

不同结构形态二氧化硅/高分子复合微凝胶材料制备研究

牛 瑞,王明月,刘立峰,张 颖*

(应用表面与胶体化学教育部重点实验室,陕西师范大学化学化工学院,西安 710062)

摘要:敏感性二氧化硅/高分子微凝胶复合材料既具有二氧化硅良好的化学稳定性、低毒性和易于功能性,又具有敏感性高分子微凝胶对外界环境(如温度、pH等)的刺激响应特性,因而广泛应用于药物控释、吸附分离、载体和微反应器等重要领域。本文根据二氧化硅和敏感性高分子复合结构的不同,对二氧化硅/高分子核-壳型复合微凝胶、高分子/二氧化硅核-壳型复合微凝胶及杂化网络结构二氧化硅-高分子复合微凝胶等三类复合材料的制备研究进展进行较为详尽地阐述和分析。

关键词:二氧化硅;高分子微凝胶;敏感性;复合材料

引言

纳米二氧化硅(SiO_2)不仅具有优异的化学稳定性、良好的生物相容性和易于功能化等特点,而且还具有无毒、无味、无污染等特性,加之其原料易得、制备方法简单,因此,在众多基础和应用研究领域获得了极大关注^[1~5]。利用不同功能性组分与 SiO_2 界面间的相互作用,通过合适的物理或化学方法将不同材料(如金属、半导体、磁性微粒或高分子和生物分子等)与 SiO_2 进行控制性复合或组装,可获得不同结构纳米复合材料,已在光学、催化、传感和生物医学等实际领域得到广泛应用^[6~13]。

与 SiO_2 进行复合的各种材料中,敏感性高分子微凝胶由于具有“海绵”状三维网络结构和对外界环境条件(如温度、pH、离子强度和光等)表现出相应的环境刺激响应特性而受到广泛关注^[14~19]。 SiO_2 和敏感性高分子复合方式的不同,可以获得不同结构形态的无机/有机杂化材料,它们既具有良好的化学稳定性、刚性和生物相容性,还具有环境刺激响应性能,以此可以得到具有可调控特性的敏感性复合材料。通常情况下,根据 SiO_2 和敏感性高分子复合结构的不同,可将这类复合材料分为以下三类:二氧化硅/高分子核-壳型复合微凝胶、高分子/二氧化硅核-壳型复合微凝胶及杂化网络结构二氧化硅-高分子复合微凝胶。

1 二氧化硅/敏感性高分子核-壳型复合材料

以预先合成的粒径单分散 SiO_2 微球为核芯材料,通过在其表面进行单体分子的聚合,即可获得壳层为敏感性微凝胶的二氧化硅/高分子核-壳型复合微凝胶材料,壳层组分对于外界环境的刺激响应性(如温度、pH等)可赋予复合材料环境敏感性能。二氧化硅/高分子核-壳型复合微凝胶壳层的三维网状结构可以作为合成纳米金属^[20, 21]和无机化合物^[22]的载体材料或微反应器,不仅可以控制纳米粒子的形态和尺寸,还可有效提高纳米粒子的分散稳定性。根据壳层高分子微凝胶的环境响应特性,可分为单一敏感性和多重敏感性二氧化硅/高分子核-壳复合微凝胶两种类型。另外,若溶解 SiO_2 核,也可形成具有较大空腔结构的中空或中空微胶囊型敏感性复合材料。中空结构敏感性微凝胶的体积收缩/溶胀能力明显增强,在药物控制释放、催化载体和分离吸附等领域有着重要的应用价值^[23]。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.08.010

收稿:2015-12-10;修回:2016-03-18;

基金项目:国家自然科学基金(基金号 21173141)、陕西省工业攻关项目(基金号 2011K08-14)和教育部长江学者和创新团队发展计划滚动支持项目(基金号 IRT-14R33)资助项目;

* 通讯联系人, E-mail: zhangy@snnu.edu.cn.

1.1 单一敏感性二氧化硅/高分子核-壳复合微凝胶

通过一定方式对 SiO_2 微粒表面进行修饰或改性,再在其表面进行单一高分子单体的聚合反应,合成得到多种具有温度^[8, 24~29]或 pH^[30~37]单一敏感性能的二氧化硅/高分子复合微凝胶材料,壳层的敏感性能可通过改变单体用量、交联度等进行调控。

1.1.1 温度敏感性二氧化硅/高分子核-壳复合微凝胶 通过对预先合成的 SiO_2 微球表面的功能化修饰(如带有双键的有机硅烷化分子),再在其表面进行单体分子的聚合。常见的温敏性高分子如聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM),当温度低于其体积相转变温度(VPTT)32℃时,PNIPAM 微凝胶处于高度溶胀状态,当温度高于 32℃时,PNIPAM 高分子链发生明显收缩。PNIPAM 具有的可逆相转变行为除导致显著的体积溶胀和收缩效应外,还会引起高分子链亲、疏水性的转变^[38, 39]。

围绕 SiO_2 /PNIPAM 核-壳型复合材料的合成,Hellweg 研究小组^[8, 24, 25]开展了一系列研究工作。例如,用带有双键的 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)对不同粒径 SiO_2 微球进行表面修饰,再经过硫酸钾(KPS)引发 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)聚合,形成不同粒径 SiO_2 -PNIPAM 无机/有机复合微凝胶。研究发现,所得复合材料具有较好的单分散性,壳层 PNIPAM 相转变温度与 SiO_2 核粒径和复合结构有关。当 SiO_2 粒径较小时,主要为 SiO_2 单核复合微凝胶,其临界相转变温度(LCST)为 33.6℃;而当 SiO_2 粒径较大时,出现无 SiO_2 核复合微凝胶,复合材料的 LCST 变为 32℃,在水中的溶胀比相应增大。

介孔二氧化硅由于其有序的介孔结构、均匀的空隙大小、大的表面积和高的化学和热稳定性使其在药物控释、生物传感、防反射涂层和高效催化等领域具有重要的应用研究价值^[40~43]。胡杰小组^[26]利用介孔二氧化硅(MSNP)合成了包含纳米银、温敏性 PNIPAM 的三元复合纳米反应器 Ag@MSN-PNIPAM,即通过溶胶-凝胶法合成有序介孔二氧化硅,利用原位还原法使银纳米粒子负载于 SiO_2 的介孔空隙结构中,再通过原子转移自由基聚合法进行 PNIPAM 聚合。研究表明,所合成的温敏性反应器可通过温度变化有效调控催化反应速率,当温度高于 PNIPAM 的 LCST 时,PNIPAM 处于塌陷状态并且疏水性增强,MSN 的介孔孔道受阻,导致水相中的反应底物很难与 MSNP 孔道中的纳米 Ag 催化剂接触;反之,当温度低于 LCST 时,亲水性 PNIPAM 处于溶胀状态,反应底物易与纳米 Ag 接触,从而加快反应速率。

