





## 学位论文数据集

中图分类号	O 647	学科分类号	150	
论文编号	1001020110051	密 级	公开	
学位授予单位代码	10010	学位授予单位名称	北京化工大学	
作者姓名	王冕	学 号	2008000051	
获学位专业名称	化学工程与技术	获学位专业代码	0817	
课题来源	国家自然科学基金	研究方向	纳米材料的制备及应用	
论文题目	Pickering 乳液法制备有机-无机复合功能性微球			
关 键 词	Pickering 乳液, 温敏性, pH 敏感性, 磁性, 复合空心微球			
论文答辩日期	2011.05.25	* 论文类型	应用研究	
学位论文评阅及答辩委员会情况				
	姓名	职称	工作单位	学科专长
指导教师	毋伟	教授	北京化工大学	化学工程
评阅人 1	郭锴	教授	北京化工大学	化学工程
评阅人 2	刘晓林	教授	北京化工大学	化学工程
评阅人 3				
评阅人 4				
评阅人 5				
答辩委员会主席	郭锴	教授	北京化工大学	化学工程
答辩委员 1	郭奋	教授	北京化工大学	化学工程
答辩委员 2	文利雄	教授	北京化工大学	化学工程
答辩委员 3	刘晓林	教授	北京化工大学	化学工程
答辩委员 4	张鹏远	教授	北京化工大学	化学工程
答辩委员 5				

注: 一. 论文类型: 1.基础研究 2.应用研究 3.开发研究 4.其它

二. 中图分类号在《中国图书资料分类法》查询。

三. 学科分类号在中华人民共和国国家标准 (GB/T 13745-9)《学科分类与代码》中查询。

四. 论文编号由单位代码和年份及学号的后四位组成。



## Pickering 乳液法制备有机-无机复合功能性微球

## 摘要

有机-无机复合空心微球是一种具有特殊结构的新型复合材料。复合空心微球可以使有机聚合物的优点及无机物的优点得到更好的结合,从而使有机-无机复合空心微球获得多种特有的性能。有机-无机复合空心微球在医药,环保及生物化工等领域都有着广阔的应用前景。因此,本文采用 Pickering 乳液模板法制备了聚 N-异甲基丙烯酰胺/二氧化硅复合微胶囊,聚 $\alpha$ -甲基丙烯酸/二氧化硅复合微胶囊和磁性壳聚糖复合空心微球,并对其制备的影响因素,形成机理以及应用做了系统的研究。具体内容如下:

1. 以 KH-570 改性二氧化硅为稳定剂,以温敏性单体 N-异丙基丙烯酰胺和聚 N-异丙基丙烯酰胺的水溶液作为水相,以液态石蜡作为油相,制备了反相 Pickering 乳液,经过聚合,制备了具有温度敏感性的聚 N-异甲基丙烯酰胺/二氧化硅复合微胶囊。温敏性微胶囊的平均粒径约为 7-10 $\mu\text{m}$ ,微胶囊壁是由温敏性聚合物和二氧化硅共同组成的,并且在不同温度条件下研究了温敏性微胶囊的缓释性能,当缓释温度由 25 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 45 $^{\circ}\text{C}$ 时,温敏性微胶囊中罗丹明 B 的总释放量由 25.7%提高到了 70.9%。

2. 以 KH-570 改性二氧化硅为稳定剂,以 $\alpha$ -甲基丙烯酸水溶液作为水相,以液态石蜡作为油相制备了反相 Pickering 乳液,再通过聚合制备了具有 pH 敏感性的聚 $\alpha$ -甲基丙烯酸/二氧化硅复合微胶囊。复合微胶囊具有良好的 pH 敏感性能,平均粒径约为 7-10 $\mu\text{m}$ ,微胶囊壁是由 pH 敏感性聚合物和二氧化硅共同组成的,壁厚约为 1 $\mu\text{m}$ ,pH 敏感微胶囊在酸、碱两种介质中罗丹明 B 的释放量分别为 15.0%和 98.4%。

3. 以油酸改性纳米四氧化三铁为稳定剂,以液体石蜡为油相,壳聚糖的醋酸水溶液作为水相,采用反相 Pickering 乳液模板法制备了磁性壳聚糖复合空心微球,微球的平均粒径约为 8 $\mu\text{m}$ ,壁厚为 80nm,并使用红外,热重等对其进行表征。

关键词: Pickering 乳液, 温敏性, pH 敏感性, 磁性, 复合空心微球



## PREPARATION OF ORGANIC-INORGANIC FUNCTIONAL HYBRID MICROCAPSULES FROM PICKERING EMULSION POLYMERIZATION

### ABSTRACT

Organic-inorganic hybrid microcapsules are new materials with special structures. The advantages of polymer materials and inorganic materials can be obtained by preparation of hybrid microcapsules. They have many potential applications, such as delivery systems, environmental protection and biochemical engineering. Therefore, poly(N-isopropylacrylamide)/silica hybrid capsules, poly (methacrylic acid) /silica hybrid capsules and magnetic chitosan composite hollow microspheres were prepared from Pickering emulsion in this study. The influence factors, formation mechanism and applications of these materials were studied. The main research works are summarized as follows:

1. Poly(N-isopropyl acrylamide)/silica hybrid capsules (THRCs) were prepared from inverse Pickering emulsion polymerization route. The aqueous solution of N-isopropyl acrylamide and poly (N-isopropyl acrylamide) was emulsified into an oil phase containing divinyl benzene by sonication to obtain a water-in-oil (W/O) Pickering emulsion stabilized by KH-570 modified silica nanoparticles. And then the emulsion was polymerized to obtain the hybrid capsules. The average particle size of the capsules is about 7-10 $\mu$ m. The capsules wall consist of two layers: a solid particle layer and a temperature-responsive polymer layer, The as-synthesized capsules exhibit good temperature-responsive property whose phase-transition temperature is 27  $^{\circ}$ C. The controlled release experiment at different temperature were also investigated. When the medium temperatures were 25  $^{\circ}$ C and 45  $^{\circ}$ C, the released percents of Rhodamine B from TRHCs were 25.7% and 70.9%, respectively.

2. Poly(methacrylic acid)/silica hybrid capsules (PHRCs) were successfully prepared from inverse Pickering emulsion polymerization

route using KH-570 modified silica nanoparticles as stabilizers, the aqueous solution of methacrylic acid as aqueous phase and liquid paraffin as oil phase. Then the emulsion was polymerized to obtain the hybrid capsules. The average particle size of the capsules is about 7-10 $\mu\text{m}$ . The capsules wall consist of two layers: a solid particle layer and a pH-responsive polymer layer, the thickness of the wall is about 1 $\mu\text{m}$ . The as-synthesized capsules exhibit good property. The controlled release experiment in different release medium was carried. When the medium were alkaline and acidic, the released percents of Rhodamine B from PRHCs were 15.0% and 98.4%, respectively.

3. Magnetic chitosan composite microspheres were successfully synthesized in an inverse Pickering emulsion route using oleic acid modified nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles as stabilizers. The aqueous solution of acetic acid and chitosan was emulsified into an oil phase by sonication to obtain a Pickering emulsion. The average size of the composite microspheres is 8 $\mu\text{m}$ . The tickness of the wall is about 80nm. The microspheres were characterized by FTIR and TG.

**KEY WORDS:** Pickering emulsions, temperature-responsive property, pH-responsive property, composite hollow microspheres, magnetism

目 录

第一章 绪论 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 有机-无机复合功能性微胶囊 .....	1
1.2.1 复合微胶囊的结构 .....	1
1.2.1.1 无机纳米颗粒 .....	2
1.2.1.2 功能性聚合物 .....	5
1.2.2 复合微胶囊的制备 .....	9
1.2.2.1 超声波法 .....	9
1.2.2.2 喷雾法 .....	10
1.2.2.3 乳液聚合封装非溶剂法 .....	10
1.2.2.4 模板法 .....	10
1.3 Pickering 乳液 .....	12
1.3.1 Pickering 乳液概述 .....	12
1.3.2 Pickering 乳液研究现状 .....	14
1.4 选题意义及课题内容 .....	16
1.4.1 选题意义 .....	16
1.4.2 课题内容 .....	16
第二章 温敏性微胶囊的制备 .....	17
2.1 引言 .....	17
2.2 实验与表征 .....	17
2.2.1 实验试剂及设备 .....	17
2.2.2 实验过程 .....	18
2.2.2.1 纳米二氧化硅的改性 .....	18
2.2.2.2 聚 N-异丙基丙烯酰胺的制备 .....	19
2.2.2.3 温敏性复合微胶囊的制备 .....	19
2.2.2.4 温敏性微胶囊的可控缓释研究 .....	20
2.2.3 产品的表征 .....	20
2.3 结果与讨论 .....	21
2.3.1 聚异丙基丙烯酰胺的温敏性 .....	21



2.3.2 Pickering 乳液的形成.....	22
2.3.3 温敏性微胶囊的形成机理.....	24
2.3.4 温敏性微胶囊的表征.....	26
2.3.4.1 形貌及结构表征.....	26
2.3.4.2 红外分析.....	27
2.3.4.3 差热分析.....	27
2.3.4.4 热重分析.....	28
2.3.5 温敏性微胶囊制备工艺的影响因素.....	29
2.3.5.1 颗粒浓度的影响.....	29
2.3.5.2 聚 N-异丙基丙烯酸浓度的影响.....	30
2.3.5.3 二乙烯基苯浓度的影响.....	31
2.3.6 可控缓释的研究.....	31
2.4 本章小结.....	34
<b>第三章 pH 敏感复合微胶囊的制备.....</b>	<b>35</b>
3.1 引言.....	35
3.2 实验与表征.....	35
3.2.1 实验试剂及设备.....	35
3.2.2 实验过程.....	36
3.2.2.1 纳米二氧化硅的改性.....	36
3.2.2.2 pH 敏感复合微胶囊的制备.....	37
3.2.2.3 pH 敏感复合微胶囊的可控缓释研究.....	37
3.2.3 表征方法.....	38
3.3 结果与讨论.....	38
3.3.1 Pickering 乳液的形成.....	38
3.3.2 pH 敏感复合微胶囊的形成机理.....	39
3.3.3 pH 敏感复合微胶囊的表征.....	40
3.3.3.1 形貌与结构的表征.....	40
3.3.3.2 红外分析.....	41
3.3.3.3 热重分析.....	41
3.3.4 pH 敏感复合微胶囊的制备工艺研究.....	42
3.3.4.1 颗粒浓度的影响.....	42
3.3.4.2 $\alpha$ -甲基丙烯酸的浓度的影响.....	43
3.3.5 pH 敏感复合微胶囊的可控缓释研究.....	43

3.4 本章小结 .....	46
<b>第四章 磁性壳聚糖空心微球的制备 .....</b>	<b>47</b>
4.1 引言 .....	47
4.2 实验与表征 .....	47
4.2.1 实验试剂及设备 .....	47
4.2.2 实验过程 .....	48
4.2.2.1 疏水性纳米四氧化三铁粒子的制备 .....	48
4.2.2.2 磁性壳聚糖复合空心微球的制备 .....	49
4.2.3 表征方法 .....	49
4.3 结果与讨论 .....	50
4.3.1 Pickering 乳液的形成 .....	50
4.3.2 磁性壳聚糖复合空心微球的表征 .....	52
4.3.2.1 形貌与结构表征 .....	52
4.3.2.2 红外分析 .....	52
4.3.2.3 热重分析 .....	52
4.3.2.4 磁性分析 .....	54
4.4 本章小结 .....	54
<b>第五章 结论 .....</b>	<b>55</b>
<b>参 考 文 献 .....</b>	<b>57</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>63</b>
<b>研究成果及发表的学位论文 .....</b>	<b>64</b>
<b>作者及导师简介 .....</b>	<b>65</b>

## Contents

<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
1.1 Foreward.....	1
1.2 Organic-inorganic composite capsules.....	1
1.2.1 The composition of composite capsules.....	1
1.2.1.1 Inorganic nanometer particles .....	2
1.2.1.2 Functional polymers .....	5
1.2.2 Preparation of hybrid capsules .....	9
1.2.2.1 Ultrasonic method .....	9
1.2.2.2 Spray drying method .....	10
1.2.2.3 Emulsion polymerization encapsulation method.....	10
1.2.2.4 Template method .....	10
1.3 Pickering emulsion .....	12
1.3.1 Review of Pickering emulsion.....	12
1.3.2 Research of Pickering emulsion .....	14
1.4 Signification and content in this work.....	16
1.4.1 Signification .....	16
1.4.2 Content .....	16
<b>Chapter 2 Preparation of temperature-responsive hybrid capsules</b> .....	17
2.1 Foreward.....	17
2.2 Experiment and characterization .....	17
2.2.1 Experimental agents and apparatus .....	17
2.2.2 Experimental process.....	18
2.2.2.1 Modification of silica .....	18
2.2.2.2 Preparation of PNIPAM.....	19
2.2.2.3 Synthesis of temperature-responsive hybrid capsules.....	19
2.2.2.4 Study on controlled release property of temperature-responsive hybrid capsules	20
2.2.3 Characterization methods .....	20
2.3 Results and discussion.....	21

2.3.1 Temperature-responsive property of PNIPAM .....	21
2.3.2 Formation of Pickering emulsion .....	22
2.3.3 Mechanism for preparation of temperature-responsive hybrid capsules .....	24
2.3.4 Characterization of temperature-responsive hybrid capsules .....	26
2.3.4.1 Morphology and structure of temperature-responsive hybrid capsules .....	26
2.3.4.2 FTIR analysis.....	27
2.3.4.3 DSC analysis .....	27
2.3.4.4 TG analysis.....	28
2.3.5 Study on the synthesis of temperature-responsive hybrid capsules .....	29
2.3.5.1 Effect of particle concentration .....	29
2.3.5.2 Effect of PNIPAM concentration .....	30
2.3.5.3 Effect of DVB concentration.....	31
2.3.6 Study on controlled release property of temperature-responsive hybrid capsules ..	31
2.4 Conclusions .....	34
<b>Chapter 3 Preparation of pH-responsive hybrid capsules .....</b>	<b>35</b>
3.1 Foreward.....	35
3.2 Experiment and characterization .....	35
3.2.1 Experimental agents and apparatus .....	35
3.2.2 Experimental process.....	36
3.2.2.1 Modification of silica .....	36
3.2.2.2 Synthesis of pH -responsive hybrid capsules .....	37
3.2.2.3 Study on controlled release propertyof pH-responsive hybrid capsules .....	37
3.2.3 Characterization methods .....	38
3.3 Results and discussion.....	38
3.3.1 Formation of Pickering emulsion .....	38
3.3.2 Mechanism for preparation of pH-responsive hybrid capsules .....	39
3.3.3 Characterization of pH-responsive hybrid capsules .....	40
3.3.3.1 Morphology and structure of pH-responsive hybrid capsules.....	40
3.3.3.2 FTIR analysis.....	41
3.3.3.3 TG analysis .....	41
3.3.4. Study on the synthesis of pH-responsive hybrid capsules.....	42
3.3.4.1 Effect of particle concentration .....	42
3.3.4.2 Effect of MMA concentration .....	43

---

3.3.5 Study on controlled release property of pH-responsive hybrid capsules .....	43
3.4 Conclusions .....	46
<b>Chapter 4 Preparation of magnetic composite capsules.....</b>	<b>47</b>
4.1 Foreward.....	47
4.2 Experiment and characterization .....	47
4.2.1 Experimental agents and apparatus .....	47
4.2.2 Experimental process.....	48
4.2.2.1 Synthesis of modified Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles .....	48
4.2.2.2 Preparation of magnetic composite capsules.....	49
4.2.3 Characterization methods .....	49
4.3 Results and discussion.....	50
4.3.1 Formation of Pickering emulsion .....	50
4.3.2 Characterization of magnetic composite capsules .....	52
4.3.2.1 Morphology and structure of composite capsules .....	52
4.3.2.2 FTIR analysis.....	52
4.3.2.3 TG analysis .....	52
4.3.2.4 Magnetism analysis .....	54
4.4 Conclusions .....	54
<b>Chapter 5 Conclusion.....</b>	<b>55</b>
<b>References .....</b>	<b>57</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>63</b>
<b>Research progeny and academic thesis published.....</b>	<b>64</b>
<b>Authors and instructors.....</b>	<b>65</b>

## 符号说明

$\theta$	溶剂与粉体的接触角
$R$	颗粒平均粒径, nm
$\gamma$	界面张力, dyne/cm
$M_{KH-570}$	改性剂的分子量
$M_{\text{silanol}}$	改性剂水解产物硅烷醇的分子量
$m_{KH-570}$	改性过程中改性剂的加入量, g
$m_S$	单次改性实验制得改性二氧化硅的总质量, g
$W_{\text{silanol}}$	改性二氧化硅样品中硅烷醇的质量分数
$M_{\text{silanol}}$	硅烷醇分子量
$M_{\text{SiO}_2}$	二氧化硅的分子量
$S_W$	二氧化硅表面的接枝硅烷醇质量含量
$W_{KH-570}$	参与接枝的硅烷偶联剂占加入硅烷偶联剂总量的质量含 量



## 第一章 绪论

### 1.1 引言

复合材料是一种多相的复合体系,其性能远远优于单组份材料,通过制备不同组成及结构的复合材料能够满足不同应用的需求。纳米复合材料是一种新型材料,在近年来的发展非常迅猛,被称为是本世纪最有前途的材料之一。

1984年,Roy和Komarneni最早提出了纳米复合材料的概念,纳米复合材料是指由两种或者两种以上的固相至少在一维以纳米级大小(1-100nm)复合而成的材料。其中的固相可以是有机物、无机物或者是二者的复合物,也可以是非晶质、半晶质、晶质或者其混合物<sup>[1]</sup>。由于与常规的材料相比,纳米材料具有许多特有的效应<sup>[2-4]</sup>,因此,纳米复合材料也具有多种独特的功能和性质,如光、电及磁性等<sup>[5-7]</sup>,这些优异的性能使得纳米复合材料受到材料科学人员的广泛关注。

有机-无机纳米复合材料是目前纳米复合材料发展的一个全新方向,这种材料不同于普通的聚合物-无机填料体系,并不是将有机相和无机相进行简单的加合,而是将在结构和性能上差别较大的有机物和无机物以分子或原子尺度相复合<sup>[8-9]</sup>,有机-无机纳米复合材料的两相界面存在着化学键作用力,其中有机相可以是功能性聚合物、塑料或者有机玻璃等;无机相可以是无机非金属及金属纳米颗粒等,复合后的新型材料将会具有无机材料及有机材料等许多优良的性能<sup>[10]</sup>,在光学、电学、热学、以及生物仿生等领域都具有广泛的应用前景<sup>[11]</sup>。

通过研究发现,可以针对实际应用的特点和功能,通过结构设计来制备具有各种特殊结构(如核-壳结构,微胶囊结构等)的有机-无机纳米复合材料,使其具有新的应用功能,如将其应用于药物控制释放、生物化工领域以及食品领域等。随着科学技术的发展以及微胶囊应用范围的不断扩大,纳米尺寸的微胶囊也被开发出来<sup>[12]</sup>,纳米微胶囊是纳米技术中纳米加工学和纳米材料的综合,是一门交叉性学科,纳米微胶囊具有密度低、表面积大、稳定性好以及表面渗透等特性,受到了当今材料领域研究人员的广泛关注,并已广泛应用于药物包覆及可控释放,催化剂负载及分离等领域<sup>[13-15]</sup>。

### 1.2 有机-无机复合功能性微胶囊

#### 1.2.1 复合微胶囊的结构

复合微胶囊中常用的无机相为无机金属或非金属纳米颗粒,常用的有机相包



括功能性聚合物、塑料或者有机玻璃等。以下主要介绍几种常用的纳米颗粒和功能性聚合物。

### 1.2.1.1 无机纳米颗粒

#### 1. 纳米四氧化三铁的制备及性能

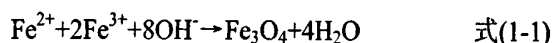
磁性纳米材料的研究始于 1988 年,是纳米材料中重要的一类,磁性纳米材料具有比较高的矫顽力,并且还具有超顺磁性,在磁性材料方面具有特有的应用性能。磁性纳米材料大致可分为以下三类<sup>[16]</sup>:纳米结构材料,如薄膜、多层膜等;纳米颗粒,如磁性液体、磁性药物、磁记录介质等,以及纳米微晶,如纳米微晶软磁材料等。

磁性纳米材料除了具有纳米材料共同具有的性能外,还具有超顺磁性、量子尺寸效应、表观磁性等特有的属性。磁性纳米材料有许多种,其中研究最为广泛的是纳米四氧化三铁粒子,纳米四氧化三铁粒子具有气湿敏特性、磁敏特性、此外还具有制备工艺简单、价格低廉,并且无毒无污染等优点<sup>[17]</sup>,日前,纳米四氧化三铁粒子已经广泛应用于药物靶向释放、气湿敏传感器件和高密度磁记录材料的制备以及核磁共振等方面<sup>[18-21]</sup>。

#### (1) 纳米四氧化三铁的制备

制备纳米四氧化三铁粒子的方法大体可分为两类:固相法和液相法。固相法的反应物为固相物质,反应过程不需要经过溶液过程,热分解方法和机械球磨法都属于固相法;液相法是指反应的前驱体系为液态体系,体系经过沉淀、脱水以及结晶等过程来制备得到纳米四氧化三铁粒子的方法,液相法主要包括化学共沉淀法、水热法、气相-液相反应法等。

化学共沉淀法的应用最为广泛,其原理为:



目前已有较多文献研究了沉淀剂的加入方式、沉淀剂的种类和 pH 值<sup>[22-23]</sup>、反应时间和反应温度<sup>[24]</sup>等制备条件对所制备的纳米四氧化三铁粒子的磁性和粒径的影响。化学共沉淀法具有设备以及制备过程较为简单,耗时较短,成本低廉以及适合于大规模生产等优点,并且使用化学共沉淀法制得的纳米四氧化三铁颗粒除具有较高的比饱和磁化强度的外,还具有极低的矫顽力。然而,化学共沉淀法除具有上述优点外,还有一些缺点,主要为制备的纳米四氧化三铁颗粒团聚现象比较严重,比表面积低,粒径分布范围比较宽;并且制备过程需在碱性条件下以及无氧环境中进行,所制备的纳米四氧化三铁粒子中含有杂相,需要对其进行表面改性。

热分解法的原理为:将铁前驱体(如 $\text{FeCup}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 等)<sup>[25-27]</sup>在

高温条件下分解,得到铁原子后,再由铁原子生成纳米级的铁粒子,最后控制氧化纳米级的铁粒子即可得到纳米四氧化三铁颗粒。采用热分解法制备的纳米四氧化三铁颗粒具有晶形完善,粒径均一等优点。但热分解法也具有许多不足:热分解法所用的反应物具有毒性,在制备过程中需要一定的防护措施,并且所制备的纳米四氧化三铁颗粒容易被氧化。此外,在制备过程中还会产生一定量的二氧化碳,这些不足都限制了热分解法的应用。

机械球磨法的原理为将粉碎的四氧化三铁粒子和表面活性剂一起加入到载液中,在球磨机中经过几周的机械球磨,使部分纳米级的四氧化三铁颗粒稳定的分散于载液中,最后在高速离心机中除去粒径较大的四氧化三铁颗粒,就可以获得纳米四氧化三铁粒子。机械球磨法的优点是重现性好,并且制备过程比较简单,但缺点是机械球磨法的生产周期较长,生产成本较高,并且制备的四氧化三铁颗粒难以达到纳米级的要求<sup>[28]</sup>。

## (2) 纳米四氧化三铁的性能

四氧化三铁粒子属于尖晶石型铁氧体<sup>[29]</sup>,其晶系属于立方晶系,四氧化三铁粒子的晶格是复杂的面心立方,由氧原子构成了密集的面心结构;四氧化三铁粒子还具有亚铁磁性,这是由 $\text{Fe}^{2+}$ 离子和 $\text{Fe}^{3+}$ 离子通过氧离子的超交换作用而产生的。此外,纳米四氧化三铁粒子所具有的小尺寸效应和表面效应会使纳米四氧化三铁粒子具有常规晶粒所不具备的磁特性。

