

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20720121150060

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

水热法可控制备聚合物中空微球

Controllable Fabrication of Polymer Hollow Spheres
through Hydrothermal Route

余世荣

指导教师姓名: 戴李宗 教授

专业名称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2015 年 05 月

论文答辩时间: 2015 年 06 月

学位授予日期:

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2015 年 06 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

高分子材料的发展,在很大程度上依赖于制备方法的创新。开发简单、普适性高、可调控性强的合成路线,一直是高分子材料领域的研究热点。水热法不仅具有操作简单、普适性强、适合量化生产等特点,而且可对材料晶型、尺寸和形貌进行有效调控,已在无机纳米粒子可控构筑领域得到了广泛应用。然而,该方法却极少应用于聚合物纳米材料的可控合成。本研究利用双溶剂反应体系水热法,协同进行酚醛树脂(PF)预聚物的交联固化与苯乙烯(St)单体的自由基聚合,实现了PSt-PF空心纳米微球的形貌调控及功能化。具体研究工作如下:

(1) 利用传统的水热合成法,以Resol树脂和St单体为原料,采用乙醇/水或者乙二醇/水的双溶剂体系,一步制备了PSt-PF复合纳米中空微球,表面活性剂(PVP)的加入可以控制空心纳米微球壳层的厚度。采用动态光散射(DLS)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)表征了微球粒径及形貌,采用热重分析(TGA)、红外线光谱分析仪(FT-IR)分析了微球成分;

(2) 通过调节乙醇与水的体积比,实现对空心纳米微球壳层厚度的调节,从而调控微球形貌。在含有16.6%的乙醇时,形成的中空微球由于壳层较薄成碗形结构,增加乙醇的含量至41.6%时,壳层厚度增加使得中空微球成干瘪皱缩的囊泡,进一步增加乙醇的含量至58.3%时,中空微球由于壁厚的增加成蘑菇头形,当达到75.0%的乙醇含量时,形成的中空微球表面有多个凹陷腔体;

(3) 通过加入第三种功能性单体如四乙烯基吡啶(4-VP),一步水热法制备了P4VP-PSt-PF功能化复合囊泡,通过负载Au或Pt纳米粒子的对比实验,验证了其中的P4VP组分,说明该方法的通用性,可以通过添加其他功能性单体,制备功能化的聚合物复合囊泡。采用X射线能谱仪(EDS)以及紫外-可见分光光谱(UV-vis)分析了贵金属负载囊泡的成分;

(4) 通过在反应体系中添加交联剂DVB,一步水热法制备了实心-中空Janus结构的PSt-PF-PDVB复合纳米粒子,通过控制反应温度、反应时间、PVP以及DVB的加入量等一系列对比实验,探究了形成实心-中空结构的关键性因素以及

最佳反应条件。采用 SEM、TEM 表征了 Janus 粒子形貌；

(5) 通过控制反应条件，探讨了水热法制备聚合物中空纳米微球以及实心-中空 Janus 结构的形成机理，其中依据反应单体的化学性质选择的乙醇/水或者乙二醇/水的双溶剂体系是形成中空结构的关键性因素，并且水热反应提供的相对静止的反应环境也是形成中空结构的决定性条件，而交联剂 DVB 的加入，可使中空结构的纳米微球转变为实心-中空的 Janus 结构。

关键词： 聚合物中空微球；水热法；有机-无机杂化材料；Janus 纳米粒子

Abstract

The development of polymer materials science and engineering depends to a large extent on the exploitation of facile and versatile synthetic approaches that possess high ability of control over composition and morphology. Hydrothermal method has been widely applied in the preparation of various inorganic materials with controllable particle size, morphology and surface properties. In this paper, hollow spheres have been fabricated through a simple hydrothermal route by using double-solvent (ethanol/water or ethylene glycol/water) as reaction media. In this one-pot approach, step-growth polymerization of resol precursor and chain polymerization of styrene are allowed to carry out simultaneously under hydrothermal treatment. The main achievements of our work are shown as follows.

(1) Polymer hollow spheres with various thicknesses and components can be easily fabricated through a simple hydrothermal route by combining the chain polymerization of St and step-growth polymerization of resol in double-solvent (ethanol/water or ethylene glycol/water) as reaction media. The polymer spheres with hollow structure have been characterized by dynamic light scattering (DLS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared (FTIR) and Thermogravimetric Analysis (TGA).

(2) The thickness of the polymer shells and the morphology of the hollow spheres can be adjusted by changing the volume ratio of ethanol and H₂O. When using a solvothermal media with 16.6 % of ethanol, the resultant polymer shells show bowl-like morphology. Polymer shells prepared in hydrothermal media with 41.6 % of ethanol exhibit typical shriveled morphology. A further increase of ethanol content leads to a significant increase in the shell thickness. Hydrothermal media with 58.3 % of ethanol results in mushroom-cap like hollow spheres, while that with 75.0 % of ethanol affords multi-face cupped hollow spheres.

