取上述方法制备 P(NIPAM-co-MAA)共聚微球 0.30 g, 用 0.2 M 的 AgNO₃ 溶液逐渐完全溶胀, 消耗 AgNO₃ 溶液 1.5 mL, 静置 1 d。转入到上述乳化液中, 搅拌 40 min, 缓慢通入 H₂S 气体 15 min, 产品经水和丙酮多次交替洗涤后自然晾干, 得黑色 P(NIPAM-co-MAA)/Ag₂S 复合微球。P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球的制备方法与之相同。

5.2.4 性能表征

P(NIPAM-co-MAA)微凝胶和 P(NIPAM-co-MAA)/Ag₂S(CuS)复合微球的形貌通过 HITACHI S-570 扫描电镜观察。BRUKER EQUINOX 55 傅立叶红外光谱仪测定共聚微凝胶红外图谱。Perkin-Elmer 7 型热分析仪进行热重分析 (TGA), 升温速率为 10 °C/min, 载气为氧气。复合微球的晶型结构由 Japan Rigaku D/max-III 型 X-射线衍射仪分析。加速电压 40 KV, 管流 40 mA, 扫描速度 0.02 °s⁻¹, 2θ 范围从 5°到 60°。

5.3 结果与讨论

5.3.1 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶的性质

在反相悬浮聚合法中通过调整搅拌强度、反应单体、稳定剂、引发剂浓度等因素, 控制分散相液滴的尺寸, 得到具有一定尺寸和较好球状形貌的微凝胶^[16]。图 5-1 为通过反相悬浮聚合法得到的 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶的扫描电镜照片。可以看出, 微凝胶结构完整且呈球形, 经反复洗涤、干燥等处理后, 凝胶微球仍具有良好的稳定性, 粒径约为 40-50 μm (见图 5-1a)。在溶胀状态下, 微球具有较好的单分散性, 且溶胀和收缩完全可逆。微球表面结构局部显微分析表明, P(NIPAM-co-MAA)微凝胶表面结构光滑致密 (参见图 5-1b, c)。P(NIPAM-co-MAA)微球的 IR 光谱表明: PNIPAM 的光谱信号与标准图谱及文献^[72]报道基本一致, 但在 1721 cm⁻¹ 明显地出现了羧基特征吸收峰, 并且随着 MAA 含量的增加, 羧基特征吸收峰强度增大; 3380 cm⁻¹ 处为中心的宽吸收峰为 NIPAM 的 N-H 伸缩振动峰与 MAA

的羧基伸缩振动峰的叠加。2596 cm^{-1} 处小的肩峰的出现，进一步确定羧基的存在。因此通过红外光谱分析说明了聚合物微凝胶中羧基的存在。

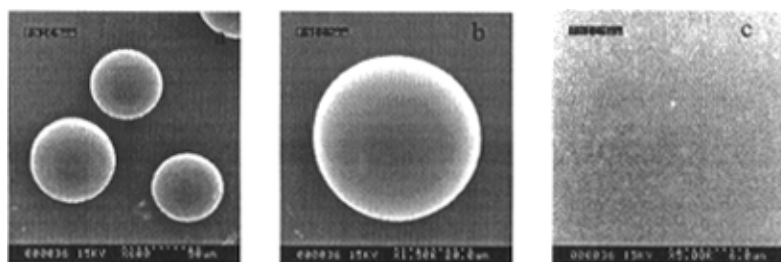


图 5-1 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶微球的 SEM 图片

5.2.2 P(NIPAM-co-MAA)/CuS(Ag₂S)复合微球的形貌

图 5-2 为以 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶为模板制备 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球的扫描电镜照片。可以看出，复合微球的基本形状与共聚微凝胶模板基本一致，呈球形，结构比较完整，呈现复杂的、有规律性的图案花纹结构。在图 5-2b 中，沉积反应持续了 25 min，形成的复合微球表面结构犹如一团蓬松的废棉球。产生的原因与微凝胶性质有关，模板的组成和网络结构可能影响着无机离子的分