鉴于纳米四氧化三铁粒子具有超顺磁性及其他优良的特性,因此可将纳米四氧化三铁粒子与有机聚合物进行复合,制备有机-无机复合材料,并将其应用于靶向给药等方面。

## 2. 纳米二氧化硅的制备及性能

二氧化硅是一种应用非常广泛的无机非金属材料,具有无味、无毒、无污染等特点。其表面具有不饱和键和键合状态不相同的羟基,分子链的状态呈三维网状结构。纳米二氧化硅颗粒具有粒径小,比表面积大,分散性好等优点,在橡胶、涂料、塑料等工业领域应用的非常广泛。目前,纳米二氧化硅粉体是全世界工业化生产产量最高的纳米粉体材料之一<sup>[30]</sup>。

### (1) 纳米二氧化硅的制备

纳米二氧化硅的制备总体上可分为化学法和物理法。但相对于物理法,化学法制备的二氧化硅粉体具有活性好、补强性能高等优点,常用的化学法主要有沉淀法、气相法、溶胶-凝胶法以及微乳液法。

沉淀法制备纳米二氧化硅的方法比较简单,其优点为原料价格低廉、制备成本较低、原料来源丰富、生产过程简单以及能耗不大等。但由沉淀法制得的纳米二氧化硅颗粒粒径分布宽且不易控制、易于吸水,并且此法制得的纳米二氧化硅颗粒的电性能、耐热性和补强效果相对于其他方法制备的纳米二氧化硅颗粒较差。

气相法制备纳米二氧化硅粉体的优点为产品具有粒径小、纯度高、粒度分布均匀、分散度好、产量高以及可连续生产等优点，并且制备出的纳米二氧化硅粉体的补强效果、触变性和增稠性都非常优良，但气相法在制备过程中的能源消耗大、成本较高<sup>[31]</sup>。

溶胶-凝胶法的优点为反应温度较低，副反应较少，制得的纳米二氧化硅颗粒粒度可控，纯度高，分散均匀，并且不易结晶。但溶胶-凝胶法的缺点是制备工艺比较复杂，成本较高，而且使用溶胶-凝胶法来制备纳米二氧化硅颗粒过程中的影响因素较多，如催化剂的种类、反应温度等，因此同一种原料，也可通过改变制备工艺获得不同的产品<sup>[32]</sup>。溶胶-凝胶法目前也是制备纳米二氧化硅粉体的重要方法之一。

微乳液是由油相、水相、表面活性剂和助表面活性剂按一定比例组成的。微乳液大致可分为反相微乳液，即油包水型(W/O)，双连续型和正相微乳液，即水包油型(O/W)三种，三种微乳液的结构示意图如图 1-1 所示。微乳液法的优点是实验设备简单，易于操作，所制备的纳米二氧化硅颗粒具有理想的单分散性。目前，已经采用反相微乳液(W/O)法成功的合成了粒径和形貌都可控的纳米二氧化硅颗粒<sup>[33-34]</sup>。

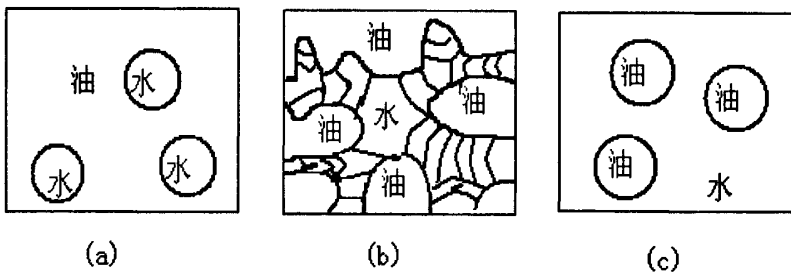


图 1-1 微乳液的三种结构示意图

(a) W/O 型微乳液; (b) 双连续型; (c) O/W 型微乳液

Fig.1-1 Structure of the micro-emulsion

(a) W/O micro-emulsion; (b) bicontinuous; (c) O/W micro-emulsion

## (2) 纳米二氧化硅的特性

二氧化硅的结构是以氧原子为顶点，硅原子为中心的形状不规则的四面体，如图1-2所示。其主要特性有以下几点。亲水性：纳米二氧化硅表面含有键合状态不相同的羟基，这使得粒子表面呈极性，具有较强的亲水性，并且其吸水性是随着纳米二氧化硅颗粒粒径的减小而增加的。生物相容性：纳米二氧化硅可以采用生物功能基团来对其进行修饰，这就可使其具备良好的生物相容性。此外二氧化硅还具有补强性、绝缘性以及增稠性等优点。

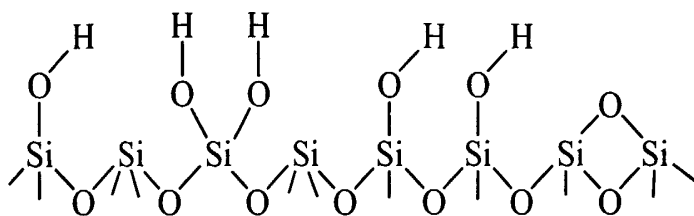


图1-2 二氧化硅表面分子结构

Fig.1-2 The molecular structure of silica surface

纳米二氧化硅颗粒独特、优良的特性，因此将纳米二氧化硅颗粒与功能性的聚合物进行复合，可以制备出具有所需功能的有机-无机纳米复合材料。

### 3. 纳米二氧化钛

二氧化钛是钛系最重要的产品之一，也是一种重要的化工和环境材料。纳米二氧化钛除了具有纳米粒子特有的性质外，还拥有较高的光催化活性、优异的光电性能和氧化分解性等。纳米二氧化钛常用的制备方法主要分为气相法、液相法和固相法，其中，气相法所得二氧化钛颗粒纯度高、粒径分布均匀，并且化学活性较高，但该法成本较高；液相法的应用较为广泛，制备出的纳米二氧化钛颗粒粒径分布窄、形貌均一、化学活性高；固相法的制备工艺比较简单，易于操作，缺点是所制备的纳米二氧化钛粒径分布较宽、催化活性低。纳米二氧化钛在废水处理、空气净化、陶瓷、涂料、防晒护肤化妆品、等领域具有广泛的应用前景。目前，国际上纳米二氧化钛的研究方向是：降低生产成本，减少产品团聚；通过表面处理提高产品的性能，拓展产品的应用领域，致力于以纳米二氧化钛为主体的高效光、电材料的开发。

#### 1.2.1.2 功能性聚合物

概括的说，功能性聚合物是指具有某种特别的功能或者是能在某种特殊环境下使用的高分子材料。其中，刺激响应性聚合物是指外界环境(如温度、pH 值、离子强度、光强度等)发生变化时，聚合物自身的某些性质会随外界环境的改变而产生变化的物质。根据外界刺激信号不同，可以将功能性聚合物分为温度敏感性聚合物、pH 敏感性聚合物以及光敏性聚合物等。对外界环境变化反应敏感的特性使得功能性高分子聚合物在药物及生物领域有着广阔的应用空间，如药物的可控释放和蛋白质分离等<sup>[35-40]</sup>。以下主要介绍几种常用的功能性聚合物。

##### 1. 温敏性聚合物

温度敏感性聚合物是指聚合物自身的某些性质会随外界环境温度的改变而发生变化的聚合物。温度敏感性聚合物对温度变化的所表现出的敏感性是不同的，大致可以分为两种，第一种是温度敏感性水凝胶，温度敏感性水凝胶会随温度变

化而发生体积相转变,当环境的温度发生微小变化时,温度敏感性水凝胶的体积会随温度的变化发生数倍或者数十倍的变化,当达到并超过某临界温度区域时,温度敏感性水凝胶的体积甚至会发生不连续的突跃性转变,体积的变化或者突跃性的转变即为温度敏感性水凝胶的体积相转变。温度敏感性水凝胶发生体积相转变的临界转化温度称为低临界溶解温度(LCST)<sup>[41]</sup>。

温度敏感性聚合物中另一种对温度响应的表现形式是温敏性聚合物溶解度会发生变化,这类温度敏感性聚合物可在水中溶解。当温度升高时,温度敏感性聚合物就会从水中析出来,这是因为在温度较低时,水和温度敏感性聚合物之间会形成氢键,正是由于所形成的氢键的作用,温度敏感性聚合物会溶于水中,但是当温度升高时,水和温度敏感性聚合物之间的氢键作用会被削弱,从而使得温度敏感性聚合物从水中析出。定义析出温度敏感性聚合物的最低温度为低临界溶解温度(LCST)。

线性聚 N-异甲基丙烯酰胺是最为常见的一种温度敏感性聚合物,线性聚 N-异甲基丙烯酰胺可溶解于能与它形成较强氢键的溶剂中,如水等。由于较强氢键的存在,线性聚 N-异甲基丙烯酰胺在水溶液中能显示出明显的温度敏感性,线性聚 N-异甲基丙烯酰胺在水溶液中的低临界溶解温度约为 32℃<sup>[42]</sup>。对于聚 N-异甲基丙烯酰胺的水溶液,随着外界温度的升高,柔顺的聚 N-异甲基丙烯酰胺分子链会发生卷曲,这是由于聚 N-异甲基丙烯酰胺中高分子链中的疏水作用增强,而亲水作用减弱造成的。线性聚 N-异甲基丙烯酰胺的水溶液对温度的响应是可逆的,当温度下降至低临界溶解温度以下时,聚 N-异甲基丙烯酰胺中卷曲的高分子链又会重新展开,其水溶液即可重新恢复澄清。

正是由于温度敏感性聚合物具有以上优良的特性,因此,温度敏感性聚合物在生物领域、化工领域(如药物可控释放、蛋白质分离等)等其他领域有着广阔的应用前景。

## 2. pH 敏感性聚合物

pH敏感性聚合物的体积和形态可因外界pH值的变化而产生改变。并且这种变化具有可重现的特性。一般来说,具有pH敏感性的高分子聚合物中都含有弱酸性或弱碱性基团,随着介质的pH值发生改变,这些弱酸性或弱碱性基团便会发生电离,使得pH敏感性聚合物内部和外部的离子浓度发生改变,并导致pH敏感性聚合物的大分子链段间氢键发生解离,最终引起pH敏感性聚合物的体积发生不连续溶胀或者其溶解度发生改变<sup>[43]</sup>。总体来说,可将pH敏感性聚合物分为两大类:聚酸类pH敏感性聚合物和聚碱类pH敏感性聚合物。聚酸类pH敏感性聚合物在pH值较低时,聚合物中的羧酸基团不会发生离子化,此时,pH敏感性凝胶不会发生溶胀,但随着介质pH值的升高,羧酸基团发生解离,导致介质中的电荷密度增大,从而使聚酸类pH敏感性聚合物发生溶胀;而聚碱类的pH敏感性聚合物的表现刚好相

反, 即其溶胀度是随pH值的降低而增大的。

在聚酸类pH敏感性聚合物中, 最具代表性的同时也是研究最为成熟的是丙烯酸类聚合物。丙烯酸类聚合物中含有可离子化的-COOH基团。丙烯酸类聚合物大概可分为以下几种: 丙烯酸类共聚物, 丙烯酸类接枝物以及丙烯酸类IPN结构等。其中丙烯酸类共聚物在药物控制释放领域中有着比较重要的应用; 丙烯酸接枝的pH敏感性功能膜研究和应用也比较广泛, 对聚合物的功能膜进行活化处理, 产生活化点后, 就可引发丙烯酸的聚合, 从而使聚合物功能膜都可用于接枝在丙烯酸上<sup>[44]</sup>; IPN水凝胶的性能不同于共聚物和接枝聚合物的性能, PVA/PAA互穿网络结构的水凝胶的溶胀性可由pH值和温度控制共同控制<sup>[45]</sup>。

聚碱类pH敏感性聚合物主要有壳聚糖类聚合物和N, N-二烷基氨基丙烯酸酯类聚合物两种。K C Gupta等<sup>[46]</sup>使用糖胶、壳聚糖和戊二醛制备了交联微球, 研究发现pH值对交联微球溶胀性能有着显著的影响; N, N-二烷基氨基丙烯酸酯类聚合物中因为含有氨基, 可经质子化产生碱性基团。N, N-二烷基氨基丙烯酸酯类聚合物的pH敏感响应范围是与丙烯酸类聚合物是相反的, 是在碱性范围内。由于DNA与聚碱类pH敏感性聚合物具有良好的亲合性, 因此, 聚碱类pH敏感性聚合物可广泛应用在生物医学材料方面。

由于pH敏感性聚合物的性质特殊, 因而受到了材料领域研究人员的广泛关注, 目前, 已将pH敏感性聚合物应用于生物化工及医药领域, 如药物控制释放、pH敏感电极等。

### 3. 壳聚糖

甲壳素主要存在于甲壳动物的甲壳和海藻等生物的细胞壁中, 来源丰富, 是含量仅次于纤维素的天然聚合物。壳聚糖是甲壳素脱乙酰基的产物, 具有很好的生物降解性和生物相容性等特性, 能被人体内溶菌酶降解、代谢, 其分解产物对人体无害, 并且壳聚糖制备过程也比较简单。壳聚糖是天然多糖中唯一的碱性多糖, 具有许多独特的化学特性、物理性质以及生物功能性, 应用广泛, 如可以应用于抗菌消炎、降血脂和降胆固醇、还可以用作食品添加剂及凝血剂等<sup>[47]</sup>。

壳聚糖的分子结构如图1-3所示, 因为分子间强烈的氢键作用, 所以壳聚糖不溶于一般的有机溶剂和水, 加热不熔化, 高温直接炭化。但在稀有机酸溶液, 尤其是稀醋酸溶液中, 壳聚糖侧链上氨基会被质子化, 从而破坏了壳聚糖分子间的氢键, 使得壳聚糖可以溶解于稀醋酸溶液中。当壳聚糖在稀醋酸溶液中的浓度较低时(低于0.5g/L), 壳聚糖分子链上的氨基发生质子化程度较高, 导致分子中的带电基团间存在静电排斥, 使壳聚糖分子舒展, 形成链状结构。当壳聚糖浓度增加, 壳聚糖分子链间的距离缩短, 带电基团间的静电排斥力会增加, 并且基团之间还存在乙酰基团产生的疏水作用以及氢键作用, 这些作用力使得壳聚糖分子链发生卷曲, 形成无规线团。继续增加壳聚糖浓度(1.0g/L), 所形成的无规线团将趋于紧

密，壳聚糖的醋酸溶液变为非均相体系，某些微区会形成疏水区。当壳聚糖浓度继续增加至大于1.0g/L时，线团间就会互相缠结<sup>[48]</sup>。

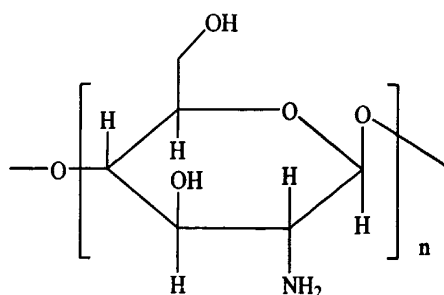


图1-3 壳聚糖的分子结构

Fig.1-3 Structure of chitosan

壳聚糖的优点主要有如下几点。

(1) 壳聚糖具有良好的生物相容性: Vandevord 等<sup>[49]</sup>利用冷冻干燥壳聚糖溶液法制备了支架材料, 然后切成正方体小块, 清洗后植入老鼠腹部和背部。每隔一段时间观察植入部位的炎症和细胞免疫学反应, 并进行组织学评价。实验结果为老鼠背部和腹部基本没有炎症反应; 支架材料有很低的细胞免疫反应; 组织学评价为在支架材料周围有嗜中性细胞聚集, 并且随着植入时间增加而逐渐减少至消失。这些实验结果都说明壳聚糖具有良好的生物相容性。

(2) 壳聚糖具有良好的生物活性: 壳聚糖及其衍生物具有止血、止痛、促进上皮细胞生长、促进纤维细胞迁移、利于新生的结构重塑和构建等活性<sup>[50]</sup>, 这些都使得壳聚糖在创面愈合和创面治疗中都有着重要的应用以及重大意义。壳聚糖材料在生物医学领域有着广泛的应用, 如作为药物控制释放的载体, 伤口愈合的敷料以及组织工程支架等。

(3) 壳聚糖具有生物可降解性: 壳聚糖在生物体内的降解主要依靠生物体内环境中的酶<sup>[51]</sup>, 如壳聚糖酶、溶菌酶等, 壳聚糖的降解产物为氨基葡萄糖, 对人体无毒无害, 并且可以被人体完全吸收, 这种独特的性质使得壳聚糖在载药方面有着潜在的应用价值。

(4) 壳聚糖具有广谱抗菌性: 壳聚糖能抑制许多细菌的活性及生长, 壳聚糖抗菌的机理是在酸性条件下, 壳聚糖链上的氨基会因质子化而带有静电, 可以与带有负电荷的细菌通过静电吸引作用, 使细菌发生絮凝和聚沉, 细菌的生长繁殖也会随着絮凝和聚沉减弱, 此外, 质子化的壳聚糖还会影响细菌细胞壁和细胞膜上的电荷分布, 使电荷分布不均, 破坏了自然状态下细胞壁的溶解与合成平衡, 使细胞趋向溶解, 影响了细胞壁的合成, 细胞膜由于不能承受渗透压而发生变形, 最终导致细菌细胞破裂<sup>[52]</sup>。

由上述可知, 壳聚糖的来源丰富, 制备简单, 并且具有生物相容性, 生物可

降解性等一系列优良的性质,因此,将壳聚糖与纳米四氧化三铁进行复合,制备磁性壳聚糖复合空心微球,空心微球的球壁为壳聚糖和具有顺磁性的四氧化三铁纳米颗粒,这种空心微球既具有磁性,又具有良好的机械强度,适用于作为药物载体,实现靶向给药。

#### 5. 其他功能性聚合物

(1) 压电聚合物:这种聚合物具有良好的压电效应和热电效应,主要包括聚偏二氟乙烯及其共聚物;在触觉传感器应用方面,压电聚合物已达到了人类皮肤对温度和压力的敏感程度。

(2) 光敏聚合物:光敏聚合物是指通过吸收光谱和反射光谱的变化,可实现对离子、气体、应力、湿度或酶的传感的含指示剂染料基团的聚合物。

(3) 电活性聚合物:这种聚合物在受到电刺激后,产生微小形变。电活性聚合物主要分为两大类:电子型和离子型,其中,电子型聚合物包括全有机复合材料、介电电活性聚合物、电致伸缩接枝弹性体、电致伸缩薄膜、电致粘弹性聚合物等;离子型聚合物包括碳纳米管、导电聚合物和离子聚合物凝胶等。任何一种电活性聚合物材料都具有相当大的弯曲响应,但是其较低的作用力和可能产生的诱导扭矩限制了这种材料的应用,有待进一步研究。

### 1.2.2 复合微胶囊的制备

空心微胶囊的研究始于上世纪 30 年代,50 年代,微胶囊的技术得到迅猛的发展,直至上世纪 70 年代,微胶囊的工艺研究已经日渐成熟。微胶囊具有许多优点和特性,如密度较低,表面积较大,稳定性好以及具有表面渗透性等,并且微胶囊可以保持被包覆物质的化学稳定性,控制被包覆物质的溶出量以达到缓释效果,因此,微胶囊的应用非常广泛,目前,微胶囊技术已经广泛应用于医学、药物、兽药、农药、染料、涂料、食品、日用化工品等诸多领域<sup>[53]</sup>。微胶囊的制备已经成为材料研究领域的热点,其制备方法有很多种,现主要介绍以下几种:

#### 1.2.2.1 超声波法

超声波是由一系列疏密相同的纵波构成的,并通过液体介质向四周传播。超声波所产生的超声空化气泡发生爆炸时会释放出的巨大能量,超声波法就是利用释放出的巨大能量所产生的带有剧烈冲击力的微射流和局部高温高压环境来实现化学反应的方法。超声波法的优点主要有:反应时间短,并且反应在室温下即可进行,并且超声波法需要的介质只要能够传输能量的液体即可,对体系的性质没有其他特殊的要求,因而有很强的通用性<sup>[54]</sup>。目前,已有研究人员利用超声波法



制备出了空心材料<sup>[55-56]</sup>。

### 1.2.2.2 喷雾法

喷雾法制备空心球的过程主要有以下四步，即配制溶液、喷雾、反应和收集。喷雾法制备过程简单，环境友好，而且在制备过程中避免了使用模板，降低了成本，使用喷雾法制备出的空心微胶囊具有粒径分布均匀，纯度较高，比表面积大，颗粒的形态及尺寸可控等优点<sup>[57-58]</sup>，产品粒径约为10-300 $\mu\text{m}$ ，并且生产过程连续，适用于大规模的工业生产。Tarraj<sup>[59]</sup>等采用喷雾法成功的制备出了可以调节磁性的 $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合空心球。

### 1.2.2.3 乳液聚合封装非溶剂法

该法主要将反应单体和其相应聚合物的非良性溶剂混合成小液滴，作为模板和单体聚合的场所，随着聚合反应的进行，形成的聚合物相就会与原相分离并且在小液滴外层形成壳层结构，再将核除去，即可得到空心微胶囊<sup>[60-62]</sup>。

### 1.2.2.4 模板法

模板法是制备空心微球的典型而有效的方法，先驱体在模板表面形成包覆层后，再通过加热或者溶剂侵蚀除去模板，即可得到空心结构的微球。模板法主要可以分为硬模板法，软模板法和牺牲模板法。

#### 1. 硬模板法

硬模板主要使用一些具有相对刚性结构的粒子作为模板，如单分散的无机硅球、高分子聚合物或者树脂纳米粒子等，通过静电吸附以及自组装等方法形成核壳结构。再通过加热煅烧或者溶剂侵蚀去除模板，即可得到空心微球。硬模板法主要可以分为无机硬模板法和有机硬模板法。其合成过程如图1-4所示。

#### (1) 无机硬模板法

常用的无机颗粒有单分散的纳米二氧化硅颗粒、纳米二氧化钛颗粒、纳米碳酸钙颗粒以及纳米金颗粒等。如Chen<sup>[63]</sup>等以纳米碳酸钙为模板，使盐酸和硅酸钠在模板纳米碳酸钙粒子表面进行沉淀反应，可制得核壳结构的复合颗粒，最后用盐酸侵蚀除去模板碳酸钙颗粒，就可以得到多孔空心的二氧化硅微球。

#### (2) 有机硬模板法

高分子微球模板简单易得，常用的有机硬模板有带电荷的胶体颗粒、单分散的聚苯乙烯微球以及其他一些共聚物乳胶颗粒等。张艳萍<sup>[64]</sup>等就以聚苯乙烯球为模板制备了聚苯乙烯/三氧化二铁复合中空微球。

硬模板法的优点为稳定性较高，能严格控制所制备的微胶囊的大小和形貌。缺点是硬模板法在包覆前需要对模板的表面进行修饰，包覆效率低、并且容易产生游离壳层粒子的情况，并且还需要去除模板，步骤比较复杂。

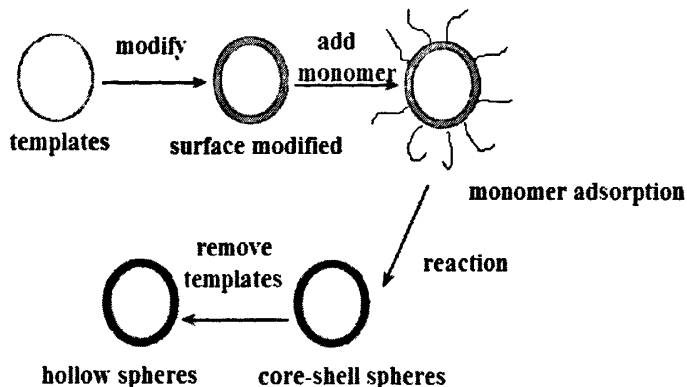


图1-4 硬模板法制备空心微球机理图

Fig.1-4 The schematic of preparation of hollow sphere by hard template method

## 2. 软模板法

双亲嵌段共聚物、表面活性剂等具有表面活性的物质会在溶液中形成的有序聚集体，如胶束，囊泡和乳液液滴等，软模板法通常就以这样的有序聚集体作为模板的方法。其合成路线图如图1-5所示。

