

双重磁响应复合微球的制备及吸附性能研究*

蔡力锋^{1,2}, 王春丽¹, 林旺¹, 吴丁财²

- (1. 莆田学院环境与生物工程学院//福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室, 福建莆田 351100;
2. 中山大学化学与化学工程学院//材料科学研究所//聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东广州 510275)

摘要: 采用种子乳液聚合法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@P(\text{NIPAM-co-St})$ 温敏复合微球。利用透射电镜、红外光谱仪、Zeta 粒度分析仪、热重分析仪和振动样品磁力计对微球结构进行了表征, 通过紫外-可见光分光光度法研究了微球对模型有机物罗丹明 B (RhB) 的吸附和磁感应脱附再生行为。结果表明, 复合微球呈现多核壳结构, 增加聚合体系疏水单体苯乙烯 (St) 用量, 微球中 Fe_3O_4 含量和饱和磁感应强度降低; 微球中引入适量疏水聚苯乙烯 (PS) 链段可以提高其对 RhB 的吸附量, 且酸性条件有利于微球对 RhB 的吸附, 吸附量可达 13.31 mg/g; 吸附 RhB 的微球在交变磁场作用下的脱附量相对于室温条件明显提高, 且微球经过 5 次使用后, 其吸附量仍然可达 8.82 mg/g, 说明该微球具有良好的双重磁响应特性 (磁分离响应和磁感应脱附再生)。

关键词: 复合微球; 温敏; 双重磁响应; 吸附; 再生

中图分类号: TB381 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2016)04-0075-06

Synthesis and adsorption properties of composite microsphere with dual-magnetic responses

CAI Lifeng^{1,2}, WANG Chunli¹, LIN Wang¹, WU Dingcai²

- (1. College of Environmental and Biological Engineering// Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology Toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants, Putian University, Putian 351100, China;
2. Materials Science Institute// Key Laboratory for Polymeric Composite & Functional Materials of Ministry of Education// School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Seed emulsion polymerization was carried out to fabricate a novel class of thermo-sensitive $\text{Fe}_3\text{O}_4@poly(N\text{-isopropylacrylamide-co-styrene})$ composite microspheres ($\text{Fe}_3\text{O}_4@P(\text{NIPAM-co-St})$). The structures of the as-prepared composite microspheres were characterized by TEM, FTIR, DLS, TGA and VSM. UV-Vis was employed to investigate the adsorption and magnetic-induced desorption behaviors using Rhodamine B (RhB) as a model molecule. The results indicated that the composite microspheres possessed a unique multi-core-shell structure. The magnetic nanoparticle content and saturation magnetic

* 收稿日期: 2016-03-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51422307, 51372280); 福建省科技厅对外合作资助项目 (2015I0014); 福建省教育厅科技资助项目 (JK2014043); 广东省自然科学基金杰出青年基金资助项目 (S2013050014408); 广东特支计划科技创新青年拔尖人才资助项目 (2014TQ01C337); 中山大学聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室开放课题资助项目 (PCFM-2015-01)

作者简介: 蔡力锋 (1979 年生), 男; 研究方向: 聚合物基功能材料、复合材料; 通信作者: 吴丁财; E-mail: wudc@mail.sysu.edu.cn

induction intensity of microspheres decreased with an increase of the St content during polymerization. RhB adsorption performance was improved when a proper amount of hydrophobic St comonomer was introduced into microspheres. The composite microspheres showed a high RhB adsorption capacity of up to 13.31 mg/g under an acid condition. As compared with the free desorption under room temperature, much more RhB on the composite microspheres could be desorbed under alternating magnetic field. The adsorption capacity of composite microsphere still achieved 8.82 mg/g after five adsorption/desorption cycles, indicating good dual-magnetic responses (magnetic separation and magnetic-induced desorption).