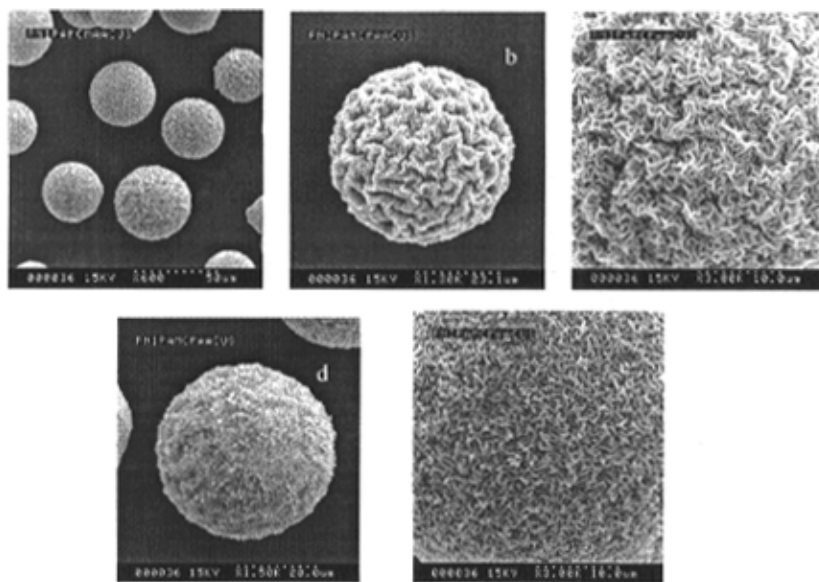


图 5-2 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球的扫描电镜照片

a, b, c 沉积反应进行 25 min; d, e 沉积反应进行 5 min

布和扩散行为，控制和导向着无机物 CuS 的沉积方式，因而控制复合微球的最终形貌和尺寸的大小。在 $\text{P}(\text{NIPAM-co-MAA})$ 微凝胶内部，活性单体 MAA 中存在一定数量的 $-\text{COOH}$ 官能团，它与 Cu^{2+} 的相互作用（主要表现为静电作用和配位作用）要比 NIPAM 与 Cu^{2+} 的相互作用强得多，因此， Cu^{2+} 在微凝胶内部的分布不均匀。至于形成具有表面图案化结构的复合微球，金属离子和模板中单体之间的相互作用起了非常关键的作用，影响着无机物的成核位置、生长、排列、晶型结构等，模板的空间限域作用调控着无机物的生长和颗粒的大小。由外源法缓慢导入 H_2S 气体时，微凝胶表层的 Cu^{2+} 首先与 H_2S 作用，原位沉积。随着沉积反应的进行，表层 Cu^{2+} 的浓度逐渐降低，微凝胶内部自由的 Cu^{2+} 将向表层缓慢扩散以弥补外层 Cu^{2+} 的不足，沉积反应过程持续到导入足够的沉淀剂使得金属离子耗尽为止。用这种方法制备的 $\text{P}(\text{NIPAM-co-MAA})/\text{CuS}$ 复合微球可能具有一定的类核-壳结构，这一推测已被 $\text{P}(\text{NIPAM-co-MAA})/\text{CdS}$ 复合微球的研究体系所证实^[55]。

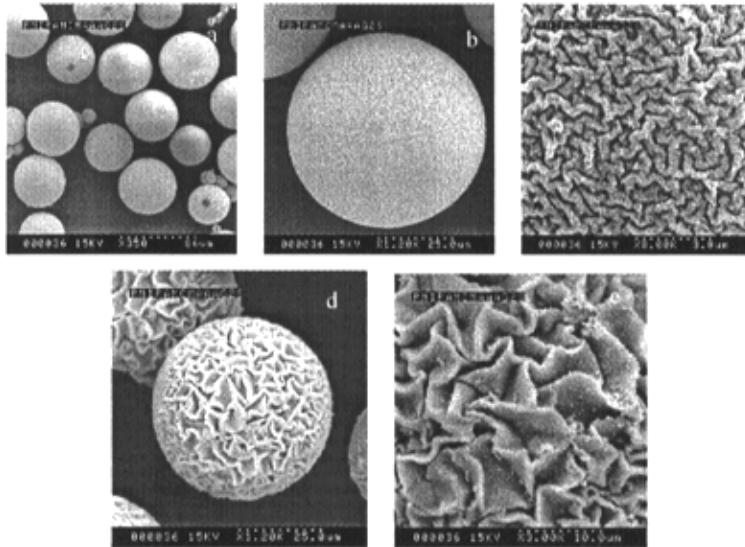


图 5-3 $\text{P}(\text{NIPAM-co-MAA})/\text{Ag}_2\text{S}$ 复合微球的扫描电镜照片（其中模板质量均为 0.0 g, MAA/NIPAM 20 wt %）a, b, c $n_{\text{Ag}_2\text{S}}=0.2$ mmol; e, d $n_{\text{Ag}_2\text{S}}=0.3$ mmol.

事实上，复合微球表面图案化结构的形成是一个逐步进行的可控过程。图 5-2d、图 5-2e 是沉积反应进行 5min 所形成的复合微球和表面局部放大的扫描电镜照片，可以看出，复合微球（图 5-2b）的表面结构似乎是在图 5-2e 的基础上 CuS 的进一步沉积所形成，尽管二者的模板完全相同，但其表面粗糙程度却进一步加大。因此控制沉积反应的进行程度有可能得到具有不同表面图案结构的复合微球。

进一步研究表明，金属硫化物复合微球的表面结构不仅取决于模板的性质，而且与硫化物的性质也有一定的关系。图 5-3 为以 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶为模板制备的 P(NIPAM-co-MAA)/Ag₂S 复合微球扫描电镜照片。可以看出，尽管微凝胶的组成、复合微球的制备方法等相同，但 P(NIPAM-co-MAA)/Ag₂S 复合微球的表面结构与 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 的复合微球相比，表面图案的折叠方式有着本质的区别。可能原因是由于微凝胶模板与各金属离子之间的相互作用方式不同，导致无机物的沉积方式不同。继续增加沉积无机物的含量，复合微球表面结构更加粗糙（图 5-3d,e），折叠更为明显。可见复合微球表面的花纹结构，不仅与无机物的性质有关，也与沉积无机硫化物的含量有关，这与上述 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球表面图案花纹结构的变化过程基本一致。无机物与模板之间较强的相互作用使得复合微球在干燥收缩时，高分子链的塌陷沿着一定的微区域进行，因此表面呈有序的结构。