### (1) 以乳液液滴为模板

乳液一般是由油相、水相、表面活性剂和助表面活性剂组成的热力学稳定的系统，将反应前驱物加入到乳液体系中，一定条件下在油-水界面处可以以乳液液滴为模板制备核-壳结构的微球，再经过处理去除模板液滴，即可得到空心微球。Miguel等<sup>[65]</sup>以乳液液滴为模板，硅酸钠为反应前驱物，经水解包覆在模板微乳液上，去除模板后制得了二氧化硅空心微球。

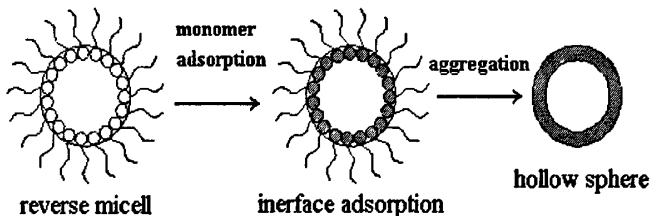


图1-5 软模板法制备空心微球机理图

Fig.1-5 The schematic of preparation of hollow sphere by soft template method

### (2) 以囊泡或者嵌段共聚物胶束为模板

囊泡或者嵌段共聚物胶束都可以用作合成空心微球的有效模板。该法具有操作简单的优点, 现已有多位研究人员以囊泡或者嵌段共聚物胶束为模板成功地合成了空心微球。如 Tanev<sup>[66]</sup>等人利用多层囊泡模板合成了具有囊泡形态的孔性层状二氧化硅。

### (3) Pickering 乳液液滴为模板

Pickering 乳液即为以胶体尺寸的固体颗粒代替表面活性剂来稳定的乳液, 由于 Pickering 乳液避免了表面活性剂的使用, 降低了乳液的制备成本, 并且环境友好, 因此, 以 Pickering 乳液液滴为模板来制备空心微球受到了研究人员的广泛关注, 如李煜<sup>[67]</sup>等以 Pickering 乳液为模板, 通过乳液聚合, 制备核-壳结构 PS-SiO<sub>2</sub> 复合微球; Chen<sup>[68-69]</sup>以纳米二氧化硅颗粒为乳液稳定剂, 通过加入辅助单体成功地制备了红莓状的有机-无机杂化微胶囊; 张卫红<sup>[70]</sup>等用改性二氧化硅为稳定剂, 通过 Pickering 乳液聚合法制备中空聚苯乙烯复合微球。

软模板法在制备空心微球的过程中不需去除模板, 避免了硬模板法中去除模板的繁琐操作, 实验方法简单, 可一步制得; 软模板法的缺点是, 除 Pickering 乳液模板法外, 制备过程中需要使用大量的表面活性剂, 污染环境, 提高了制备成本, 并且软模板法制备的微球形态均匀性不好, 产率较低。

### 3. 牺牲模板法

牺牲模板法是将模板作为反应物, 直接发生化学反应产生新物质。模板不断被消耗, 最终会完全消失, 因而牺牲模板法可以避免去除模板而直接形成空心结构。

## 1.3 Pickering 乳液

由上述可知, 相比较其他方法, Pickering 乳液模板法避免了煅烧或溶解来去除模板的繁琐操作, 不需要使用表面活性剂, 简化了制备过程, 降低了制备成本, 并且无毒无害, 环境友好, 为设计和制备复合空心球提供了一个崭新的、有效的途径, 受到了国内外研究人员的广泛关注, 因此, 下面主要介绍一下 Pickering 乳液模板法。

### 1.3.1 Pickering 乳液概述

乳液在日常生活中的应用非常广泛, 如食品、医药、化妆以及涂料等领域。传统乳液是指“选用具有两亲性的乳化剂为稳定剂, 将油滴或水滴稳定在与之不相容的连续油相中”, 传统的乳液示意图如图1-6(a)所示。传统乳液的稳定剂主要为具有表面活性的聚合物以及表面活性剂等。

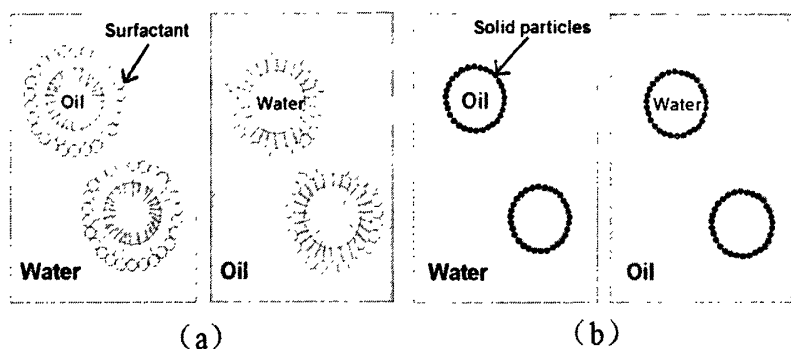


图1-6 传统乳液(a)和Pickering 乳液(b)示意图

Fig.1-6 Schematic diagram of conccentional emulsion (a) and Pickering emulsion(b)

直到上世纪初, Ramsden首先发现胶体尺寸的固体粒子能够代替表面活性剂或具有表面活性的聚合物来稳定乳液(如图1-6(b)所示)。此后, Pickering对这种胶体尺寸的固体粒子稳定的乳液体系展开了以系列的研究工作, 所以, 这类乳液又被命名为Pickering乳液。

Pickering乳液的稳定机理是固体粒子吸附于油水界面处, 形成了由固体粒子组成的单层膜或多层膜, 进而达到稳定乳液的作用<sup>[71-72]</sup>。Pickering乳液能够稳定存在是因为固体粒子在乳液液滴界面上会发生的不可逆吸附, 形成的界面膜, 该界面膜能够很好的抑制乳液液滴间发生聚集。球形粒子在乳液液滴界面的吸附能 $E$ 为:

$$E = \pi R^2 \gamma (1 \pm \cos \theta)^2 \quad \text{式(1-2)}$$

其中 $R$ 代表固体粒子的半径,  $\gamma$ 代表油-水界面张力,  $\theta$ 代表固体颗粒的接触角。乳液的类型主要受固体粒子润湿性的影响, 一般用接触角来表示, 如图1-7所示: 当固体粒子在油-水界面处的接触角大于 $90^\circ$ 时, 所形成的乳液类型是水/油型乳液。当接触角小于 $90^\circ$ 时, 所形成的乳液是油/水型; 但是, 如果固体粒子太过亲水或者太过亲油, 都不能形成稳定的Pickering乳液。

影响Pickering乳液的稳定性的因素有固体粒子的浓度、形状、大小、润湿性以及固体粒子间的相互作用等。其中, 固体粒子的润湿性最为重要因素, 固体粒子的润湿性直接决定了所形成的Pickering乳液的类型以及乳液的稳定性, 因此, 对固体颗粒进行适当的表面改性是决定乳液稳定与否以及乳液类型的关键因素, 固体颗粒的改性主要有包覆改性法<sup>[73]</sup>、接枝改性法<sup>[74]</sup>以及表面化学改性法<sup>[75]</sup>等。

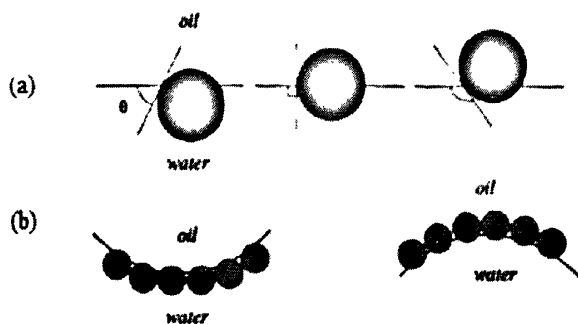


图 1-7 不同接触角的球形固体粒子在(a)平和(b)弯曲界面的位置

Fig.1-7 (a)Position of a small spherical particle at a planar oil-water interface for a contact angle less than  $90^\circ$ (left), equal to  $90^\circ$ (centre) and greater than  $90^\circ$ (right)  
(b)Corresponding probable position of particles at a curved oil-water interface

与传统的乳液相比，Pickering乳液具有以下优点：(1)可以避免或降低乳化剂的用量，降低了制备成本；(2)解决了硬模板法需要溶解或煅烧来去除模板，产生空心的缺点，简化了制备过程；(3)避免使用大量的表面活性剂，对人体的毒害作用较小；此外，Pickering乳液还具有无泡沫、稳定性强等优点。因此，Pickering乳液为设计和制备复合空心球提供了一个崭新的、有效的途径，并且在食品、医药、化妆品等领域都有着广泛的应用。

### 1.3.2 Pickering 乳液研究现状

近年来，国内外很多学者对 Pickering 乳液展开了系统的研究工作，并且已经有学者开始利用 Pickering 乳液液滴作为新型模板，制备具有特殊结构的有机-无机纳米复合材料<sup>[76]</sup>。此外，还有一些研究人员以具有特殊性质的纳米颗粒(如纳米四氧化三铁、纳米二氧化硅等)作为稳定剂来稳定 Pickering 乳液，并向 Pickering 乳液内相或者外相中引入功能性单体，再通过引发聚合，将 Pickering 乳液液滴作为功能性有机单体在其中进行聚合反应的微反应器，来制备出具有特殊性质与结构的固体颗粒与功能性聚合物相组装的有机-无机复合微胶囊，来满足人类发展的需求。如 Duan<sup>[77]</sup>等就以改性二氧化硅为稳定剂，以甲苯为油相，以温敏性单体 N-异甲基丙烯酰胺的水溶液作为水相，制备了反相 Pickering 乳液，通过聚合，成功的制备出了具有温敏性的聚 N-异甲基丙烯酰胺/二氧化硅空心微胶囊。

我们课题组利用 Pickering 乳液聚合法制备了一系列具有特殊结构和功能的微球：例如以改性二氧化硅为稳定剂分散在去离子水中，以苯乙烯作为油相，通过 Pickering 乳液聚合法制备了具有核壳结构的聚苯乙烯/二氧化硅微球<sup>[78]</sup>，如图

1-8 所示, 并研究了形成机理; 以纳米二氧化硅和纳米四氧化三铁共同为稳定剂, 制备了正相 Pickering 乳液, 经过乳液聚合, 制备了磁性复合微胶囊<sup>[79]</sup>, 并研究了微胶囊的磁性以及药物缓释性能, 其透射电镜及扫描电镜图片如图 1-9 所示。

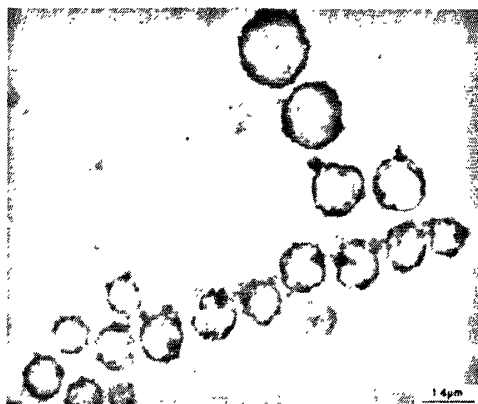


图 1-8 聚苯乙烯/二氧化硅微球的 TEM 照片

Fig.1-8 TEM images of polystyrene/silica composite spheres

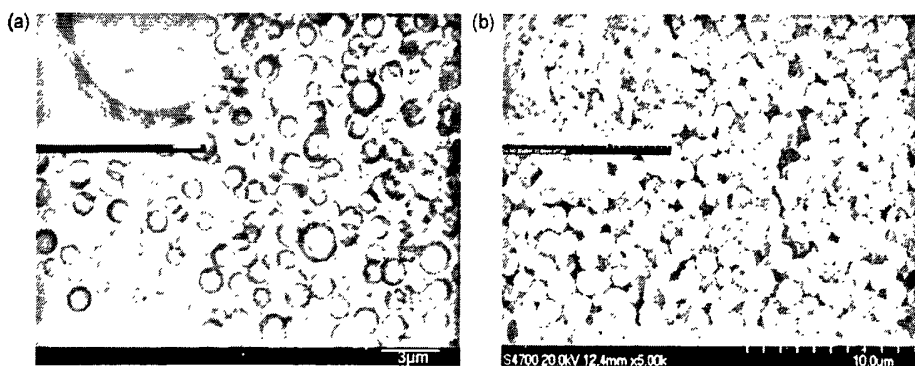


图 1-9 磁性复合微球的 TEM 照片(a)和 SEM 照片(c)及其相应放大照片(b)和(d)

Fig. 1-9 TEM image(a) and SEM image(b) magnetic composite capsules and their corresponding amplified images (b) and (d)

此外, 我们课题组还以改性二氧化硅为稳定剂, 以温敏性单体 N-异甲基丙烯酰胺的水溶液作为水相, 以甲基丙烯酸甲酯为外相单体, 以液体石蜡为油相制备了反相 Pickering 乳液, 经过乳液聚合, 成功的制备了壁厚可控的、具有温敏性的聚 N-异丙基丙烯酰胺/聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化硅温敏性复合微胶囊<sup>[80-81]</sup>, 但微胶囊的温敏性能不是很明显。

相对于传统的乳液, Pickering 乳液具有许多优点, 经过人们对 Pickering 乳液一个世纪的研究, 对其的制备以及稳定机理已经有了一定的认识。目前, 针对 Pickering 乳液的一个重要研究方向, 就是将功能性有机物和无机物的优点联系起来, 制备出具有各种特殊结构和特殊功能微胶囊, 并且研究其形成机理。

## 1.4 选题意义及课题内容

### 1.4.1 选题意义

有机-无机纳米复合材料是目前纳米复合材料发展的一个全新方向,复合后的新型材料将会具有无机材料、有机材料及纳米粒子等许多优良的性能,在光学、电学、热学、以及生物仿生等领域具有广泛的应用前景。

可以针对实际应用的特点和功能,通过结构设计来制备具有各种特殊结构(如核-壳结构,微胶囊结构等)的有机-无机纳米复合材料,使其具有新的应用功能。其中,纳米微胶囊是纳米技术中纳米加工学和纳米材料的综合,是一门交叉性学科,纳米微胶囊具有密度低、表面积大、稳定性好以及表面渗透等特性,受到了当今材料领域研究人员的广泛关注,并已广泛应用于药物包覆及可控释放,催化剂负载及分离等领域。

Pickering乳液具有许多传统乳液不具备的优点,其液滴可以作为制备复合微胶囊的新型模板,可以向其内相或者外相中引入功能性单体,再通过引发聚合,制备出具有特殊性质与结构的固体颗粒与功能聚合物相组装的有机-无机复合微胶囊,来满足人类发展的需求。Pickering乳液常用的稳定剂有纳米二氧化硅、纳米四氧化三铁、纳米二氧化钛等。其中,纳米四氧化三铁除了具有纳米材料共有的性质外,还具有较强的磁性以及磁效应等特性,这些性质使得纳米四氧化三铁在磁流体、信息材料、生物医药材料等方面都具有广阔的应用前景;纳米二氧化硅是一种功能性材料,具有热稳定性好、比表面积大和生物相容性好等优点,所以纳米二氧化硅在生物传感、电子封装材料和负载催化剂等方面具有潜在应用价值。

因此,将纳米四氧化三铁和纳米二氧化硅与特定功能聚合物进行复合,制备具有特殊结构和功能的纳米复合材料,具有非常重要意义。

### 1.4.2 课题内容

本课题是在上述背景下展开的研究工作,课题内容主要有:利用 Pickering 乳液聚合法制备了具有温敏性的有机-无机复合微胶囊和具有 pH 敏感性的有机-无机复合微胶囊,并且研究了微胶囊的缓释性能;以 Pickering 乳液液滴为模板制备了磁性壳聚糖复合空心微球,微球在靶向给药等方面都有着潜在的应用价值。

## 第二章 温敏性微胶囊的制备

### 2.1 引言

刺激响应高分子聚合物可以根据外部环境信号而改变聚合物自身的性质与结构,已广泛应用于药物释放体系中,因此受到研究人员的广泛关注。其中,聚N-异丙基丙烯酰胺是研究和应用最为广泛的温敏性聚合物。线性聚N-异丙基丙烯酰胺在水溶液中的最低临界溶液温度是 $32^{\circ}\text{C}$ <sup>[33]</sup>,当外界温度高于聚N-异丙基丙烯酰胺的最低临界溶液温度时,其分子会由亲水向疏水转变,分子链会由溶剂化的线性分子链向球状的疏水聚合物进行转变。目前,聚N-异丙基丙烯酰胺和其共聚物已广泛应用于药物可控释放和酶活性控制等。

由于二氧化硅具有较好的热稳定性和机械稳定性以及良好的生物相容性,因此已有许多研究人员将二氧化硅与功能性聚合物进行复合,制备具有特殊结构和用途的有机-无机复合材料。在制备具有特殊结构的复合材料的方法中, Pickering 乳液法以成本低、无污染和毒性小等优点,在制备复合空心球方面有着潜在的应用价值。本课题组曾制备过聚N-异丙基丙烯酰胺/聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化硅温敏性复合微胶囊<sup>[80]</sup>,但其温敏性不是很明显,本章在以前研究的基础上,通过在水相中加入了温敏性聚合物聚N-异丙基丙烯酰胺,并且去除了油相中的外相单体甲基丙烯酸甲酯,明显的提高了微胶囊的温敏性。

本章首先合成了温敏性聚合物聚N-异丙基丙烯酰胺,以KH-570改性的纳米二氧化硅颗粒为稳定剂,以溶解有交联剂二乙烯基苯的液态石蜡作为油相,以溶有温敏性单体N-异丙基丙烯酰胺和温敏性聚合物聚N-异丙基丙烯酰胺的水溶液作为水相,经过乳化制备了反相Pickering乳液,然后再通过聚合,制备出了具有温度敏感性的聚N-异丙基丙烯酰胺/二氧化硅复合微胶囊,此外,还研究了微胶囊的可控缓释性能以及制备工艺对温敏性微胶囊形貌的影响。

### 2.2 实验与表征

#### 2.2.1 实验试剂及设备

##### 1. 实验试剂

本实验所需的主要试剂的规格及生产厂家如表 2-1 所示:



表 2-1 主要试剂一览表  
Table 2-1 Main reagents

名称	规格	生产厂家
纳米二氧化硅		北京航天赛德粉体材料有限公司
二乙烯基苯 (DVB)	分析纯	美国 Sigma-Aldrich 公司
偶氮二异丁腈 (AIBN)	分析纯	北京化学试剂公司
过硫酸铵 (APS)	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
无水乙醇	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
丙酮	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
环己烷	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
正己烷	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
液体石蜡	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
高纯氮	高纯	河北香河气体厂
KH-570(MPS)	分析纯	天门市绿色化工助剂厂

## 2. 实验设备及仪器

本实验所需的主要设备仪器如表 2-2 所示:

表 2-2 主要仪器设备一览表  
Table 2-2 Main apparatus and equipments

设备型号及名称	生产厂家
DF-2 恒温油浴锅	江苏金坛杰瑞尔仪器公司
LD5-2A 高速离心机	北京医用离心机厂
DZF-3 真空干燥箱	上海富玛设备有限公司
TMP-1 型上皿式电子天平	湖南仪器仪表总厂天平厂
SCIENTZ-II D 型超声波细胞粉碎机	宁波新芝生物科技股份有限公司
501A 型超级数显恒温水浴	上海浦东跃欣科学仪器厂
KQ-100 型超声波清洗器	昆山市超声仪器有限公司
UV2501 型紫外分光光度计	日本岛津公司

### 2.2.2 实验过程

#### 2.2.2.1 纳米二氧化硅的改性

先将 5g 二氧化硅加入 220mL 环己烷中，磁力搅拌至分散均匀后转移至三口烧瓶中。将一定量的盐酸水溶液加入到二氧化硅的环己烷分散液中，充分搅拌

30min 后, 将二氧化硅的环己烷分散液升温至 70℃, 缓慢滴加 20mL KH-570 的环己烷溶液至二氧化硅的环己烷分散液中, 反应 8h, 停止反应后冷却至室温。产物使用环己烷离心、洗涤, 除去未反应的改性剂, 最后, 在 70℃ 下真空干燥 3h, 得到改性二氧化硅(MSNs)。

### 2.2.2.2 聚 N-异丙基丙烯酰胺的制备

聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)可由偶氮二异丁腈(AIBN)引发的自由基聚合反应制备。实验装置如图 2-1 所示。具体制备过程如下: 将 2.26g N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和 0.16g 偶氮二异丁腈(AIBN)溶于 20mL 无水乙醇中后置于三口烧瓶中, 通氮气 30min, 除去反应体系中的空气, 然后接上氮气气囊, 气囊鼓胀后将氮气关闭, 在 60℃ 的条件下反应 12h。反应结束后, 蒸发除去大部分乙醇。用丙酮溶解所得的产物, 溶解后的溶液缓慢滴入不断搅拌的正己烷中来除去未反应的单体和引发剂, 得到白色沉淀。重复该步骤 3 次, 最后将聚合物置于真空干燥箱中干燥至恒重, 所得到的白色固体即为 PNIPAM<sup>[82]</sup>。

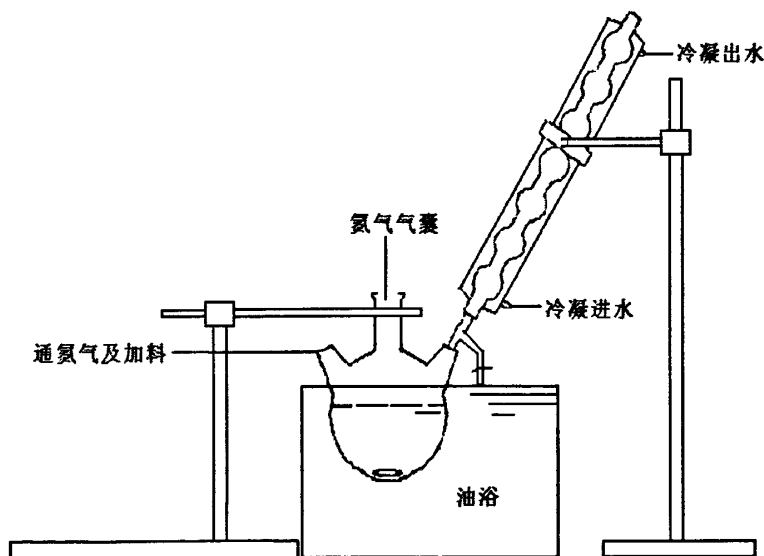


图 2-1 PNIPAM 制备装置图

Fig. 2-1 The reactor of PNIPAM synthesis<sup>[82]</sup>

### 2.2.2.3 温敏性复合微胶囊的制备

温敏性微胶囊(THRCs)的原料组成表如表 2-3 所示。以方案 2 为例, 具体制

备过程如下：将 0.3g 改性二氧化硅分散在 10g 溶解有二乙烯基苯的液体石蜡中，然后将 0.2gN-异丙基丙烯酰胺，0.4g 聚 N-异丙基丙烯酰胺和 0.03g 过硫酸铵溶解在 5g 去离子水中。将油水两相混合，放入冰浴槽中，在超声波细胞粉碎机中乳化 30min，即可得到稳定的 Pickering 乳液。将得到的 Pickering 乳液转移至配有氮气保护装置和回流装置的三口烧瓶中，在 72℃下聚合 12h。聚合结束后，将产物冷却至室温，然后用去离子水和无水乙醇将产物反复洗涤，在 60℃的条件下真空干燥 12h，即可得到温敏性复合胶囊。

表2-3 制备温敏性微胶囊的原料组成表

Table 2-3 Formulations for the Preparation of THRCs

run no.	PNIPAM/g	NIPAM/g	APS/g	deionized water/g	MSN/g	DVB/g	Liquid paraffin/g
1	0.4	0.2	0.03	5	0.1	0.8	10
2	0.4	0.2	0.03	5	0.3	0.8	10
3	0.4	0.2	0.03	5	0.5	0.8	10
4	0.4	0.2	0.03	5	0.3	0.2	10
5	0.4	0.2	0.03	5	0.3	0.8	10
6	0.4	0.2	0.03	5	0.3	1.2	10
7	0.8	0.2	0.03	5	0.3	0.8	10
8	0.1	0.2	0.03	5	0.3	0.8	10

