

## 阳离子化热响应微凝胶的合成及在二氧化硅矿化中的应用\*

柴仕淦 张金枝 皮蒙唯 杨婷婷 袁建军\*\* 程时远\*\*

(湖北大学材料科学与工程学院 功能材料绿色制备与应用省部共建教育部重点实验室 武汉 430062)

**摘 要** 采用无皂乳液聚合技术,在亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂的情况下,*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)与甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)发生共聚,生成具有阳离子功能化的热响应微凝胶 poly-(NIPAM-co-DMC). TEM 研究表明该微凝胶粒子的粒径约为 200 nm 左右,具有规则的球形形态. DLS 和  $^1\text{H}$ -NMR 研究证实了微凝胶粒子的最低临界溶液温度(LCST)在 34℃ 左右. 进一步以此微凝胶为模板,在中性条件下,以四甲氧基硅烷(TMOS)为硅源,在此模板上仿生沉积  $\text{SiO}_2$ ,生成 poly(NIPAM-co-DMC)/ $\text{SiO}_2$  杂化纳米粒子. FTIR、TEM、 $^1\text{H}$ -NMR 及 TGA 等研究表明  $\text{SiO}_2$  在聚合物模板上发生了沉积. 能谱分析进一步证明了  $\text{SiO}_2$  主要分布在杂化纳米粒子的壳层区域. 另外,当矿化反应温度高于微凝胶的 LCST 值时,体系生成了具有明显核壳结构的异形杂化粒子.

**关键词**  $\text{SiO}_2$ , 仿生沉积, 杂化纳米粒子, 无皂乳液聚合

聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)具有独特的温敏性,其均聚物具有接近人体温(在 32℃ 左右)的最低临界溶液温度(LCST). 通过与其它单体共聚,PNIPAM 的 LCST 可以得到进一步准确调控,因此在药物释放等生物医学方面显示了重要的应用价值<sup>[1~7]</sup>. 最近,基于 PNIPAM 微凝胶的体系构建和药物释放的应用,引起了人们极大的研究兴趣. PNIPAM 微凝胶通常是在交联剂的存在下通过沉淀聚合方法来合成<sup>[2]</sup>. 如 Fu 等利用沉淀聚合的方法合成了具有阳离子性质的 PNIPAM 微凝胶,研究发现所合成的典型的微凝胶的 LCST 在 32℃ 左右,并发现 LCST 随着阳离子共聚单体的含量改变而改变<sup>[8]</sup>.

为了进一步赋予 PNIPAM 微凝胶光、电、磁等功能,最近人们又通过把 PNIPAM 微凝胶与其它功能无机纳米粒子(如 Au, Pt, Ag, CdS,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等)进行复合<sup>[9~11]</sup>. 这些有机/无机杂化的具有热敏感性的粒子将在光热控制的药物释放、生物标记、固定化、光学以及催化等领域具有重要的应用前景<sup>[12]</sup>. 另一方面, $\text{SiO}_2$  具有高的生物相容性,优越的机械、化学稳定性,丰富的化学设计性,因此纳米二氧化硅在生物医药等方面具有重要的应用价值<sup>[13]</sup>. 然而,基于 PNIPAM 微凝胶的  $\text{SiO}_2$  杂化的

纳米粒子的研究却非常少. 近些年来,基于阳离子聚合物的二氧化硅的仿生合成已经引起了人们非常大的研究兴趣<sup>[14,15]</sup>. Yuan 等报道了基于阳离子纳米纤维和嵌段共聚物胶束为模板的二氧化硅仿生沉积,合成了一系列结构可以准确控制的纳米杂化材料<sup>[16~19]</sup>. 最近,我们进一步拓展阳离子模板体系到基于乳液聚合的胶体体系,即采用阳离子化聚丙烯酰胺微凝胶为模板,在环境条件下合成了形态和介孔结构可控的杂化微球<sup>[20]</sup>. 这里,由于阳离子功能组份均匀分布在微凝胶的网络中,因此二氧化硅的矿化发生在整个微凝胶网络中. 本文报道了基于无皂乳液聚合技术的阳离子功能化的 poly(NIPAM-co-DMC)微凝胶的合成和性质表征,在此基础上,以此阳离子微凝胶为模板,以四甲氧基硅烷(TMOS)为二氧化硅前体,在环境条件下仿生沉积  $\text{SiO}_2$ ,得到 poly(NIPAM-co-DMC)/ $\text{SiO}_2$  杂化纳米粒子. 在该体系中,对二氧化硅仿生合成具有催化功能的阳离子组分主要富集于微凝胶的壳层区域,因此纳米尺寸的二氧化硅的沉积主要被定位于微凝胶的壳层中,最终形成了 poly(NIPAM-co-DMC)/ $\text{SiO}_2$  核壳结构的杂化纳米粒子. 这些结构可控的杂化粒子将预计在药物控制释放等方面有着良好的应用前景.