Key words: composite microsphere; thermo-sensitive; dual-magnetic responses; adsorption; regeneration

近年来, 温敏聚合物作为一种优良的有机废水处理吸附剂得到广泛关注。研究表明^[1-6], 温敏聚合物与有机废水接触后迅速膨胀, 进而形成凝胶-水界面上的浓度梯度, 有机物污染物在水化作用及氢键等作用力驱动下从溶液中向凝胶表面扩散并被吸附; 此外, 吸附后的温敏聚合物容易再生, 当温度超过其体积相转变温度 (VPTT) 时, 大分子链收缩, 进而导致水分子及污染物被挤出, 从而实现温敏聚合物的再生。然而, 温敏聚合物作为吸附剂在使用过程也存在如下问题: ① 温敏聚合物本身是亲水性的, 需要对其亲水/疏水特性进行优化设计, 以进一步提高其对有机污染物的吸附效果; ② 温敏聚合物的吸附能力与其尺寸成反比, 然而, 小尺寸的温敏聚合物微粒在完成吸附后从体系分离困难。磁性复合微球的出现, 为吸附分离工程提供了一条崭新的思路, 通过磁分离的手段分离、富集目标产物, 工艺简单, 效率较高。然而, 目前磁性温敏聚合物微球的相关研究大多集中于药物控释领域, 有关磁性温敏聚合物微球的结构设计及其对有机废水处理过程的影响研究还鲜见报道^[7-9]。因此, 设计和制备具有特定结构的磁性温敏复合微球, 进一步研究其结构-吸附性能关系具有重要的科学意义。

本工作采用种子乳液聚合法制备了具有双重磁响应 (磁分离响应性和磁感应脱附再生) 的 Fe_3O_4 @P (NIPAM-co-St) 温敏复合微球, 以期达到以下目的: ① 通过共聚疏水聚苯乙烯 (PS) 链段调控微球表面 PNIPAM 的亲疏水特性, 提高其对有机物的亲和力; ② 针对目前磁性微球磁粒子含量较低的问题, 设计高磁响应性的复合微球, 赋予微球良好的磁分离性能; ③ 在交变磁场下, 磁粒子磁热效应产生热量使微球温度升高, 导致微球发生收缩, 将微球内的有机物脱附出来, 实现复合微球的磁感应脱附再生。在上述复合微球结构设计的基础上, 进一步研究了复合微球对水中模型有机物罗丹

明 B (RhB) 的吸附和脱附性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM), $w > 98\%$; *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA), 分析纯; 偶氮二异丁腈 (AIBN), $w > 99\%$; 罗丹明 B (RhB), 分析纯; 以上均为阿拉丁试剂。苯乙烯 (St); 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS); 醋酸丁酯 (BA); 以上均为分析纯, 汕头市西陇化工股份有限公司。

1.2 材料制备

通过共沉淀法制备油酸表面改性 Fe_3O_4 磁性纳米粒子 (OA- Fe_3O_4)。将 AIBN、OA- Fe_3O_4 和 BA 混合物滴加到含 SDBS 的水溶液中, 配成种子乳液。称取一定量 NIPAM 和 MBA 溶于蒸馏水中, 在冰浴超声下, 加入种子乳液中, 然后再滴加一定量的 St, 聚合体系中 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{NIPAM}) : m(\text{St}) = 1:4:0, 1:4:0.2, 1:4:0.8$ 。聚合体系超声 30 min 后, 在氮气保护下于 80 °C 聚合反应 8 h, 产物用磁铁分离, 经洗涤、干燥后得到红棕色 Fe_3O_4 @P (NIPAM-co-St) 复合微球。

1.3 测试与表征

复合微球采用 Philips-FEI Tecnai F30 场发射透射电镜进行观察, 采用 Shimadzu DTG-60H 热重分析仪进行测试, 氮气气氛, 测试范围室温 - 600 °C, 升温速率 20 °C/min; 通过 Nicolet 470 (FTIR) 型红外光谱仪进行结构测试, 复合微球的粒径分布利用 Malvern ZEN 3600 型 Nano ZS 粒度分析仪测定; 采用 Lake Shore 7410 振动样品磁强计 (VSM) 测定复合微球的磁性。

在装有 100 mL 30 mg/L RhB 溶液的锥形瓶中, 加入 100 mg 复合微球, 调节 pH 值, 室温下振荡吸附。吸附结束后用磁铁分离, 取上层清液, 利用 UV-Vis 测定溶液在波长 554 nm 处的吸光度, 计算