5.3.3 P(NIPAM-co-MAA)/CuS(Ag₂S)复合微球的性质

图 5-4 为 P(NIPAM-co-AA)/CuS 复合微球和 P(NIPAM-co-AA)微凝胶的 XRD 图。由图可以看出，微凝胶与复合微球的 XRD 图谱有较大的区别。PNIPAM 微凝胶在 2θ 为 8.4、19.9 处有较宽的漫透射峰出现。而 P(NIPAM-co-AA)/CuS 的 XRD 图中除了微凝胶在 2θ 为 8.4、19.9 处有较宽的漫透射峰出现以外，在 2θ 为 29.3、31.78 和 47.64 等处出现了无机物 CuS 的衍射峰，这些衍射信号与六方晶系 CuS 的 (102)、(103)、(107)点阵面的衍射[JCPDS, 06-0464]相一致。从 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球的电子能谱(图 5-5)可以看出，复合微球表面除金元素外，只存在铜、硫两种元素，并且它们的原子比接近于 1:1。由此可以说明我们得到的确

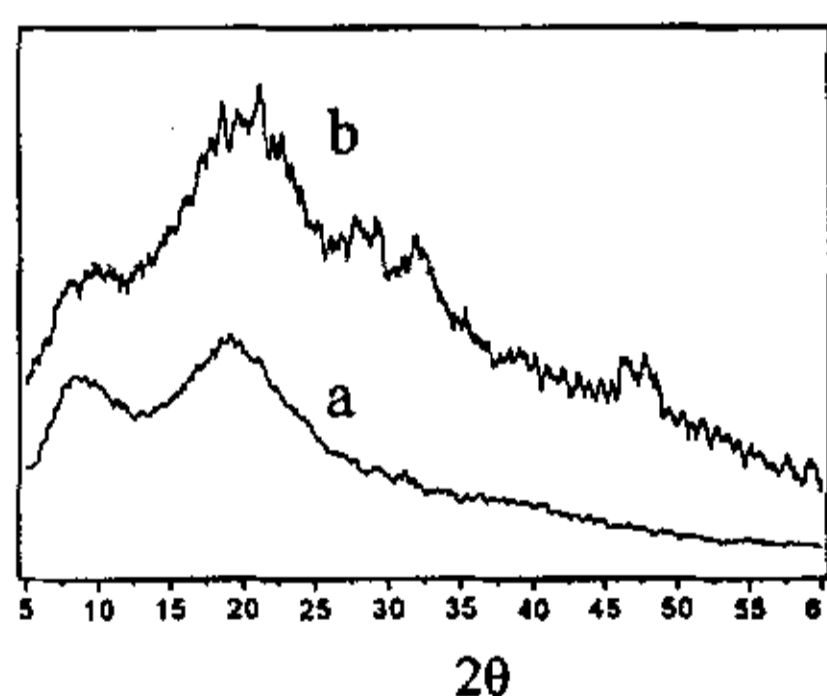


图 5-4 XRD 光谱：a, P(NIPAM-co-MAA)微凝胶；
b, P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球。

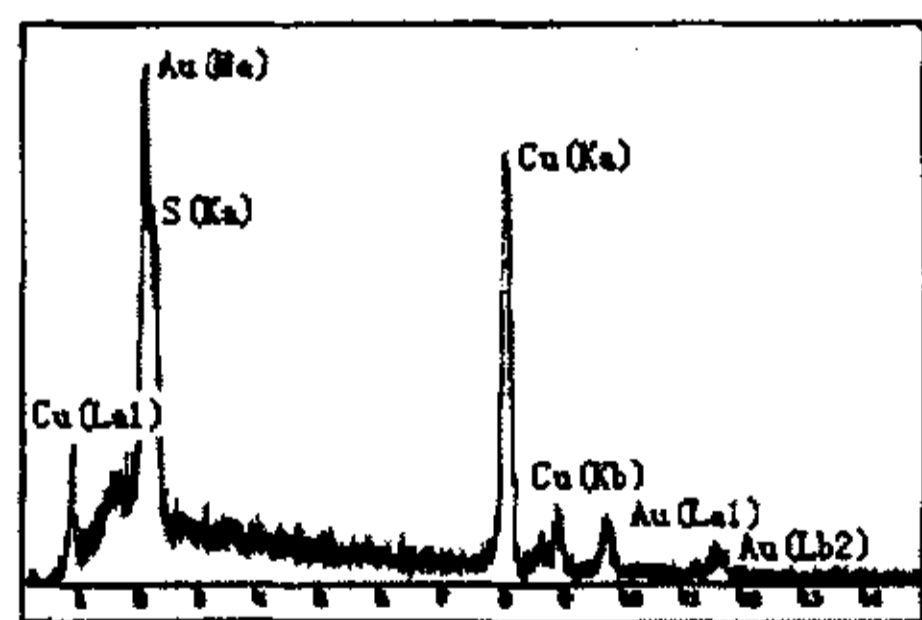


图 5-5 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 复合微球的电子能谱

实是 P(NIPAM-co-MAA)/CuS 的有机/无机复合微球。

图 5-6 为 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶和 P(NIPAM-co-MAA)/Ag₂S 的复合微球的 XRD 图。同样在 P(NIPAM-co-MAA)/Ag₂S 的复合微球 XRD 图谱中除了共聚微凝胶的漫透射峰外, 还出现了一组较锐的无机物 Ag₂S 的衍射峰, 其衍射峰的位置与单斜晶系螺状硫银矿型 Ag₂S [JCPDS, 14-0072]吻合较好, 尤其在 2θ 为 31.4、33.6、34.3、36.7、37.6 几处较强的衍射峰几乎完全相对应于单斜晶系螺状硫银矿型 Ag₂S 的(-112)、(120)、(-121)、(121)、(-103)点阵面的衍射。