以粒径单分散的聚苯乙烯(PS)为核,在其表面沉积 SiO_2 壳层,通过煅烧除去核芯组分,可以得到空心 SiO_2 微球粒子;再利用 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基丙烯酸酯(TMSPMA)对空心 SiO_2 微球表面进行改性,通过表面聚合温敏性 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)组分,合成得到具有温度敏感性的空心结构有机-无机杂化 SiO_2 微凝胶(THSMGs)^[27]。罗丹明 B(RHB)控制释放研究发现,THSMGs 具有良好的生物相容性,并且可通过温度敏感性来调控缓释行为。

若通过氢氟酸(HF)刻蚀复合微凝胶中的 SiO_2 核芯组分,可获得具有中空结构的敏感性微凝胶材料。府寿宽小组^[28]以 Stöber 法制备的单分散 SiO_2 微粒为模板,并经 MPTMS 对其进行表面修饰,通过胶体模板聚合法得到 SiO_2 /PNIPAM 复合微球,最后以氢氟酸刻蚀 SiO_2 模板,制备得到具有中空结构的温敏性 PNIPAM 微球,如图 1 所示。研究发现,壳层微凝胶的交联度对空心结构 PNIPAM 微球的温敏性产生影响,交联剂用量越少时,复合材料的温度敏感性越显著。

在制备 SiO_2 微粒同时把荧光素捕获在其内表面,通过表面聚合可以得到具有荧光标记的敏感性二氧化硅/高分子复合微凝胶。例如,府寿宽小组^[29]利用异硫氰酸荧光素(FITC)与带有氨基的硅烷化试剂 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)之间的相互作用,在制备 SiO_2 颗粒过程中将 FITC 捕获在其内表面,再经 MPTMS 修饰在其表面引入双键,利用沉淀共聚合方法,得到 SiO_2 -PNIPAM 核-壳型复合材料;再通过氢氟酸刻蚀 SiO_2 ,得到具有温度敏感性能的 PNIPAM 空心微球。研究结果表明,中空结构特征的温敏性 PNIPAM 微凝胶可以实现对荧光染料的可控释放。PNIPAM 壳层的渗透性可通过温度进行调控,随温度降低,PNIPAM 壳层溶胀,打开的孔道有利于微球内核中 FITC 分子的释放;反之,当环境温度

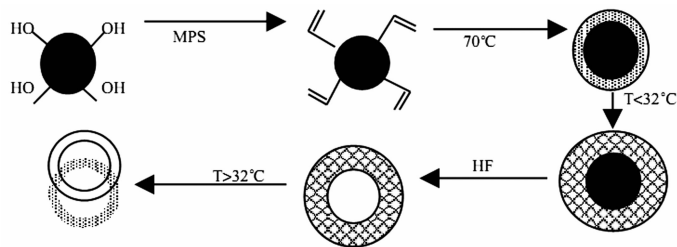


图 1 PNIPAM 中空微胶囊制备过程和其结构转变行为示意图

Figure 1 Schematic illustration of the preparation route and the structural transition behavior of PNIPAM microcontainers

在 PNIPAM 的 LCST 温度之上时,壳层的收缩作用使 FITC 吸附在壳层内部。

1.1.2 pH 敏感性二氧化硅/高分子核-壳复合微凝胶 将具有 pH 敏感性能的微凝胶复合于 SiO_2 表面,可获得壳层具有 pH 响应性二氧化硅/高分子核-壳复合微凝胶材料。Bradley 小组^[30]提出了一种制备具有 pH 敏感性、且壳层较厚的核-壳型 SiO_2 复合微凝胶合成方法。将聚乙烯基吡啶(PVP)微凝胶粒子吸附在带相反电荷、直径约为 $5\mu\text{m}$ 的 SiO_2 微球表面,形成类似“草莓状”结构;通过分离作用,将“草莓状”微球重新分散在水溶液中,将乙烯基吡啶(VP)和二乙烯基苯(DVB)的混合物和油性引发剂一起加入到水溶液中,单体和引发剂吸附到 PVP 外壳层;通过加热引发聚合,形成具有 pH 敏感性能的 SiO_2 /PVP 核-壳型复合微凝胶。研究结果表明,pH 敏感复合微凝胶的性质取决于最初 PVP 粒子的吸附量, SiO_2 表面吸附的 PVP 越多,复合微凝胶所形成的壳层密度越大,壳层越厚,pH 敏感性能越强。

基于交替的无机溶胶-凝胶过程和蒸馏沉淀聚合法,可以获得多层结构 pH 敏感性核-壳结构二氧化硅/高分子复合微凝胶。杨新林小组^[31~37]在合成多层结构核-壳结构敏感性复合材料方面开展了一系列研究工作,例如,通过无机溶胶-凝胶反应合成 SiO_2 单分散微球,经带有双键的有机硅烷化试剂修饰后与甲基丙烯酸(MAA)进行蒸馏沉淀聚合,合成粒径单分散的 SiO_2 /PMAA 核-壳结构微球^[37],再通过交替的无机溶胶-凝胶过程和蒸馏沉淀聚合法,得到不同壳层数的 pH 敏感性多层核-壳结构复合微凝胶材料,如三层核-壳型 SiO_2 /PMAA/ SiO_2 、四层核-壳型 SiO_2 /PMAA1/ SiO_2 /PMAA2 和五层核-壳型 SiO_2 /PMAA1/ SiO_2 /PMAA2/ SiO_2 复合微球材料。研究结果表明,通过选择性刻蚀 SiO_2 ,可得到 pH 响应的双壳层结构 PMAA1/PMAA2 空心高分子微球,PMAA 交联度不同时,内、外壳层可表现出不同的 pH 响应性;若经煅烧去除高分子,还可得到 SiO_2 “核-双壳层”中空微球材料。

1.2 多重敏感性二氧化硅/高分子核-壳复合微凝胶

不同功能性组分的复合,可以获得具有多重敏感特性的复合微凝胶材料,敏感性组分各自的功能特性及几种敏感性组分性能的协同效应使多重敏感性微凝胶表现出更加丰富的环境响应性能。以 SiO_2 微球为核,在其表面进行两种以上高分子单体的聚合,可得到具有多重敏感性能的二氧化硅/高分子复合微凝胶材料,根据敏感特性,这类复合材料主要包括:温度-pH 双重敏感性^[44~46]、温度-磁响应性双重敏感性^[47~49]和其它多重敏感性复合微凝胶^[50]。

1.2.1 温度-pH 双重敏感性二氧化硅/高分子核-壳复合微凝胶 pH 和温度是生理、生物和化学系统中的两个重要因素,因此,具有温度-pH 双重敏感性的二氧化硅/高分子复合微凝胶在分离、化学存储器、记忆元件开关和药物控制释放等领域显示出良好的应用前景^[9, 12, 13]。通常情况下,以 SiO_2 微球为核,通过表面修饰,在其表面进行温度、pH 组分的共聚可形成具有网状结构壳层的二氧化硅/高分子温度-pH 双重敏感性复合微凝胶^[44],或在 SiO_2 微球表面进行两种组分的分步聚合,获得不同壳层^[45]或互穿网状结构^[46]温度-pH 双重敏感性复合微凝胶。

