



原位成核生长法制备草莓状多级结构 聚合物-有机硅复合微球

毛贻静, 潘栋宇, 张潇天, 曹志海, 戚栋明, 孙阳艺

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要:报道了通过原位成核生长法高效构筑草莓状多级结构聚合物-有机硅复合微球的方法。以聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)为稳定剂制备得到的粒径均一的聚苯乙烯(PS)微球为中心核粒子, 吸附自组装的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)胶束后, 与水解过的硅烷偶联剂(BTEE/TEOS)混合, 得到草莓状的 PS@oSiO₂ 复合微球。通过引入 CTAB 胶束对核种子粒子进行改性及对后续生长有机硅进行预水解, 通过调控 CTAB 胶束液用量及有机硅水解缩合反应条件, 可有效控制 PS 微球和有机硅前驱物之间的反应动力学, 最终可控制备表面凸起小粒子粒径及覆盖度可调的草莓状 PS@oSiO₂ 复合微球。该研究不仅有利于了解原位成核生长法制备草莓状复合微球的形成机制, 还对开发高性能浸润性表界面具有重要意义。

关键词: 原位成核生长; 草莓状; 有机硅; 复合微球; 动力学可控

中图分类号: O6

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019)03-0174-08

Preparation of raspberry-like polystyrene/organosilica composite microspheres with hierarchical structure by in-situ nucleation and growth method

MAO Yijing, PAN Dongyu, ZHANG Xiaotian, CAO Zhihai, QI Dongming, SUN Yangyi

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper presents an *in situ* nucleation and growth method to efficiently construct raspberry-like polymer-organosilica composite microspheres with hierarchical structure. In the approach, PS microspheres with uniform particle size prepared by using polyvinylpyrrolidone (PVP) as the stabilizer served as the core particles and then adsorbed self-assembled CTAB micelles. Then, PS microspheres were mixed with hydrolyzed organosilane (BTEE/TEOS) to gain raspberry-like PS @ oSiO₂ composite microspheres. The CTAB micelles were introduced to modify the core seed particles and pre-hydrolyze the subsequent grown organosilica. Reaction kinetics between PS microspheres and organosilica precursor could be effectively controlled by adjusting the amount of CTAB micelles and the hydrolysis and condensation reaction conditions of organosilica. Finally, the raspberry-like PS @ oSiO₂ composite microspheres with adjustable particle size and coverage were controllably prepared. This study not only helps to understand the formation mechanism of the raspberry-like composite microspheres prepared by *in situ* nucleation and growth method, but also has great significance in developing high-performance infiltrating surface interfaces.

收稿日期: 2018-09-12 网络出版日期: 2018-11-01

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51703203); 浙江省自然科学基金青年基金项目(LQ17E030004)

作者简介: 毛贻静(1993-), 女, 河南新乡人, 硕士研究生, 主要从事聚合物微球制备与表征方面的研究。

通信作者: 孙阳艺, E-mail: yangyisun@zstu.edu.cn

Key words: *In situ* nucleation and growth; raspberry-like; organosilica; composite microspheres; kinetic-controlled

0 引言

草莓型复合微球,由小的凸起粒子包覆在大的核粒子表面组成,因其独特的微-纳阶层结构、分层异质性质、大的比表面积及表面粗糙度,具有优异的物理化学性能^[1],在构筑超疏水/超亲水涂层上表现出巨大的应用潜力^[2-4],因而引起人们的广泛关注。

有关草莓型复合微球制备方法的相关报道^[5-7]已屡见不鲜。其中,前驱物在预先制备的大的核粒子表面上生长的原位成核生长法,因使用的核粒子组成多样、尺度可控、易于改性等优点,可制备粒径、组成多样的草莓型复合微球;并且通过第二种物质在核粒子表面的成核、生长过程,模拟自然界中微-纳复合结构的形成过程,其研究非常具有吸引力。Yu等^[8]以PVP为稳定剂,由分散聚合制备得到的PS微球为模板,通过控制PS微球表面PVP的分子量和影响TEOS水解缩合反应的氨水的用量,利用PVP分子中的氨基共价键作用锚固SiO₂小粒子,制备了粒径和覆盖率可调的草莓状PS@oSiO₂复合微球。Zhang等^[9]以聚丙烯酸为稳定剂制备得到的PS微球为核粒子,通过氢键作用在其表面原位成核生长出SiO₂小粒子,得到了草莓型PS@oSiO₂微球。这些研究借助共价键或氢键作用实现了SiO₂小粒子在PS微球表面的原位成核和生长,但是种子粒子需要进行一定的物理方法处理或者化学基团添加,表面性质并不能很好的控制,后续生长物质与中心核粒子之间的相互作用力较难调控,只能通过控制后续生长物质的反应动力学这一单一因素,实现草莓型复合微球的形态调控,对其成核生长过程机理并没有进行详细的分析。