复合微球的吸附量 q_e (mg/g),

$$q_e = (C_0 - C_e) V/m,$$

式中, C_0 为 RhB 的初始质量浓度 (mg/L), C_e 为吸附结束时上层清液中 RhB 的质量浓度 (mg/L), V 为 RhB 溶液的体积 (L), m 为复合微球质量 (g)。将 100 mg 吸附 RhB 后的微球浸泡于溶液中, 放入 SP-15 高频感应加热设备中研究微球中 RhB 的释放行为, 利用 UV-Vis 法计算 RhB 脱附量。

2 结果与讨论

2.1 复合微球形貌与化学组成分析

图 1 (a) 是 $Fe_3O_4@P(NIPAM-co-St)$ 复合微球的透射电镜图, 由图可见, Fe_3O_4 磁性纳米颗粒被包裹在聚合物内部, 形成了外部是聚合物、内部是磁性微粒的多核壳结构, 其平均粒径约为 120 ~ 220 nm。图 1 (b) 为微球的粒径分布图, 从图中可以看出微球的粒径分布主要在 100 ~ 330 nm 之间, 平均粒径大小约为 230 nm。对比图 1 (a) 和 (b) 可以看出 DLS 测得的粒径比 TEM 所测的粒径稍大, 这是因为 TEM 分析的是干燥样品的粒径, 而 DLS 是在水溶液中测试得到的流体动力学直径, 微球在水溶液中有一定的溶胀。

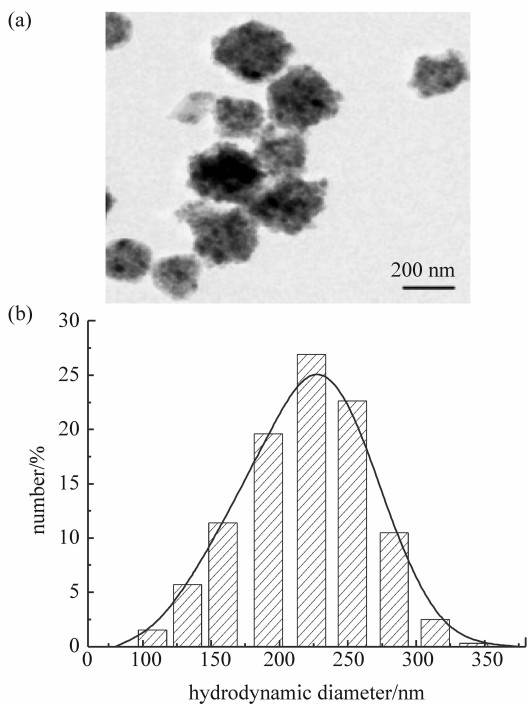


图 1 $Fe_3O_4@P(NIPAM-co-St)$ 复合微球的 TEM 照片 (a) 和粒径分布图 (b)

Fig. 1 TEM images (a) and the size distribution (b) of $Fe_3O_4@P(NIPAM-co-St)$

$m(Fe_3O_4) : m(NIPAM) : m(St) = 1 : 4 : 0.2$

图 2 是油酸改性的 Fe_3O_4 和 $Fe_3O_4@P(NIPAM-co-St)$ 复合微球的红外谱图。OA- Fe_3O_4 谱图 586 cm^{-1} 为 Fe_3O_4 的特征吸收峰, 1 428 cm^{-1} 为油酸中 COO^- 的特征吸收峰, 1 624 cm^{-1} 为油酸中 $-C=C-$ 伸缩振动峰, 1 715 cm^{-1} 为油酸中 $C=O$ 的伸缩振动峰, 2 855 和 2 926 cm^{-1} 为油酸中甲基、亚甲基上 $C-H$ 的伸缩振动峰。复合微球谱图中 1 630 和 1 542 cm^{-1} 是酰胺 (I) 及酰胺 (II) 的特征吸收峰, 1 383 cm^{-1} 为异丙基的特征吸收峰, 699 cm^{-1} 为苯环 $C-H$ 的弯曲振动, 1 450 和 1 494 cm^{-1} 是苯环 $C-C$ 的伸缩振动, 2 850 和 2 927 cm^{-1} 是饱和 $C-H$ 的伸缩振动, 3 025 cm^{-1} 为苯环上 $C-H$ 的伸缩振动, 上述 FT-IR 结果证实了复合微球的化学组成^[10]。