杨新林小组^[44]在单分散 SiO_2 微球表面引入双键,以其为种子进行甲基丙烯酸(MAA)与乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)的蒸馏沉淀共聚,形成核-壳型 SiO_2 /P(EGDMA-co-MAA)复合微球;在其表面均匀沉积 SiO_2 壳层,修饰引入双键,再以其为种子,在其表面进行 N,N -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)与

NIPAM 的蒸馏沉淀聚合,得到表面光滑的 $\text{SiO}_2/\text{PMAA}/\text{SiO}_2/\text{PNIPAM}$ 四层核-壳结构复合微球。若用 HF 选择性去除 SiO_2 层,则得到带有可移动空心内核的双壁空心聚合物微球。这种复合结构微球内部的 PMAA 具有 pH 敏感性,而外部的 PNIPAM 具有温度敏感性,通过调节环境 pH 和温度,可有效控制内部空心微球和外部空心微球的大小。

若在 SiO_2 微球表面进行温度和 pH 两种组分的分步聚合,可得到不同壳层的温度-pH 双重敏感性复合微凝胶。例如,徐首红小组^[45]在 SiO_2 表面进行透明质酸(HA)和 NIPAM 的分步聚合,合成得到一系列具有温度-pH 双重敏感性核-壳结构复合微凝胶。研究表明,复合微凝胶的溶胀性质受 SiO_2 粒径、HA 分子量及 NIPAM 聚合量的共同影响。

查刘生小组^[46]以 SiO_2 -PNIPAM 复合微球为种子,通过氧化聚合使聚丙烯酸(PAA)互穿到 SiO_2 -PNIPAM 微球壳层结构中,形成具有互穿聚合物网络(IPN)结构特征的双重敏感性 SiO_2 -(PNIPAM/PAA)核-壳型复合微球。用氢氟酸去除 SiO_2 ,得到空心聚合物微胶囊。研究发现,通过调节环境的 pH 和温度,可较好控制空心微胶囊粒径。中空微球对温度的响应性受壳层交联度的影响,交联密度越大时,复合微球的温度响应性越小。另外,这种具有中空结构特征微球的溶胀性会影响其渗透能力。

1.2.2 温度(pH)-磁双重敏感性二氧化硅/高分子核-壳复合微凝胶 兼具温度响应性能和磁性能的二氧化硅/高分子核-壳复合微凝胶可以通过温度改变和外磁场调控复合材料性能。例如,汪长春小组^[47]合成了 SiO_2 包覆磁性胶体纳米晶团簇为核、温敏性 PNIPAM 为壳层的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PNIPAM}$ 磁响应性温敏复合微球材料。结果表明,所制备复合微球兼具超顺磁性和温敏特征,其 LCST 在 $34\sim 36^\circ\text{C}$ 之间。另外,该小组^[48]还报道了一种荧光标记、同时具有磁响应性和温敏性的多重响应性的功能复合微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{PNIPAM}$ 的制备方法。利用氢氧化钠刻蚀复合微球内壳层中的 SiO_2 ,形成了核可移动的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PNIPAM}$ 微胶囊;再利用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)修饰剩余的 SiO_2 ,使其表面带有氨基,进一步与异硫氰酸荧光素(FITC)发生键合作用,形成荧光标记的、具有磁性和温敏性的微胶囊材料。

杨武利小组^[49]以具有磁响应性纳米 Fe_3O_4 微粒为核,以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,得到具有磁响应性的介孔 SiO_2 纳米微球(M-MSN);再用硅烷化试剂对 SiO_2 表面进行修饰,引发单体 NIPAM 和 N-羟甲基丙烯酰胺(NHMA)的聚合,得到具有磁、温度双重敏感性 M-MSN/P(NIPAM-co-NHMA)复合微球,如图 2 所示。以光动力治疗(PDT)药物四磺酸酞菁锌(ZnPcS_4)作为模型药物,结果表明,药物释放过程与温度有密切的相关性,当温度在壳层高分子体积相转变温度之上时,药物释放速率比在体积相转变温度下的药物释放速率快得多,使复合微球材料在肿瘤治疗中表现出巨大的应用潜力。

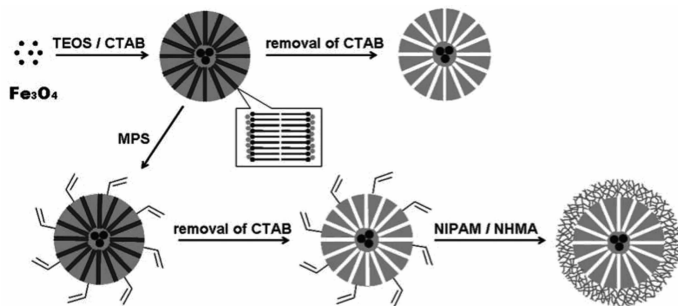


图 2 具有磁响应性的介孔二氧化硅(M-MSN)和 M-MSN/P(NIPAM-co-NHMA)制备过程示意图

Figure 2 Schematic preparation process of magnetic mesoporous silica nanoparticles (M-MSN) and M-MSN/P(NIPAM-co-NHMA)

在合成磁、温度双重敏感的复合微球材料基础上,杨武利小组^[50]提出了在介孔二氧化硅孔道进行敏感性单体聚合的研究思路。在具有磁响应性的介孔 SiO_2 纳米微球介孔内修饰羧基和巯基,通过链转移反应,在介孔孔道内进行 NIPAM 和 NHMA 的共聚反应,制备得到了具有多重响应性的 P(NIPAM-co-NHMA)@M-MSN(-COOH)复合微球材料。复合材料对于阿霉素(DOX)具有较高的载药率,且对药物

释放呈现出温度和 pH 的双重响应性。

2 敏感性高分子/二氧化硅核-壳型复合材料

基于高分子微凝胶“微反应器”或“模板”作用,将 SiO_2 前驱体的溶胶-凝胶过程限制在微凝胶的三维网络结构中或微凝胶的表面,或预先分别制备高分子微凝胶和 SiO_2 微粒,利用表面所带电荷进行组装,即可获得多种结构形态、且具有敏感性能的核-壳型高分子/二氧化硅复合微凝胶材料,依照所合成材料的敏感特性主要分为单一敏感型^[51~62]和多重敏感型^[63~67]复合微凝胶。这类结构复合微凝胶材料已在生物医学、光学、屏蔽防护和传感器等众多领域获得重要应用^[51, 56, 57]。