#### 2.2.2.4 温敏性微胶囊的可控缓释研究

本实验以罗丹明 B 为作为缓释试剂，称取一定量的罗丹明 B 分散到无水乙醇中，配制成罗丹明 B 的乙醇溶液，然后，在罗丹明 B 的乙醇溶液中加入准确称取的温敏性微胶囊，在 40℃下搅拌 48h，完成溶胀过程。然后，用无水乙醇和去离子水反复洗涤载有罗丹明 B 的温敏性微胶囊，在 60℃下真空干燥 12h 后即得到载有罗丹明 B 的温敏性复合胶囊。罗丹明 B 的载入量通过测量乙醇溶液中的初始和最终罗丹明 B 浓度，然后计算得出。温敏性微胶囊的可控缓释实验的具体操作如下：准确称量两份质量相同的载有罗丹明 B 的温敏性微胶囊，加入到等体积的 pH

值为 7.4 的磷酸盐缓冲液中, 分别置于 25℃ 和 45℃ 的水浴中。每经过 1h, 从缓冲液中抽取 9mL 清液, 同时, 再加入 9mL 磷酸盐缓冲溶液, 加入缓冲溶液是为了保持释放溶剂体积不变。所抽取的缓冲液经紫外光谱测定 549.0nm 处的吸收峰, 以确定其中罗丹明 B 的浓度与吸光度的关系, 拟合出标准曲线, 通过标准曲线计算罗丹明 B 浓度。释放量以罗丹明 B 累积释放百分比表示

### 2.2.3 产品的表征

1. 透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM): 用于分析温敏性复合胶囊的结构, 型号为日立 HITACHI-800 型透射电子显微镜; 制样过程为: 将样品分散在无水乙醇中, 超声分散均匀后滴在铜网上, 干燥后测试。

2. 光学显微镜(Optical Microscopy, OM): 用于分析改性二氧化硅稳定的 Pickering 乳液及温敏性复合胶囊的形貌; 型号为 Olympus BX41TF 型光学显微镜, 制样过程为: 将 Pickering 乳液直接滴在载玻片上即可; 将温敏性复合胶囊分散在无水乙醇中, 超声分散均匀后滴在载玻片上, 干燥后进行观察。

3. 红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectra measurements, FTIR): 使用 Nicolet-8700 型(Nicolet Instrument Corporation, USA)傅立叶变换红外光谱仪分析样品的红外吸收光谱。将聚苯胺样品和 KBr 按一定质量比研磨均匀混合, 并压制成薄片, 将压片放入样品槽中, 测试样品的红外光谱, 扫描范围 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ 。

4. 热重分析(Thermogravimetry analysis, TG): 型号为德国 NETZSCH 公司 STA-449C 型综合热分析仪, 加热气氛为氩气, 升温速率为 10℃/min。

5. 扫描电子显微镜(SEM): 采用 JSM-6701F 型扫描电子显微镜对的形貌进行分析, 将温敏性微胶囊超声分散在无水乙醇中, 然后滴于铜网上, 铜网粘在样品架上, 喷金后测试, 测试电压 30kV。使用电子衍射仪(EDS)分析微胶囊壁的组成。

6. 荧光显微镜(FM): 采用 Olympus IX81 型荧光显微镜分析载药后的微胶囊, 将载药后微胶囊分散于无水乙醇中, 超声分散 5min 后滴在载玻片上, 干燥后进行测试。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 聚异丙基丙烯酸酰胺的温敏性

聚异丙基丙烯酸酰胺(PNIPAM)的分子结构如图 2-2 所示, 由分子结构示意图可以看出每个重复结构单元上同时存在有具有疏水性的异丙基和具有亲水性的酰胺

基,所以 PNIPAM 的水溶液呈现了非常特别的温敏性,当温度升高到一定程度时,PNIPAM 的分子链会由无规线团转变为卷曲球,相应的,PNIPAM 的水溶液会由澄清变得浑浊,这一温度即为低临界溶解温度(LSCT),文献报道的 PMIPAM 的 LSCT 为  $32^{\circ}\text{C}$ <sup>[33]</sup>。

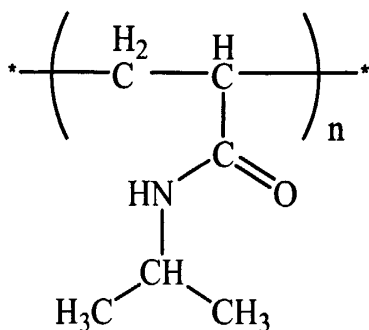


图2-2 PMIPAM的分子结构

Fig. 2-2 Structure of PMIPAM

合成的线性 PNIPAM 水溶液的温度敏感性的宏观表现如图 2-3 所示,由肉眼的观察得知,实验制得的 PNIPAM 具有非常明显的温度敏感性,且对温度的响应十分迅速,当 PNIPAM 水溶液的温度上升 LSCT 至以上时,溶液立即由澄清变为浑浊,这种现象是由疏水作用增强所致。当温度降低至 LSCT 以下后,PNIPAM 的亲水作用会有所增强,其水溶液又会由浑浊变为澄清。

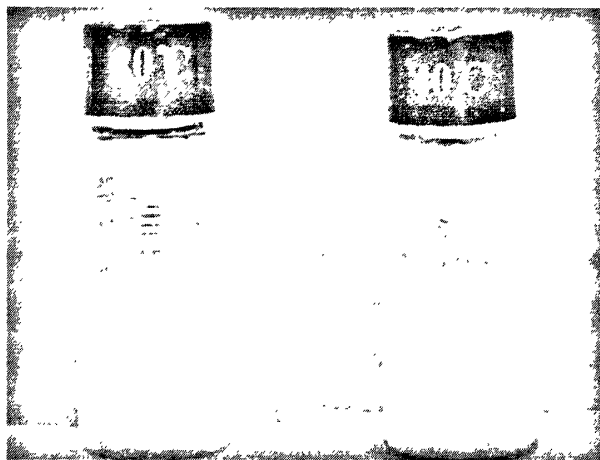


图2-3 水溶液中PMIPAM温敏性的宏观表现

Fig. 2-3 The temperature sensitive phenomenon of PNIPAM in aqueous solution

### 2.3.2 Pickering 乳液的形成

固体粒子能够在油水界面稳定存在的原因是吸附能  $E$  的存在:

$$E = \pi R^2 \gamma (1 \pm \cos \theta)^2 \quad \text{式(2-1)}$$

式中,  $R$  代表了固体粒子的直径,  $\gamma$  代表了油-水界面张力,  $\theta$  代表了固体颗粒的接触角。当固体颗粒由水相转移至油相时为正号, 由油相转移至水相时则为负号。固体颗粒的润湿度对 Pickering 乳液的形成和稳定有着重要的影响, 固体颗粒的润湿度可用接触角  $\theta$  来表示, 如果固体颗粒具有适度的润湿度, 则颗粒就能够稳定存在于油-水界面中, 并能起到稳定 Pickering 乳液的作用。但是, 当固体颗粒太过疏水( $\theta > 90^\circ$ ) 或者太过亲水( $\theta < 90^\circ$ ) 时, 则固体颗粒就会倾向于分散在油相或者水相中, 无法稳定乳液。没有经过改性的纳米二氧化硅太过亲水, 无法吸附在油水界面来稳定乳液, 因此, 需要对纳米二氧化硅进行表面改性, 改变其表面亲水的性质。

本文使用 KH-570 来改性纳米二氧化硅, KH-570 经水解后可以形成硅羟基, 硅羟基能够通过硅烷化结合在纳米二氧化硅颗粒表面, 从而改变纳米二氧化硅表面亲水的性质, 使纳米二氧化硅颗粒变为具有疏水性的颗粒。MSNs 的 TEM 如图 2-4(a) 所示, 图片表明改性二氧化硅颗粒形状不规则, 平均粒径为 80nm。图 2-4(b) 为 MSNs 的红外光谱图, 由图中可以看到  $1099.0\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为二氧化硅 Si-O-Si 的伸缩峰,  $469.7\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 Si-O-Si 振动峰。在  $1700\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰应为 C=O 键的伸缩峰, 这表明硅烷偶联剂 KH-570 已经结合在二氧化硅表面。图 2-4(c) 为 MSNs 的热重曲线, 接枝在二氧化硅表面的硅烷醇受热会发生分解, MSNs 在  $300^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$  期间约有 11.2% 的重量损失, 即接枝在二氧化硅表面的硅烷醇的含量为 11.2%。改性后的 MSNs 的质量约为 5.1g, 则参与改性的硅烷偶联剂 KH-570 的量可由下式计算得知:

$$W_{\text{KH-570}} = \frac{W_{\text{silanol}} m_s M_{\text{KH-570}}}{M_{\text{silanol}} m_{\text{KH-570}}} \quad \text{式(2-2)}$$

其中,  $M_{\text{silanol}}$  和  $M_{\text{KH-570}}$  分别为硅烷醇和改性剂 KH-570 的分子量。  $m_{\text{KH-570}}$  为 KH-570 的加入量,  $m_s$  为改性后 MSNs 的质量,  $W_{\text{silanol}}$  为接枝在二氧化硅表面的硅醇基的质量分数。经计算得知, 经过改性后, 所加入的 KH-570 中, 约有 51.8 wt% ( $W_{\text{KH-570}}$ ) 接枝在二氧化硅表面。

将油相液体石蜡, 和水相聚 N-异甲基丙烯酰胺与 N-异甲基丙烯酰胺的水溶液混合在一起, 然后再经过细胞粉碎机乳化, 即可得到改性二氧化硅稳定的 Pickering 乳液。图 2-5 为乳液(方案 2)的显微镜照片, 由乳液的显微镜照片可以看出, 大多数乳液液滴的直径约为  $10\text{-}30\mu\text{m}$ 。将一滴 Pickering 乳液液滴分别滴加到液体石蜡中和去离子水中, 结果发现, 乳液液滴滴加入液体石蜡中后立即分散, 而滴入去离子水中的 Pickering 乳液液滴并没有分散, 仍保持球状液滴的形状, 这表明所制备 Pickering 乳液为 W/O 型乳液。

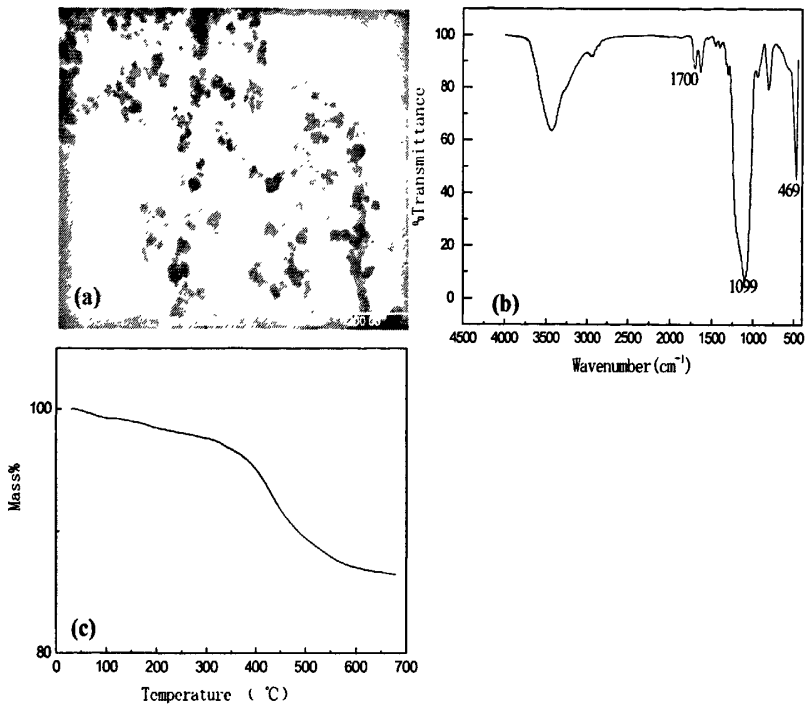


图 2-4 改性二氧化硅的透射电镜图 (a); 红外谱图(b)和热重曲线(c)  
 Fig. 2-4 (a) TEM image of MSNs, (b) FTIR spectrum of MSNs, (c) TGA curve of MSNs

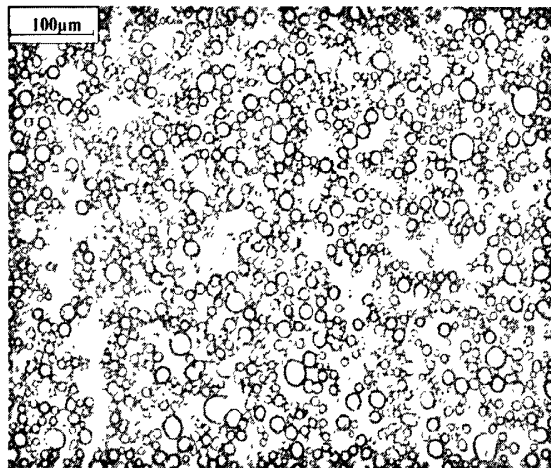


图 2-5 改性二氧化硅稳定的 Pickering 乳液显微镜照片  
 Fig. 2-5 Typical OM photograph (run 2) of a W/O Pickering emulsion

### 2.3.3 温敏性微胶囊的形成机理

温敏性微胶囊的形成机理如图 2-6 所示。溶有温敏性聚合物聚 N-异丙基丙烯酰胺, 单体 N-异丙基丙烯酰胺和引发剂过硫酸铵的水相和溶有交联剂二乙烯基苯

的油相混合，以改性二氧化硅为稳定剂，在超声细胞粉碎机中进行乳化，即可得到 W/O 型 Pickering 乳液。引发剂过硫酸铵会随着体系温度的升高在水相中发生分解，引发自由基聚合，水相中的 N-异丙基丙烯酰胺会捕获自由基，生成聚 N-异丙基丙烯酰胺链，由于微胶囊中的空间较小，所生成的聚 N-异丙基丙烯酰胺链的长度会受到影响，进而影响其温敏性，因此在水相中加入已经合成的聚 N-异丙基丙烯酰胺，改善了分子量的分布，以提高微胶囊的温敏性。生成聚 N-异丙基丙烯酰胺链的反应温度为 72℃，高于其体积转变温度，因此随着聚合反应的进行，已经加入到水相中的聚 N-异丙基丙烯酰胺和正在聚合的聚 N-异丙基丙烯酰胺将会变得疏水，从水相中分离出来，并沉积在到油水界面处。同时，油相中溶解的交联剂二乙烯基苯会不断扩散到油水界面与聚 N-异丙基丙烯酰胺链进行交联，形成聚合物层。聚合反应结束后，将产物洗涤，干燥便可得到温敏性复合微胶囊。

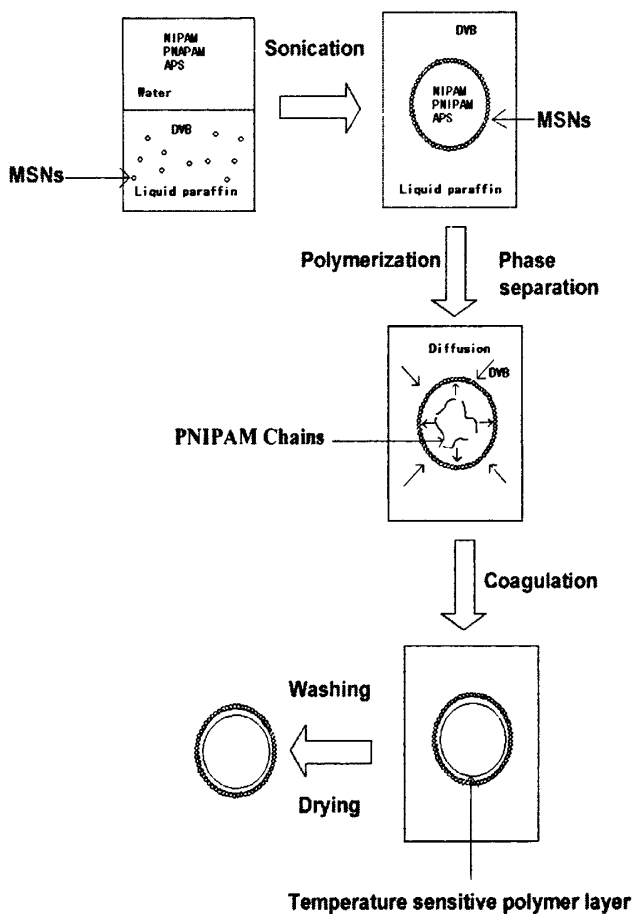


图2-6 Pickering乳液法制备温敏性微胶囊过程示意图  
Fig 2-6 Schematic illustration of the fabrication of THRCs



## 2.3.4 温敏性微胶囊的表征

### 2.3.4.1 形貌及结构表征

图 2-7(a)为温敏性复合微胶囊(方案 2 制备)的显微镜图片,温敏性复合微胶囊的平均粒径约为  $10\mu\text{m}$ 。图 2-7(b)为温敏性微胶囊的透射电镜图片。由图可以看出所制备的微胶囊具有明显的空心结构,壁厚约为  $500\text{nm}$ ,由扫描电镜图片(图 2-7(d))可以看出制备的胶囊人致为球形,微胶囊粗糙的表面(图 2-7(d)内插图)说明其外壁是由一层致密的二氧化硅层组成的。由微胶囊壁的高倍透射电镜图片(图 2-7(c))可以看出胶囊壁是由两层组成的,外层为二氧化硅层,内层为聚合物层。图 2-7(e)为微胶囊壁的能谱图,谱图显示胶囊壁中含有大量 C, O, Si 原子,这也证明了微胶囊壁是由二氧化硅层和聚合物层组成的。

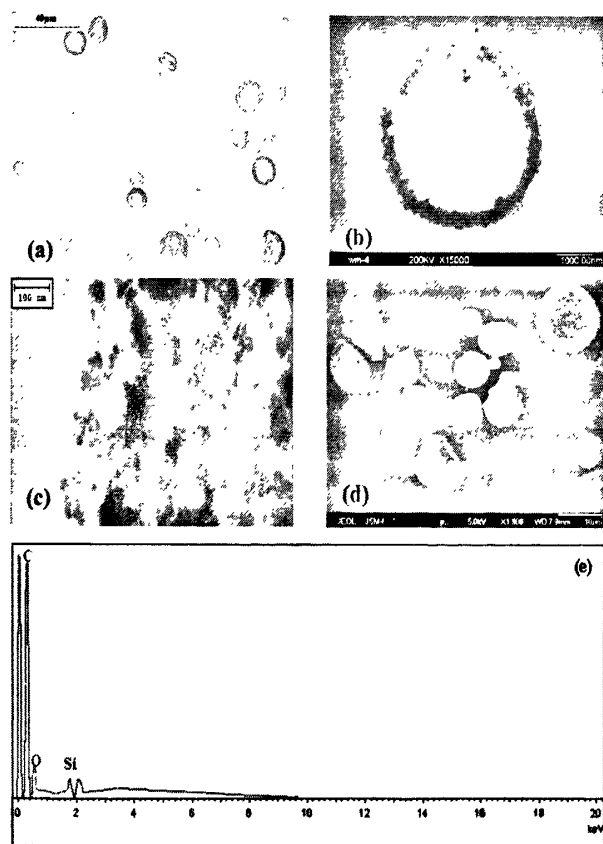


图 2-7 微胶囊的显微镜图片(a),透射电镜图片(b),胶囊壁的高倍透射电镜图片(c),微胶囊的扫描电镜图片(d)及胶囊壁的能谱图(e)

Fig. 2-7 (a) OM photograph and (b) TEM image of h THRCs, (c) magnification of the cross section of the hybrid capsules wall, (d) SEM image of THRCs, and (e) EDS spectrum of the hybrid capsules wall

## 2.3.4.2 红外分析

图 2-8 为温敏性复合微胶囊的红外谱图, 由红外谱图可以看出除了  $1104\text{ cm}^{-1}$  及  $469\text{ cm}^{-1}$  处的二氧化硅的特征吸收峰外,  $1510\text{ cm}^{-1}$  和  $1630\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由聚 N-异丙基丙烯酰胺中氨基的伸缩振动引起的,  $1380\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是聚 N-异丙基丙烯酰胺中异丙基的两个甲基的特征吸收峰。因此, 温敏性微胶囊的红外谱图中同时具有二氧化硅和聚 N-异丙基丙烯酰胺的特征吸收峰, 由此也可以看出所制备的温敏性复合微胶囊是由二氧化硅和聚 N-异丙基丙烯酰胺共同组成的。

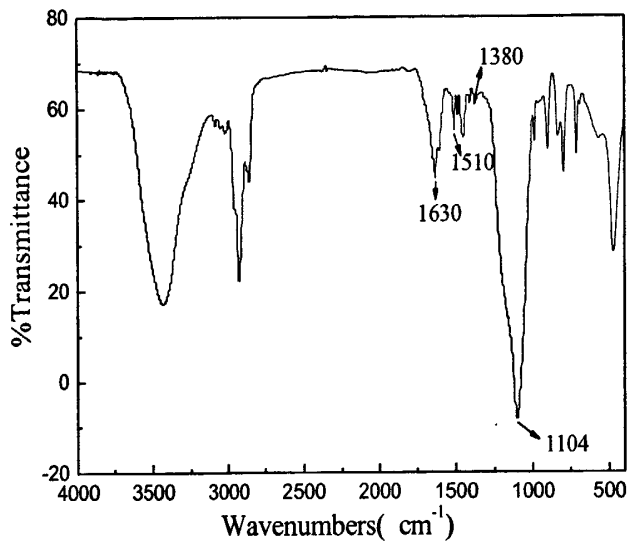


图 2-8 微胶囊的红外谱图  
Fig. 2-8 FTIR spectrum of THRCs

## 2.3.4.3 差热分析

将所制备的温敏性复合微胶囊加入到去离子水中进行溶胀, 溶胀 48h 后温敏性微胶囊呈凝胶状, 离心分离出微胶囊, 然后再进行差热分析, 图 2-9 即为温敏性复合微胶囊(方案 2 制备)的差热分析曲线, 由曲线图可以看出温敏性微胶囊的体积转变温度为  $27^{\circ}\text{C}$ , 这表明所制备的微胶囊具有温度敏感性能, 但体积转变温度略低于文献报道的聚 N-异丙基丙烯酰胺的 LSTC( $32^{\circ}\text{C}$ ), 这可能是因为在聚合过程中引入疏水性聚合物二乙烯基苯导致的, 文献表明, 引入疏水性聚合物会导致聚 N-异丙基丙烯酰胺的 LSTC 有所降低<sup>[83]</sup>。

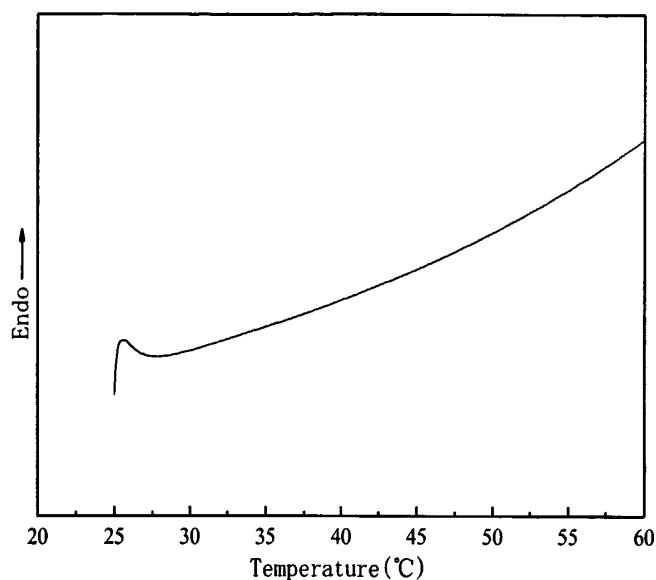


图 2-9 温敏性微胶囊的差热分析曲线  
Fig. 2-9 DSC curves of swollen THRCs (run 2)