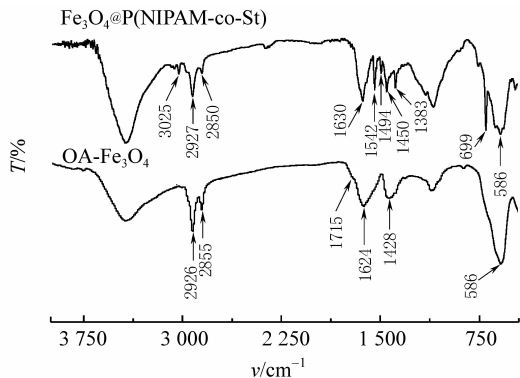


图 2 OA- Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@P(NIPAM-co-St)$ 红外谱图

Fig. 2 FTIR spectra of OA- Fe_3O_4 and $Fe_3O_4@P(NIPAM-co-St)$

$m(Fe_3O_4) : m(NIPAM) : m(St) = 1 : 4 : 0.2$

2.2 复合微球温敏性和磁含量分析

图 3 为复合微球的流体动力学直径随温度升高的变化情况。从图 3 可以看出, 随着温度升高, 复合微球粒径在一定温度 (VPTT) 附近的下降趋势最为显著, 呈现出典型的温敏特性。随着聚合体系疏水单体 St 用量增加, 复合微球的 VPTT 逐渐降低, 上述结果表明, 疏水单体 St 能够有效调节微球的 VPTT。这是由于采用疏水单体 St 与 NIPAM 共聚, 使得微球中疏水基团比例提高, 微球表面聚合物与水分子之间形成的氢键数减少, 从而使得破坏氢键所需的能量降低, 所以微球的 VPTT 随疏水单体 St 用量增加而降低^[11]。此外, 由图 3 可见, 随着疏水单体 St 用量增加, 微球粒径增大。Horák 等^[12]认为, 随着聚合体系中单体总量的增加, 聚合反应速率也相应增大, 相同时间内有更多的聚合

物包覆在磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面, 从而造成微球粒径增大; Xu 等^[13] 的研究表明, 在其他条件恒定时, 单纯增加单体总量, 会使得聚合物的交联度降低, 导致聚合物的结构相对松散, 从而造成微球粒径增大。当然, 不能排除是上述两方面共同作用的结果。

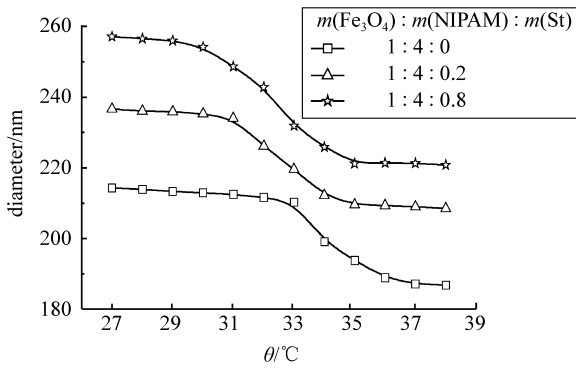


图 3 温度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@P$ (NIPAM-co-St) 复合微球动力学直径的影响

Fig. 3 Hydrodynamic diameters versus temperature dependence of $\text{Fe}_3\text{O}_4@P$ (NIPAM-co-St)

图 4 (a) 为复合微球及 OA- Fe_3O_4 的热失重曲线。由图 4 (a) 可得, OA- Fe_3O_4 在设定测试条件下的失重率约为 7.96%, 结合图 2 中 OA- Fe_3O_4 的 FTIR 分析结果, 显然, 该失重来源于 Fe_3O_4 表面油酸在高温下的热分解。复合微球热失重分为两个阶段: 第一阶段在室温到 250 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 这是由于复合微球中残余水分的挥发以及残余小分子的分解; 第二阶段在温度为 250 ~ 480 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 失重速率明显加快, 这是由于复合微球中聚合物的分解。在 480 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 之间复合微球没有明显的重量损失, 表明体系中聚合物已经完全分解, Fe_3O_4 在体系中稳定存在。从图 4 (a) 中可以看出, 随着聚合体系 St 用量增加, 复合微球的最大失重速率点温度逐渐往高温方向移动, 说明微球的热稳定性提高。显然, 在 PNIPAM 大分子链中引入刚性的 PS 链段有利于提高聚合物的热稳定性。此外, 根据图 4 (a) 的热重分析结果可得, 当 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{NIPAM}):m(\text{St})$ 分别为 1:4:0, 1:4:0.2, 1:4:0.8 时, 复合微球对应的磁含量 (w) 分别为 26.35%, 24.88%, 22.93%。图 4 (b) 是复合微球磁滞曲线。由图 4 (b) 可见, 磁滞曲线呈 S 形, 是铁磁性材料的典型曲线, 说明合成的复合微球具有磁性。此外, 复合微球的剩磁和矫顽力都很小,