\* 2009-02-10 收稿,2009-03-10 修稿. 国家自然科学基金(基金号 50703006)、教育部留学回国人员基金、湖北省教育厅重大项目(基金号 z200710001)和武汉市晨光计划(项目号 200750731275)资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: yuanyj1999@yahoo.com.cn;

scheng@public.wh.hb.cn

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

*N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM, 上海物竞化工科技有限公司); 亚甲基双丙烯酰胺 (MBA), 通过乙烷/甲苯 (比例为 60/40) 混合物和甲醇进行纯化; 偶氮二异丁腈盐酸盐 (V50, 湖北黄石龙骏化工有限公司); 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC, 湖北黄石龙骏化工有限公司), 通过碱性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶液纯化; 无水乙醇 (分析纯, 上海振兴化工一厂); 盐酸 (化学纯); 四甲氧基硅烷 (TMOS, 湖北武大有机硅新材料股份有限公司)。

### 1.2 阳离子微凝胶的合成

聚合试验在一个 250 mL 的圆底四颈烧瓶中进行, 圆底四颈烧瓶的四口分别连有温度计, 搅拌器, 冷凝器和氮气的进出口装置, 并配有恒温水浴。用盐酸溶液将 NIPAM, MBA 及 DMC 水溶液的 pH 值调到 4。聚合配方如表 1 所示。在氮气的保护下以 700 r/min 的速度搅拌 30 min 以除去其中的氧气, 当温度上升到 70℃ 时, 加入引发剂 V50 的水溶液, 搅拌速度减慢到 140 r/min。2 min 到 3 min 后, 出现淡蓝色的光, 此时标志反应开始, 继而乳液变成乳白色, 整个反应进行 5 h, 聚合转化率为 99.7%。将得到的乳液经过重复的离心过滤和再分散过程以除去未反应完全的单体和少量的凝集体。最后将此乳液稀释成固含量为 2.0% 的乳液以备后面的实验所用。

| Table 1 The formula of cationic emulsion of poly (NIPAM-co-DMC) |            |            |            |                          |    |
|-----------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|--------------------------|----|
| NIPAM<br>(g)                                                    | DMC<br>(g) | MBA<br>(g) | V50<br>(g) | H <sub>2</sub> O<br>(mL) | pH |
| 2                                                               | 0.02       | 0.2        | 0.02       | 98                       | 4  |

### 1.3 SiO<sub>2</sub> 的沉积

二氧化硅的矿化反应与我们已经报道的方法类似<sup>[21]</sup>。在室温下, 按照一定的比例把 TMOS 加入到经过纯化之后的微凝胶水溶液中, 搅拌反应一定的时间后, 向体系中加入无水乙醇, 经过 3 次离心及超声分散循环处理, 即可得到 poly-(NIPAM-co-DMC)/SiO<sub>2</sub> 杂化纳米粒子。

### 1.4 仪器与表征

NMR 纯聚合物和杂化纳米粒子的 <sup>1</sup>H-NMR 图谱在美国 Varian 公司, 型号为 INOVA 600 的核磁共振谱仪上记录, 所有样品均以 D<sub>2</sub>O 为溶剂, 谱宽为 5824 Hz, 偏转角为 45 度, 扫描次数为 16

次。微凝胶的 LCST 也是由该仪器测试得到, 变温范围为 15℃ 到 50℃。

FTIR 红外光谱由 Perkin Elmer 公司生产的仪器测试得到, 样品在测试过程中用 KBr 压片, 图谱分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 128 次。

TGA 样品的热失重分析在 Perkin Elmer 生产的仪器上进行, 升温范围为从室温到 800℃, 升温速率为 20 K/min。失重部分是由共聚物在高温下发生热分解造成的, 最后残留的部分为热稳定的二氧化硅。