本文用一种简单、动力学可控的原位成核生长法,制备表面凸起小粒子且粒径及覆盖度可调的草莓型PS@oSiO₂复合微球。通过引入CTAB胶束对核种子粒子进行改性及对后续生长有机硅烷偶联剂进行预水解的策略,有效控制PS微球和有机硅前驱物之间的反应动力学,最终制备得到了草莓状PS@oSiO₂复合微球。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙烯(St,99.0%),天津市永大化学试剂有限

公司;氨水(NH₃·H₂O,25.0%~28.0%),无锡市展望化工试剂有限公司;2,2-偶氮二异丁腈(AIBN,98.0%)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w=55000$)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,99.0%)、1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷(BTEE,≥97.0%)、正硅酸乙酯(TEOS,≥99.0%),阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇(EtOH,≥99.7%)、冰醋酸(HAc,≥99.5%),杭州高品化学试剂有限公司。上述试剂均未经处理,直接使用。实验所用的水均为去离子水。

1.2 PS微球的制备

以PVP为稳定剂,AIBN为油溶性引发剂,采用分散聚合法制备PS微球。具体步骤为:称取2.00 g PVP溶解于100 mL无水乙醇中,混合均匀,称取0.06 g AIBN溶解在10.00 g St中,分别加入四口烧瓶中,在250 r/min下搅拌0.5 h,通氮气1.0 h后,升温到70℃,保持搅拌及氮气保护,1.0 h后加入提前混合均匀的5.00 g St/50 mL无水乙醇,在此条件下反应24.0 h,得到PS微球分散液。然后将此微球分散液过筛到试剂瓶中,后续直接使用。

1.3 草莓状PS@oSiO₂复合微球的制备

采用原位成核生长的溶胶-凝胶法制备草莓状PS@oSiO₂复合微球。具体步骤为:取上述合成的PS微球分散液5.0 g加入到10 mL去离子水和15 mL无水乙醇混合液中,室温下搅拌0.5 h,升温到50℃,加入1.0 mL的氨水,5 min后,加入一定浓度的CTAB胶束溶液(具体见表1),随后快速加入一定量的在40℃下水解一定时间的硅烷偶联剂混合液(具体见表1),在50℃下搅拌反应8.0 h,冷却至室温后,产物用乙醇/去离子水离心分离,最终得到草莓状复合微球。具体实验配方及结果如表1所示。

1.4 测试与表征

采用透射电子显微镜(TEM,JEM-1230型)及场发射扫描电镜(FESEM,SU8010)用于观测复合微球的形貌。

采用纳米激光粒度仪(DLS,Malvern,Nano ZS)测量复合微球粒径及Zeta电位。

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 5700,USA)表征复合微球的组成。

采用热重分析仪(TGA,PYRIS 1,USA)测量

复合微球的失重,升温速率为 10 ℃/min。

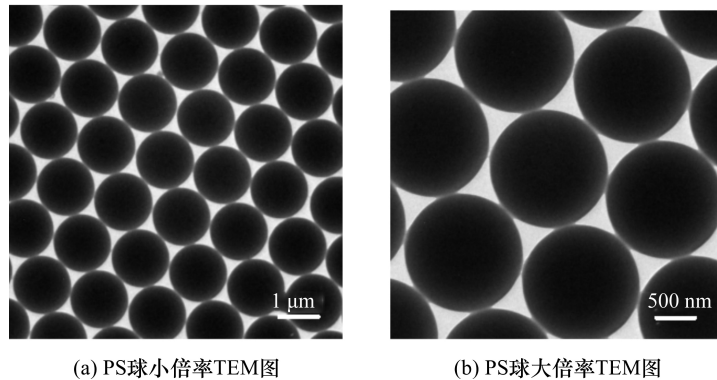
采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha, Thermo Fisher Scientific)表征复合微球表面的元素组成。

表 1 草莓状 PS@oSiO₂ 复合微球实验配方及结果

序号	CTAB 胶束溶液		水解溶液		粒径/nm (TEM)
	CTAB /g	溶液 含量/mL	溶液 含量/mL	水解 时间/min	
	10 mL H ₂ O, 40 ℃		0.2 mL BTEE/0.8 mL TEOS, 40 ℃, 7.5 mL EtOH/2.5 mL HAc (pH≈4)		
1	0.1	1.0	2.0	30	1250.0±7.1
2	0.1	2.0	2.0	30	1303.0±23.1
3	0.1	3.0	2.0	30	1395.0±7.3
4	0.1	4.0	2.0	30	1355.0±33.3
5	0.1	2.0	0.5	30	1366.0±40.3
6	0.1	2.0	1.0	30	1357.0±41.8
7	0.1	2.0	1.0	10	1385.0±23.8
8	0.1	2.0	1.0	20	1369.0±15.5
9	0.1	2.0	1.0	45	1345.0±7.7