表明复合微球具有良好的超顺磁性^[14]。当 $m(\text{Fe}_{304}):m(\text{NIPAM}):m(\text{St})$ 分别为 1:4:0, 1:4:0.2, 1:4:0.8 时, 相应的饱和磁感应强度分别为 17.93, 17.60, 17.28 emu/g。饱和磁感应强度和上述 Fe_3O_4 含量数据变化相一致, Fe_3O_4 含量越大, 其饱和磁感应强度也越大。此外, 在磁铁作用下, 稳定分散在水中的微球能够迅速聚集到磁铁一侧, 当撤去磁铁时, 被磁铁分离的微球聚集集体也可以在轻微的晃动下重新分散到水中, 表明微球具有良好的超顺磁性和很小的矫顽力^[15], 这与 VSM 测试结果一致。

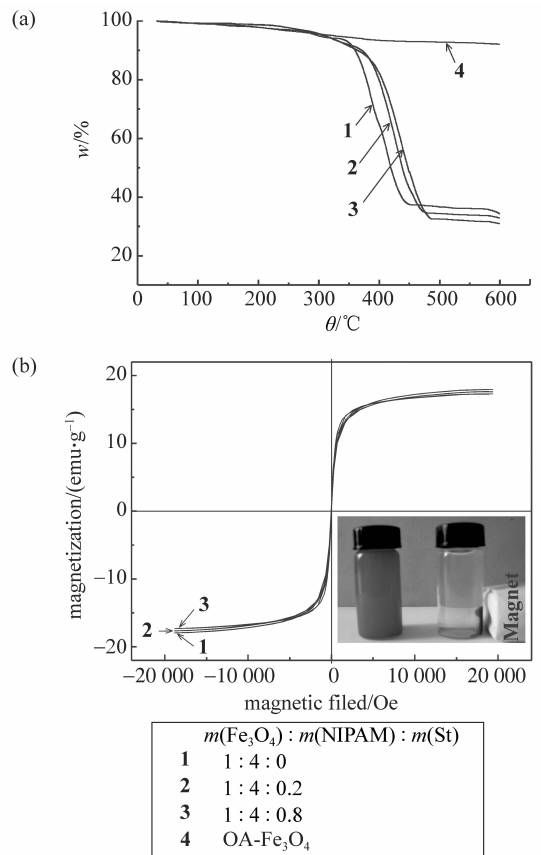


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@P$ (NIPAM-co-St) 复合微球的 (a) 热重分析曲线, (b) 磁滞曲线和磁分离过程
Fig. 4 TGA curves (a), magnetization curves and the separation process (b) of $\text{Fe}_3\text{O}_4@P$ (NIPAM-co-St)

2.3 吸附性能研究

图 5 为 pH 值为 5.7 时, 不同吸附时间下复合微球对模型有机物 RhB 的吸附量。结果表明, 在初始阶段, 复合微球对 RhB 的吸附速率较为迅速, 随着吸附时间的延长, 吸附速率开始减慢并趋于平衡。而且, 随着聚合体系 St 用量增加, 复合微球对 RhB 的平衡吸附量先增加后减少。这说明适量

的疏水 PS 链段与 RhB 疏水区的相互作用促进了微球对 RhB 的吸附^[16]。然而，进一步增加 PS 链段，则可能抑制了微球在水溶液中的溶胀性能，从而导致微球对 RhB 吸附量降低。