TEM 所有的 TEM 照片都在 Tecnai G20 microscope (FEI Corp. USA) 上观察得到, 工作电压为 200 kV。杂化纳米粒子的元素组成分析也是在该电镜仪器附带的 EDX 能谱上测试得到。

DLS 微凝胶的粒径及 LCST 测试是在乳液经过去离子水稀释后, 然后在 Malvern Zetasizer Nano S, U. K. 粒径仪上测试, 变温范围为 15 ~ 50℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阳离子微凝胶粒子的形态与尺寸

图 1 是所合成微凝胶粒子的典型 TEM 图, 从该图中可以看到, 微凝胶粒子具有规则的球形形态, 尺寸比较均一, 粒子直径大小约为 200 nm。我们进一步采用 DLS 表征了微凝胶粒子在水溶液中的流体力学尺寸, 结果表明微凝胶的直径大约为 440 nm。通过对比 TEM 和 DLS 的结果, 很容易看到 DLS 测试所得到的微凝胶尺寸比 TEM 所观察到的大, 这是因为 TEM 测试时系统处于高度真空下, 因此微凝胶粒子处于“干”的状态, 此时粒子是收缩的; 与此相比, DLS 测试是在室温下水溶液中进行的, 此时微凝胶粒子处于高度的溶胀状态, 具有比较大的流体力学体积。

### 2.2 阳离子微凝胶粒子的低临界溶液温度

PNIPAM 作为一种热敏感的智能型高分子, LCST 是其非常重要的参数之一。PNIPAM 均聚物的 LCST 一般在 32℃ 附近。在水凝胶的状态下, 随着交联度的增大, LCST 会有所增加<sup>[22]</sup>。对于 PNIPAM 微凝胶, LCST 通常通过采用 DLS 技术测试其在水介质中粒径随温度的变化来进行简单的估计。另外, 也有利用其它性质来表征低临界溶液温度的, 如透光率等<sup>[23,24]</sup>。这里首先通过传统的 DLS 测试表征了所合成微凝胶粒子的 LCST。如图 2(a) 所示, DLS 测试所得到的 LCST 结果为 34℃ 左右。进一步, 我们发展了利用 <sup>1</sup>H-NMR 技术来确

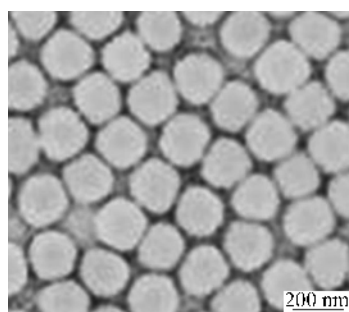


Fig. 1 Representative TEM image of poly(NIPAM-co-DMC) microgel synthesized by soap-free emulsion copolymerization of NIPAM and DMC monomers by using MBA as crosslinker

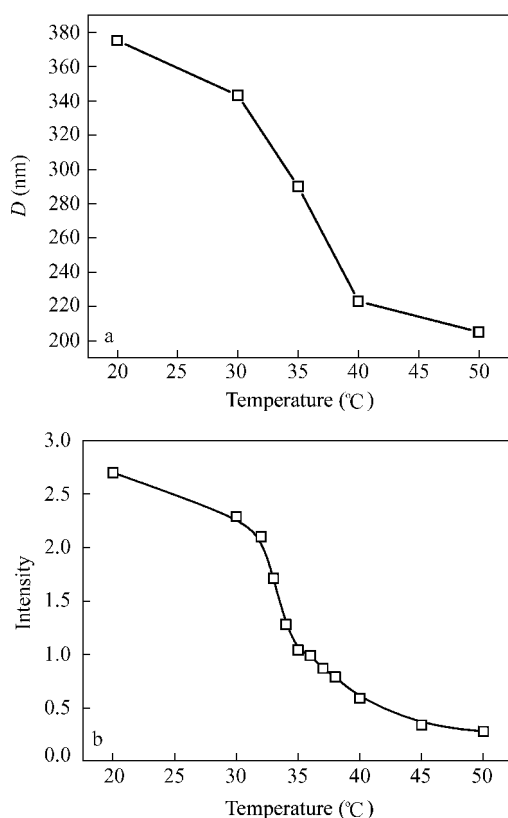


Fig. 2 LCST of poly(NIPAM-co-DMC) microgel estimated by (a) DLS and (b)  $^1\text{H-NMR}$