#### 2.3.4.4 热重分析

图 2-10 为干燥后温敏性复合微胶囊的热重曲线,从曲线图可以看出,在 200-700°C 的温度范围内有 61.3% 的质量损失,这主要是因为温敏性复合微胶囊中聚合物聚 N-异丙基丙烯酰胺链以及接枝在二氧化硅表面的硅烷醇受热分解所引起的,而在 700°C 之后,样品没有明显的重量损失,由改性二氧化硅的热重曲线(图 2-4(c))可以得知,接枝在二氧化硅表面的硅烷醇的质量分数为 11.6%,这说明温敏性复合微胶囊中温敏性聚合物所占的质量分数约为 49.7%。此外,由热重曲线还可以看出,在温敏性复合微胶囊中二氧化硅的质量分数约为 38.7%。

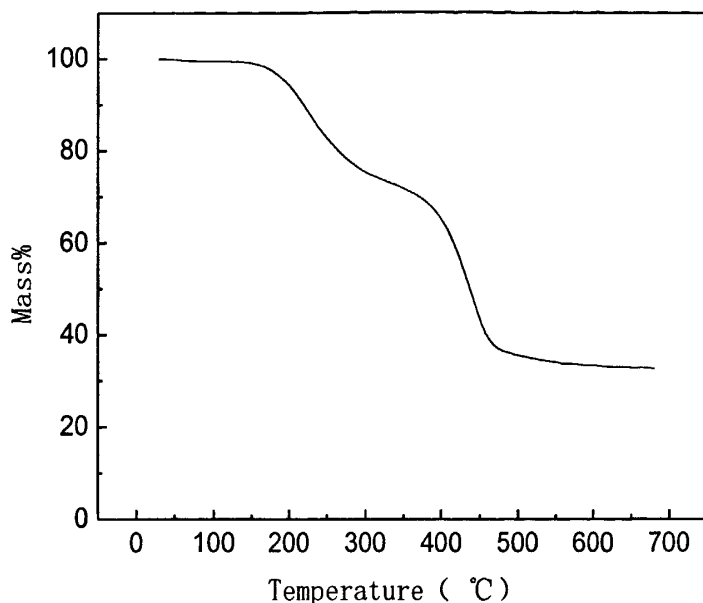


图 2-10 温敏性微胶囊的热重曲线

Fig. 2-10 TGA curves of THRCs

### 2.3.5 温敏性微胶囊制备工艺的影响因素

#### 2.3.5.1 颗粒浓度的影响

传统的乳液是由单个的乳液液滴组成，表面活性剂的作用是稳定乳液液滴，相互之间不会发生团聚，所以表面活性剂的用量对乳液液滴的粒径有着重要的影响。本文所制备的 Pickering 乳液使用了改性二氧化硅代替表面活性剂来稳定乳液液滴，因此，改性二氧化硅的浓度也将是影响温敏性微胶囊粒径的重要因素。所以，在本文中，在其他条件相同的情况下，我们采用三组不同改性二氧化硅颗粒的浓度分别制备了温敏性复合微胶囊。其中改性二氧化硅与液体石蜡的质量比分别为 0.01g/g, 0.03g/g, 0.05g/g。当改性二氧化硅的颗粒浓度为 0.01g/g 时，由于颗粒浓度太低，并没有得到稳定的 Pickering 乳液。当改性二氧化硅的颗粒浓度增加到 0.03g/g(图 2-11(a))时，所制备的温敏性微胶囊的粒径约为 10 $\mu$ m，这是由于有较多的改性二氧化硅分散在油水界面，使得界面的稳定性有所加强，形成了稳定的 Pickering 乳液，并以乳液液滴为模板通过聚合形成了温敏性微胶囊。当改性二氧化硅的颗粒浓度进一步增加到 0.05g/g(图 2-11(b))时，温敏性微胶囊的平均粒径减小为 7 $\mu$ m，这是因为改性二氧化硅颗粒浓度提高，使得比表面积增大，油水界面的稳定性增强，减少了乳液液滴之间的聚并，因而温敏性微胶囊的粒径较小。由此可见，所制备的温敏性微胶囊的粒径随二氧化硅颗粒浓度的增加而减小。

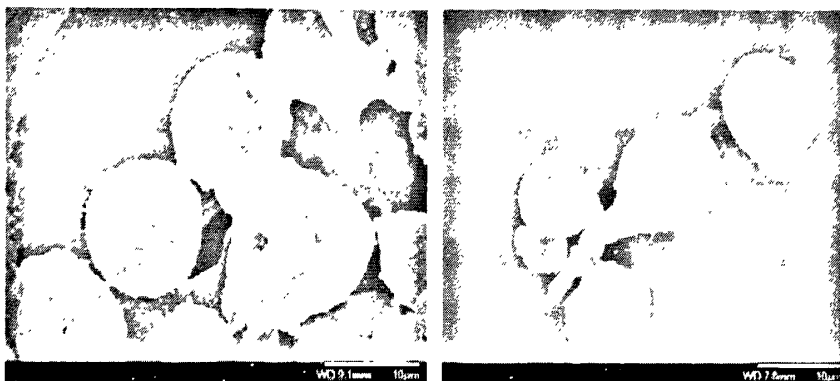


图 2-11 不同颗粒浓度下制备温敏性复合微胶囊的 SEM 照片  
固体颗粒浓度(g/g liquid paraffin)为: (a) 0.03; (b) 0.05

Fig. 2-11 SEM images of THRCs prepared from different particle concentrations. Particle concentrations in the continuous phase(MSNs/liquid paraffin): (a) 0.03 and (b) 0.05 g/g

### 2.3.5.2 聚 N-异丙基丙烯酰胺浓度的影响

实验发现, 聚 N-异丙基丙烯酰胺的浓度对温敏性微胶囊的形貌有很大影响, 保持其他条件不变, 分别在聚 N-异丙基丙烯酰胺的浓度为 0.02, 0.08 和 0.16g/mL $H_2O$  的条件下制备了温敏性微胶囊。当浓度为 0.04g/mL 时, 所制备的温敏性微胶囊为球状(图 2-12(a)); 当浓度增加到 0.08g/mL 时, 温敏微胶囊发生轻微的塌陷, 如图 2-7(d)所示; 当浓度提高到 0.16g/mL 时, 温敏性微胶囊的结构发生严重的塌陷并扭曲(图 2-12(b)), 这是因为聚 N-异丙基丙烯酰胺链是柔性的, 聚合物含量增加, 会降低温敏性胶囊的机械强度, 使得温敏性胶囊容易塌陷。

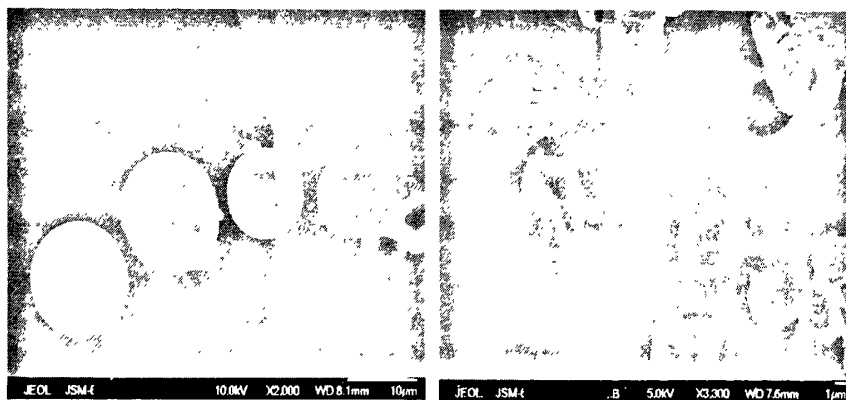


图 2-12 不同聚 N-异丙基丙烯酰胺浓度(g/mL  $H_2O$ )条件下制备的温敏性复合微胶囊的 SEM 照片: (a) 0.04g/mL; (b)0.16g/mL

Fig. 2-12 SEM image of THRCs prepared from different PNIPAM concentration (g/mL, PNIPAM/water) in the aqueous phase: (a) 0.04g/mL; (b)0.16g/mL

## 2.3.5.3 二乙烯基苯浓度的影响

由于油相中和油-水界面处的浓度差,二乙烯基苯可以由油相扩散到油-水界面处参与聚合,聚 N-异丙基丙烯酰胺和交联剂二乙烯基苯会在油-水界面形成不溶于水相的聚 N-异丙基丙烯酰胺网状结构,因此,二乙烯基苯的浓度对温敏性微胶囊的形貌也会有一定的影响。我们通过改变二乙烯基苯在油相中的浓度,分别制备了壁厚为 106nm, 248nm, 600nm 的温敏性微胶囊,如图 2-13 所示,温敏性微胶囊的壁厚随着二乙烯基苯浓度的增加而增加,这表明随着油相和油-水界面处二乙烯基苯的浓度差的加大,油相中会有更多的二乙烯基苯扩散到油水界面,参与聚 N-异丙基丙烯酰胺的交联反应。因此可以通过在聚合前调节二乙烯基苯的浓度来制备具有不同壁厚的温敏性微胶囊。

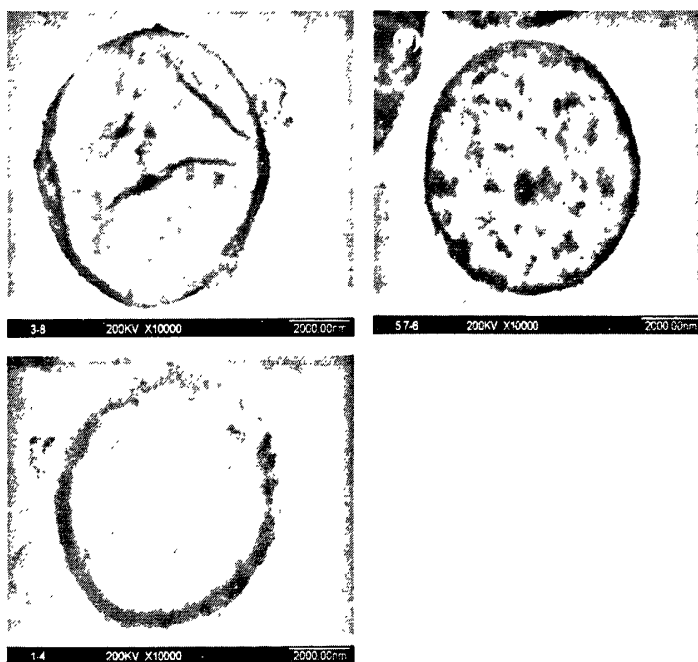


图 2-13 不同二乙烯基苯浓度下制备温敏性复合微胶囊的 TEM 照片  
二乙烯基苯浓度 (g/g Liquid paraffin) 为: (a)0.02、(b)0.08、(c)0.12

Fig.2-13 TEM images of hybrid capsules prepared from different DVB concentrations. DVB concentrations in the continuous phase(g/g, DVB/liquid paraffin): (a) 0.02 , (b) 0.08, and (c) 0.12

## 2.3.6 可控缓释的研究

使用含有罗丹明 B 的乙醇溶液对温敏性复合微胶囊进行溶胀,使罗丹明 B 能够载入到温敏性微胶囊中。用紫外分光光度法在 549.0nm 处检测不同浓度下罗丹明 B 的吸光度,即可得到标准曲线。罗丹明 B 在无水乙醇中的标准曲线如图 2-14

所示,标准曲线的线性关系较好,经过拟合,可得到直线方程  $y=0.00486x+0.18604$ , 式中  $x$  表示罗丹明 B 的吸光度,  $y$  表示罗丹明 B 浓度。

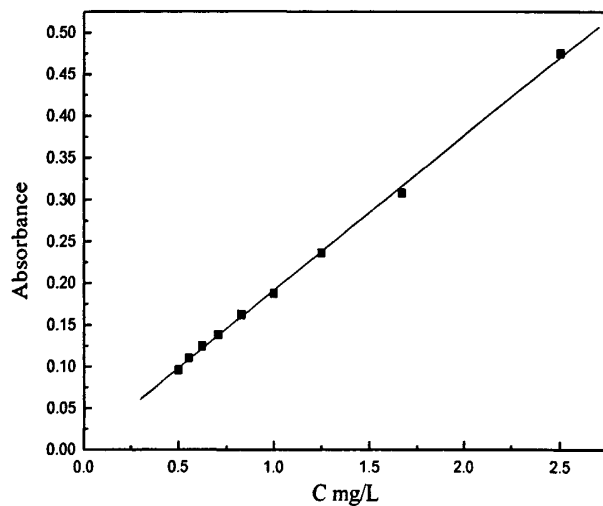


图2-14 罗丹明B浓度与吸光度的关系

Fig.2-14 Relationship of Rhodamine B concentration and absorbance

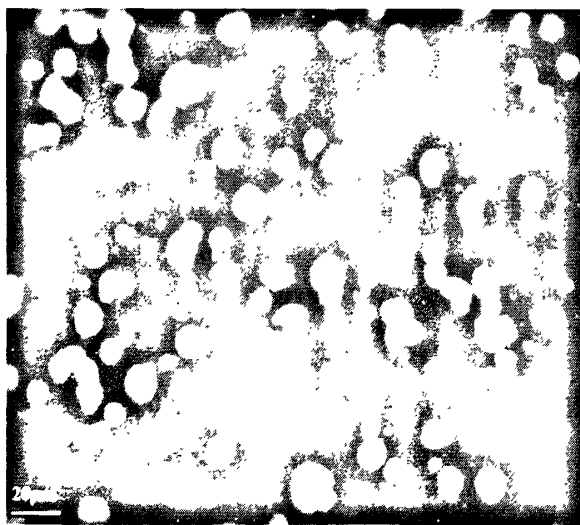


图 2-15 溶胀后的微胶囊荧光显微镜照片

Fig. 2-15 FM photograph of swollen THRCs

罗丹明 B 具有荧光性质, 所以使用荧光显微镜可以表征载有罗丹明 B 的温敏性微胶囊, 由载有罗丹明 B 的温敏性微胶囊的荧光显微镜照片(图 2-15)可以看出,

载有罗丹明 B 的温敏性微胶囊具有良好的荧光性质, 这表明经溶胀后, 罗丹明 B 成功的载入了温敏性微胶囊中。经计算可知, 温敏性微胶囊(方案 2)的负载罗丹明 B 的量为 2.93 mg/g(罗丹明 B/温敏性复合微胶囊)。

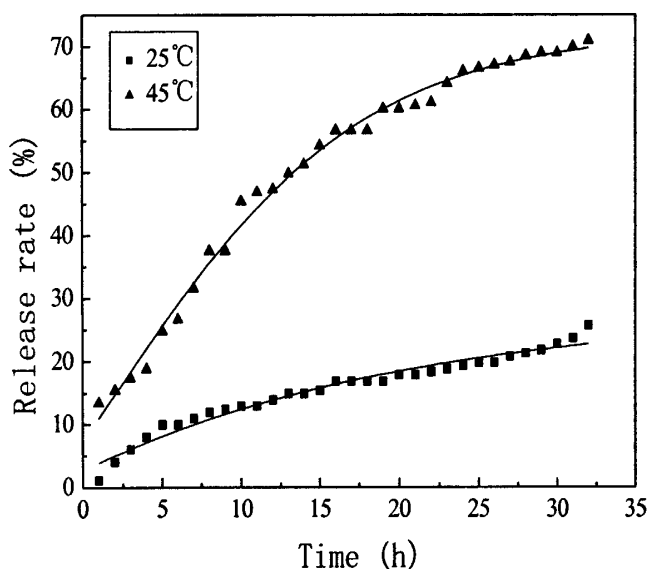


图 2-16 不同温度下负载罗丹明 B 的温敏性微胶囊的缓释曲线

Fig. 2-16 Release rate of Rhodamine B from THRCs at different temperature

温敏性微胶囊的可控缓释过程可以假设为可控的扩散过程。当缓释介质渗透到负载罗丹明 B 的空间时, 罗丹明 B 就会溶解于缓释介质中, 沿着溶剂填充空隙扩散到温敏性微胶囊的外部。温敏性微胶囊在不同温度下的罗丹明 B 缓释曲线如图 2-16 所示。由图可以看出, 在不同温度下, 罗丹明 B 释放的过程都为持续缓慢的释放, 这表明制备的温敏性微胶囊具有缓释效果。但由图 2-16 可以看出前一阶段罗丹明 B 的释放速度较快, 这是因为在释放初期, 温敏性微胶囊内外罗丹明 B 的浓度差较大, 形成较高释放推动力; 而且部分负载有罗丹明 B 的温敏性微胶囊在制备过程中可能出现破损, 导致内部罗丹明 B 暴露在外, 直接被缓释溶剂溶出, 因而导致在释放初期, 罗丹明 B 释放速度较快; 随后缓释曲线趋于平缓, 并没有出现突然大量释放罗丹明 B 的现象, 这表明包覆于温敏性微胶囊内部的罗丹明 B 持续的溶出。然而罗丹明 B 在 45°C 下的释放速度明显要高于 25°C, 并且在总释放时间 35h 内, 罗丹明 B 最终的释放量随着温度的升高也有明显的提高, 当缓释温度由 25°C 升高到 45°C 时, 总释放量由 25.7% 提高到了 70.9%。这是因为当缓释温度低于温敏性微胶囊的体积转变温度 27°C 时, 包覆在温敏性微胶囊中罗



丹明 B 向外释放是因为温敏性微胶囊内外的罗丹明 B 存在浓度差；相对应的，当释放温度高于微胶囊的体积转变温度时，微胶囊会出现体积收缩的现象，挤压其内部的罗丹明 B 向外溶出，从而提高了罗丹明 B 的释放速度，增加了罗丹明 B 的总释放量。由此可看出，所制备的微胶囊具有良好的温度敏感性。

## 2.4 本章小结

本章首先合成了温敏性聚合物聚N-异丙基丙烯酰胺，以液态石蜡作为油相，以温敏性单体N-异丙基丙烯酰胺和其聚合物聚N-异丙基丙烯酰胺的水溶液作为水相，改性二氧化硅颗粒作为稳定剂，以二乙烯基苯为交联剂，制备了反相Pickering乳液，再通过聚合成功制备了聚N-异丙基丙烯酰胺/二氧化硅温敏性复合微胶囊，所制备的温敏性微胶囊具有良好的温度敏感性，并且在本章中还以罗丹明B为模型，研究了温敏性复合微胶囊的可控缓释性能，以及改性二氧化硅浓度，聚N-异丙基丙烯酰胺浓度和二乙烯基苯的浓度对温敏性复合微胶囊的形貌的影响，取得如下结果：

1. 所制备的温敏性复合微胶囊粒径约为7-10 $\mu\text{m}$ 。温敏性微胶囊壁由纳米二氧化硅固体颗粒层和温敏性聚合物层共同组成，温敏性复合微胶囊的体积转变温度为27 $^{\circ}\text{C}$ 。

2. 二氧化硅颗粒浓度、聚N-异丙基丙烯酰胺的浓度和二乙烯基苯的浓度都对温敏性复合微胶囊的形貌有着重要的影响：温敏性微胶囊的粒径随着二氧化硅固体颗粒浓度的增加而减小；随着聚N-异丙基丙烯酰胺浓度的增加，温敏性微胶囊发生塌陷，机械强度变差；随着二乙烯基苯浓度的增加，温敏性微胶囊的壁厚逐渐变厚。

3. 以罗丹明B为模型研究了温敏性微胶囊的可控缓释性能，实验结果表明所制备的微胶囊具有良好的温度敏感性，可以通过调节缓释介质的温度来控制微胶囊中罗丹明B的释放速率。

## 第三章 pH 敏感复合微胶囊的制备

### 3.1 引言

有机-无机复合空心微胶囊能够将有机物和无机物的优点结合起来，并且具有许多优点及特性，已广泛应用于药物包覆及可控释放，催化剂负载及分离等。智能聚合物，如温敏性聚合物，pH敏感性聚合物等，在药物及生物领域有着非常广阔的应用前景。聚丙烯酸便是一种被广泛研究的智能聚合物，人们对其pH敏感性尤为关注。 $\alpha$ -甲基丙烯酸是聚丙烯酸单体中的一种，具有可解离成离子的羧基基团，可以根据环境pH值变化而夺取或释放质子。其电离示意图如图3-1所示。在高pH值条件下，羧基解离成为 $\text{COO}^-$ ，而当pH值较低时，羧基呈非解离的 $\text{COOH}$ ，羧基间会形成氢键使聚 $\alpha$ -甲基丙烯酸呈收缩状态<sup>[84]</sup>。

由于二氧化硅具有较好的热稳定性和机械稳定性以及良好的生物相容性，因此已有许多研究人员将二氧化硅与功能性聚合物进行复合，制备具有特殊结构和用途的有机-无机复合材料。其中，Pickering乳液法以成本低，无污染和毒性小等优点，在制备复合空心球方面有着潜在的应用价值。

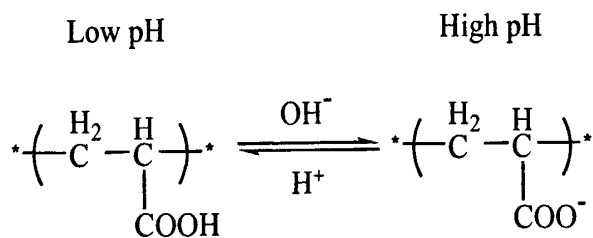


图 3-1 聚甲基丙烯酸的电离

Fig. 3-1 pH-dependent ionization of poly acrylic acid

本章以KH-570改性的纳米二氧化硅颗粒为稳定剂，以液态石蜡作为油相，以溶有pH敏感性聚合物单体 $\alpha$ -甲基丙烯酸的水溶液作为水相，经过乳化制备了反相Pickering乳液，然后再通过聚合，制备出了具有pH敏感性的聚 $\alpha$ -甲基丙烯酸/二氧化硅复合微胶囊，此外，还研究了pH敏感复合微胶囊的可控释性能和制备工艺对其形貌的影响。

### 3.2 实验与表征

#### 3.2.1 实验试剂及设备

##### 1. 实验试剂

本实验所需的主要试剂及规格如表 3-1 所示:

表 3-1 主要试剂一览表  
Table 3-1 Main reagents

名称	规格	生产厂家
纳米二氧化硅		北京航天赛德粉体材料有限公司
$\alpha$ -甲基丙烯酸 (MAA)	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
N, N-亚甲基双丙烯酰胺 (NMBAM)	分析纯	北京化学试剂公司
过硫酸铵(APS)	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
无水乙醇	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
环己烷	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
液体石蜡	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
高纯氮	高纯	河北香河气体厂
KH-570(MPS)	分析纯	天门市绿色化工助剂厂

## 2. 实验仪器设备

本实验所需的主要仪器设备如表 3-2 所示:

表 3-2 主要仪器设备一览表  
Table 3-2 Main apparatus and equipments

设备型号及名称	生产厂家
DF-2 恒温油浴锅	江苏金坛杰瑞尔仪器公司
LD5-2A 高速离心机	北京医用离心机厂
DZF-3 真空干燥箱	上海富玛设备有限公司
TMP-1 型上皿式电子天平	湖南仪器仪表总厂天平厂
SCIENTZ-II D 型超声波细胞粉碎机	宁波新芝生物科技股份有限公司
501A 型超级数显恒温水浴	上海浦东跃欣科学仪器厂
KQ-100 型超声波清洗器	昆山市超声仪器有限公司
UV2501 型紫外分光光度计	日本岛津公司