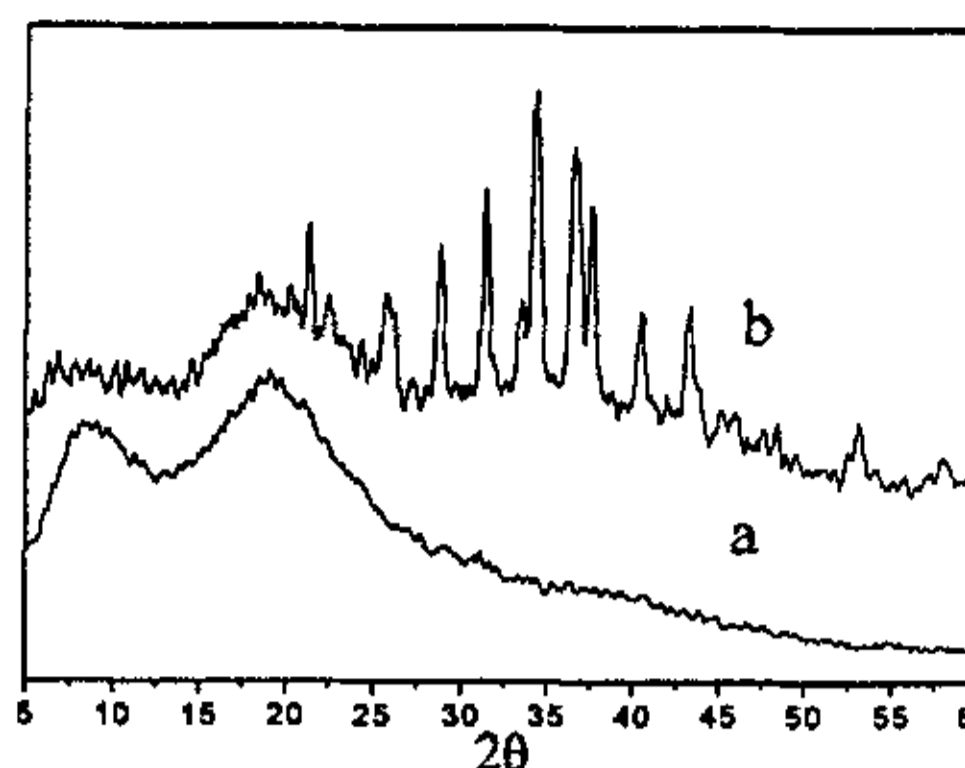


图 5-6 XRD 图谱 (a) P(NIPAM-co-MAA)微凝胶; (b) P(NIPAM-co-MAA)/Ag₂S 复合微球

TGA 结果表明 P(NIPAM-co-MAA)/Ag₂S 复合微球中无机物 Ag₂S 的含量为 9.67%。P(NIPAM-co-AA)/CuS 复合微球中无机物 CuS 的含量为 14.41%。

5.4 结论

利用反相悬浮聚合法制备了 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶, 利用阴离子型 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶在 LCST 温度下的溶胀特性, 包埋不同浓度的 Ag⁺离子和 Cu²⁺离子, 控制沉积过程, 通过模板的空间限域作用和模板剂的调控作用, 制备了具有不同表面图案花纹结构的 P(NIPAM-co-MAA)/Ag₂S(CuS)有机-无机复合微球。研究表明: 表面图案化的复合微球的形貌取决于微凝胶模板的性质和无机物的性质以及无机物的沉积量。运用扫描电镜、电子能谱、X-射线衍射、热重分析等手段对复合微球的表面结构、无机物的晶型以及无机物的含量进行了表征。这为制备具有复杂形貌的有机-无机复合材料提供了一种新的途径, 微凝胶模板法有望成为制备多种类型有机-无机复合材料的新型方法。

总 结

本论文工作以高分子微凝胶为模板,利用微凝胶所特有的三维网络结构和球形形貌对在其中进行的无机结晶或沉积反应施加限域和导向作用,制得一系列具有表面图案化结构的无机-有机复合微球。主要完成了以下几方面的工作:

(1) 采用反相悬浮聚合法合成了包埋有 Pb^{2+} 的 PNIPAM 微凝胶,通过外源沉积法缓慢通入硫化氢气体,制备了 PNIPAM/PbS 复合微球。实验表明:高分子微凝胶的三维网络结构和所采用的制备方法确保了有机-无机复合材料复合的均匀性;微凝胶的模板作用使得复合材料呈现球状结构,微球的大小决定于模板的尺寸。

(2) 比较研究了中性 PNIPAM 微凝胶和阴离子型 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶对 PNIPAM/CdS 和 P(NIPAM-co-MAA)/CdS 有机-无机复合微球表面形貌的影响。实验表明:复合微球表面形貌因模板的不同而不同,P(NIPAM-co-MAA)/CdS 复合微球具有复杂的图案化结构且内部具有类核-壳结构。

(3) 比较研究了 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶作为模板时与不同无机硫化物复合时所形成的 P(NIPAM-co-MAA)/CdS(ZnS)复合微球的表面形貌。研究结果表明复合微球的表面图案取决于微凝胶模板的性质,特别是活性单体 MAA 的含量,以及无机物的性质。