2.1 单一敏感性高分子/二氧化硅核-壳型复合微凝胶

2.1.1 温度敏感性高分子/二氧化硅核-壳型复合微凝胶 在预先合成的敏感型高分子微凝胶表面或三维网链结构中进行硅酸酯的水解缩合反应,可得到敏感性微凝胶负载二氧化硅的核-壳型复合微凝胶。例如,Banet 小组^[51]将 PNIPAM 微凝胶和 SiO_2 微球混合于过硫酸钠(SPS)溶液中,以 3-(二甲氨基)丙腈(DMAPN)为引发剂,MBA 为交联剂,合成核-壳型 PNIPAM/ SiO_2 有机/无机复合微球。研究发现, SiO_2 和 PNIPAM 通过共价键相结合,使得复合微球的临界相转变温度(LCST)更加接近人体体温(37°C)。Asher 小组^[52]利用分散聚合法合成的表面带有正电荷的 PNIPAM 微凝胶表面进行正硅酸乙酯(TEOS)的水解缩合,得到 PNIPAM/ SiO_2 核-壳型复合微球材料, 90°C 时蒸发溶剂,复合微球形成紧密排列结构,通过高温锻烧的方法除去 PNIPAM 核,可得到空心 SiO_2 光子晶体。

控制硅酸酯的水解过程(如改变温度、pH 等条件),利用 PNIPAM 在较高温度时的塌缩效应,以其作为可移动性模板合成 SiO_2 中空微球。杜滨阳小组^[53]利用自由基聚合法合成线性 PNIPAM, 50°C 时由于 PNIPAM 链的塌缩,形成球形 PNIPAM 聚集体;TEOS 在 50°C 下通过水解缩合形成 SiO_2 微粒,将热的 PNIPAM 聚集体加入,形成表面包覆 SiO_2 微粒的核-壳微球。冷却至室温,PNIPAM 聚集体在完全溶胀状态下,通过低速离心(2000rpm)之后,上清液为溶胀状态的 PNIPAM 聚集体,下层则为形成的中空 SiO_2 微球。该方法的突出优势体现在,不需要通过锻烧或化学刻蚀,只需经过简单的离心洗涤即可除去模板,形成中空 SiO_2 微球。

利用表面键合作用进行高分子微凝胶和 SiO_2 的组装,可以得到“类草莓”状结构敏感性高分子/二氧化硅复合微凝胶材料。例如,Dechezelles 小组^[54]通过两步法合成类草莓型温敏性复合微凝胶:第一步是用沉淀聚合法合成 PNIPAM 微凝胶,在其表面接枝有机硅烷化分子使微凝胶带有 Si-OH 基团;第二步通过两种方法在微凝胶表面生长 SiO_2 纳米粒子,一种是缓慢滴加 SiO_2 前驱体法,另一种是类似 Stöber 法。研究表明,通过控制 SiO_2 前驱体加入速度,可调节微凝胶表面形成的 SiO_2 纳米粒子尺寸和组装密度。该方法不仅可以调节复合微凝胶形貌和尺寸,还可以调控 PNIPAM 溶胀比,即“类草莓”结构复合微凝胶的溶胀比可通过 SiO_2 纳米粒子的尺寸和组装密度进行调控。

除上述提及的方法外,一种新颖、灵活的制备核-壳型复合微球的方法——Pickering 乳液模板法由于其方法简单、渗透性和机械强度等易于调控等特点已引起人们的关注^[55]。Štěpánek 小组^[56]通过反相 Pickering 乳液聚合方法合成具有核-壳结构 PNIPAM/ SiO_2 复合微球。以表面带有 $\text{C}=\text{C}$ 双键的单分散 SiO_2 微粒为颗粒乳化剂,NIPAM 为反应单体,在氮气保护下,利用超声乳化得到油包水型反相 Pickering 乳液;通过引发核中 NIPAM 聚合获得中心为交联结构的 PNIPAM、壳层由 SiO_2 微粒稳定的核-壳型 PNIPAM/ SiO_2 复合微胶囊,如图 3 所示。改变温度可调节 PNIPAM 网络的溶胀、收缩性,以此达到对复合材料渗透性的调控。

以基于反相 Pickering 乳液液滴的纳米 SiO_2 颗粒为稳定剂,王朝阳小组^[57]合成了两类具有温敏特性的 SiO_2 /PNIPAM 复合微胶囊。在稳定的油包水(W/O)型反相 Pickering 乳液中,纳米 SiO_2 颗粒可以在液/液界面进行自组装,NIPAM 单体溶解在悬浮的水滴中,在不同温度下进行聚合。研究结果表明,调

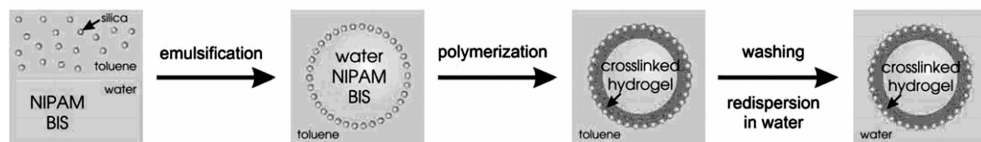


图3 PNIPAM/二氧化硅复合微胶囊制备过程示意图

Figure 3 Schematic illustration of the hybrid PNIPAM/silica microcapsule synthesis

整反应温度,可得到不同超胶体结构的中空微胶囊。当反应温度在 PNIPAM 的 LSCT 以上时,获得双壳层结构的 SiO_2 /PNIPAM 中空微胶囊复合材料;当反应温度低于 LSCT,并经紫外光照射,合成得到了以 PNIPAM 为核、 SiO_2 为壳的核-壳结构微胶囊。

2.1.2 pH 敏感性高分子/二氧化硅核-壳型复合微凝胶 利用 Pickering 乳液模板法也可以制备具有 pH 敏感的 SiO_2 复合微凝胶材料,Armes 小组^[58~61]在这方面开展了一系列研究工作。例如,该小组^[58]以 4-乙烯基吡啶(4VP)为单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂,通过自由基聚合法合成了具有 pH 敏感性的 P4VP- SiO_2 纳米复合微凝胶。以合成的 P4VP- SiO_2 微凝胶为乳化剂,分散于油水体系中得到 Pickering 乳液。研究发现,通过改变 pH 可以调控 Pickering 乳液的稳定性。当 pH 为 8~9 时,乳液中吡啶基团去质子化作用使得微凝胶去溶胀,纳米微凝胶紧密分布在油水界面,形成稳定的 Pickering 乳液;酸性条件时(pH 小于 4),吡啶基团的质子化作用使得微凝胶带有正电荷,粒子间的静电排斥力增强,微凝胶从油水界面脱离进入连续相,此时 Pickering 乳液开始发生相分离和破乳。另外,该小组^[60]通过物理吸附法将 20nm 的 SiO_2 微粒吸附在具有空间稳定性的聚-2-乙烯基吡啶(P2VP)乳胶表面,形成包覆完全的 P2VP- SiO_2 纳米复合微球。