## 3.2.2 实验过程

### 3.2.2.1 纳米二氧化硅的改性

纳米二氧化硅改性过程同第二章 2.2.2.1 节。

## 3.2.2.2 pH 敏感复合微胶囊的制备

制备 pH 敏感复合微胶囊(PHRCs)的原料组成如表 3-3 所示。以方案 2 为例,具体的制备过程如下:将 0.8g  $\alpha$ -甲基丙烯酸, 0.04g N, N-亚甲基双丙烯酰胺和 0.06g 过硫酸铵加入到 5g 去离子水中, 超声分散, 形成混合溶液。然后, 将 0.3g 改性二氧化硅分散在 10g 液体石蜡中作为油相。油水两相混合, 在超声波细胞粉碎机中乳化 30min, 即可得到稳定的反相 Pickering 乳液, 将得到的 Pickering 乳液转移至配有氮气保护装置和回流装置的三口烧瓶中, 72℃ 的条件下聚合 12h。反应结束后, 冷却至室温, 用去离子水和无水乙醇分别将产物洗涤三次, 在 60℃ 下真空干燥 12h, 得到的白色粉末即为 pH 敏感复合胶囊。

表3-3 制备pH敏感复合微胶囊的原料组成表  
Table 3-3. Formulations for the Preparation of PHRCs

run no.	MAA/g	NMBAM/g	APS/g	deionized water/g	MSN/g	Liquid paraffin/g
1	0.8	0.04	0.06	5	0.1	10
2	0.8	0.04	0.06	5	0.3	10
3	0.8	0.04	0.06	5	0.5	10
4	0.2	0.02	0.03	5	0.3	10
5	1.2	0.12	0.18	5	0.3	10

## 3.2.2.3 pH 敏感复合微胶囊的可控缓释研究

本章以罗丹明 B 为模型, 以 NaOH 溶液和 HCl 溶液为缓释介质。首先称取一定量的 pH 敏感微胶囊, 加入罗丹明 B 的乙醇溶液中, 在 40℃ 下进行溶胀 48h, 然后经离心分离、洗涤、干燥得到载有罗丹明 B 的 pH 敏感复合微胶囊。微胶囊载有罗丹明 B 的量可通过测量乙醇溶液中初始和最终的罗丹明 B 浓度计算得出。缓释实验步骤如下: 将两份准确称量的相同量的载有罗丹明 B 的 pH 敏感复合微胶囊分别加入到等体积的 NaOH 溶液(0.5M)和 HCl 溶液(1.0M)中, 并置于 35℃ 恒温水浴中。每隔一定的时间, 分别从上述溶液中各取 9mL 清液, 测定其中罗丹明 B 浓度, 同时再分别向其中加回 9mL NaOH 溶液(0.5M)和 9mL HCl 溶液(1.0M)以保持缓释介质体积恒定。用紫外可见分光光度计测定不同时间间隔取出的缓释介质在 549.0nm 处的吸光度, 然后通过标准曲线计算得到其中罗丹明 B 的浓度, 以罗丹明 B 的累积释放百分比来表示不同时间的累积释放量。

### 3.2.3 表征方法

1. 透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM): 用于分析 pH 敏感复合胶囊的结构, 型号为日立 HITACHI-800 型透射电子显微镜; 制样过程为: 将样品分散在无水乙醇中, 超声分散均匀后滴在铜网上, 干燥后测试。

2. 光学显微镜(Optical Microscopy, OM): 用于分析改性二氧化硅稳定的 Pickering 乳液及 pH 敏感复合胶囊的形貌; 型号为 Olympus BX41TF 型光学显微镜。制样过程为: 将 Pickering 乳液直接滴在载玻片上即可观察; 将 pH 敏感复合胶囊分散在无水乙醇中, 超声分散均匀后滴在载玻片上, 干燥后进行观察。

3. 红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectra measurements, FTIR): 用 Nicolet-8700 型(Nicolet Instrument Corporation, USA)傅立叶变换红外光谱仪分析样品的红外吸收光谱。将聚苯胺样品和 KBr 按一定质量比研磨均匀混合, 并压制成薄片, 将压片放入样品槽中, 测试样品的红外光谱, 扫描范围  $4000-400\text{cm}^{-1}$ 。

4. 热重分析(Thermogravimetry analysis, TG): 型号为德国 NETZSCH 公司 STA-449C 型综合热分析仪, 加热气氛为氩气, 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

5. 扫描电镜(SEM): 采用 JSM-6701F 型扫描电子显微镜对的形貌进行分析, 将 pH 敏感复合微胶囊超声分散在无水乙醇中, 然后滴于铜网上, 铜网粘在样品架上, 喷金后测试, 测试电压 30kV。使用电子衍射仪(EDS)分析 pH 敏感复合微胶囊壁的组成。

6. 荧光显微镜(FM): 采用 Olympus IX81 型荧光显微镜分析载药后的微胶囊, 将载药后微胶囊分散于无水乙醇中, 超声分散 5min 后滴在载玻片上, 干燥后进行测试。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 Pickering 乳液的形成

将油水两相混合后, 经细胞粉碎机超声乳化即可得到改性二氧化硅稳定的 Pickering 乳液, 图 3-2 为乳液的显微镜图片(方案 2), 由显微镜图片可以看出, 大多数乳液液滴的直径约为  $10\mu\text{m}$ 。取一滴 Pickering 乳液分别滴于液体石蜡和去离子水中, 可以看到将乳液液滴液体石蜡中后, 乳液液滴立即分散, 而滴于去离子水中的乳液液滴仍保持球状, 没有分散, 这表明所制备的乳液 Pickering 为 W/O 型乳液。

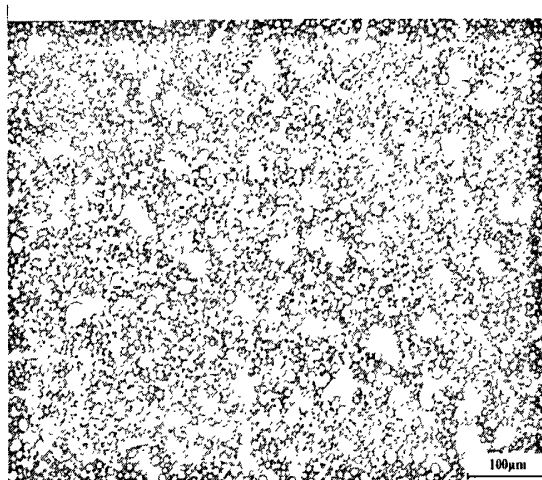


图 3-2 改性二氧化硅稳定的 Pickering 乳液显微镜照片  
Fig. 3-2 Typical OM photograph (run 2) of a W/O Pickering emulsion

### 3.3.2 pH 敏感复合微胶囊的形成机理

pH 敏感复合微胶囊的形成机理如图 3-3 所示。溶有 pH 敏感单体  $\alpha$ -甲基丙烯酸，引发剂过硫酸铵以及交联剂 N, N-亚甲基双丙烯酰胺的水相和油相混合，以改性二氧化硅为稳定剂进行乳化，即可得到反相 Pickering 乳液。随着温度的升高，引发剂在水相液滴中分解，从而可以引发自由基聚合，溶解在水相中的  $\alpha$ -甲基丙烯酸会捕获自由基生成聚  $\alpha$ -甲基丙烯酸链。最后，再将产物洗涤，干燥后，聚  $\alpha$ -甲基丙烯酸链会附着在微胶囊的内壁，从而可得到 pH 敏感复合微胶囊。

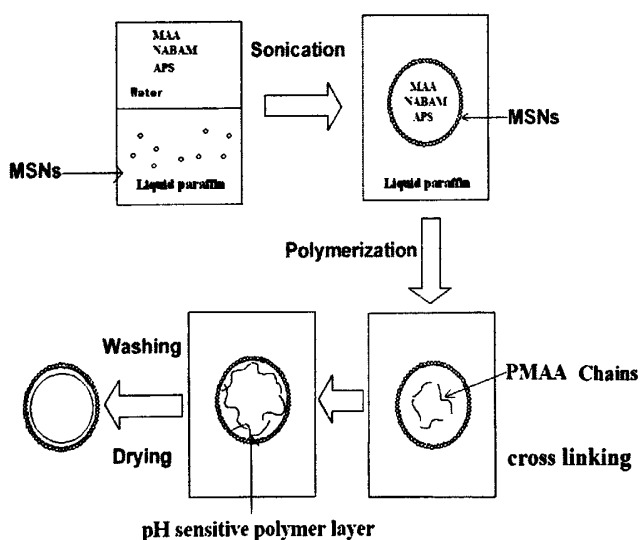


图3-3 Pickering乳液法制备pH敏感复合微胶囊过程示意图  
Fig 3-3 Schematic illustration of the fabrication of PHRCs

### 3.3.3 pH 敏感复合微胶囊的表征

#### 3.3.3.1 形貌与结构的表征

图 3-4(a)为 pH 敏感复合微胶囊(方案 2)的扫描电镜图片, 由图可看出所制备的 pH 敏感微胶囊呈球形, 粗糙的外表面(见图 3-4(a)中插图)说明其外壁是由一层致密的二氧化硅颗粒层组成的。pH 敏感复合微胶囊平均粒径约为  $10\mu\text{m}$ , 与显微镜所观察的乳液液滴粒径相吻合, 这说明 pH 敏感复合微胶囊是以 Pickering 乳液液滴为模板形成的。图 3-4(b)为 pH 敏感复合微胶囊的透射电镜照片。由透射电镜照片可以看出 pH 敏感复合微胶囊具有明显的空心结构, 壁厚约为  $1\mu\text{m}$ 。图 3-4(c)为 pH 敏感复合微胶囊壁的能谱图, 谱图显示胶囊壁中含有大量 C, O, Si 原子, 证明 pH 敏感复合微胶囊壁是由二氧化硅层和 pH 敏感聚合物层共同组成的。

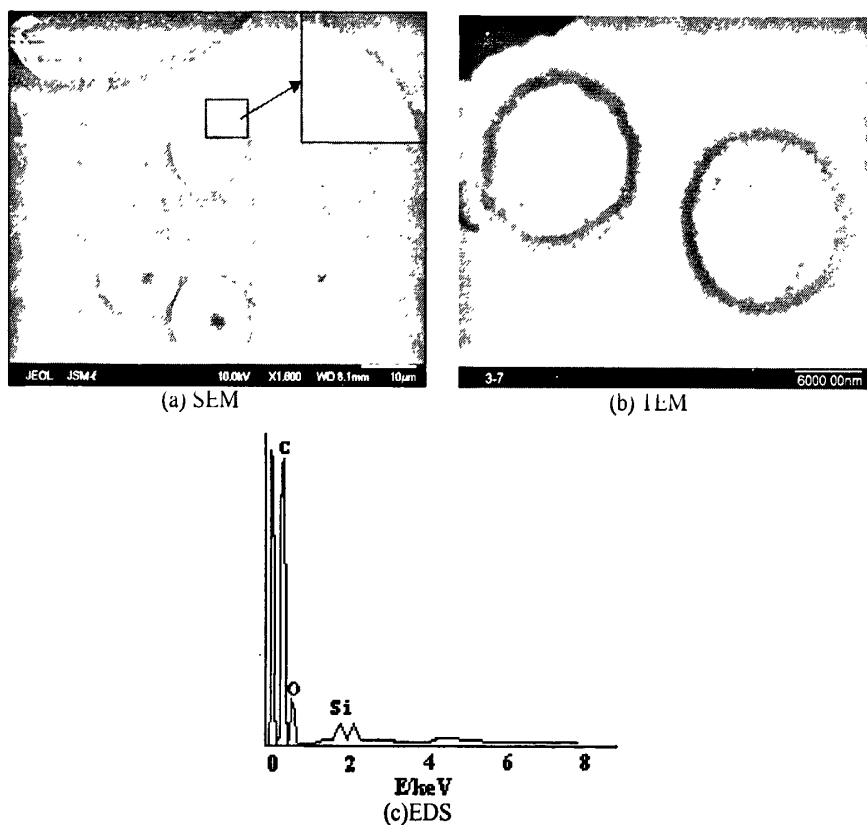


图 3-4 pH 敏感复合微胶囊的扫描电镜照片(a), 透射电镜照片(b)及胶囊壁的能谱图(c)  
Fig.3-4 (a) SEM image and (b) TEM image of PRHCs, (c) EDS spectrum of the PRHC wall

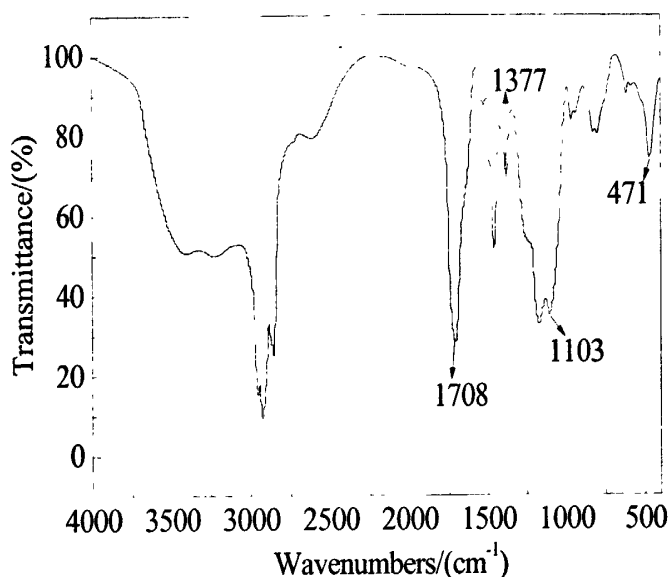


图 3-5 pH 敏感复合微胶囊的红外谱图  
Fig.3-5 FTIR spectrum of PRHCs

### 3.3.3.2 红外分析

图3-5为pH敏感复合微胶囊的红外谱图，谱图中 $1103\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为二氧化硅Si-O-Si的伸缩峰， $471\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为二氧化硅Si-O-Si振动峰， $1708\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 $\alpha$ -甲基丙烯酸中羧基的特征吸收峰， $1377\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是聚 $\alpha$ -甲基丙烯酸中的甲基的特征吸收峰<sup>[85]</sup>。由红外谱图也可以看出所制备的pH敏感复合微胶囊是由二氧化硅和聚 $\alpha$ -甲基丙烯酸共同组成的。

### 3.3.3.3 热重分析

图 3-6 为干燥后的 pH 敏感复合微胶囊的热重曲线，从图可以看出在  $200\text{--}700^\circ\text{C}$  的温度范围内样品约有 84.5% 的质量损失，这主要是由于 pH 敏感复合微胶囊中聚合物聚 $\alpha$ -甲基丙烯酸链以及接枝在二氧化硅表面的硅烷醇受热分解所引受热分解导致的；而在  $700^\circ\text{C}$  之后，样品没有明显的重量损失，由改性二氧化硅的热重曲线(图 2-4(c))可以得知，接枝在二氧化硅表面的硅烷醇的质量分数为 11.6%，这表明 pH 敏感复合微胶囊中 pH 敏感聚合物所占的重量比约为 72.9%。此外，由热重曲线还可以看出，在 pH 敏感复合微胶囊中，二氧化硅的质量分数约为 15.5%。



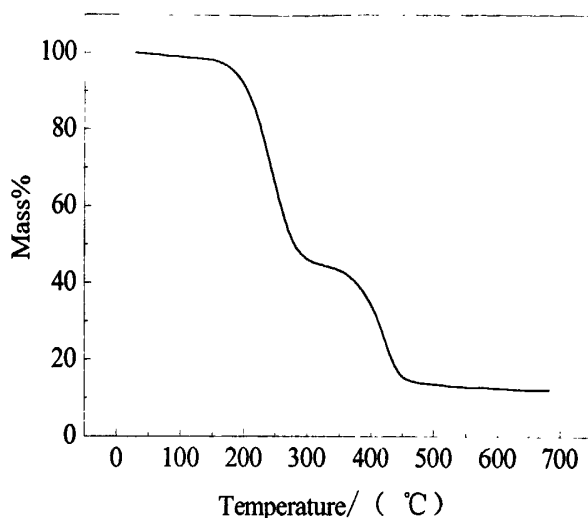


图 3-6 pH 敏感复合微胶囊的热重曲线

Fig. 3-6 TGA curve of PRHCs

### 3.3.4 pH 敏感复合微胶囊的制备工艺研究

#### 3.3.4.1 颗粒浓度的影响

传统的乳液是由单个的乳液液滴组成,表面活性剂的作用是乳液液滴其稳定,相互之间不会发生团聚,所以表面活性剂的用量对乳液液滴的粒径有着重要的影响。本文所制备的 Pickering 乳液使用了改性二氧化硅代替表面活性剂来稳定乳液液滴,因此,改性二氧化硅的浓度也将是影响 pH 敏感复合微胶囊粒径的重要因素。所以,在本文中,保持其他条件不变,在三组不同二氧化硅颗粒的浓度的条件下制备了 pH 敏感复合微胶囊。其中改性二氧化硅与石蜡的质量比分别为 0.01g/g, 0.03g/g, 0.05g/g。当改性二氧化硅颗粒浓度为 0.01g/g 时,由于颗粒浓度太低,没有得到稳定的 Pickering 乳液。当改性二氧化硅颗粒浓度增加到 0.03g/g(图 3-7(a))时,所制备的 pH 敏感微胶囊的粒径约为 10 $\mu$ m,这是由于有较多的改性二氧化硅分散在油水界面,使得界面的稳定性有所加强。当改性二氧化硅颗粒浓度进一步增加到 0.05g/g(图 3-7(b))时, pH 敏感微胶囊的平均粒径约为 7 $\mu$ m,这是因为二氧化硅颗粒浓度提高,使得比表面积增大,油-水界面的稳定性增强,减少了 Pickering 乳液液滴之间的聚并,因而 pH 敏感复合微胶囊的粒径有所减小。由此可见,所制备的 pH 敏感复合微胶囊的粒径随改性二氧化硅颗粒浓度的增加而减小。

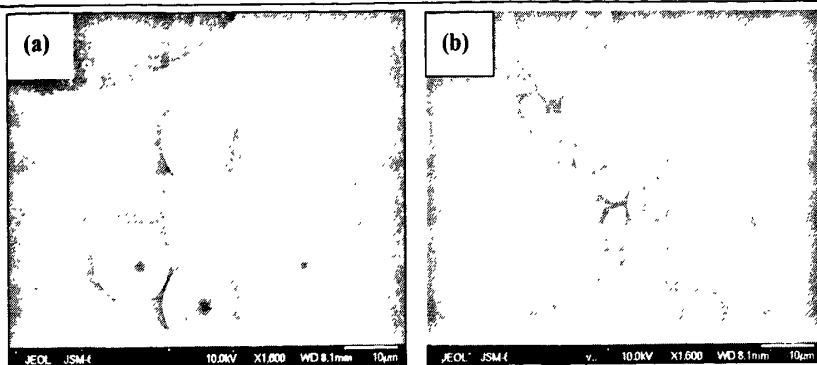


图 3-7 不同颗粒浓度下制备 pH 敏感复合微胶囊的 SEM 照片

固体颗粒浓度为: (a) 0.03; (b) 0.05

Fig. 3-7 SEM images of PRHCs prepared from different particle concentrations. particle concentrations in the continuous phase (MSNs/liquid paraffin): (a) 0.03 and (b) 0.05 g/g

### 3.3.4.2 $\alpha$ -甲基丙烯酸浓度的影响

实验发现,  $\alpha$ -甲基丙烯酸的浓度对 pH 敏感复合微胶囊形貌有很大的影响, 因此, 保持其他条件不变, 分别以  $\alpha$ -甲基丙烯酸在水相中的浓度为 0.04, 0.16 和 0.24g/mL $H_2O$  为水相制备了 pH 敏感复合微胶囊。当  $\alpha$ -甲基丙烯酸浓度为 0.04g/mL 时, 所制备的 pH 敏感复合微胶囊大部分为球状(图 3-8(a)); 当  $\alpha$ -甲基丙烯酸浓度增加到 0.16g/mL 时, pH 敏感复合微胶囊多数呈碗状(图 3-8(b)); 而当  $\alpha$ -甲基丙烯酸浓度继续增加至 0.24g/mL 时, pH 敏感复合微胶囊结构发生严重的塌陷并扭曲, 微胶囊表面出现大量的褶皱(图 3-8(c)), 这是因为聚  $\alpha$ -甲基丙烯酸链是柔性的, 随着聚合物层中聚  $\alpha$ -甲基丙烯酸链浓度提高, 会降低 pH 敏感复合微胶囊的机械强度, 导致 pH 敏感复合微胶囊发生塌陷。

### 3.3.5 pH 敏感复合微胶囊的可控缓释研究

分别使用与两种缓释介质组成完全相同的溶液来配制不同浓度的罗丹明 B 溶液, 用紫外分光光度法在 549.0nm 处检测不同浓度下罗丹明 B 的吸光度, 即可得到酸碱两种缓释介质中罗丹明 B 的标准曲线, 曲线如图 3-9 所示, 两条标准曲线的线性关系较好, 经过拟合, 可得酸性介质中的直线方程为  $y=0.22569x+0.00412$ , 碱性介质中的直线方程为  $y=0.21105x-0.04127$ , 式中  $x$  表示罗丹明 B 的吸光度,  $y$  表示罗丹明 B 浓度。

使用含有罗丹明 B 的乙醇溶液对 pH 敏感复合微胶囊进行溶胀, 使罗丹明 B 能够载入其中。罗丹明 B 具有荧光性质, 所以使用荧光显微镜表征载有罗丹明 B 的 pH 敏感复合微胶囊。载有罗丹明 B 的 pH 敏感复合微胶囊的荧光显微镜图片如图 3-9 所示, 由图 3-10 可以看出, 载有罗丹明 B 后的 pH 敏感复合微胶囊具有良好的荧光性, 这表明经溶胀后, 罗丹明 B 成功的载入了 pH 敏感复合微胶囊中。

经计算可知, pH 敏感复合微胶囊载有罗丹明 B 的量为 2.1%。

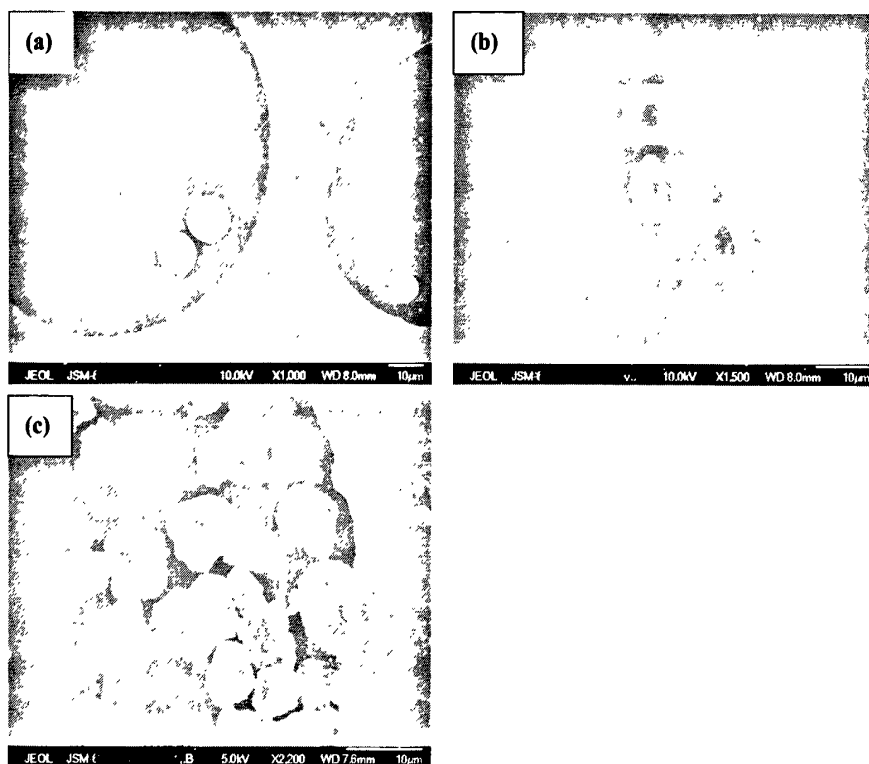


图 3-8 不同  $\alpha$ -甲基丙烯酸浓度下制备 pH 敏感复合微胶囊的 SEM 照片:  $\alpha$ -甲基丙烯酸浓度 (g/mL  $H_2O$ )为: (a) 0.04; (b) 0.16; (c) 0.24