2 结果与讨论

草莓状 PS@oSiO₂ 复合微球的形成过程如图 1 所示。首先,表面活性剂 CTAB 在水中自组装形成胶束,加入含 PS 微球的溶液中,吸附到微球表面形



2.2 草莓状 PS@oSiO₂ 复合微球的表征

以单分散的 PS 微球作为种子,吸附 CTAB 胶束溶液后,在碱性条件下,有机硅烷在 PS 微球表面经溶胶-凝胶反应原位成核生长出 oSiO₂ 小粒子,得到的复合微球的 TEM 和 SEM 照片如图 3 所示。从 TEM 图可以看出,复合微球整体上形态规整,微球之间界限明显,保持了较好的单分散性,微球表面粗糙,出现了一些粒径约为 102.5 nm 的小凸起,呈现典型的草莓状结构,其整体粒径约为 1385.0 nm。SEM 照片进一步观察到复合微球表面不仅具有明

成 PS@oCTAB 胶束微球,随后加入在乙醇和稀醋酸溶液中预水解的有机硅烷溶液,有机硅烷前驱物通过静电作用吸附到 PS@CTAB 胶束微球表面,在碱性条件下,迅速发生水解缩合反应生成杂化的 oSiO₂ 小粒子,得到具有不同粒径表面凸起粒子和不同表面粗糙度的草莓状 PS@oSiO₂ 复合微球。

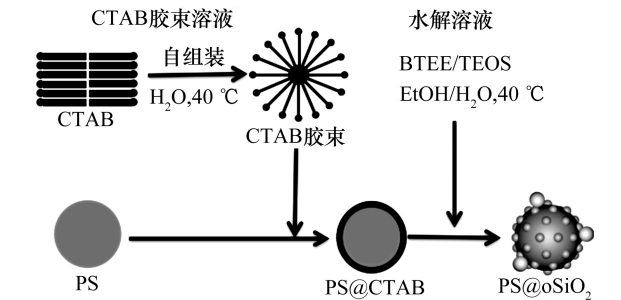
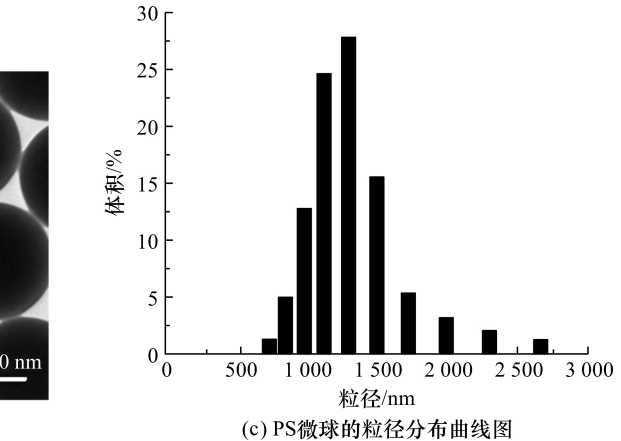


图 1 草莓状 PS@oSiO₂ 复合微球的合成过程示意

2.1 PS 微球的形貌表征

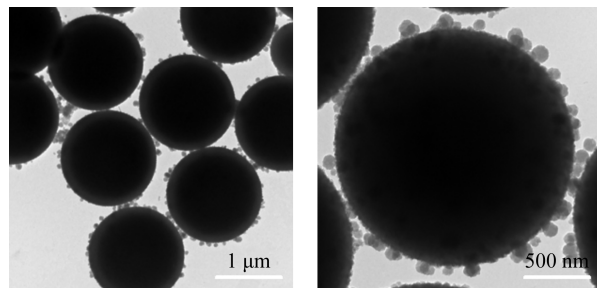
图 2 为采用分散聚合制备的 PS 微球的 TEM 图,从图中可以看出 PS 微球粒径均一,为 1150.0 nm。DLS 所得粒径大约 1200.0 nm,多分散系数为 0.108,表明具有良好的单分散性。TEM 所得的粒径比 DLS 所得的粒径略小,这主要是由于 DLS 测试的是湿态下微球的水合粒径,包含微球表面的水合层。



显的小凸起分布,并且其分布呈现多层分级结构,一层致密分布的小 oSiO₂ 粒子表面上又吸附了一些稍大的 oSiO₂ 粒子。复合微球的 Zeta 电位为-24.0 mV,可见微球表面带负电,表明具有较好的水分散性。

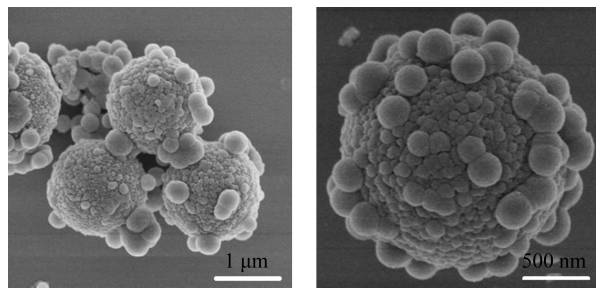
图 4 为 PS 种子微球及草莓状 PS@oSiO₂ 复合微球的红外光谱图。由图 4(a)可知,PS 微球的红外光谱出现了苯环的特征吸收峰(位于 3025、1600、1492、1450、757 cm⁻¹ 及 698 cm⁻¹ 处),1682、1291 cm⁻¹处峰分别归属于 PVP 吡咯烷酮环上的 C=O