Pich 小组^[62]以预先合成的 2-氨基乙硫醇(AET)修饰的聚 N-乙烯基己内酰胺(PVCL)微凝胶粒子稳定油滴形成 Pickering 乳液,在界面处和超支化的聚乙氧基硅烷(PEOS)发生溶胶-凝胶反应,得到 PVCL/ SiO_2 复合微胶囊。研究表明,微凝胶浓度、水相 pH、反应时间和温度等都会影响复合微胶囊结构,这类结构微胶囊可作为不同封装材料的运输通道。

2.2 多重敏感性高分子/二氧化硅核-壳型复合微凝胶

2.2.1 温度-pH 敏感性高分子/二氧化硅核-壳型复合微凝胶 以预先合成的温度-pH 敏感性共聚微凝胶为模板,再在其表面进行硅酸酯的水解缩合反应,可以得到温度-pH 双重敏感性高分子/二氧化硅核-壳型复合微凝胶。例如,胡道道小组^[63]以 NIPAM 和甲基丙烯酸共聚高分子水凝胶 P(NIPAM-co-MAA)为模板,在碱性环境下,通过控制油水界面 TEOS 在溶胀的微凝胶表面的逐步水解作用,制备得到了 P(NIPAM-co-MAA)/ SiO_2 核-壳型复合微球。研究结果表明,复合微球壳层是由纳米 SiO_2 堆积形成的微米级 SiO_2 微球, SiO_2 壳层随反应时间的延长而变厚。复合微球经高温煅烧,再经超声破碎处理后,形成“空心”结构。此方法得到的空心结构 SiO_2 复合微球不仅具有微米材料易于分离的优点,而且同时兼有纳米级颗粒比表面积大的特点。

我们研究小组^[64]以反相悬浮聚合法制备 NIPAM 和 MAA 的共聚微凝胶 P(NIPAM-co-MAA)为模板,利用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)在碱性条件下的水解缩合反应,制备氨基修饰的 P(NIPAM-co-MAA)/ SiO_2 高分子/无机复合微凝胶,通过微凝胶表面氨基与荧光染料形成复合物,得到核-壳结构温度-pH 双重敏感荧光复合微凝胶。研究结果表明:当 pH 较低时,复合微凝胶显著收缩,吸附到微凝胶内部的荧光染料分子 FITC 只有部分释放,核心处主要呈现染料的绿色荧光;当 pH 较高时,复合微凝胶处于溶胀状态,荧光染料从微凝胶三维网络空间中被完全释放出来,从而可观察到键合在壳层的染料分子的荧光。

利用反相乳液聚合法,张鹏远小组^[65]将 NIPAM 水溶液分散在含甲基丙烯酸甲酯(MMA)和二乙烯基苯(DVB)的油相中,加入经 $\text{C}=\text{C}$ 双键 MPTMS 修饰的纳米 SiO_2 颗粒中,利用超声乳化形成 W/O 型

Pickering 乳液,通过乳液聚合法得到核-壳型 PNIPAM)/PMMA/SiO₂ 复合微胶囊材料。研究发现,胶囊壁包含固体颗粒层和聚合物层,通过调节 MMA 的聚合连续油相及 DVB 浓度,可控制微胶囊壁厚度。控制药物释放实验结果表明,复合胶囊可通过调整壁厚或释放介质的温度来调控药物的释放速度。

2.2.2 pH-磁双重敏感性高分子/二氧化硅核-壳型复合微凝胶 Fe₃O₄ 纳米粒子的超顺磁性能,可实现纳米粒子的分离和循环使用^[66]。例如,Nabid 小组^[67]通过溶胶-凝胶反应在 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子表面包覆 SiO₂ 壳层,经氨基修饰之后利用亲核作用将 2-溴代异丁酰溴(BIBB)键合到复合粒子表面,得到 Fe₃O₄-SiO₂-Br 纳米粒子;再利用原子转移自由基聚合法,以 Fe₃O₄-SiO₂-P4VP 为交联剂,4-乙烯基吡啶为单体,合成 Fe₃O₄-SiO₂-P4VP 有机/无机杂化微凝胶;再以其为模板,可以得到 pH-磁双重敏感的 NiNPs@Fe₃O₄-SiO₂-P4VP 载体催化剂,这种催化剂在不同腈类有机物还原反应中具有较高的催化活性,不仅可以通过改变 pH 来调控其催化活性,而且循环催化七次之后,其催化活性基本保持不变。

3 杂化网络结构二氧化硅-高分子复合微凝胶

将含有双键的硅烷化分子与敏感性单体进行聚合,可以获得具有无机-有机杂化网络结构二氧化硅-高分子复合微凝胶,这种复合材料既保持了无机组分较好的机械强度和化学稳定性,又具有高分子微凝胶的三维网络结构和环境敏感性^[68~70]。

敏感性单体分子与有机硅烷化分子共聚得到杂化网络结构二氧化硅-高分子复合微凝胶,有机硅烷化分子既可作为反应单体,又作为交联剂。例如 Jandt 小组^[68]利用 NIPAM 与 MPTMS 作为反应单体,MPTMS 同时作为交联剂,APS 为引发剂,通过自由基沉淀聚合法合成得到温度敏感性能 P(NIPAM-co-MPTMS)复合微球材料,如图 4 所示。APS 分解形成的酸性环境可促进硅氧烷基团的水解、缩合作用,使其产生交联点,形成 Si—O—Si 键,得到具有交联结构特征的有机-无机杂化网络结构。结果表明,所合成复合微凝胶具有较好的温度敏感性,其相转变温度接近 31℃;随着十二烷基磺酸钠(SDS)浓度增大或 MPTMS 含量减少均可降低杂化微球的粒径。由于该杂化微球的 Si—O—Si 键在氢氟酸中具有可降解性,所以硅氧烷偶联剂做交联剂的微凝胶可被作为模板来制备高度有序和多孔状的聚合物材料。

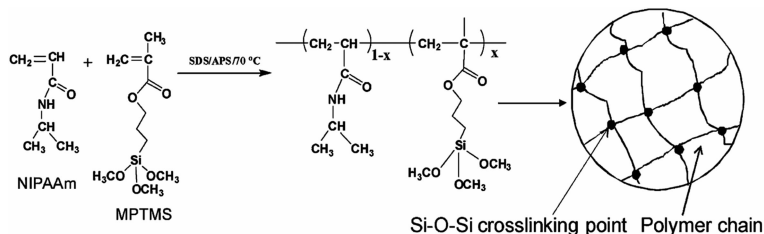


图 4 Si—O—Si 键作为交联剂制备温敏性微凝胶示意图

Figure 4 The synthesis scheme of the temperature-sensitive microgels crosslinked Si—O—Si by bonds