Fig. 3-8 SEM image of PRHCs, MAA concentration (g/mL, MAA/water) in the aqueous phase: (a) 0.04 g/mL; (b) 0.16 g/mL; (c) 0.24 g/mL

载有罗丹明 B 的 pH 敏感复合微胶囊在酸性、碱性介质中的缓释曲线如图 3-11 所示。由图可以看出, 在不同缓释介质中, 罗丹明 B 释放过程均为持续缓慢的释放, 这表明制备的 pH 敏感复合微胶囊具有缓释效果。然而 pH 敏感复合微胶囊在酸性介质中的释放速率明显要高于碱性介质, 并且在总释放时间 36h 内, 酸性介质中罗丹明 B 的释放量比在碱性介质中也有明显的提高, 总释放量由碱性介质中的 15.0% 提高到了 98.4%。这主要是因为, 在碱性介质中, 包覆在 pH 敏感复合微胶囊中罗丹明 B 的释放动力仅为 pH 敏感微胶囊内外的罗丹明 B 的浓度差; 而当在酸性介质中, 聚  $\alpha$ -甲基丙烯酸中的羧基间会形成氢键, 使得 pH 敏感复合微胶囊中的聚  $\alpha$ -甲基丙烯酸呈收缩状态<sup>[84]</sup>, 挤压微胶囊内部的罗丹明 B 向外溶出, 同时, 酸性条件下聚合物膜的收缩导致其呈现疏松或多孔状态, 有利于罗丹明 B 通过, 从而提高了罗丹明 B 的释放速度, 增加了罗丹明 B 的释放量, 初始阶段, 缓释曲线较为平缓, 这是由于初始阶段酸性介质对聚合物膜的影响不大, 而随着时

间的增加，聚合物膜在酸性介质中呈疏松或多孔状态，释放速率随之大幅提高。由此可看出，所制备的微胶囊具有良好的 pH 敏感性，可以通过调节介质的 pH 值来控制 pH 敏感微胶囊的缓释速率。

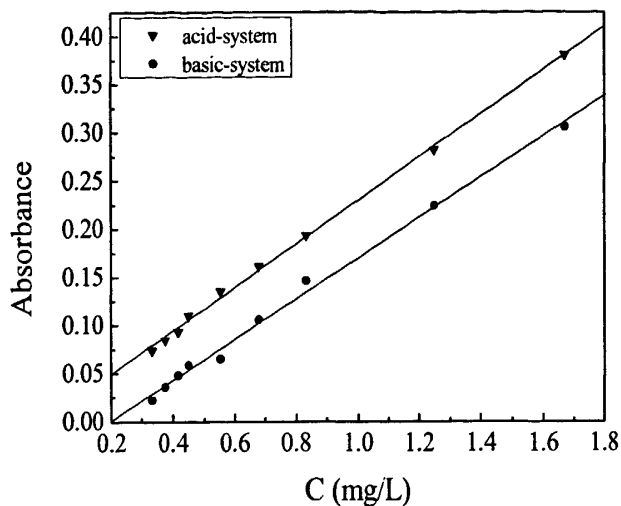


图 3-9 不同介质中罗丹明 B 的浓度与吸光度的关系

Fig. 3-9 Relationship of Rhodamine B concentration and absorbance in different medium

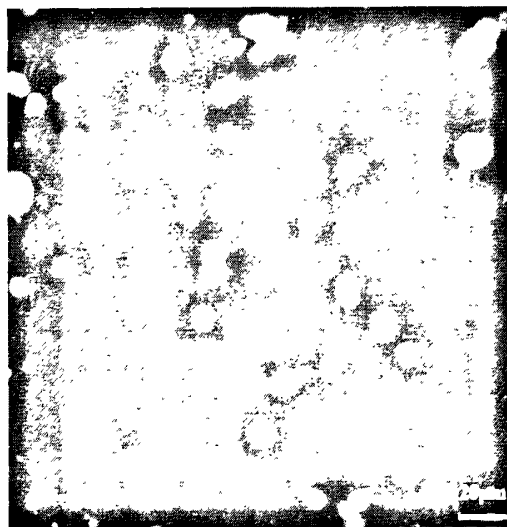


图 3-10 溶胀后 pH 敏感复合微胶囊的荧光显微镜照片

Fig. 3-10 FM photograph of swollen PRHCs

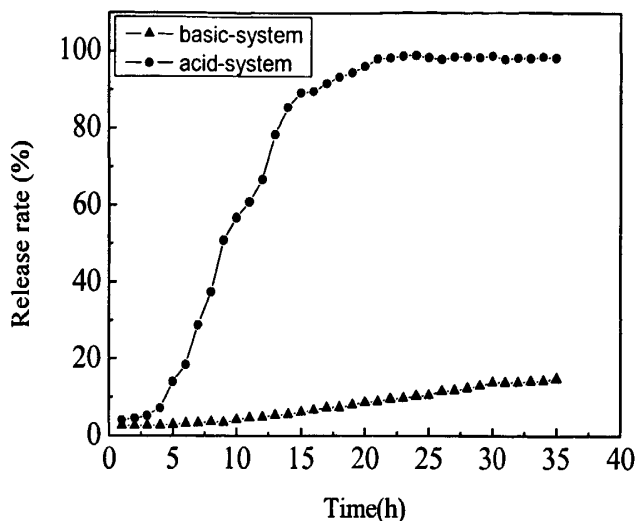


图 3-11 不同介质中 pH 敏感复合微胶囊的缓释曲线

Fig. 3-11 Release rate of Rhodamine B from PRHCs in different medium

### 3.4 本章小结

本章以液态石蜡作为油相，pH敏感单体 $\alpha$ -甲基丙烯酸水溶液作为水相，KH-570改性的纳米二氧化硅颗粒作为稳定剂，制备了反相Pickering乳液，再通过乳液聚合，成功制备了聚 $\alpha$ -甲基丙烯酸/二氧化硅pH敏感复合微胶囊，并且研究了pH敏感复合微胶囊的可控缓释性能和制备工艺对其形貌的影响，具体结论如下：

1. 所制备的pH敏感复合微胶囊粒径约为 $10\mu\text{m}$ 。pH敏感微胶囊壁由二氧化硅固体颗粒层和pH敏感聚合物层共同组成，壁厚约为 $1\mu\text{m}$ 。

2. 改性二氧化硅颗粒浓度和 $\alpha$ -甲基丙烯酸浓度都对pH敏感复合微胶囊的形貌有着重要的影响：pH敏感复合微胶囊的粒径随着二氧化硅固体颗粒浓度的增加而减小；随着 $\alpha$ -甲基丙烯酸浓度的增加，pH敏感复合微胶囊由球型变为碗状，并且随着浓度的继续增加发生塌陷，机械强度变差。

3. 以罗丹明B为模型研究了pH敏感复合微胶囊的可控缓释性能，实验结果表明pH敏感复合微胶囊在酸性介质中的释放速率以及总的释放量都明显的高于碱性介质，这说明所制备的微胶囊具有良好的pH敏感性，可以通过调节缓释介质的pH值来控制微胶囊的释放速率。

## 第四章 磁性壳聚糖空心微球的制备

### 4.1 引言

磁性颗粒的应用非常广泛,如生物化学领域、医学和生物技术等领域。但没有添加其他组份的磁性颗粒则由于具有易于团聚、颗粒易发生生物降解,并且稳定性较差等缺点,限制了磁性颗粒的应用。因此,需要将其他材料和多组份磁性粒子进行复合,制备出新型的磁性纳米粒子来克服这些缺点。

壳聚糖是天然多糖中唯一的碱性多糖,具有许多独特的化学特性、物理性质以及生物功能性,如壳聚糖具有很好的生物降解性和生物相容性等特性,能被人体内溶菌酶降解、代谢,并且其分解产物对人体无害。壳聚糖的应用非常广泛,如可以应用于抗菌消炎、降血脂、还可以用作食品添加剂及凝血剂等。

空心微球是目前材料科学领域研究的热点之一。在许多领域都有广泛的潜在应用价值,如物质药物的封装释放以及催化剂负载等。制备空心微球常用的方法主要是模板法。使用模板法制备的空心微球虽然具有粒径分布均匀,微球的分散性较好等优点,但模板法的制备过程复杂,成本较高,制备时间较长,并且污染环境。而Pickering乳液法则可以避免这些缺点,为制备复合空心微球和核壳结构复合微球提供了一种简便的制备途径。

本章中,我们以壳聚糖的醋酸水溶液作为水相,以液体石蜡作为油相,以油酸改性的纳米四氧化三铁颗粒为稳定剂制备了反相的Pickering乳液,再通过静置交联,洗涤干燥,就可以得到磁性壳聚糖复合空心微球。所制备的磁性空心微球可以用于药物载体,实现靶向给药。

### 4.2 实验与表征

#### 4.2.1 实验试剂及设备

##### 1. 实验主要试剂

本实验所需的主要试剂,规格和生产厂家如表 4-1 所示。

表 4-1 主要试剂一览表  
Table 4-1 Main reagents

名称	型号/规格	生产厂家
氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	分析纯	广东汕头市西陇化工厂
氯化亚铁( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	分析纯	天津市福晨化学试剂厂

氢氧化钠(NaOH)	分析纯	北京化工厂
醋酸	分析纯	北京化工厂
壳聚糖(CS)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
油酸	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
无水乙醇	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
戊二醛(50%)	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
液体石蜡	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
石油醚	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
高纯氮	高纯	河北香河气体厂
去离子水	自制	北京化工大学

## 2. 实验主要仪器

本文中所采用的主要仪器型号以及生产厂家见表 4-2。

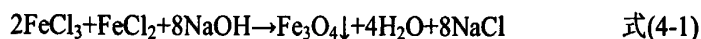
表 4-2 主要仪器设备一览表  
Table 4-2 Main apparatus and equipments

设备型号及名称	生产厂家
BT00-100M 型蠕动泵	保定兰格恒流泵有限公司
LD5-2A 高速离心机	北京医用离心机厂
DZF-3 真空干燥箱	上海富玛设备有限公司
TMP-1 型上皿式电子天平	湖南仪器仪表总厂天平厂
SCIENTZ-II D 型超声波细胞粉碎机	宁波新芝生物科技股份有限公司
501A 型超级数显恒温水浴	上海浦东跃欣科学仪器厂
KQ-100 型超声波清洗器	昆山市超声仪器有限公司

## 4.2.2 实验过程

### 4.2.2.1 疏水性纳米四氧化三铁粒子的制备

由于化学共沉淀法具有设备简单、操作方便、成本较低以及用时较短等优点，因此，本章制备纳米四氧化三铁颗粒的方法即为化学共沉淀法，反应式如下：



具体制备过程如下：将 2.7g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入到 50mL 去离子水中，完全溶解后，通氮气，在氮气保护的条件下，将 2.4g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  加入到  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的水溶液中，磁力搅拌，使其完全溶解，再使用蠕动泵，转速设为 25rpm，将  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的混合水溶液转移至体积为 120mL，浓度为 0.5M 的 NaOH 水溶液

中,转移的同时剧烈搅拌。转移结束后再搅拌一段时间,待沉淀反应结束后,停止通氮气,将制备的黑色液体离心分离,用去离子水将得到的黑色沉淀洗涤至中性,然后再将其超声分散于 150mL 乙醇/水溶液(2/1, v/v)中,而后转移至配有搅拌桨的三口烧瓶中,向混合液中滴加入 3mL 油酸,在 65℃下改性 30min。改性完毕后,用磁铁分离出改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  沉淀,在 80℃的条件下真空干燥 4h,所得黑色固体即为疏水性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子。

#### 4.2.2.2 磁性壳聚糖复合空心微球的制备

磁性壳聚糖复合空心微球的制备过程如示意图 4-1 中所示。具体制备过程如下:将干燥后的改性纳米三氧化二铁粒子加入到一定量的戊二醛中进行溶胀,溶胀 48h 后再将其分离、干燥,然后分散于 20mL 的液体石蜡中作为油相,将 0.2g 壳聚糖分散于 15mL,浓度为 2%(v%)的醋酸水溶液中作为水相,将油水两相混合,经超声波细胞粉碎机在输出功率为 270W 时,超声乳化 14min,得到稳定的 Pickering 乳液。将制得的 Pickering 乳液在室温下静置交联,然后在 80℃真空干燥 12h。

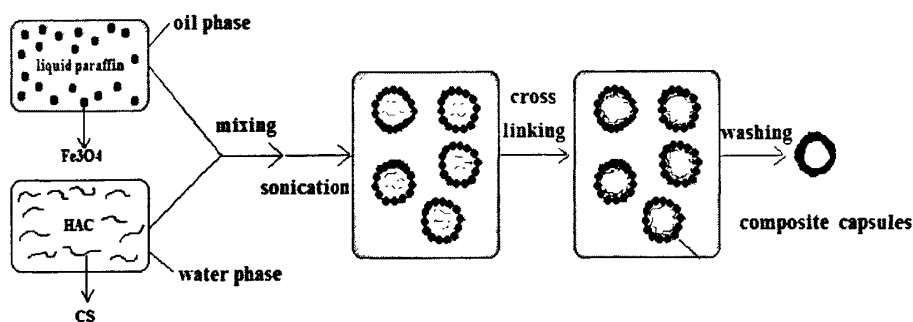


图 4-1 Pickering 乳液法制备磁性壳聚糖复合空心微球示意图

Fig. 4-1 The schematic diagram for preparing magnetic composite capsules

#### 4.2.3 表征方法

1. 透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM): 用于分析磁性复合空心微球的结构,型号为日立 HITACHI-800 型透射电子显微镜;制样过程为:将样品溶在石油醚中,超声分散均匀后滴在铜网上,干燥后测试。

2. 光学显微镜(Optical Microscopy, OM): 用于分析改性三氧化二铁稳定的 Pickering 乳液及磁性空心微球的形貌;型号为 Olympus BX41TF 型光学显微镜,



制样过程为：将 Pickering 乳液直接滴在载玻片上即可观察；将磁性空心微球分散在石油醚中，超声分散均匀后滴在载玻片上，干燥后进行观察。

3. 红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectra measurements, FTIR): 用 Nicolet-8700 型(Nicolet Instrument Corporation, USA)傅立叶变换红外光谱仪分析样品的红外吸收光谱。将聚苯胺样品和 KBr 按一定质量比研磨均匀混合, 并压制成薄片, 将压片放入样品槽中, 测试样品的红外光谱, 扫描范围  $4000-400\text{cm}^{-1}$ 。

4. 热重分析(Thermogravimetry analysis, TG): 型号为德国 NETZSCH 公司 STA-449C 型综合热分析仪, 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 Pickering 乳液的形成

改性纳米四氧化三铁颗粒的透射电镜图片如图 4-2 所示。从图中我们可以看出, 改性四氧化三铁形状不规则, 大小约为  $15\text{nm}$ 。改性四氧化三铁的红外光谱如图 4-3 所示, 其中, 波数  $584\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为四氧化三铁的特征吸收吸收峰, 波数在  $2851\text{cm}^{-1}$  和  $2922\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为油酸中  $-\text{CH}_2$  基团特征吸收峰, 波数在  $1620\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为油酸中羧基的  $\text{C}=\text{O}$  键的吸收峰发生了迁移,  $\text{C}=\text{O}$  键的吸收峰的迁移是由油酸中的羧基与四氧化三铁颗粒表面的铁原子发生了化学键合所引起的<sup>[81]</sup>, 因此, 这些吸收峰都表明通过改性, 油酸成功的包覆在纳米四氧化三铁表面。

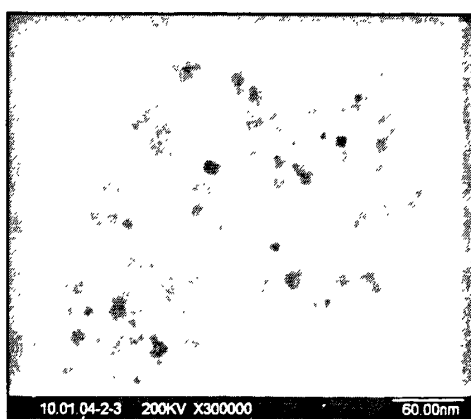


图 4-2 改性纳米四氧化三铁颗粒的透射电镜图片  
Fig.4-2 TEM image of hydrophobic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles

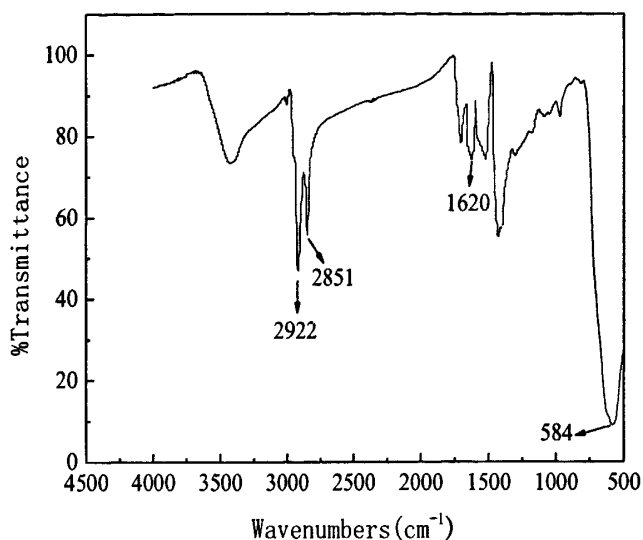


图 4-3 改性纳米四氧化三铁颗粒的红外谱图

Fig.4-3 FTIR spectrum of hydrophobic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles

将油相液体石蜡和水相壳聚糖的醋酸水溶液两相混合，经细胞粉碎机乳化后即可得到改性纳米四氧化三铁稳定的 Pickering 乳液。所制备 Pickering 乳液显微镜照片如图 4-4 所示，乳液液滴的粒径比较均匀，大小约为 8 $\mu\text{m}$ 。滴一滴乳液液滴到液体石蜡中，乳液液滴立即分散，而将一滴乳液液滴加入到去离子水中，则乳液液滴仍保持球状液滴，这表明所制备的 Pickering 乳液为 W/O 型。

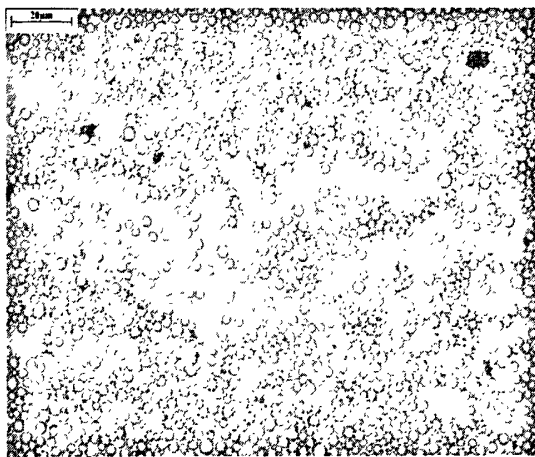


图 4-4 改性四氧化三铁颗粒稳定的 Pickering 乳液显微镜照片

Fig. 4-4 Microscopic images of Pickering emulsion stabilized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles

### 4.3.2 磁性壳聚糖复合空心微球的表征

#### 4.3.2.1 形貌与结构表征

图 4-5 磁性壳聚糖复合空心微球的显微镜图(图 4-5(a))及透射电镜照片(图 4-5(b))。由显微镜图片可知,所制备磁性壳聚糖空心微球的平均粒径约为  $8\mu\text{m}$ ,这与改性纳米四氧化三铁稳定的 Pickering 乳液的液滴粒径大小一致,说明空心微球是以乳液液滴为模板制备的。由透射电镜图片可以看出,微球具有明显的空心结构,壁厚约为  $80\text{nm}$ 。

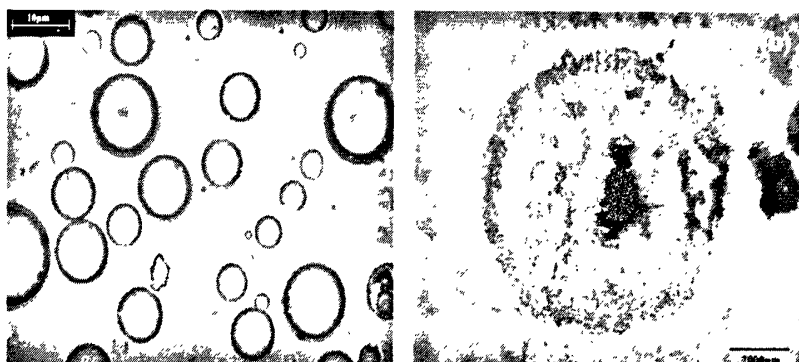


图 4-5 磁性壳聚糖复合空心微球的显微镜照片(a)和 TEM 照片(b)

Fig. 4-5 Microscopic images (a) and TEM (b) of magnetic composite capsules

#### 4.3.2.2 红外分析

图 4-6 为磁性复合微球的红外谱图,图中的  $588\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为磁性四氧化三铁的特征吸收峰,波数在  $2855\text{cm}^{-1}$  和  $2922\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为油酸中  $-\text{CH}_2$  基团的特征吸收峰,在  $1704\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为油酸中羧基的  $\text{C}=\text{O}$  键的吸收峰,  $1377\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是壳聚糖中  $\text{CH}_3$  基中的  $\text{C}-\text{H}$  键变形振动引起的吸收峰,  $2953\text{cm}^{-1}$  处的特征吸收峰是壳聚糖表面的醛基导致的,由以上分析可知,所制备的磁性复合空心微球中同时含有四氧化三铁和壳聚糖的特征吸收峰,并且由于交联剂的作用,壳聚糖已经与纳米四氧化三铁发生键合作用,由此,可表明所制备的磁性复合空心微球是由纳米四氧化三铁和壳聚糖组成的。

#### 4.3.2.3 热重分析

图 4-7 为磁性壳聚糖复合空心微球的热重曲线,由图可看出热重曲线上存在明显的阶梯变化:在  $200\sim 300^\circ\text{C}$  的温度范围内有  $51.6\%$  的质量损失,这可能是壳聚糖上的侧链小分子受热分解引起的,在  $300\sim 500^\circ\text{C}$  的温度范围内有  $9.6\%$  的质量

损失,这可能是由于壳聚糖链段受热分解导致的,而在 500~700℃之间,样品没有明显的重量损失,此外,有热重曲线还可以看出,在磁性壳聚糖复合空心微球中纳米四氧化三铁的质量分数约为 32.8%。

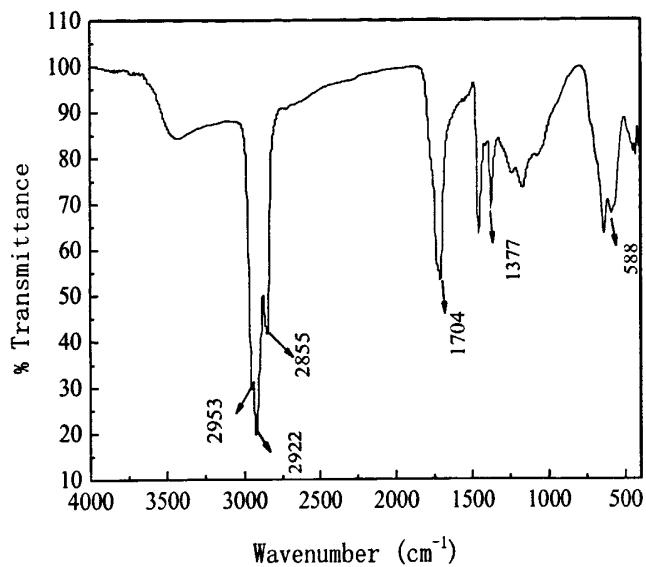


图 4-6 磁性壳聚糖复合空心微球的红外谱图

Fig. 4-6 FTIR patterns of magnetic composite capsules

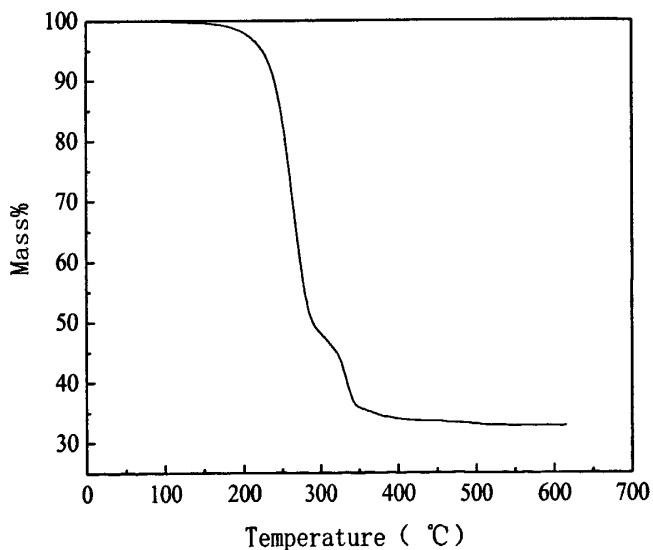


图 4.7. 磁性壳聚糖复合空心微球的热重曲线

Fig. 4.7. TGA curve of magnetic composite capsules

#### 4.3.2.4 磁性分析

图 4-8 所示为磁性壳聚糖空心微球的乙醇分散体系在外加磁场作用下的富集现象，将空心微球超声分散于无水乙醇中，分散均匀后置于外加磁场中，通过观察可以看到均匀分散的空心微球在磁场力作用下很快聚集，这表明所制备的复合空心微球具有磁性，可磁性分离。这表明所制备的磁性壳聚糖复合空心微球在靶向给药具有潜在的应用价值。