定微凝胶粒子的 LCST. 如图 2(b) 所示, 以  $-\text{CH}(\text{NH})-$  ( $\delta = 3.80$ ) 处积分值的变化为依据, 随着温度升高, 此聚合物由于其温敏性使得高分子网络逐渐收缩, 分子运动性变差, 使得核磁共振谱仪探测到的 NMR 信号逐渐减弱, 因此此处的积分面积逐渐减小, 在 LCST 处发生突变, 根据突变点计算出 LCST 的值约为  $34^{\circ}\text{C}$ . 结果表明  $^1\text{H-NMR}$  所得到的结果与传统 DLS 测试得到的结果具有很好的一致性. 由此可见,  $^1\text{H-NMR}$  可以作为一种

新的可靠的估计热敏性高分子 LCST 的方法.

### 2.3 poly(NIPAM-co-DMC)/ $\text{SiO}_2$ 杂化纳米粒子的合成

通过对自然界生物体中二氧化硅形成的研究发现, 阳离子的胺类聚合物或者蛋白质在二氧化硅的纳米结构的准确控制以及环境条件下快速沉积起着重要作用<sup>[25]</sup>. 最近的研究已经证实了合成的阳离子胺类高分子, 比如聚赖氨酸、聚乙烯亚胺、聚  $N,N$ -二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯 (PDMA) 以及阳离子的小分子胺类等确实具有在环境条件下催化二氧化硅生成的能力<sup>[26]</sup>. 在我们的微凝胶体系中, 设计采用聚甲基丙烯酸酐氧乙基三甲基氯化铵 (PDMC) 为二氧化硅仿生沉积的功能组分, DMC 单体不仅可以方便的和常规的乳液聚合物技术相融合, 而且价格低廉. 乳液聚合技术的导入, 不仅使仿生合成二氧化硅的结构和形态在更宽的范围内得到调控, 而且具有比较容易的大规模合成的潜力. 这将进一步促进仿生合成二氧化硅在工业技术领域中的广泛应用.

采用 poly(NIPAM-co-DMC) 微凝胶为模板, 二氧化硅可以有效的在 DMC 富集的壳层中可控沉积. 在室温、pH 为中性的条件下, 把 0.4 mL TMOS 加入到 2 mL 固含量为 2.0% 的微凝胶水溶液中, 搅拌反应 2 h, 加入过量无水乙醇, 经过 3 次离心及超声分散循环处理, 便可得到纯净的 poly(NIPAM-co-DMC)/ $\text{SiO}_2$  杂化纳米粒子. 我们首先采用 FTIR 技术定性的确认二氧化硅的有效生成. 图 3(a) 为模板微凝胶的 FTIR 曲线,  $1654\text{ cm}^{-1}$  为酰胺中羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 伸缩振动峰;  $1549\text{ cm}^{-1}$  为仲酰胺中  $-\text{N}-\text{H}$  变形振动峰;  $3300 \sim 3440\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{N}-\text{H}$  伸缩振动峰;  $1459\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{CH}_3$  的不对称弯曲振动峰;  $1388$  和  $1368\text{ cm}^{-1}$  为异丙基上双甲基的对称变形振动耦合分裂形成的双峰. 二氧化硅矿化反应之后, 除了模板聚合物的吸收峰之外, 在  $1088, 950, 796$  和  $473\text{ cm}^{-1}$  处出现了无机  $\text{SiO}_2$  粒子的典型吸收峰 (图 3b). 说明体系中在微凝胶模板作用下, 确实生成了  $\text{SiO}_2$ . 为了对比, 我们也给出了 poly(NIPAM-co-DMC)/ $\text{SiO}_2$  杂化纳米粒子在  $500^{\circ}\text{C}$  下煅烧后所得到纯无机  $\text{SiO}_2$  粒子的吸收峰, 如图 3(c) 所示.