(4) 利用阴离子型 P(NIPAM-co-MAA)微凝胶在 LCST 温度下的溶胀特性,包埋不同浓度的 Ag^+ 离子和 Cu^{2+} 离子,控制沉积过程,制得了具有不同表面图案化结构的 P(NIPAM-co-MAA)/CuS(Ag_2S)复合微球。研究表明:表面图案化的复合微球的形貌取决于微凝胶模板的性质和无机物的性质以及无机物的沉积量。这为制备具有复杂形貌的有机-无机复合材料提供了一种新的途径,微凝胶模板法有望成为制备多种类型有机-无机复合材料的新型方法。

这类微球材料在兼有无机材料和有机材料性质的同时,还可能兼有常规微米级材料和纳米材料的优点,从而在催化剂担载、吸附分离、吸波减震等领域有可能获得应用。

致 谢

师大三年时光，匆匆而过，留下的是沉甸甸的回忆。想要表达的溢满脑海，我首先衷心地感谢我的恩师房喻教授对我的启迪和鞭策。房老师渊博的知识、敏锐的思维、严谨的治学态度和为人处事方式都将是我做学问和做人的楷模。恩师的教诲非一个“谢”字可穷尽，只好默默地铭记于心，不敢忘怀！

三年来与高改玲老师、胡道道老师、张颖老师、刘守信老师、王明珍老师、王公正老师结下浓浓的师生情，同门王姗、高莉宁、王渭娜、李红、屈育龙、刘凯强、丁立平、杨菊香等同学深深的友情以及研究室团结、奋进、友爱的环境将是我一生中永远的温暖，萦绕于心。

父母的养育之恩、谆谆教诲，我将牢记心中；妻子魏娟的理解及支持和儿子白嘉明聪明伶俐、善解人意永远是我一生的幸福和精神财富。

白超良

2004年5月

参 考 文 献

- [1] B.R. Saunders, B. Vincent, Microgel particles as model colloids: theory, properties and applications, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1999, 80, 1-25.
- [2] M.J. Murray, M.J. Snowden, The preparation, characterisation and application of colloidal microgels, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1995, 54, 73-91.
- [3] 袁才登, 王艳君, 张彤瑄, 刘德华, 曹同玉, 反应性聚合物微凝胶的合成与应用, *高分子通讯*, 1999, 1, 66-71.
- [4] J. Zhang, N.A. Peppas, Synthesis and characterization of pH- and temperature-sensitive poly(methacrylic acid)/poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrating polymeric networks, *Macromolecules*, 2000, 33, 102-107.
- [5] R. Pelton, Temperature-sensitive aqueous microgels, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2000, 85, 1-33.
- [6] S.Q. Zhou, B. Chu, Synthesis and volume phase transition of poly(methacrylic acid-co-N-isopropylacrylamide) microgel particles in water, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 1364-1371.
- [7] I.M. Martinez-Rubio, T.G. Ireland, G.R. Fern, J. Silver, M.J. Snowden, A new application for microgels: novel method for the synthesis of spherical particles of the $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor using a copolymer of NIPAM and acrylic acid, *Langmuir*, 2001, 17, 7145-7149.
- [8] P.H. Wang, C.-Y. Pan, Preparation of styrene/acrylic acid copolymer microspheres: polymerization mechanism and carboxyl group distribution, *Colloid Polym. Sci.*, 2002, 280, 152-157.
- [9] S.A. Chen, S.T. Lee, Kinetics and mechanism of emulsifier-free emulsion polymerization: styrene/hydrophilic comonomer (acrylamide) system, *Macromolecules*, 1991, 24, 3340-3351.
- [10] C.M. Tseng, Y.Y. Lu, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.*, 1986, 24, 2995-3007.
- [11] K.P. Lok, C.K. Ober, Particle size control in the dispersion polymerization of polystyrene, *Can. J. Chem.*, 1985, 63, 209-212.
- [12] 赵中璋, 杨树明, 杨彦果, 田秀兰, 苏天升, 分散聚合制备粒度均匀的聚甲基丙烯酸环氧丙酯微球, *高分子学报*, 1999, 1, 31-36.
- [13] L.W. Chen, B.Z. Yang, M.L. Wu, Synthesis and kinetics of microgel in inverse emulsion polymerization of acrylamide, *Prog. Org. Coat.*, 1997, 31, 393-399.
- [14] 高庆, 陈正国, 程时远, 甲基丙烯酸甲酯—丙烯酸丁酯—丙烯酸三元溶液聚合研究 II. 聚合物溶液性能影响因素研究, *胶体与聚合物*, 2000, 18, 22-24.