及 C—N 键的伸缩振动峰,表明 PVP 成功负载在 PS 微球表面^[8]。在 PS 微球表面原位生长 oSiO_2 后,如图 4(b)所示,在 463 、 753 cm^{-1} 出现了新的特征吸收峰,分别归属于 Si—O 键的不对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰, 1093 cm^{-1} 归属于 Si—O—Si



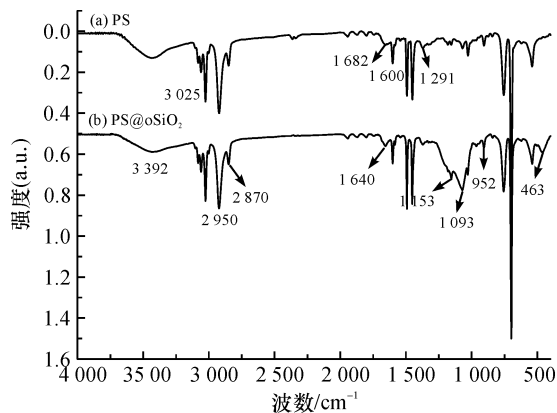
(a) 小倍率TEM

(b) 大倍率TEM

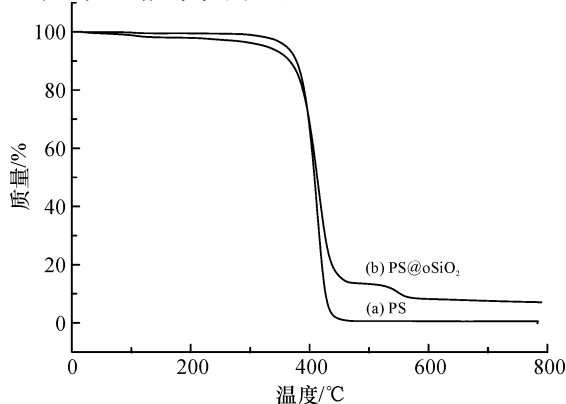


(c) 小倍率SEM

(d) 大倍率SEM

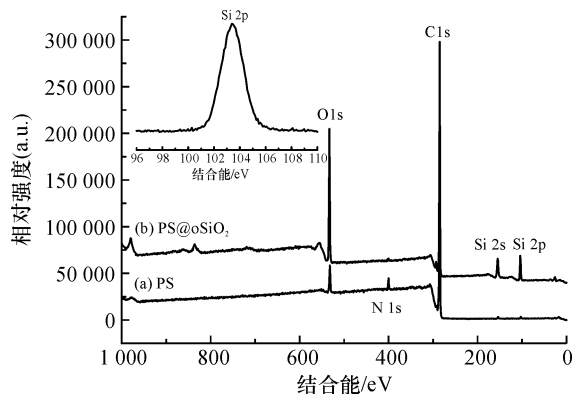
图 3 草莓状 PS@ oSiO_2 复合微球的形貌图图 4 PS 微球和 PS@ oSiO_2 复合微球的红外光谱图

为了进一步分析 PS 微球表面原位生长的 oSiO_2 的含量,分别测试了 PS 微球和 PS@ oSiO_2 复合微球的热失重曲线。如图 5 所示,PS 微球在 $448\text{ }^{\circ}\text{C}$ 完全分解,剩余质量比为 0.66% 。当其表面原位覆盖 oSiO_2 小粒子后,最终残余量为 8.48% ,其中,在 $470\sim 569\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,为 BTEE 中的 C—C 键分解^[11]。进一步证明了有机-无机杂化的 oSiO_2 小粒子生长到 PS 微球表面上。

图 5 PS 微球和 PS@ oSiO_2 复合微球的 TG 曲线

键的伸缩振动峰, 1153 cm^{-1} 归属于 Si—C 键的特征吸收峰,进一步说明有机-无机杂化的 oSiO_2 小粒子成功生长到 PS 微球表面。 2870 、 2950 cm^{-1} 处分别为 CTAB 中的 C—H 键的对称和反对称伸缩振动吸收峰,表明 CTAB 分子也吸附到微球上^[10]。

X 射线光电子能谱仪(XPS)进一步表征了 PS 种子微球和 PS@ oSiO_2 复合微球的表面组成。如图 6 所示,单纯 PS 微球的 XPS 仅出现 C 1s(284.82 eV)、O 1s(531.67 eV)、N 1s(401.73 eV)的能谱峰,O、N 的能谱峰归属于 PVP 分子,表明 PVP 在分散聚合中吸附到 PS 微球表面。在 PS@ oSiO_2 复合微球的谱图中,出现了另两个典型的位于 110.68 eV 、 103.42 eV 处的 Si 2s、Si 2p 能谱峰,且表面碳元素的相对摩尔含量从 93.76% 下降到 67.03% ,氧元素的相对摩尔原子含量从 5.20% 增加到 21.42% ,Si 元素的相对摩尔原子含量为 11.54% 。进一步证明了 PS 微球球表面上存在有机-无机杂化的 oSiO_2 粒子。