进一步采用 TEM 技术研究了杂化纳米粒子的形态与结构. 图 4(a) 和 4(b) 是在  $20^{\circ}\text{C}$  下用 0.4 mL TMOS 与 2 mL 固含量为 2.0% 的微凝胶

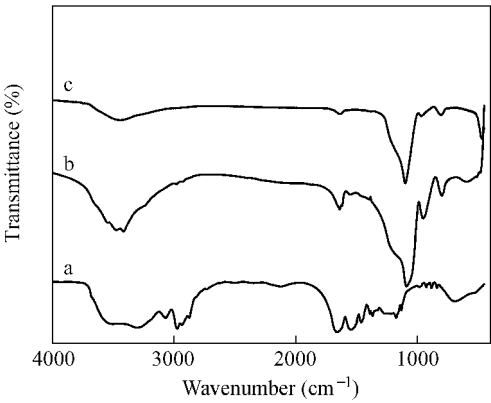


Fig. 3 FTIR spectra of (a) poly (NIPAM-co-DMC) microgel, (b) poly(NIPAM-co-DMC)/SiO<sub>2</sub> hybrid nanoparticles synthesized by stirring a mixture of 0.4 mL TMOS and 2.0 mL of 2.0% microgel solution at 20℃ for 2 h, and (c) pure silica by calcining poly (NIPAM-co-DMC)/SiO<sub>2</sub> hybrid nanoparticles at 500℃ for 3 h

反应得到的杂化纳米粒子的 TEM 照片. 从图中可以看出, 具有大约 5 ~ 10 nm 大小的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子主要集中在杂化粒子的壳层区域. 从能谱分析可知 (图 4c), 杂化纳米粒子中含有 N、O、Si 元素, 说明 SiO<sub>2</sub> 确实在微凝胶模板上发生了沉积. 进一步, 我们通过选择同一个粒子的中心及边缘区域的能谱分析, 来确认粒子的壳层和中心的组成差别. 如表 2 所示, 所合成的杂化纳米粒子中, 壳层中的 Si 与 N 的比例及 O 与 N 的比例都要比核中的大一些, 说明 SiO<sub>2</sub> 矿化沉积主要发生在微凝胶的壳层区域.

在二氧化硅仿生合成的研究中, 几乎所有的矿化沉积实验都是在室温条件下进行. 在这里, 由于微凝胶具有热敏性质, 因此我们试图进一步考察能否采用简单的改变矿化反应温度来对杂化纳米粒子的形态和结构进行调控. 在同图4所示的

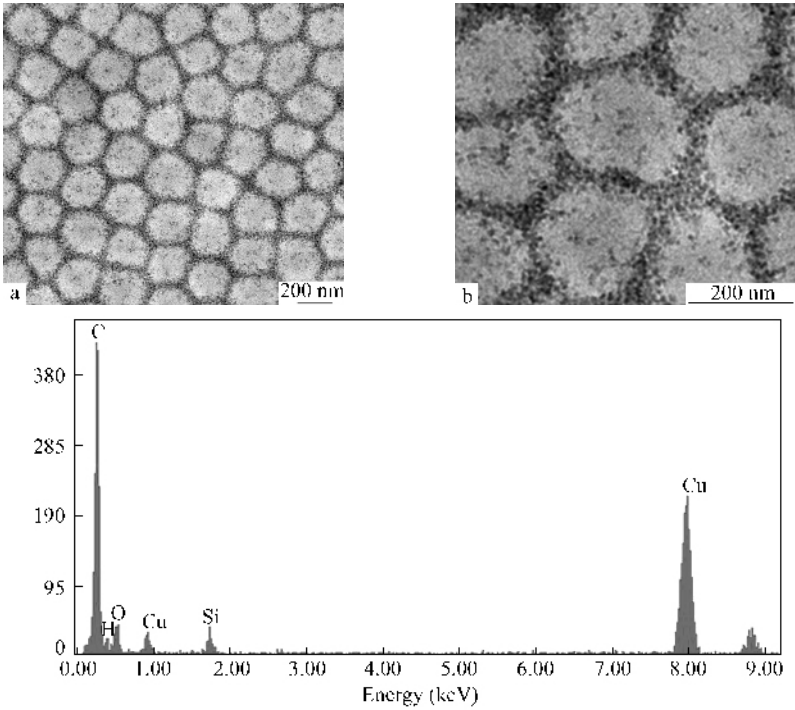


Fig. 4 TEM images of poly(NIPAM-co-DMC)/SiO<sub>2</sub> hybrid nanoparticles synthesized by stirring a mixture of 0.4 mL TMOS and 2.0 mL of 2.0% microgel solution at 20℃ for 2 h(a,b), and EDX spectrum of hybrid nanoparticles (c).