(3) The versatility of this hydrothermal route has also been demonstrated by the facile functionalization of the polymer shells through an introduction of a third functional monomer such as 4-VP. These multi-component PSt-PF-P4VP polymer shells have high ability for the loading of noble metal nanoparticles. The vesicles have been characterized by energy dispersive spectroscopy (EDS) and UV-visible spectroscopy.

(4) The Janus polymer particles with solid-hollow structure have been prepared by easily introducing DVB into the reaction system. The optimum reaction condition of fabricating this Janus particles has also been explored.

(5) The formation mechanism of this hollow structure has been studied by a series of control experiments. The component of the reaction media and the hydrothermal temperature have been demonstrated to be key factors for the morphology control of the resultant particles. This reaction is carried out in an undisturbed manner without stirring treatment which is also a critical factor for this hydrothermal route to generate particles with hollow structure and solid-hollow Janus morphology.

Keywords: polymer hollow spheres; hydrothermal method; organic-inorganic hybrid material; Janus nanoparticles

摘 要	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 水热合成法	1
1.1.1 水热合成法的概述.....	1
1.1.2 水热合成法在聚合物领域的应用.....	2
1.2 聚合物中空微球	5
1.2.1 聚合物中空微球的概述.....	5
1.2.2 聚合物中空微球的制备.....	5
1.2.3 聚合物中空微球的应用.....	11
1.3 聚合物 Janus 结构粒子	15
1.3.1 聚合物 Janus 结构粒子的概述.....	15
1.3.2 聚合物 Janus 结构粒子的制备.....	15
1.3.3 聚合物 Janus 结构粒子的应用.....	21
1.4 本论文的设计思想及主要内容	24
参考文献	25
第二章 聚合物中空微球的制备与表征	34
2.1 引言	34
2.2 实验部分	35
2.2.1 实验试剂与仪器.....	35
2.2.2 聚合物中空微球的制备.....	36
2.2.3 功能化聚合物中空微球的水热制备.....	40
2.2.4 贵金属负载聚合物中空微球的制备.....	40
2.2.5 测试与表征.....	41
2.3 结果与讨论	41

2.3.1 聚合物中空微球的形貌控制.....	41
2.3.2 聚合物中空微球的成分分析.....	56
2.3.3 功能化聚合物中空微球及贵金属负载研究.....	58
2.3.4 聚合物中空微球的形成机理.....	63
2.4 本章小结	64
参考文献	65
第三章 实心-中空 Janus 结构聚合物粒子的制备与表征	68
3.1 引言	68
3.2 实验部分	68
3.2.1 试剂与仪器.....	68
3.2.2 实心-中空 Janus 结构聚合物粒子的制备	69
3.2.3 测试与表征.....	70
3.3 结果与讨论	71
3.3.1 实心-中空 Janus 结构聚合物粒子的形貌控制	71
3.3.2 实心-中空 Janus 结构聚合物粒子的形成机理	77
3.4 本章小结	79
参考文献	79
第四章 全文总结	81
硕士期间发表的论文与专利	83
致谢	85

Table of Contents	
Abstract of Chinese	I
Abstract of English	III
1 Introduction	1
1.1 Hydrothermal Method	1
1.1.1 Introduction of Hydrothermal Method.....	1
1.1.2 Application of Hydrothermal Method in the field of polymers	2
1.2 Polymeric Hollow Spheres	5
1.2.1 Introduction of Polymer Hollow Spheres	5
1.2.2 Fabrication of Polymer Hollow Spheres.....	5
1.2.2 Application of Polymer Hollow Spheres	11
1.3 Polymer Janus particles	15
1.3.1 Introduction of Polymer Janus particles	15
1.3.2 Fabrication of Polymer Janus particles	15
1.3.3 Application of Polymer Janus particles.....	21
1.4 Proposal and Contents of this Study	24
References	25
2 Fabrication and Performance Study of Polymer Hollow Spheres ..	34
2.1 Introduction	34
2.2 Experiment	35
2.2.1 Reagents and Instruments	35
2.2.2 Fabrication of Polymer Hollow Spheres.....	36
2.2.3 Fabrication of Functional Polymer Hollow Spheres.....	40
2.2.4 Fabrication of Noble Metal Loading Polymer Hollow Spheres	41
2.2.5 Characterization and Measurement.....	41
2.3 Results and Discussions	41
2.3.1 Morphology Control of Polymer Hollow Spheres.....	41
2.3.2 Component Analysis of Polymer Hollow Spheres.....	56
2.3.3 Functional and Noble Metal Loading Polymer Hollow Spheres	58
2.3.4 Formation Mechanism of Polymer Hollow Spheres.....	63
2.4 The Conclusions of This Chapter	64

References	65
3 Fabrication and Performance Study of Solid-hollow Polymer Janus Particles	68
3.1 Introduction	68
3.2 Experimental	68
3.2.1 Reagents and Instruments	68
3.2.2 Fabrication of Solid-hollow Polymer Janus Particles.....	69
3.2.3 Characterization and Measurement.....	70
3.3 Results and Discussions	71
3.3.1 Morphology Control of Solid-hollow Polymer Janus Particles.....	71
3.3.2 Formation Mechanism of Solid-hollow Polymer Janus Particles.....	77
3.4 The Conclusions of This Chapter	79
References	79
4 Conclusions	81
Achievements	83
Acknowledgement	85