图 6 PS 微球和 PS@ oSiO_2 复合微球的 XPS 谱图

2.3 CTAB 胶束溶液用量对 PS@ oSiO_2 复合微球形貌的影响

在制备过程中,在 PVP 稳定的 PS 微球表面上先吸附 CTAB 胶束溶液,随后杂化的 oSiO_2 粒子在 PS 微球表面原位成核生长。研究了 CTAB 胶束溶液用量对 PS@ oSiO_2 复合微球形貌和表面粗糙度的影响。不同 CTAB 胶束溶液用量的复合微球的

TEM图及相对应的SEM如图7所示。当加入1.0 mL CTAB胶束溶液时,PS微球表面粗糙度并没有直观的提升,仅出现较小的凸起(图7(a)、图7(a₁))。当CTAB胶束溶液增加到2.0 mL时,PS微球表面粗糙度出现明显的提升,有一些115.0 nm的凸起出现(图7(b)、图7(b₁))。随着CTAB胶束溶液用量进一步增加到3.0 mL,PS微球表面凸起粒子的粒径明显增大,可达275.0 nm,草莓形态变的更加显著(图7(c)、图7(c₁))。进一步增加CTAB胶束溶液的用量到4.0 mL,微球表面生长的杂化 oSiO_2 粒子数目反而减少,复合微球表面变的平整,大粒子在PS微球表面附近单独成核(图7(d)、

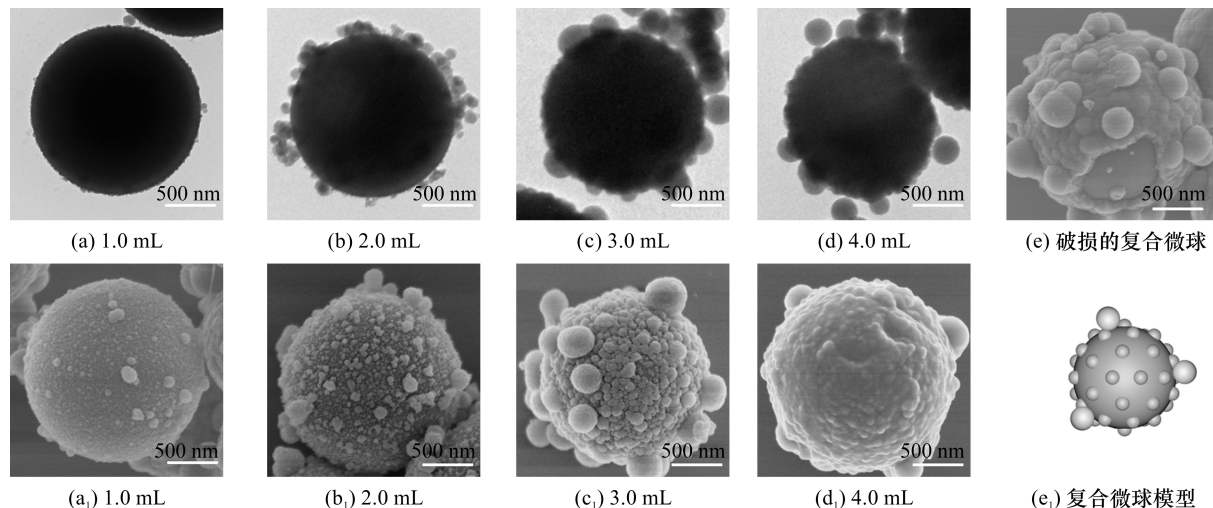


图7 不同CTAB胶束溶液用量的复合微球的TEM图及相对应的SEM图

2.4 有机硅烷水解液用量对PS@ oSiO_2 复合微球的影响

有机硅烷进行预水解后,经水解缩合反应产生杂化的 oSiO_2 粒子,然后沉积到PS微球表面形成复合微球。基于此,本文还研究了有机硅烷水解液用量对复合微球形貌和粗糙度的影响。图8为加入0.5、1.0、2.0 mL有机硅烷水解液得到的复合微球的TEM和SEM照片。从图8中可以看出,三组复合微球均呈现较好的草莓状形态,随着水解液用量的增加,表面凸起粒子更加致密,粒径变小(由280.0 nm变到107.0 nm),草莓微球粗糙度增加。

当向PS微球体系中加入预水解后的混合有机硅烷溶液后,体系中主要发生两种反应:a)有机硅烷前驱物溶液在PS微球表面异相成核生长形成PS@ oSiO_2 复合微球,b)有机硅烷前驱物溶液在反应液中均相成核形成单独的 oSiO_2 粒子。这两个反应可以通过有机硅烷水解液用量来调控,随着有机硅烷