- [15] J.S. Lowe, B.Z. Chowdhry, J.R. Parsonage, M.J. Snowden, The preparation and physico-chemical properties of poly(N-ethylacrylamide) microgels, *Polymer*, 1998, 39, 1207-1212.
- [16] P.J. Dowding, B. Vincent, Suspension polymerization to form polymer beads, *Colloids Surf. A*, 2000, 161, 259-269.
- [17] J.V. Dawkins, in: A. Geoffrey, J. C. Bevington (Eds.), *Comprehensive polymer science. The synthesis characterization and applications of polymers*, vol. 4, Pergamon, Oxford, 1989.
- [18] I. Kimura, T. Kase, Y. Taguchi, M. Tanaka, Preparation of titania/silica composites microspheres by sol-gel process in reverse suspension, *Mater. Res. Bull.*, 2003, 38, 585-597.
- [19] P.J. Dowding, B. Vincent, E. Williams, Preparation and swelling properties of poly(NIPAM) "minigel" particles prepared by inverse suspension polymerization, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 221, 268-272.
- [20] M. Murray, D. Charlesworth, L. Swires, P. Riby, J. Cook, B.Z. Chowdhry, M.J. Snowden, microwave synthesis of the colloidal poly(N-isopropylacrylamide) microgel system, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1994, 90, 1999-2000.
- [21] D. Kuckling, C.D. Vo, S.E. Wohlrab, Preparation of nanogels with temperature-responsive core and pH-responsive arms by photo-cross-linking, *Langmuir*, 2002, 18, 4263-4269.
- [22] C.D. Vo, D. Kuckling, H.J.P. Adler, M. Schönhoff, Preparation of thermo-sensitive nanogels by photo-cross-linking, *Colloid Polym. Sci.*, 2002, 280, 400-409.
- [23] P.J. Flory, *Principles of polymer chain in gels*, Cornell, 1953, 82-83.
- [24] P.J. Flory, Molecular size distribution in three dimensional polymers gelation, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 3083-3086.
- [25] H. Inomata, K. Nagahama, S. Saito, Measurement and correlation of the swelling pressure of N-isopropylacrylamide gel, *Macromolecules*, 1994, 27, 6459-6461.
- [26] H.H. Hooper, J.P. Baker, H.W. Blanch, J.M. Prausnitz, Swelling equilibria for positively ionized polyacrylamide hydrogels, *Macromolecules*, 1990, 23, 1096-1201.
- [27] A.K. Lele, M.M. Hirve, M.V. Badiger, Predictions of bound water content in poly (N-isopropylacrylamide) gels, *Macromolecules*, 1997, 30, 157-159.
- [28] A.K. Lele, S.K. Karode, M.V. Badiger, R.A. Mashelkar, Prediction of re-entrant swelling behavior of poly(N-isopropylacrylamide) gel in a mixture of ethanol-water using lattice fluid hydrogen bond theory, *J. Chem. Phys.*, 1997, 107, 2142-2146.
- [29] T. Hino, J.M. Prausnitz, M. John, Molecular thermodynamics for volume-change transitions in temperature-sensitive polymer gels, *Polymer*, 1998, 39, 3279-3283.
- [30] R.H. Pelton, H.M. Pelton, A. Morphesis, P.L. Rowell, Particle sizes and electrophoretic mobilities of poly(N-isopropylacrylamide) latex, *Langmuir*, 1989, 5, 816-818.
- [31] C. Wu, S. Zhou, S.C.F. Au-Yeung, S. Jiang, *Die Ang. Makro. Chemie* 1996, 240, 123-136.

- [32] C.B. Agbugba, B.A. Hendriksen, B.Z. Chowdhry, M.J. Snowden, The redispersibility and physico-chemical properties of freeze-dried colloidal microgels, *Colloids Surf. A*, 1998, 137, 155-164.
- [33] E.A. Nieuwenhuis, A. Vrij, Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1981, 81, 354-368.
- [34] X. Wu, R.H. Pelton, A.E. Hamielec, D.R. Woods, W. McPhee, The kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) microgel latex formation, *Colloids Polym. Sci.*, 1994, 272, 467-477.
- [35] S.J. Mears, Y. Deng, T. Cosgrove, R. Pelton, Structure of sodium dodecyl sulfate bound to a poly(NIPAM) microgel particle, *Langmuir*, 1997, 13, 1901-1906.
- [36] K. Fujimoto, Y. Nakajima, M. Kashiwabara, H. Kawaguchi, Fluorescence analysis for thermo-sensitive hydrogel microspheres, *Polym. Int.*, 1993, 30, 237-241.
- [37] B.R. Saunders, B. Vincent, Osmotic de-swelling of polystyrene microgel polystyrene microgel particles, *Colloid Polym. Sci.*, 1997, 275, 9-17.
- [38] 陈其道, 游凤祥, 洪啸吟, 活性微凝胶的制备、性能及其在涂料中的应用, *涂料工业*, 1996, 5, 29-32.
- [39] K. Ishii, Synthesis of microgels and their application to coatings, *Colloids Surf. A*, 1999, 153, 591-595.
- [40] 胡晖, 范晓东, 聚(N-异丙基丙烯酰胺)类热敏材料的研究进展, *功能高分子学报*, 2000, 4, 461-468.
- [41] 耿耀宗, 曹同玉, 合成聚合物乳液制造与应用技术, 北京, 中国轻工业出版社, 1999.
- [42] P.H. Wang, C.Y. Pan, Polymer metal composite microspheres preparation and characterization of poly (St-co-AN)/Ni microspheres, *Eur. Polym. J.*, 2000, 36, 2297-2300.
- [43] Y.M. Wang, C.Y. Pan, Dielectric behavior and magnetic properties of poly (styrene-co-acrylic acid) metal microspheres, *Eur. Polym. J.*, 2001, 37, 699-704.
- [44] H. Tamai, S. Hamamoto, F. Nishiyama, H. Yasuda, Ultrafine metal particles immobilized on styrene/acrylic acid copolymer particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 1995, 171, 250-253.
- [45] C.W. Chen, T. Serizawa, M. Akashi, Preparation of platinum colloids on polystyrene nanospheres and their catalytic properties in hydrogenation, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 1381-1389.
- [46] S. Phadtare, A. Kumar, V.P. Vinod, C. Dash, D.V. Palaskar, M. Rao, P.G. Shukla, S. Sivaram, M. Sastry, Direct assembly of gold nanoparticle "shells" on polyurethane microsphere "cores" and their application as enzyme immobilization templates, *Chem. Mater.*, 2003, 15, 1944-1949.
- [47] M. Snowden, D. Thomas, B. Vincent, Use of colloidal microgels for the absorption of heavy metal and other ions from aqueous solution, *Analyst*, 1993, 118, 1367-1369.
- [48] G.E. Morris, B. Vincent, M.J. Snowden, Adsorption of lead ions onto N-isopropylacrylamide and acrylic acid copolymer microgels, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1997, 190, 198-205.