利用甲氧基硅烷水解缩合反应,杜滨阳小组^[71]在不加表面活性剂条件下,通过两种不同方法成功制备了具有温度敏感性的 *N*-异丙基丙烯酸酰胺共聚 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基丙烯酸酯(P(NIPAM-co-TMSPMA))的无机-有机杂化微凝胶。第一种方法通过两步法完成,利用自由基聚合得到 P(NIPAM-co-TMSPMA)线性共聚物,将其水溶液加热至 LCST 之上,引发聚合形成胶体粒子,再通过甲氧基硅烷水解缩合得到温度敏感性有机-无机杂化 P(NIPAM-co-TMSPMA)微凝胶。第二种方法是通过传统的无皂乳液聚合法合成 P(NIPAM-co-TMSPMA)杂化微凝胶,以 NIPAM 和 TMSPMA 作为反应单体,TMSPMA 同时作为交联剂,杂化微凝胶粒径、形态、溶胀以及相变行为依赖于合成过程中 NIPAM 单体浓度、合成温度和 TMSPMA 用量。研究发现,利用无皂乳液聚合法比两步合成法制备得到的杂化微凝胶粒径均一,但是相比于以往用 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂的乳液聚合法,上述两种方法制备得到的杂化微凝胶具有更均匀的微观结构。在此基础上,该小组^[72]利用甲氧基硅烷水解缩合反应成功合成具有

温度和 pH 双重敏感性能的 P(NIPAM-*co*-AM-*co*-TMSPMA) 有机-无机杂化微凝胶材料。结果表明, 在高 pH 条件下, 随着 AM 用量的增加, 杂化微凝胶稳定性随之增加。

研究者们还以表面经带有双键的有机硅烷化试剂修饰的磁性微粒作为交联剂, 以赋予杂化微凝胶磁响应性能。杜滨阳小组^[73]利用功能化修饰的 Fe_3O_4 为交联剂, NIPAM 为单体, 通过无皂乳液聚合方法得到具有温敏性和磁性能的 PNIPAM- Fe_3O_4 杂化微凝胶材料(见图 5)。研究结果表明, PNIPAM- Fe_3O_4 杂化微凝胶呈较大粒径的球形, 且 Fe_3O_4 纳米粒子随机分布在微凝胶杂化网络结构中, 室温下具有超顺磁性; 另外, 杂化微凝胶具有温度敏感性, 且随温度呈现溶胀和收缩的可逆变化。

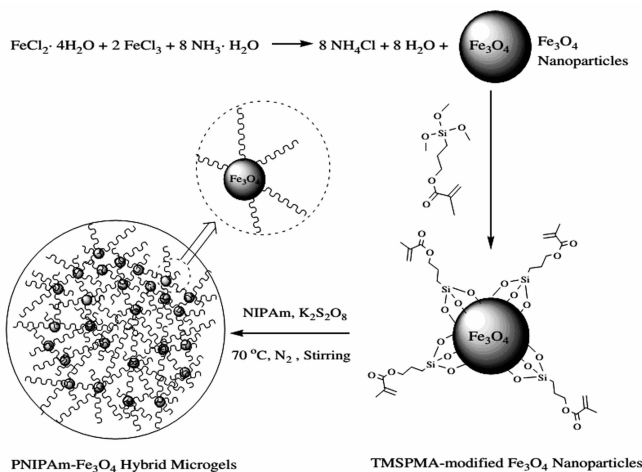


图 5 TMSPMA 修饰 Fe_3O_4 纳米粒子作为交联剂的热敏性 PNIPAm- Fe_3O_4 杂化微凝胶合成过程示意图

Figure 5 The synthetic procedure of thermosensitive PNIPAm- Fe_3O_4 hybrid microgels with TMSPMA-modified Fe_3O_4 nanoparticles as the crosslinker.

我们研究小组^[74]以聚苯乙烯/二氧化硅(PS/SiO_2)复合微球为核, 在其表面进行 NIPAM 和 MPTMS 的共聚反应, 得到壳层含有有机-无机杂化网络结构的 $\text{PS}/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{NIPAM-}co\text{-MPTMS})$ 复合材料。以经巯基化合物(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(MPTS)修饰的复合材料为载体, 以硼氢化钠为还原剂, 柠檬酸钠为稳定剂和辅助还原剂, 控制性还原得到负载纳米金的 $\text{PS}/\text{SiO}_2/\text{P}(\text{NIPAM-}co\text{-MPTMS})\text{-Au}$ 载体催化剂。该结构载体材料形成的空间限域作用可有效控制纳米金粒径和形态, 且载体与纳米金强的相互作用有利于提高其稳定性和催化活性。

环境敏感性高分子微凝胶特有的三维骨架结构不仅对纳米金属的原位还原起到空间限域作用, 可以有效降低纳米金属粒子间的聚集作用。同时, 功能性高分子微凝胶材料作为催化剂载体^[75~77], 可以赋予纳米金属刺激响应性能^[78~81]。尽管温敏性微凝胶负载纳米金属催化剂已有研究, 但多以纯的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺凝胶网络作为负载纳米金属的载体材料。我们研究小组^[82]以具有非交联结构特征的苯乙烯与 NIPAM 共聚微球 $\text{P}(\text{St-NIPAM})$ 为载体, 通过种子乳液聚合在其表面进行 NIPAM 和 MPTMS 的共聚, 合成得到具有温度敏感性能的有机-无机杂化网络结构 $\text{P}(\text{St-NIPAM})/\text{P}(\text{NIPAM-}co\text{-MPTMS})$ 核-壳型复合微凝胶材料; 以其为模板, 乙醇为还原剂, 碱性条件下通过较为温和还原方式控制性还原制备纳米银, 得到负载纳米银的 $\text{P}(\text{St-NIPAM})/\text{P}(\text{NIPAM-}co\text{-MPTMS})\text{-Ag}$ 复合微凝胶材料。在具有温敏性 PNIPAM 凝胶网络中引入有机硅氧烷, 使凝胶网络中形成具有彼此分开的温敏性 PNIPAM 微区, 期望在保持温敏性功能前提下, 强化凝胶网络对反应底物的传质作用。向凝胶中的硅氧烷无机网络结构引入巯基, 实现原位形成纳米金属尺寸和空间分布的有效控制, 提高纳米金属催化活性和催化稳定性。基于表面结构化载体实现对纳米金属的控制性合成思路, 不仅有效改善了纳米金属的稳定性和催化活性, 而且载体的大尺寸也易于实现催化剂的分离与回收。

4 结论与展望

二氧化硅具有易功能化、易去除等特点,通过一定方式与环境敏感性高分子材料进行复合,可得到同时兼具良好化学稳定性和环境刺激响应性的二氧化硅/高分子复合微凝胶材料。两种组分复合方式的不同,可形成不同结构形态的复合微凝胶,例如核-壳结构、多层复合结构、空心结构、微胶囊以及“类草莓”状结构等,在很大程度上拓展了功能性复合材料合成途径。不同结构形态的复合微凝胶材料的比表面、孔道大小和表面亲疏水性等均具有外界条件变化的可控特性,使其在药物控制释放、化学和生物传感、催化剂载体以及分离等重要领域具有潜在的应用研究价值。