第一章 绪论

组成不同、形貌各异、功能性突出的聚合物微球的合成，依靠的不仅是聚合物的设计，更是合成方法的创新^[1]。聚合物中空微球作为这类材料的典型代表，其直径在纳米级至微米级，形状为中空结构球形，具有密度低、比表面积大、结构稳定性好，并且内部的空腔可直接封装小分子物质，如催化剂、药物以及其他具有特殊功能的化合物，在工业涂料、生物医药、化学分析以及催化技术等领域具有广阔的应用前景^[2-6]。传统方法诸如乳液聚合、模板法、层层组装法、喷雾干燥法以及嵌段共聚物自组装等均可应用于聚合物中空微球的制备。然而，操作简单、调控性良好且适合量化生产的合成方法一直是聚合物中空微球领域的研究重点。传统的水热法可以精确有效的控制合成无机纳米材料的尺寸、形貌、组成及表面物理化学性质，然而，将这一传统的无机材料制备技术应用到聚合物领域却是一项极大的挑战。

本章将就水热法及聚合物中空微球的制备方法及应用情况等进行了一个归纳综述。

1.1 水热合成法

1.1.1 水热合成法的概述

水热（Hydrothermal）起源于地质学，英国地质学家 Roderick Murchison 第一次使用“水热”一词描述地壳中的水在温度和压力联合作用下的变化过程，并进而导致各种岩石和矿物的形成。19 世纪，地质学家开展了最早期的水热研究工作，利用水热合成技术模拟地壳中岩石和矿物的形成，特别是在 1845 年，Schafhautl 在 Papin 消化器中水热合成了石英晶体。直到 20 世纪 40 年代，材料科学家才推广了水热合成这项技术并被广泛运用于各种矿物的合成^[7]。

水热法合成法是指在特制的密封压力容器中，采用水为反应体系，通过加热、加压（或自生蒸汽压），创造一个相对高温高压的条件所进行的化学反应，属于

湿化学方法。其原理是在水热条件下，加剧水解或离子反应，使原本在常温常压下较慢的热力学反应快速化，最终获得具有较好结晶形态且更加稳定的产物。依据反应类型，水热反应可分为水热晶体生长、水热粉体制备、水热薄膜制备和水热烧结等。按反应温度可分为低温水热法和高温水热法，反应温度在 100~200 °C 的通常称为低温水热法，反应温度在 200 °C 以上的称为高温水热法。高温水热法又称为超临界水热法，是指水的温度、压力都高于其临界温度和临界压力 ($T_c = 374.3 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 22.05 \text{ Mpa}$)，处于超临界状态，物理性质处于气体和液体之间的均相体系，既具有气体的扩散系数和低粘度又有液体的密度和对物质的溶解能力^[8]。虽然超临界水热法具有诸多诱人的优点，但是相较于低温水热法，其反应温度和压力过高，不适合实验室合成和工业化生产，因此低温水热法更受人青睐。

1.1.2 水热合成法在聚合物领域的应用

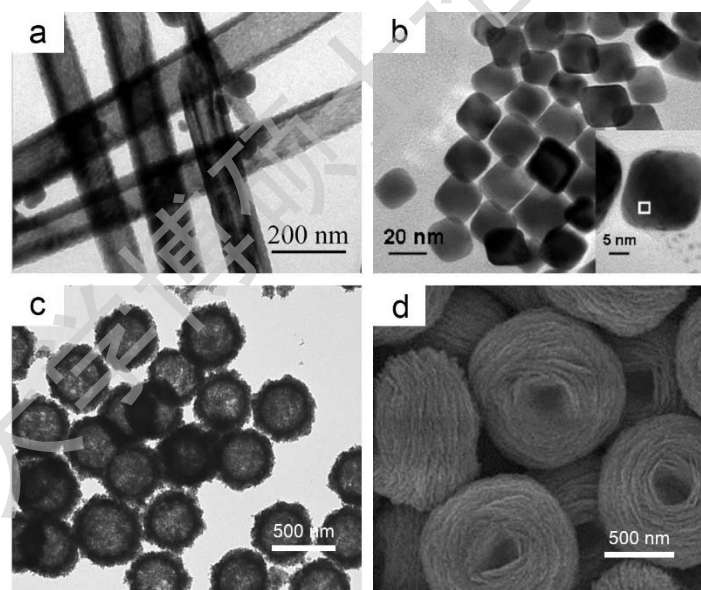


图 1.1 水热法制备各种形貌的无机纳米材料^[9-12]

Figure 1.1 Inorganic nanomaterial with various morphologies fabricated by hydrothermal method^[9-12]

水热合成法由于其高温高压的反应特点特别适用于无机材料的制备，可实现无机纳米材料的形貌控制、晶体生长的有效调控。如图 1.1 所示，利用水热法，Wang 等^[9]人制备了中空的确 (Te) 纳米管，Chang 等^[10]人制备了八面体的金纳米晶体，Leshuk 等^[11]人制备了介孔 TiO_2 中空微球，Cao 等^[12]人制备了柿子形

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.