杂化纳米粒子相同的合成条件下, 改变反应温度从 20℃ 到 40℃, 让矿化反应在高于微凝胶的 LCST 温度下进行. 如图 5 所示, 体系生成了明显的具有核壳结构异形结构的杂化纳米粒子. 进一步对这些异形形态的粒子进行了能谱分析, 通过分析同一个纳米粒子的中心及边缘区域, 然后对比粒子核和壳部位的能谱数据, 如表 2 所示, 发现

壳层区域具有比较高的 Si/N 和 O/N 比例, 这意味着在杂化粒子的壳层区域中沉积有更多的二氧化硅. 在二氧化硅矿化反应的同时, 由于体系温度高于 LCST 值, 因此微凝胶粒子处于收缩状态. 我们推测这些异形结构的杂化粒子的形成有可能源于二氧化硅的矿化沉积和微凝胶的收缩协同作用, 目前详细的形成机理尚在进一步研究中. 这一

现象说明对于这些智能型的微凝胶体系,可以方便地通过改变体系的响应参数,来控制所合成杂化粒子的相态和结构.

**Table 2** The ratios of Si/N and O/N in the regions of core and shell of poly(NIPAM-co-DMC)/SiO<sub>2</sub> hybrid nanoparticles

|       | Ratio of Si/N      |                    | Ratio of O/N       |                    |
|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|       | Synthesized at 20℃ | Synthesized at 40℃ | Synthesized at 20℃ | Synthesized at 40℃ |
| Shell | 1.2                | 2.5                | 2.0                | 3.4                |
| Core  | 0.9                | 1.7                | 1.7                | 2.3                |

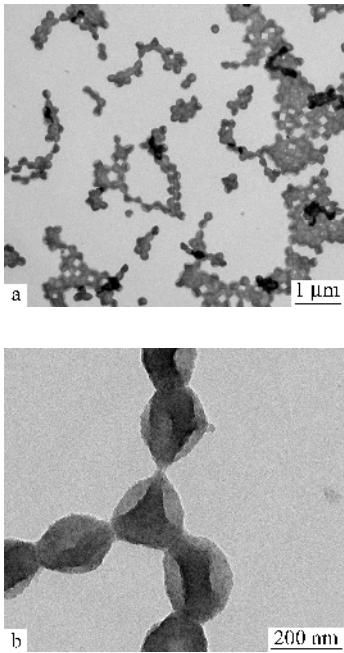


**Fig. 5** TEM image of poly(NIPAM-co-DMC)/SiO<sub>2</sub> hybrid nanoparticles synthesized by stirring a mixture of 0.4 mL TMOS and 2.0 mL of 2.0% microgel solution at 40℃ for 2 h; (b) is a high-magnification image from (a).

2.4 热分析

杂化粒子的组成通过热分析的方法进行了表征. 实验结果表明,20℃时所合成的杂化粒子中(图4),二氧化硅的质量含量为大约32.9%,对于40℃时所合成的杂化粒子(图5),二氧化硅的质量含量约为45.1%. 这是因为在高温条件下,二氧化硅具有比较快的生成速度. 图6给出了前体微凝胶和经过矿化反应所合成的杂化纳米粒子(图4)的热失重曲线. 在整个热失重的过程中,150℃以下为水分的蒸发,从图中可以看出,在150℃之前,杂化纳米粒子所在的曲线一直处在纯聚合物之下,说明杂化纳米粒子失水率相对比较

高,这是因为微凝胶在沉积二氧化硅后,吸水性增强,因此失水也较多. 进一步,从图中还可以看到,聚合物微凝胶前体的热分解开始温度比杂化纳米粒子的低,这说明阳离子微凝胶在沉积二氧化硅之后,热分解温度增加,热稳定性增强.

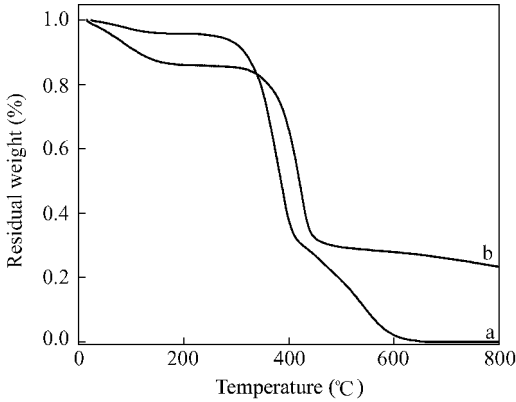


**Fig. 6** TGA curves of (a) poly(NIPAM-co-DMC) microgel and (b) poly(NIPAM-co-DMC)/SiO<sub>2</sub> hybrid nanoparticles synthesized by stirring a mixture of 0.4 mL TMOS and 2.0 mL of 2.0% microgel solution at 20℃ for 2 h