- [49] 王姗, 高分子凝胶薄膜和微凝胶的制备与应用研究, 陕西师范大学硕士论文, 2003.
- [50] G.L. Wilkes, B. Orlor, H. Huang, New hybrid materials incorporating tetraethoxysilane with aniline trimer via the sol-gel process, *Polym. Prep.*, 1985, 26, 300-312.
- [51] H. Hhmidt, Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach, *J. Non.-Cryst. Solids*, 1985, 75, 681-686.
- [51] 黄智华, 邱坤元, 溶胶-凝胶化学与无机/有机杂化高聚物材料的合成, *大学化学*, 1995, 10, 1-7.
- [53] 王家芳, 章文贡, 溶胶-凝胶法合成有机无机杂化材料进展, *高分子通报*, 2001, 2, 30-36.
- [54] C.L. Bai, Y. Fu, Y. Zhang, B.B. Chen, Synthesis of novel metal sulfide-polymer composite microspheres exhibiting patterned surface structures, *Langmuir*, 2004, 20, 263-265.
- [55] D.Z. Wu, X.W. Ge, Y.H. Huang, Z.C. Zhang, Q. Ye, γ -Radiation synthesis of silver-polystyrene and cadmium sulfide-polystyrene nanocomposite microspheres, *Mater. Lett.*, 2003, 57, 3549-3553.
- [56] 白超良, 王姗, 张颖, 房喻, 微凝胶模板法制备 PNIPAM/PbS 有机-无机复合微球, *陕西师范大学学报*, 2003, 4, 62-66.
- [57] Y. Fu, C.L. Bai, Y. Zhang, Preparation of metal sulfide-polymer composite microspheres with patterned surface structures, *Chem. Commun.*, 2004, (7), 803-804.
- [58] Y Fang, J.C. Qiang, D.D. Hu, M.Z. Wang, Y.L. Cui, Urea effect on the conformational behavior of poly-(N-isopropylacrylamide), *Colloid Polym. Sci.*, 2001, 279, 47-52.
- [59] T.L. Lowe, J. Virtanen, H. Tenhu, Interactions of drugs and spin probes with hydrophobically modified polyelectrolytehydrogels based on N-isopropylacrylamide, *Polymer*, 1999, 40, 2595-2603.
- [60] D.E. Bergbreiter, L. Zhang, V.M. Mariagnaman, Smart ligands that regulate homogeneously catalyzed reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 9295-9297.
- [61] 王锦堂, 仲惠, 朱红军, 温敏性水凝胶对蛋白质和酶浓缩分离性能, *南京化工大学学报*, 1998, 2, 75-77.
- [62] G.E. Morris, B. Vincent, M.J. Snowden, Adsorption of lead onto N-isopropylacrylamide and acrylic acid copolymer microgels, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, 190, 198-205.
- [63] D. Kuckling, V.C. Duan, S.E. Wohlrab, Preparation of nanogels with temperature-responsive core and PH-responsive arms by photo-cross-linking, *Langmuir*, 2002, 18, 4263-4269.
- [64] M. Antonietti, F. Grohn, J. Hartmann, Nonclassical shapes of noble-metal colloids by synthesis in microgel nanoreactors, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36, 2080-2083.
- [65] Y. Zhang, Y. Fang, S. Wang, S.Y. Lin, Preparation of spherical nano-structured poly(methacrylic acid)/PbS composites by a microgel template method, *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, 272, 321-325.