敏感性二氧化硅/高分子复合微凝胶材料虽然已取得重要研究成果,但仍存在合成步骤多、不易于大量制备等不足。就应用而言,在药物控释相关领域除了良好的生物相容性和低毒性外,还需考虑材料的刺激响应性变化在实际生物体系中的可观变化和控释效率等因素。另外,基于这类材料作为催化微反应器的设计合成和在多相界面催化反应体系的构筑和机理研究仍是研究者们需关注的课题。

参考文献:

- [1] Stöber W, Fink A, Bohn E. *J Colloid Interf Sci*, 1968, 26(1): 62~69.
- [2] 董鹏. *自然科学进展*, 2000, 10(3): 201~207.
- [3] Zhu Y F, Kockrick E, Ikoma T, Hanagata N, Kaskel S. *Chem Mater*, 2009, 21(12): 2547~2553.
- [4] Liu S H, Han M Y. *Chem Asian J*, 2010, 5(1): 36~45.
- [5] 郭风, 朱桂茹, 高从堦. *化学进展*, 2011, 23(6): 1237~1250.
- [6] Zou H, Wu S S, Shen J. *Chem Rev*, 2008, 108(9): 3893~3957.
- [7] 黄平, 柴仕淦, 袁建军, 路国红, 杨婷婷, 程时远. *化学进展*, 2012, 24(1): 31~38.
- [8] Karg M, Hellweg T. *J Mater Chem*, 2009, 19(46): 8714~8727.
- [9] Furusawa K, Matsumura H, Majima T. *J Colloid Interf Sci*, 2003, 264(1): 95~100.
- [10] Ren G H, Wang W Q, Shang M Y, Zou H Z, Cheng S W. *Langmuir*, 2015, 31(38): 10517~10523.
- [11] Kim H M, Jeong S Y, Hahm E, Kim J, Cha M G, Kim K M, Kang H, Kyeong S, Pham X H, Lee Y S, Jeong D H, Jun B H. *J Ind Eng Chem*, 2016, 33: 22~27.
- [12] 张拥军, 关英, 罗巧芳, 刘鹏霄, 甘添天, 王东东, 邢淑滢, 廖望, 张娅彭, 程丹. *高分子通报*, 2013, (1): 26~39.
- [13] Deng Y H, Yang W L, Wang C C, Fu S K. *Adv Mater*, 2003, 15(20): 1729~1732.
- [14] Antonietti M, Gröhn F, Hartmann J, Bronstein L. *Angew Chem Int Ed*, 1997, 36(19): 2080~2083.
- [15] Martinez-Rubio M I, Ireland T G, Fern G R, Silver J, Snowden M J. *Langmuir*, 2001, 17(22): 7145~7149.
- [16] Pich A, Lu Y, Boyko V, Arndt K F, Adler H J P. *Polymer*, 2003, 44(25): 7651~7659.
- [17] Pich A, Lu Y, Boyko V, Richter S, Arndt K F, Adler H J P. *Polymer*, 2004, 45(4): 1079~1087.
- [18] Narita M, Nomura R, Tomita I, Endo T. *Macromolecules*, 2000, 33(13): 4979~4981.
- [19] Kuang M, Wang D Y, Gao M Y, Hartmann J, Mohwald H. *Chem Mater*, 2005, 17(3): 656~660.
- [20] Qu K G, Wu L, Ren J S, Qu X G. *ACS Appl Mater Interf*, 2012, 4(9): 5001~5009.
- [21] Kowalczyk A, Trzcinska R, Trzebiecka B, Müller A H E, Dworak A, Tsvetanov C B. *Prog Polym Sci*, 2014, 39(1): 43~86.
- [22] 张颖, 房喻, 林书玉, 刘静, 杨娟玲. *物理化学学报*, 2004, 20(08S): 897~901.
- [23] Rosenholm J M, Vlasov I I, Burikov S A. *J Nanosci Nanotechnol*, 2015, 15(2): 959~971.
- [24] Karg M, Wellert S, Pastoriza-Santos I, Lapp A, Liz-Marzán L M, Hellweg T. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10(44): 6708~6716.
- [25] Karg M, Wellert S, Prevost S, Schweins R, Dewhurst C, Liz-Marzán L M, Hellweg T. *Colloid Polym Sci*, 2011, 289(5): 699~709.
- [26] Wang D, Hu J, Zhao R. *RSC Adv*, 2015, 5(101): 82732~82735.
- [27] Liu G Q, Zhu C L, Xu J, Xin Y, Yang T G, Li J, Shi L, Guo Z G, Liu W M. *Colloid Surf B: Biointerfaces*, 2013, 111: 7~14.
- [28] Zha L S, Zhang Y, Yang W L, Fu S K. *Adv Mater*, 2002, 14(15): 1090~1092.
- [29] Deng Y, Wang C C, Shen X Z, Yang W L, Jin L, Gao H, Fu S K. *Chem Eur J*, 2005, 11(20): 6006~6013.
- [30] Atkin R, Bradley M, Vincent B. *Soft Matter*, 2005, 1(2): 160~165.