2.5 <sup>1</sup>H-NMR 分析

<sup>1</sup>H-NMR 分析进一步支持了二氧化硅在微凝胶模板上的沉积. 图7是前体微凝胶 poly(NIPAM-co-DMC) 和 poly(NIPAM-co-DMC)/SiO<sub>2</sub> 杂化纳米粒子的<sup>1</sup>H-NMR 图. 二者均以 D<sub>2</sub>O 为溶剂. 在图7(a)中,δ = 1.1 处为 CH<sub>3</sub> 的信号,δ = 1.4 附近为 CH<sub>2</sub> 的信号,δ = 1.9 处为 -CH(CH<sub>2</sub>) 中 CH 的信号,δ = 3.8 附近为 -CH(NH)- 中 CH 的信号,这些信号是与 PNIPAM 相符合的,由于共

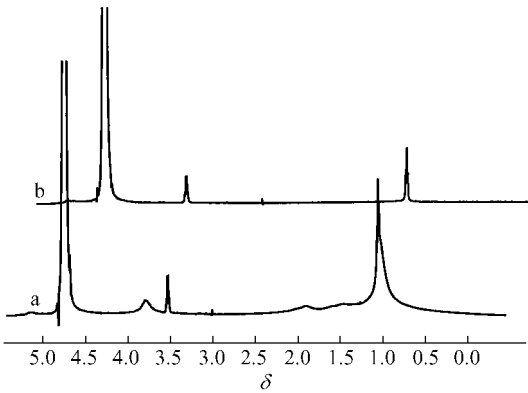


**Fig. 7** <sup>1</sup>H-NMR spectra of (a) poly(NIPAM-co-DMC) microgel and (b) poly(NIPAM-co-DMC)/SiO<sub>2</sub> hybrid nanoparticles synthesized by stirring a mixture of 0.4 mL TMOS and 2.0 mL of 2.0% microgel solution at 20℃ for 2 h

聚物中阳离子单体 DMC 的含量很少,只占主单体 NIPAM 的大约 1%,所以没有在 <sup>1</sup>H-NMR 图谱中表现出来.为了使结果具有可比性,在样品中加了一定量乙醇作为内标.但是当微凝胶沉积了 SiO<sub>2</sub> 之后,如图 7(b) 所示,除了可以看见内标乙醇的信号之外,聚合物的 NMR 信号消失了,可能的原因是阳离子微凝胶被沉积了交联的 SiO<sub>2</sub> 网络后,凝胶网络中分子链的运动性显著低下,导致 NMR 仪器检测不到聚合物的信号.

3 结论

通过无皂乳液聚合合成了阳离子型微凝胶

poly(NIPAM-co-DMC),采用 DLS 和 <sup>1</sup>H-NMR 技术表征了所合成微凝胶的 LCST. 进一步采用该阳离子功能化的微凝胶为模板,在中性条件下,利用 TMOS 为硅源仿生沉积 SiO<sub>2</sub>,生成杂化纳米粒子 poly(NIPAM-co-DMC)/SiO<sub>2</sub>. FTIR、TEM、<sup>1</sup>H-NMR、TGA 等表征手段证明了 SiO<sub>2</sub> 确实在聚合物模板上发生了沉积,能谱分析支持了 SiO<sub>2</sub> 的矿化沉积主要发生在微凝胶的壳层区域.当矿化反应的温度高于微凝胶的 LCST 值时,由于二氧化硅的矿化沉积和微凝胶的收缩的协同作用,体系生成了具有明显核壳结构的异形杂化粒子.