图7(d₁))。这可能是由于CTAB胶束溶液用量较少时,吸附到PS微球表面的CTAB胶束不足以通过静电作用吸附更多的混合有机硅烷前驱物到微球表面成核生长形成 oSiO_2 小凸起粒子^[12]。当CTAB胶束溶液的用量逐渐增多时,可以观察到所制备的复合微球表层出现了一层由粒径较小的1级粒子致密包覆的壳层,然后上面又嫁接了一些粒径相对较大的2级凸起粒子,呈现明显的多级粗糙结构(如图7(e)所示,破损的复合微球)。当CTAB胶束溶液的用量过多时(如4.0 mL),混合有机硅烷更容易在PS微球整个表面成核形成一个致密的壳层,进一步吸附2级粒子的量减少。

水解液用量的增加,其在溶液中水解缩合反应速率增加,与PS微球表面的碰撞机会增加,PS微球表面相成核的 oSiO_2 种子粒子数目增加,因而表面生长的 oSiO_2 粒子粒径反而减小^[13]。

2.5 有机硅烷水解时间对PS@ oSiO_2 复合微球的影响

将有机硅烷进行预水解后加入PS微球的溶液中,有机硅烷(BTEE/TEOS)的预水解时间对复合微球的形貌和表面粗糙度也具有一定的影响。随着预水解时间从10、20、30 min增加到45 min,草莓型复合微球表面凸起小粒子逐渐变小,如图9所示。较长的预水解时间(如45 min),复合微球表面出现一些絮状物,粗糙度不明显。这主要是由于引入一个预水解过程,有机硅烷中硅氧烷基团会提前水解生成富含硅羟基(Si-OH)的低聚物,其可以显著增强后续碱性条件下有机硅烷进一步水解缩合反应生成 oSiO_2 小粒子的速率,导致表面成核生长的粒子粒径减小^[14]。