- [66] Y. Zhang, S. Wang, D.D. Hu, Y. Fang, S.Y. Lin, Applications of a polymeric microgel template/ ultrasonic degradation method: preparation of poly(sodium acrylate)/La(OH)₃, *Mater. Chem. Phys.* (accepted).
- [67] R.H. Pelton, P. Chibante, Preparation of aqueous latices with N-isopropylacrylamide, *Colloid Surf.*, 1986, 20, 247-256.
- [68] 章思规, 精细有机化学技术手册, 北京, 科学出版社, 1992, 57.
- [69] 陶朱, 马培华, 刘敏, 祝黔江, 杨清玲, 聚氮异丙基丙烯酰胺溶液粘度的温度依赖关系, *高分子学报*, 1998, (1), 21-24.
- [70] H. Senff, W. Richtering, Temperature sensitive microgel suspensions: colloidal phase of soft spheres, *J. Chem. Phys.*, 1999, 111, 1705-1711.
- [71] A.J. Nozik, F. Williams, M.T. Nenadović, Size quantization in small semi-conductor particles, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 397-399.
- [72] 曾钊, 刘新星, 董真, NIPA/DMAA 共聚物及水溶液相转变温度的研究, *高分子材料与工程*, 1997, 13, 100-103.
- [73] S.D. Boyle, P. O'Brien, D.J. Otway, O. Robbe, Novel approach to the deposition of CdS by chemical bath deposition: the deposition of crystalline thin films of CdS from acidic baths, *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 725-729.
- [74] H. Du, G.Q. Xu, W.S. Chin, L. Huang, W. Ji, Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of hybridized CdS-polystyrene nanocomposites, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 4473-4479.
- [75] L. M. Qi, H. Colfer, M. Antonietti, Synthesis and characterization of CdS nanoparticles stabilized by double-hydrophilic block copolymers, *Nano Lett.*, 2001, 1, 61-65.
- [76] S.H. Wang, S.H. Yang, C.L. Yang, Z.Q. Li, J.N. Wang, W.K. Ge, Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) photoconductivity enhancement induced by doping with CdS nanocrystals through chemical hybridization, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 11853-11858.
- [77] P. Judeinstein, C. Sanchez, Hybrid organic-inorganic materials: A land of multidis-ciplinarity, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 511-515.
- [78] K.K.W. Wong, T. Douglas, S. Gider, D. Awschalom, S. Mann, Biomimetic synthesis and characterization of magnetic proteins (magnetoferritin), *Chem. Mater.*, 1998, 10, 279-285.
- [79] W. Shenton, T. Douglas, M. Young, G. Stubbs, S. Mann, Inorganic-organic nanotube composites from template mineralization of tobacco mosaic virus, *Adv. Mater.*, 1999, 11, 253-256.
- [80] D.H.W. Hubert, M. Jung, A.L. German, Vesicle templating, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 1291-1294.
- [81] J. Aizenberg, A.J. Black, G.M. Whitesides, Control of nucleation by self-assembled

monolayers, *Nature*, 1999, 398, 495-498.

- [82] W. Ogasawara, W. Shenton, S.A. Davis, S. Mann, Template mineralization of ordered macroporous chitin-silica composites using a cuttlebone-derived organic matrix, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 2835-2837.
- [83] Y. Shin, J. Liu, J.H. Chang, Z. Nie, G.J. Exarhos, Hierarchically ordered ceramic through surfactant-templated sol-gel mineralization of biological cellular structures, *Adv. Mater.*, 2001, 13, 728-732.
- [84] I. Kimura, T. Kase, Y. Taguchi, M. Tanaka, Preparation of titania/silica composite microspheres by sol-gel process in reverse suspension, *Mater. Res. Bull.*, 2003, 38, 585-597.
- [85] S.Q. Zhou, B.J.M. Chu, Synthesis and volume phase transition of poly(methacrylic acid-co-N-isopropylacrylamide) microgel particles in water, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 1364-1371.
- [86] J.J. Storhoff, C.A. Mirkin, Programmed material synthesis with DNA, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 1849-1862.
- [87] T. Douglas, M. Young, Virus particles as templates for material synthesis, *Adv. Mater.*, 1999, 11, 679-681.
- [88] M.J. Murray, M.J. Snowden, The preparation, characterization and applications of colloids microgels, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1995, 54, 73-91.
- [89] J.W. Shim, J.W. Kim, S.H. Han, I.S. Chang, H.K. Kim, H.H. Kang, O.S. Lee, K.D. Suh, Zinc oxide/polymethylmethacrylate composite microspheres by in situ suspension polymerization and their morphological study, *Colloid Surf. A*, 2002, 207, 105-111.

攻读硕士学位期间的研究成果

1. Yu Fang, **Chaoliang Bai**, Ying Zhang. Preparation of metal sulfide-polymer composite microspheres with patterned surface structures. *Chem. Comm.*, 2004, (7), 802-803.
2. **Chaoliang Bai**, Yu Fang, Ying Zhang, Beibei Chen. Synthesis of novel metal sulfide-polymer composite microspheres exhibiting patterned surface structures. *Langmuir*, 2004, 20, 263-265.
3. **白超良**, 王姗, 张颖, 房喻. 微凝胶模板法制备 PNIPAM/PbS 有机-无机复合微球. *陕西师范大学学报 (自然科学版)*, 2003, 31, 62-66.
4. 房喻, 张颖, **白超良**, 王姗, 胡道道, 一类新颖的表面图案化有机-无机杂化微球材料, 应用化学新进展, 陕西师范大学出版社, P11.
5. 张颖, **白超良**, 王姗, 胡道道, 房喻, 表面图案化有机-无机杂化微球材料的微凝胶模板法制备研究, 第十二届全国光散射学术会议论文摘要集, 中国大连, 2003 年 10 月, P166.
6. **白超良**, 张颖, 杨菊香, 房喻, 表面图案化 P(NIPAM-co-MAA)/ZnS 复合微球向 P(NIPAM-co-MAA)/Ag₂S 复合微球的转化, 中国化学会第二十四届学术年会论文集, 2004 年 4 月, 湖南, 长沙, P20-068.
7. 杨菊香, **白超良**, 张颖, 胡道道, 房喻表面图案化 P(NIPAM-co-AA)/CuS 复合微球的制备, 中国化学会第二十四届学术年会论文集, 2004 年 4 月, 湖南, 长沙, P20-070.