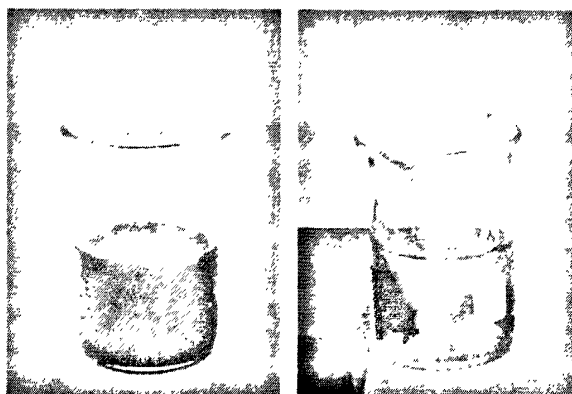


图 4-8 复合空心微球磁性的宏观表现

Fig. 4-8 photos of magnetic composite capsules suspension without and with an external magnetic field

#### 4.4 本章小结

本章以液态石蜡作为油相，壳聚糖的醋酸水溶液作为水相，油酸改性纳米四氧化三铁颗粒作为稳定剂，制备了反相Pickering乳液，再通过交联、洗涤、干燥，成功制备了磁性壳聚糖复合空心微球。微球具有明显的空心结构，粒径约为 $8\mu\text{m}$ ，壁厚约为 $80\text{nm}$ 。此外，所制备的微球具有良好的磁性，在靶向给药方面具有潜在的应用价值。

## 第五章 结论

本论文以Pickering乳液为模板,以KH-570改性的纳米二氧化硅颗粒作为稳定剂,成功的制备了具有温敏性的聚N-异丙基丙烯酰胺/二氧化硅复合微胶囊和具有pH敏感性的聚 $\alpha$ -甲基丙烯酸/二氧化硅复合微胶囊;以油酸改性的纳米四氧化三铁颗粒为稳定剂制备了磁性壳聚糖复合空心微球。并分析了产品的形成机理,研究了温敏性复合微胶囊和pH敏感性复合微胶囊的制备工艺的影响因素及其应用性能,得出以下主要结论:

1. 以温敏性单体N-异丙基丙烯酰胺和聚N-异丙基丙烯酰胺的水溶液作为水相,以液态石蜡作为油相,以二乙烯基苯作为交联剂,以KH-570改性二氧化硅颗粒作为稳定剂,制备了反相Pickering乳液,再通过乳液聚合,成功制备出了具有温敏性的聚N-异丙基丙烯酰胺/二氧化硅复合微胶囊。其粒径为7-10 $\mu\text{m}$ ,微胶囊囊壁是由二氧化硅固体颗粒层和温敏性聚合物层共同组成的。二氧化硅固体颗粒浓度、聚N-异丙基丙烯酰胺在水相中浓度以及二乙烯基苯在油相中的浓度都对聚N-异丙基丙烯酰胺/二氧化硅温敏性复合微胶囊的形成及形貌有着重要的影响:随着二氧化硅固体颗粒浓度的增加,所制备微胶囊粒径逐渐减小;随着聚N-异丙基丙烯酰胺在水相中浓度的增加,温敏性微胶囊发生塌陷,机械强度变差;温敏性微胶囊壁厚可以通过调节二乙烯基苯在油相中的浓度进行调控,二乙烯基苯浓度越大,温敏性微胶囊壁越厚。微胶囊具有良好的温敏性,体积转变温度约为27 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,本文还以罗丹明B为模型,研究了温敏性微胶囊的可控缓释性能,结果表明温敏性微胶囊在pH为7.4的磷酸盐缓冲溶液中具有可控缓释性能,可以通过控制调节释放体系的温度来调控缓释速率,当缓释温度由25 $^{\circ}\text{C}$ 升高到45 $^{\circ}\text{C}$ 时,温敏性微胶囊中罗丹明B的总释放量由25.7%提高到了70.9%。

2. 以 $\alpha$ -甲基丙烯酸水溶液作为水相,以液态石蜡作为油相,以KH-570改性纳米二氧化硅颗粒作为稳定剂,制备了反相Pickering乳液,再通过乳液聚合,成功制备出了具有pH敏感性的聚 $\alpha$ -甲基丙烯酸/二氧化硅复合微胶囊。其粒径约为7-10 $\mu\text{m}$ ,微胶囊囊壁是由二氧化硅固体颗粒层和pH敏感聚合物层共同组成的,壁厚约为1 $\mu\text{m}$ 。二氧化硅固体颗粒浓度以及 $\alpha$ -甲基丙烯酸在水相中浓度都影响着聚 $\alpha$ -甲基丙烯酸/二氧化硅复合微胶囊的形成:随着二氧化硅固体颗粒浓度的增加,所制备得pH敏感复合微胶囊粒径逐渐减小;随着 $\alpha$ -甲基丙烯酸在水相中浓度的增加,pH敏感复合微胶囊表面发生塌陷,机械强度变差。此外,本文还以罗丹明B为模型,在酸、碱两种缓释介质中研究了聚 $\alpha$ -甲基丙烯酸/二氧化硅复合微胶囊的pH敏感性和可控缓释性能,结果表明聚 $\alpha$ -甲基丙烯酸/二氧化硅复合微胶囊具有很

好的pH敏感性能以及可控缓释性能，pH敏感微胶囊在酸、碱两种介质中罗丹明B的释放量分别为15.0%和98.4%，可以通过控制调节释放体系的pH值来调控缓释速率。

3. 以壳聚糖的醋酸水溶液作为水相，以液体石蜡作为油相，以油酸改性的纳米四氧化三铁颗粒为稳定剂，制备了反相Pickering乳液，再通过交联，洗涤、干燥，制备出了磁性壳聚糖复合空心微球，微球的粒径约为 $8\mu\text{m}$ ，壁厚约为 $80\text{nm}$ 。所制备的空心微球具有磁性，这使得磁性壳聚糖复合空心微球在靶向给药方面具有潜在的应用价值。

## 参 考 文 献

- [1] 李凤生, 杨毅, 马振叶. 纳米功能复合材料及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003
- [2] 张立德. 纳米材料研究的新进展及在 21 世纪的战略地位[J]. 中国粉体技术, 2000, 6(1): 1-5
- [3] 王君, 陈红亮. 21 世纪的前沿材料-纳米材料[J]. 当代化工, 2001, 30(1): 12-13
- [4] 魏方芳. 纳米材料的研究及应用[J]. 化学工程与装备, 2007, (3): 38-40
- [5] 杜仕国, 施冬梅, 邓辉. 纳米材料的特异效应及其应用[J]. 自然杂志, 1999, 22(2): 101-105
- [6] 贾修伟. 纳米阻燃材料. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [7] 徐国财. 纳米复合材料[M]. 化学工业出版社, 2002
- [8] 张旭, 孙凤久. 有机/无机纳米复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20: 212-214
- [9] 朱军, 李毕忠. 聚合物/无机纳米复合材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2000, 28(10): 313-316
- [10] 钟敏, 赵高凌, 张溪文, 等. 有机/无机纳米复合材料的制备及应用[J]. 材料科学与工程, 2000, 18, 369-372
- [11] 魏建红, 余剑英, 马会茹, 等. 聚合物-无机纳米复合材料的制备[J]. 粘接, 2001, 22(3): 1-3
- [12] 刘永霞, 于才渊. 微胶囊技术的应用及其发展[J]. 中国粉体技术, 2003, 9(3): 36-39
- [13] Ao Z, Yang Z, Wang J F, et al. Emulsion-templated liquid core-polymer shell microcapsule formation[J]. Langmuir, 2009, 25(9): 2572-2574
- [14] 宋健, 刘东志, 张天永. 微胶囊及微胶囊化技术的研究进展[J]. 化工进展, 1999, 1: 42-44
- [15] 梁旭东, 李雪光, 付瑶, 等. 井冈霉素载药二氧化硅空心微球的原位制备及缓释性能评价[J]. 过程工程学报, 2008, 8(3): 595-598
- [16] 白木, 周杰. 纳米磁性材料及其应用[J]. 信息记录材料, 2002, 3(2): 37-39
- [17] 李冬梅, 徐光亮, 熊坤. 微波水热法制备超顺磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子[J]. 化工进展, 2008, 27(7): 1056-1060
- [18] 王胜林, 王强斌, 古宏晨, 等. 磁性微球的生物医学应用研究进展[J]. 化学世界, 2001, 7: 384-386
- [19] 赵朝辉, 姚素梅, 张卫国. 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性颗粒的制备及应用现状[J]. 化工进展, 2005, 24(8): 865-868



- [20] 刘美红, 陈晓明. 磁性微球在生物医学领域的最新进展[J]. 精细与专用化学品, 2006, 14(2): 6-9
- [21] 蒋秉植, 杨健美. 磁性液体材料的应用[J]. 化工新型材料, 1994, 4: 1-5
- [22] 赖欣, 毕剑, 高道江.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁流体的制备[J]. 磁性材料及器件, 2000, 31(3): 15-18
- [23] 李学慧, 吴业, 刘宗明. 磁流体的研制[J]. 化学世界, 1998, 1: 15-17
- [24] 赵晓东, 冯启明, 王维清. 纳米四氧化三铁的制备工艺及其表面改性[J]. 应用化工, 2010, 39(2): 171-174
- [25] 陈辉. 高温分解法合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米微粒[J]. 河南化工, 2004, 2: 11-12
- [26] Hyeon T, Lee S S, Park J. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite ilano crystallites without a size-selection process[J]. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 12798-12801
- [27] 寇永华, 张玲, 古宏晨. 单分散  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的合成、表征及其自组装[J]. 功能材料, 2008, 38(1): 119-122
- [28] Todaka Yo shikazui, Nakamura Masahide, Hattori Satoshi, et al. Synthesis of ferrite nanoparticles by mechanical processing using a ballmill. Journal of the Japan Institute of Metals [J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2002, 66(1) : 34-39
- [29] 伍佳. 壳聚糖基磁性复合材料的制备与应用[D]. 浙江: 浙江大学, 2007
- [30] 张密林, 丁立国, 景晓燕, 等. 纳米二氧化硅的制备、改性与应用[J]. 化学工程师, 2003, 99(6): 11-13
- [31] 桑国仁. 气相二氧化硅生产及其在 高分子工业中的应用[J]. 广东化工, 2003, 2: 56-58
- [32] 高慧, 杨俊玲. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅[J]. 化工时刊, 2010, 24(4): 16-18
- [33] Osseo-Asare I K, Arriagada F J. Growth kinetics of nanosize silica in nonionic water-in-oil microemulsion: A reverse micellar pseudophase reaction model[J]. J. Colloid Interf. Sci., 1999, 218: 68-76
- [34] 王玉琨, 钟浩波, 吴金桥. 微乳液法合成纳米二氧化硅粒子[J]. 西安石油学院学报, 2003, 18(3): 61-65
- [35] 陈莉. 智能高分子材料. [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 43
- [36] Yin X C, Hoffman A S, Stayton P S. Poly(*N*-isopropylacrylamide-co-propylacrylic-acid) copolymers that respond sharply to temperature and pH[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(5): 1381-1385
- [37] McGrath J G, Bock R D, Cathcart J M, et al. Self-assembly of "paint-on" colloidal crystals using poly(styrene-co-*N*-isopropylacrylamide) spheres[J]. Chem. Mater., 2007, 19(7): 1584-1591

- [38] Li P, Zhu A, Liu Q, Zhang Q.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /poly(N-Isopropylacrylamide)/chitosan composite microspheres with multiresponsive properties[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47(20): 7700-7706
- [39] Brugger B, Richtering W. Magnetic, thermosensitive microgels as stimuli-responsive emulsifiers allowing for remote control of separability and stability of oil in water-emulsions[J]. *Adv. Mater.*, 2007, 19(19): 2973-2978
- [40] 王志琰, 毋伟, 张魁, 等. Pickering 乳液法原位制备载药磁性  $\text{SiO}_2$  空心球及缓释性能[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2010, 37(3): 110-114
- [41] Seker F, Ellis A. Correlation of chemical structure and swelling behavior in N-alkylacrylamide hydrogels[J]. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 1998, 36(12): 2095-2102
- [42] 蒋彩云, 翁晓磊, 钱卫平. AuNPs / PNIPAM 复合颗粒的制备及其温敏性质[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(12): 2159-2164
- [43] 胡晖, 范晓东. pH 敏感性高分子材料[J]. *化学生物工程*, 2004, (5): 1-3
- [44] Peng T, Cheng Y L. Temperature-responsive permeability of porous PNIPAAm-g-PE membranes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 70(11): 2133-2142
- [45] Shin H S, Kim S Y, Lee Y M. Indomethacin release behaviors from pH and thermoresponsive poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid) IPN hydrogels for site-specific drug delivery[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 65(4): 685-693
- [46] Gupta K C, Ravi Kmmr M N V. Preparation, characterization and release profiles of pH-sensitive chitosan beads[J]. *Polymer International*, 2000, 49(2): 141-146
- [47] 方华丰, 周宜开. 壳聚糖微球的研究进展[J]. *国外医药*, 1999, 20(5): 315-318
- [48] Xin M H, Li M C, Yao K D. H-bond in chitosan-based hydrogels[J]. *Macromolecular Symposia*, 2003, 200(1): 191-197
- [49] VandeVord P J, Matthew H W T, DeSilva S P, et al. Evaluation of the biocompatibility of a chitosan scaffold in mice[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002, 59(3): 585-590
- [50] Senkoylu A, Simsek A, Sahin E L, et al. Interaction of cultured chondrocytes with chitosan scaffold[J]. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 2001, 16(2): 136-144
- [51] Bonina P, Petrova T, Manolova N, et al. pH-sensitive hydrogels composed of chitosan and polyacrylamide: Enzymatic degradation[J]. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 2004, 19(3): 197-208
- [52] Struszczyk M H. Chitin and chitosan-part III. Some aspects of biodegradation and bioactivity[J]. *Polimery*, 2002, 47(9): 619-629

- [53] 蔡涛, 王丹, 宋志祥, 等. 微胶囊的制备技术及其国内应用进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(2): 20-26
- [54] 杨华明. 无机功能材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007
- [55] Zhu J J, Wang H, Xu S, et al. Sonochemical method for the preparation of monodisperse spherical and rectangular lead selenide nanoparticles[J], 2002, 18(8): 3306-3310
- [56] Wang H, Zhu J J, Zhu J M. Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods[J]. Chem. Phys., 2002, 4: 3794-3799
- [57] Eduardo Ruiz-Hernández, Adolfo López-Noriega, Daniel Arcos. Multifunctional Nano and Microparticles for Drug Delivery Systems[J]. Key Engineering Materials, 2010, 441: 333-355
- [58] Hampsey J. E, Arsenault S, Hu Q Y, et al. One-step synthesis of mesoporous metal-SiO<sub>2</sub> particles by an aerosol-assisted self-assembly process[J]. Chem. Mater, 2005, 17(9): 2475-2480
- [59] Tartaj P, González C T, Serna C J. Single-Step nanoengineering of silica coated maghemite hollow spheres with tunable magnetic properties[J]. Adv. Mater., 2001, 13(21): 1620-1624
- [60] Landfester K. Synthesis of colloidal particles in miniemulsions[J]. Annu. Rev. Mater. Res, 2006, 36: 231-279
- [61] 白飞燕, 方仕江. 乳液法制备中空聚合物微球[J]. 化学通报, 2005, 68: 1-6
- [62] Katharina L, Nina B, Franca T, et al. Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions [J]. Macromolecules, 1999, 32(16): 5222-5228
- [63] Chen J F, Ding H M, Wang J X, et al. Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application[J]. Biomaterials, 2004, 25(4): 723-727
- [64] 张艳萍. 以聚苯乙烯微球为模板合成功能性核壳材料[D]. 吉林: 东北师范大学, 2007
- [65] Jafelicci J M, Rosealy D M, Jose D S F, et al. Hollow silica particles from microemulsion[J]. J. Non-Crystal. Solids, 1999, 247: 98-102
- [66] Tanev P T, P innavaia T J. Biom imetic templating of porous lamellar silica by vesicular surfactant assemblies. Science, 1996, 271: 1267-1269
- [67] 李煜, 王朝阳, 陈云华, 等. Pickering 乳液聚合制备核-壳结构 PS-SiO<sub>2</sub> 复合微球[J]. 功能高分子学报, 2009, 22(2): 55-61
- [68] Chen M, Wu L, Zhou S, et al. Synthesis of Raspberry-like PMMA/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Particles via a Surfactant-Free Method. Macromolecules. 2004.37(25): 9613-6919
- [69] Chen M, Wu L, Zhou S, et al. A Novel Preparation Method of Raspberry-like

- PMMA/SiO<sub>2</sub> Hybrid Microspheres. *Macromolecules*. 2005.38(15): 6411-6417
- [70] 张卫红, 范晓东, 范伟伟, 等. Pickering乳液聚合制备中空聚苯乙烯复合微球[J]. 功能材料, 2010, 41(4): 132-138
- [71] Maas J. H, Cohen Stuart M A, Leermakers F A M, et al. Wetting transition in a polymer brush: polymer droplet coexisting with two film thicknesses[J]. *Langmuir*, 2000, 16(7): 3478-3481
- [72] 高权星. Pickering乳滴模板法制备超结构有机/无机杂化微球[D]. 广州: 华南理工大学, 2010
- [73] 张冠东, 官月平, 单国彬, 等. 纳米Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粒子的表面包覆及其在磁性氧化铝载体制备中的应用[J]. 过程工程学报, 2002, 2(4): 319-324
- [74] 陈志军, 彭凯, 方少明, 等. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表面原位引发可控“活性”聚合制备磁性聚苯乙烯纳米粒子[J]. 物理化学学报, 2007, 23(3): 349-354
- [75] 林本兰, 沈晓冬, 崔升. 纳米四氧化三铁磁性微粒的表面有机改性[J]. 无机盐工业, 2006, 38(3): 19-21
- [76] 蓝强. 表面活性物质与纳米颗粒协同稳定的Pickering乳液[D]. 山东: 山东大学, 2007
- [77] Duan L L, Chen M, Zhou S X, et al. Synthesis and characterization of poly(N-isopropylacrylamide)/silica composite microspheres via inverse Pickering suspension polymerization[J]. *Langmuir*, 2009, 25(6): 3467-3472
- [78] Zhang K, Wu W, Meng H, et al. Pickering emulsion polymerization: Preparation of polystyrene/nano-SiO<sub>2</sub> composite microspheres with core-shell structure[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2009, 190: 393-400
- [79] Zhang K, Wu W, Guo K, et al. Magnetic polymer enhanced hybrid capsules prepared from a novel Pickering emulsion polymerization and their application in controlled drug release[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 349: 110-116
- [80] Zhang K, Wu W, Guo K, et al. Synthesis of temperature-responsive poly(N-isopropyl acrylamide)/ poly(methyl methacrylate)/silica hybrid capsules from inverse Pickering emulsion polymerization and their application in controlled drug release[J]. *Langmuir*, 2010, 26(11): 7971-7980
- [81] 张魁. Pickering乳液聚合法制备特殊结构有机-无机纳米复合材料及其应用性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010
- [82] 陈莹莹. 聚线性N-异丙基丙烯酰胺协助蛋白质体外复性研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2008
- [83] 毛华华, 关银燕, 齐再前, 等. 含疏水链节的聚N-异丙基丙烯酰胺共聚物的温敏性

- [J]. 功能高分子学报, 2008, 21(4): 432-436.
- [84] 王欣宇, 朱秀芳, 韩颖超, 等. pH敏感高分子水凝胶的合成及性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(5): 918-923.
- [85] 金巧荣, 张幼维, 赵炯心, 等. pH敏感聚合物微球的制备及其性能研究[J]. 合成技术及应用, 2007, 22(1): 16-19.

## 致 谢

本论文是在导师毋伟教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。毋老师严谨、认真的治学态度和扎实、深厚的学术功底以及豁达的胸怀和朴实的作风都使我受益匪浅。

本研究从选题立题、实验设计，到具体实验、结果分析，直至文章撰写和论文的修改是在毋老师的指导和帮助完成的。在他的帮助下，我不仅顺利地完成了硕士课题的研究，而且科学研究有了进一步的认识，为将来的学习、工作奠定了良好的基础。值此论文完成之际，我谨以最诚挚的敬意感谢我的导师毋老师，感谢您在学习、科研上的对我的教导，以及生活上的关怀。。

在攻读学位期间，超重力中心的各位老师都曾给予我很多指导和帮助，特别感谢超重力测试中心的工作人员；此外，师兄张魁、孟兵站、师姐王志琰，以及同学吕新伟、王倩，师弟赵一博，谢涛，杨勇和师妹李雪珊等都给予了极大的帮助和有益的讨论，在此对他们表示衷心的感谢。

最后，感谢我的父母及其他家人的厚爱，你们的鼓励和支持永远是我学习、工作和生活的动力和源泉。正是有了你们的关心和帮助才使我得以顺利完成硕士学位。祝愿你们天天开心，健康幸福。

## 研究成果及发表的学位论文

### 发表及已接受的论文

王冕, 毋伟, 张魁, 陈建峰, 张鹏远. Pickering 乳液聚合法制备 pH 敏感复合微胶囊及其缓释性能. 北京化工大学学报 (自然科学版) (已接受).

Mian Wang, Kui Zhang, Wei Wu, Jianfeng Chen, Pengyuan Zhang. Synthesis of Temperature-Responsive Hybrid Capsules and Their Controlled Release Property. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. (修订中)

## 作者及导师简介

### 作者基本信息:

姓名: 王冕

性别: 女

出生日期: 1986年8月

民族: 汉

籍贯: 吉林

教育背景:

2004.9-2008.7 北京化工大学化学工程学院 本科 化学工程与工艺

2008.9-2011.7 北京化工大学化学工程学院 硕士研究生 化学工程与技术

### 导师基本信息:

毋伟 (1966~), 河南人, 博士、教授、博士生导师。1989年在信阳师范学院获得化学专业学士学位, 1992年在武汉科技大学获得矿物加工工程专业硕士学位, 2000年在北京科技大学获得矿物加工工程专业博士学位。曾先后在冶金部马鞍山矿山研究院、地矿部矿产综合利用研究所从事研究工作, 自2000年以来, 在北京化工大学从事教学和科研工作, 期间2005年1月至2005年7月为美国新奥尔良大学访问学者。主要研究领域微纳米粉体制备应用及表面修饰; 纳米功能材料的制备及应用以及化工过程强化等。目前已在国内外核心期刊上发表论文70余篇, 其中多篇被Sci和Ei收录。编写专著1部, 参编3部。申请及获得国家发明专利5项。负责完成、在研及参加的国家自然科学基金项目、国家支撑计划项目、国家“863”计划项目、中石油项目及其它横向项目十余项