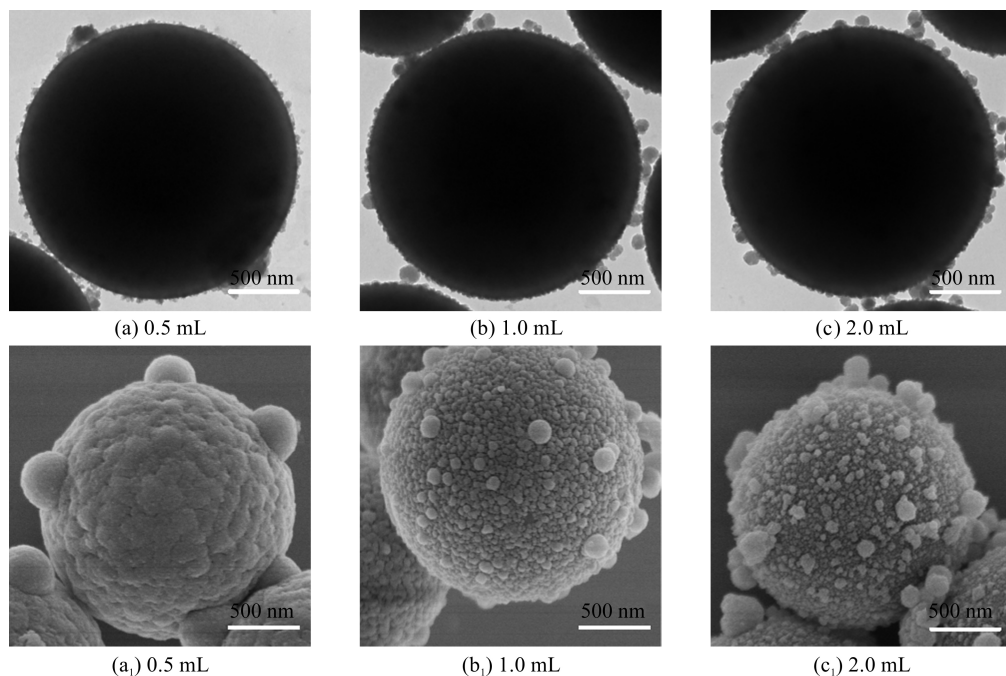


图 8 不同有机硅烷水解液用量的复合微球的 TEM 图及对应的 SEM 图

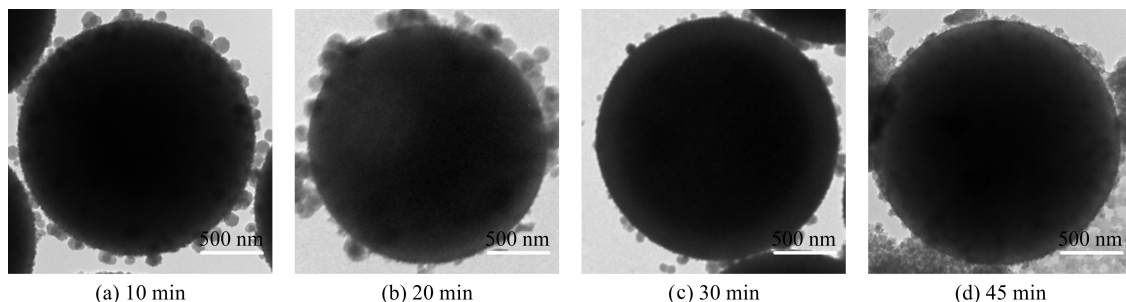


图 9 不同有机硅烷水解时间得到的复合微球的 TEM 图

2.6 草莓状 PS@oSiO₂ 复合微球形成机理

基于以上的实验结果和讨论分析,笔者提出了一个动力学可控的原位成核生长法制备草莓状 PS@oSiO₂ 复合微球可能的形成过程。PS@oSiO₂ 复合微球的形成主要受有机硅烷水解缩合反应动力学影响,而其水解缩合反应动力学主要受体系中 CTAB 胶束溶液用量、有机硅烷本身(用量、水解时间)调控。

当向 PS@CTAB 胶束微球反应体系中加入预水解后的有机硅烷后,有机硅烷前驱物在 PS 微球表面的成核和生长过程会经历三种不同的过程。a) 若有机硅烷前驱物溶液与 PS 微球之间的相互作用力较弱,其在 PS 微球表面异相成核作用力不大,不会形成明显的草莓形态(如图 7(a)使用 1.0 mL CTAB 的胶束溶液)(图 10 模式 a)。这主要是因为以分散聚合制备 PS 微球表面 Zeta 电位为 -12.19 mV,而吸附 1.0 mL CTAB 胶束溶液后,其 Zeta 电位升为 2.66 mV,经预水解的带负电的硅烷前驱物通过正负电荷作用吸附到 PS 微球表面才可以进行

成核^[15],其异相成核的先决条件主要受体系中加入的 CTAB 胶束溶液的用量决定^[16]。b) 若有机硅烷前驱物会在 PS@CTAB 胶束微球表面异相成核生成 PS-oSiO₂ 复合微球(体系中 CTAB 胶束溶液用量达到一定程度时),此异相成核生长模式主要受有机硅烷前驱物的水解缩合反应动力学影响。当有机硅烷低聚物在 PS 微球表面成核后,若 Si—O—Si 之间的作用力大于其与其他部位 PS 微球的作用力,其成核点更容易进一步吸附有机硅烷前驱物^[17],倾向于形成草莓状复合微球(图 10 模式 b);而当其与 PS 微球其他部位的吸附作用较大时,随后生长硅烷低聚物更倾向于在整个 PS 微球表面成核,形成核-壳结构(图 10 模式 c)^[18]。因而当增加 CTAB 胶束溶液到 4.0 mL 时,复合微球表面反而变的平整,粗糙度降低。CTAB 胶束溶液用量,主要影响有机硅在 PS 表面上的成核情况。

而有机硅在 PS 微球表面上的成长过程,则受有机硅烷水解缩合反应动力学影响。增加体系中有

机硅烷前驱物溶液的用量,其水解缩合反应动力学将增加,反应速率加快,在反应的初始阶段,水解过的有机硅烷会快速吸附到 PS@CTAB 微球表面,用量增多初始吸附到微球表面成核的杂化有机硅的数目增多,随后继续生长的杂化 oSiO_2 粒子的粒径会减小^[19]。

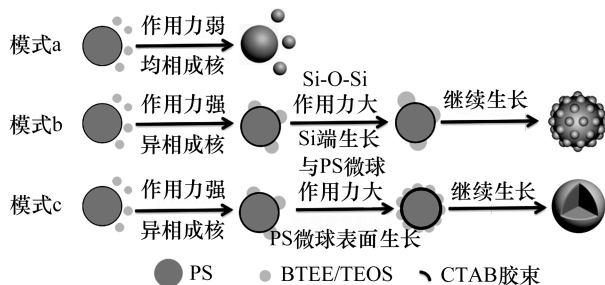


图 10 有机硅烷与 PS 微球的三种成核生长模式图

延长有机硅烷的预水解时间,有机硅烷中硅氧烷基团 ($\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$) 将更多的水解为含 Si-OH 的低聚物,其进一步发生缩合反应生长杂化 oSiO_2 粒子的速率将会大大提升,其影响与增加体系总有机硅烷前驱物溶液用量的作用基本一致。若预水解时间过长,反应速率过快,更倾向于模式 a 的方式成核,吸附到 PS@CTAB 微球表面的杂化 oSiO_2 粒子反而会减少^[18]。