- [31] Ji M, Yang X L, Wang J Y. *Polymer*, 2009, 50(25): 5970~5979.
- [32] Li G L, Liu G, Kang E T, Neoh K G, Yang X L. *Langmuir*, 2008, 24(16): 9050~9055.
- [33] Li G L, Kang E T, Neoh K G, Yang X L. *Langmuir*, 2009, 25(8): 4361~4364.
- [34] 张晗, 杨新林. *高分子通报*, 2010, (7): 9~23.
- [35] Zhang H, Zhang X, Yang X L. *J Colloid Interf Sci*, 2010, 348(2): 431~440.
- [36] Ji H F, Wang X X, Zhang X, Yang X L. *Chin J Polym Sci*, 2010, 28(5): 807~817.
- [37] Li G L, Shi Q, Yuan S J, Neoh K G, Kang E T, Yang X L. *Chem Mater*, 2010, 22(4): 1309~1317.
- [38] Pelton R. *Adv Colloid Interf Sci*, 2000, 85(1): 1~33.
- [39] Guan Y, Zhang Y J. *Soft Matter*, 2011, 7(14): 6375~6384.
- [40] Torney F, Trewyn B G, Lin V S Y, Wang K. *Nat Nanotechnol*, 2007, 2(5): 295~300.
- [41] He Q J, Shi J L. *J Mater Chem*, 2011, 16(21): 5845~5855.
- [42] Wu S H, Mou C Y, Lin H P. *Chem Soc Rev*, 2013, 9(42): 3862~3875.
- [43] Argyo C, Weiss V, Bräuchle C, Bein T. *Chem Mater*, 2014, 26(1): 435~451.
- [44] Li G L, Lei C L, Wang C H, Neoh K G, Kang E T, Yang X L. *Macromolecules*, 2008, 41(23): 9487~9490.
- [45] 李相晔, 练成, 支东彦, 徐首红, 刘洪来. *化学学报*, 2014, 72(6): 689~696.
- [46] Xing Z M, Wang C L, Yan J, Zhang L, Lan L, Zha L S. *Colloid Polym Sci*, 2010, 288(18): 1723~1729.
- [47] Luo B, Song X J, Zhang F, Xia A, Yang W L, Hu J H, Wang C C. *Langmuir*, 2010, 26(3): 1674~1679.
- [48] Guo J, Yang W L, Deng Y H, Wang C C, Fu S K. *Small*, 2005, 1(7): 737~743.
- [49] Liu C Y, Guo J, W. L. Yang W L, Hu J H, Wang C C, Fu S K. *J Mater Chem*, 2009, 19(27): 4764~4770.
- [50] 刘聪颖, 胡建华, 杨东, 杨武利. *化学学报*, 2009, 67(8): 843~849.
- [51] Banet P, Griesmar P, Serfaty S, Vidal F, Jaouen V, Le Huerou J Y. *J Phys Chem B*, 2009, 113(45): 14914~14919.
- [52] Wang L L, Asher S A. *Chem Mater*, 2009, 21(19): 4608~4613.
- [53] Du B Y, Cao Z, Li Z B, Mei A X, Zhang X H, Nie J J, Xu J T, Fan Z Q. *Langmuir*, 2009, 25(20): 12367~12373.
- [54] Dechézelles J F, Malik V, Crassous J J, Schurtenberger P. *Soft Matter*, 2013, 10(9): 2798~2802.
- [55] 易成林, 杨逸群, 江金强, 刘晓亚, 江明. *化学进展*, 2011, 23(1): 65~79.
- [56] Čejková J, Hanuš J, Štěpánek F. *J Colloid Interf Sci*, 2010, 346(2): 352~360.
- [57] Gao Q X, Wang C Y, Liu H X, Liu X X, Tong Z. *Polymer*, 2009, 50(12): 2587~2594.
- [58] Fujii S, Read E S, Binks B P, Armes S P. *Adv Mater*, 2005, 17(8): 1014~1018.
- [59] Fujii S, Armes S P, Binks B P, Murakami R. *Langmuir*, 2006, 22(16): 6818~6825.
- [60] Dupin D, Schmid A, Balmer J A, Armes S P. *Langmuir*, 2007, 23(23): 11812~11818.
- [61] Balmer J A, Mykhaylyk O O, Fairclough J P A, Ryan A J, Armes S P, Murray M W, Murray K A, Williams N S J. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(7): 2166~2168.
- [62] Agrawal G, Ülpenich A, Zhu X M, Möller M, Pich A. *Chem Mater*, 2014, 26(20): 5882~5891.
- [63] Yang J X, Hu D D, Fang Y, Bai C L, Wang H Y. *Chem Mater*, 2006, 18(20): 4902~4907.
- [64] 胡炜, 张颖. *化学学报*, 2010, 68(18): 1855~1863.
- [65] Zhang K, Wu W, Guo K, Zhang P Y. *Langmuir*, 2010, 26(11): 7971~7980.
- [66] Deng Y H, Qi D W, Deng C H, Zhang X M, Zhao D Y. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(1): 28~29.
- [67] Nabid M R, Bide Y, Niknezhad M. *ChemCatChem*, 2014, (6): 538~546.
- [68] Zhang J T, Liu X L, Fahr A, Jandt K D. *Colloid Polym Sci*, 2008, 286(10): 1209~1213.
- [69] Zhang J T, Pan C J, Keller T. *Macromol Mater Eng*, 2009, 294(6/7): 396~404.
- [70] Zhang J T, Huang S W, Zhuo R X. *Colloid Polym Sci*, 2005, 284(2): 209~213.
- [71] Cao Z, Du B Y, Chen T Y, Nie J J, Xu J T, Fan Z Q. *Langmuir*, 2008, 24(22): 12771~12778.
- [72] Cao Z, Chen T Y, Guo X L, Zhou X J, Nie J J, Xu J T, Fan Z Q, Du B Y. *Chin J Polym Sci*, 2011, 29(4): 439~449.
- [73] Chen T Y, Cao Z, Guo X L, Nie J J, Xu J T, Fan Z Q, Du B Y. *Polymer*, 2011, 52(1): 172~179.
- [74] 王明月, 牛瑞, 黄敏, 张颖. *中国科学: 化学*, 2015, 45(1): 76~89.
- [75] Lu Y, Mei Y, Ballauff M, Drechsler M. *J Phys Chem B*, 2006, 110(9): 3930~3937.
- [76] Lu Y, Ballauff M. *Prog Polym Sci*, 2011, 36(6): 767~792.
- [77] Döring A, Birnbaum W, Kuckling D. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(17): 7391~7420.
- [78] Zhang J T, Wei G, Keller T F, Gallagher H, Stötzl C, Müller F A, Gottschaldt M, Schubert U S, Jandt K D. *Macromol Mater Eng*, 2010, 295(11): 1049~1057.

- [79] Shi S, Zhang L, Wang T, Wang Q M, Gao Y, Wang N. *Soft Matter*, 2013, 9(46): 10966~10970.
- [80] Qi J J, Lv W P, Zhang G H, Li Y, Zhang G L, Zhang F B, Fan X B. *Nanoscale*, 2013, 5(14): 6275~6279.
- [81] 周健, 董旭, 查刘生. 高分子通报, 2015, (6): 1~9.
- [82] 赵甲, 刘立峰, 张颖. 物理化学学报, 2015, 31(8): 1549~1558.

Advances in Synthesis of Sensitive Silica/Polymer Composite Microgel Materials with Different Structures

NIU Rui, WANG Ming-yue, LIU Li-feng, ZHANG Ying*

(*Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, Ministry of Education; School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China*)

Abstract: Sensitive silica/polymer composite microgel materials not only possess excellent chemical stability, hypotoxicity and easily functionality based on silica (SiO_2) nanoparticles, but also present the environmental sensitivity to the external environment stimuli (such as temperature, pH, etc.) inherited from stimuli-responsive polymer microgels. Therefore, this kind of composite materials are widely used in some important fields including drug release, adsorptive separation, carrier, microreactor, etc. According to the structures of sensitive silica/polymer composite materials, this review article will report the progress made in synthesis of three types of composite materials, namely silica/polymer core-shell composite microgels, polymer/silica core-shell composite microgels and hybrid network structure silica/polymer composite microgels.

Key words: Silica; Polymer microgels; Sensitivity; Composite materials