REFERENCES

1 Ki m K S,Vincent B. Polym J,2005,37 565 ~ 570  
2 Pelton R. Adv Colloid Interf Sci,2000,85 1 ~ 33  
3 Zhang Y W,Jiang M,Zhao J X,Ren X W,Chen D Y,Zhang G Z. Adv Funct Mater, 2005,15 695 ~ 699  
4 Ma X M,Cui Y J,Zhao X,Zheng S X,Tang X Z. J Colloid Inter Sci,2004, 276 53 ~ 59  
5 Lopez-Leon T,Ortega-Vinuesa J L,Bastos-Gonzalez D,Elaissari A. J Phys Chem B,2006,110 4629 ~ 4636  
6 Hasan U,Bryan N,Niki K,Gao T J. Biotechnol Bioeng,2001,73 510 ~ 521  
7 Zhang S B,Chu L Y,Dan X,Zhang J,Ju X J,Xie R. Polym Adv Technol,2008,19 937 ~ 943  
8 Zha L S,Hu J H,Wang C C,Fu S K,Luo M F. Colloid Polym Sci,2002,280 1116 ~ 1121  
9 Rubio-Retama J,Zafeiropoulos N E,Serafinelli C,Rojas-Reyna R,Voit B,Cabarcos E L,Stamm M. Langmuir,2007,23 10280 ~ 10285  
10 Mallika D,Nicolas S,Daniele F,Eugenia K. Langmuir,2007,23 196 ~ 201  
11 Dong Y,Ma Y,Zhai T Y,Shen F G,Zeng Y,Fu H B,Yao J N. Macromol Rapid Commun,2007,28 2339-2345  
12 Das M,Zhang H,Kumacheva E. Annu Rev Mater Res,2006,36 117 ~ 142  
13 Slowing I I,Trewyn B G,Giri S,Lin V S Y. Adv Funct Mater,2007,17 1225 ~ 1236  
14 Dickerson M B,Sandhage K H,Naik R R. Chem Rev,2008,108 4935-4978  
15 Meldrum F C,Colfen H. Chem Rev,2008,108 4332-4432  
16 Yuan J J,Zhu P X,Fukasawa N,Jin R H. Adv Funct Mater,2006,16 2205 ~ 2212  
17 Yuan J J,Jin R H. Adv Mater,2005,17 885 ~ 888  
18 Jin R H,Yuan J J. Chem Commun,2005,(11) 1399 ~ 1401  
19 Yuan J J,Mykhaylyk O O,Ryan A J,Armes S P. J Am Chem Soc,2007,129 1717 ~ 1723  
20 Zhou F,Li S,Vo D,Yuan J J,Chai S G,Gao Q,Armes S P,Lu C J,Cheng S Y. Langmuir,2007,23 9737 ~ 9744  
21 Gao Qing(高庆),Zhou Fen(周芬),Yuan Jianjun(袁建军),Cheng Shiyuan(程时远). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(3) : 271 ~ 276  
22 Mikael R,Brian V. React Funct Polym,2004,58 203 ~ 211  
23 Wu C. Polymer,1998,39 4609 ~ 4619  
24 Schild H G. Prog Polym Sci,1992,17 163 ~ 249  
25 Patwardhan S V,Clarson S J,Perry C C. Chem Commun,2005,(9) 1113 ~ 1121  
26 Brutchey R L,Morse D E. Chem Rev,2008,108 4915 ~ 4934

## SYNTHESIS OF CATIONIC THERMO-RESPONSIVE MICROGELS AND THEIR APPLICATION FOR BIOMIMETIC MINERALIZATION OF SILICA

CHAI Shigan, ZHANG Jinzhi, PI Mengwei, YANG Tingting, YUAN Jianjun, CHENG Shiyuan

(Ministry-of-Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of

Functional Materials, Faculty of Materials Sciences and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062)

**Abstract** Cationic thermo-responsive microgels of P(NIPAM-co-DMC) were synthesized by copolymerizing monomers of *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) and 2-methylacryloyloxyethyltrimethyl ammonium chloride (DMC) in the presence of a crosslinker *N,N'*-methylene-bis-acrylamide (MBA) by soap-free emulsion polymerization. TEM observation indicates that the average diameter of copolymer microgels is about 200 nm. The lower critical solution temperature (LCST) of the prepared microgel is estimated to be about 34°C by both DLS and <sup>1</sup>H-NMR measurements. This cationic microgel was further used as a colloidal template for biomimetic mineralization of silica. The silica deposition was performed by simply stirring a mixture of aqueous solution of microgel and TMOS at room temperature and neutral pH. The combination of FTIR, TEM, <sup>1</sup>H-NMR and TGA characterizations indicated that silica mainly deposited on the shell region of microgels. Moreover, we observed that hybrid nanoparticles with shringaged shape were formed when the silicification was performed at 40°C.

**Keywords** SiO<sub>2</sub>, Biomimetic deposition, Hybrid nano particles, Soap-free emulsion polymerization