3 结 论

有机硅在 PS 微球表面的异相成核和生长可以通过控制有机硅烷的水解缩合反应动力学控制。CTAB 胶束溶液一方面起到链接作用将 oSiO_2 小粒子吸附到 PS 微球表面,另一方面可调控 PS 微球与硅烷偶联剂前驱物之间的相互作用力大小,从而控制 oSiO_2 在 PS 微球表面的成核生长过程,得到不同成核模式的 PS@ oSiO_2 复合微球。研究发现:

a) 在一定程度上,加快有机硅烷的水解缩合反应动力学,如增加表面活性剂 CTAB 胶束用量、增加有机硅烷水解液用量、及增加预水解时间,可增加有机硅烷在 PS 微球表面的成核数目,减小表面凸起粒子的粒径,提高复合微球表面的粗糙度。

b) 通过调控硅烷偶联剂的水解缩合反应动力学,可得到具有不同粒径表面凸起粒子及覆盖程度的表面粗糙度可调的 PS@ oSiO_2 复合微球,该复合微球有望应用于功能表界面微观结构的调控以及超浸润功能界面领域。

参考文献:

[1] Mansaray H B, Rowe A D, Phillips N, et al. Modelling

fundamental arene-borane contacts: Spontaneous formation of a dibromoborenium cation driven by interaction between a borane Lewis acid and an arene π system[J]. Chemical Communications, 2011, 47(45): 12295-12297.

[2] Ming W, Wu D, van Benthem R, et al. Superhydrophobic films from raspberry-like particles [J]. Nano Letters, 2005, 5(11): 2298-2301.

[3] Qian Z, Zhang Z C, Song L Y, et al. A novel approach to raspberry-like particles for superhydrophobic material [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(9): 1297-1304.

[4] Du X, Liu X M, Chen H M, et al. Facile fabrication of raspberry-like composite nanoparticles and their application as building blocks for constructing superhydrophilic coatings[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(21): 9063-9070.

[5] Chen M, Wu L M, Zhou S X, et al. Synthesis of raspberry-like PMMA/ SiO_2 nanocomposite particles via a surfactant-free method[J]. Macromolecules, 2004, 37(25): 9613-9619.

[6] Chen M, Zhou S X, You B, et al. A novel preparation method of raspberry-like PMMA/ SiO_2 hybrid microspheres [J]. Macromolecules, 2005, 38(15): 6411-6417.

[7] Fan X L, Jia X K, Liu Y, et al. Tunable wettability of hierarchical structured coatings derived from one-step synthesized raspberry-like poly(styrene-acrylic acid) particles[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(5): 703-713.

[8] Yu M G, Wang Q, Zhang M, et al. Facile fabrication of raspberry-like composite microspheres for the construction of superhydrophobic films and applications in highly efficient oil-water separation [J]. RSC Advances, 2017, 7(63): 39471-39479.

[9] Zhang X T, Sun Y Y, Mao Y J, et al. Controllable synthesis of raspberry-like PS- SiO_2 nanocomposite particles via pickering emulsion polymerization[J]. RSC Advances, 2018, 8(7): 3910-3918.

[10] Yang Y N, Wan J J, Niu Y T, et al. Structure-dependent and glutathione-responsive biodegradable dendritic mesoporous organosilica nanoparticles for safe protein delivery[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(24): 9008-9016.

[11] Hao N J, Jayawardana K W, Chen X, et al. One-step synthesis of amine-functionalized hollow mesoporous silica nanoparticles as efficient antibacterial and anticancer materials [J]. ACS Applied Materials &

- Interfaces, 2015, 7(2): 1040-1045.
- [12] Teng Z G, Wang S J, Su X D, et al. Facile synthesis of yolk-shell structured inorganic-organic hybrid spheres with ordered radial mesochannels [J]. Advanced Materials, 2014, 26(22): 3741-3747.
- [13] LaMer V K, Dinegar R H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols [J]. Journal of the American Chemical Society, 1950, 72(11): 4847-4854.
- [14] Sun Y Y, Yin Y, Chen M, et al. One-step facile synthesis of monodisperse raspberry-like P (S-MPS-AA) colloidal particles[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4(10): 3020-3027.
- [15] Dang M, Li W, Zheng Y Y, et al. Mesoporous organosilica nanoparticles with large radial pores via an assembly-reconstruction process in bi-phase[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5(14): 2625-2634.
- [16] Carbone L, Cozzoli P D. Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms[J]. Nano Today, 2010, 5(5): 449-493.
- [17] Zhang L, Zhang F, Dong W F, et al. Magnetic-mesoporous Janus nanoparticles [J]. Chemical Communications, 2011, 47(4): 1225-1227.
- [18] Sun H, He J T, Wang J Y, et al. Investigating the multiple roles of polyvinylpyrrolidone for a general methodology of oxide encapsulation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135 (24): 9099-9110.
- [19] Sun Y Y, Chen M, Zhou S, et al. Controllable synthesis and surface wettability of flower-shaped silver nanocube-organosilica hybrid colloidal nanoparticles [J]. ACS Nano, 2015, 9 (12): 12513-12520.

(责任编辑: 刘国金)