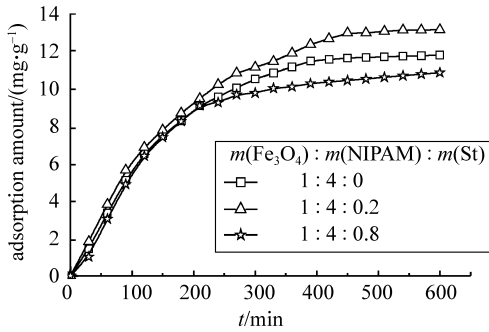


图 5 吸附时间对 Fe₃O₄@P (NIPAM-co-St) 复合微球吸附量的影响, pH = 5.7

Fig. 5 Adsorption capacity of Fe₃O₄@P (NIPAM-co-St) under different time, pH = 5.7

图 6 为复合微球在不同 pH 值下对 RhB 的吸附性能。结果表明，随着溶液 pH 值的增加，复合微球对 RhB 的吸附量先增加然后逐渐降低，当 pH 值为 5.7 时复合微球对 RhB 的吸附量最高。这可能和溶液 pH 值对 RhB 与 P (NIPAM-co-PS) 的结构影响有关。RhB 含有的羧基 H⁺ 在水溶液中容易解离，且 P (NIPAM-co-PS) 中的酰胺键 (-CONH-) 在酸性条件下易形成 -CONH₂⁺，因此，在酸性条件下有利于微球对 RhB 的吸附^[7,16]。此外，由图 6 可以看出，聚合体系 St 用量对微球吸附性能的影响与上述吸附时间影响规律相一致。因此，优化复合微球吸附溶液 pH 值及复合微球中 PS 链段含量，复合微球对 RhB 的吸附量可达 13.31 mg/g。

2.4 复合微球磁感应脱附再生行为

图 7 是吸附 RhB 的复合微球在溶液中的脱附行为。结果表明，相对于在室温条件下的自然脱附，吸附 RhB 的复合微球在 SP-15 高频感应加热设备中的脱附量明显提高。这是因为微球中的磁性粒子在交变磁场作用下发生磁热效应^[7,17]，微球受热后从溶胀状态转变为蜷缩状态，从而将微球内的 RhB 充分脱附出来。

图 8 为复合微球的再生使用稳定性，从图中可以看出，复合微球经过 5 次使用后，其吸附量仍然可达 8.82 mg/g，说明吸附 RhB 的复合微球经过磁感应脱附再生处理后可以重复使用。

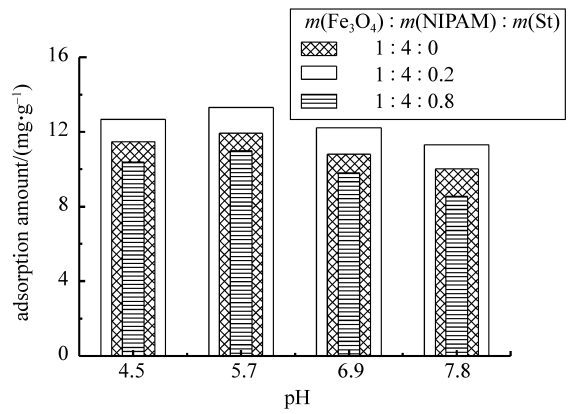


图 6 pH 值对 Fe₃O₄@P (NIPAM-co-St) 复合微球吸附量的影响

Fig. 6 Adsorption capacity of Fe₃O₄@P (NIPAM-co-St) under different pH value

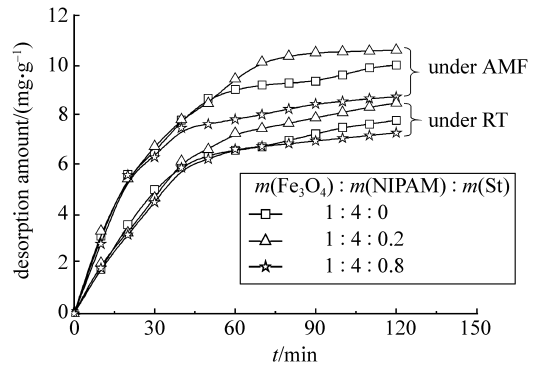


图 7 吸附 RhB 的 Fe₃O₄@P (NIPAM-co-St) 复合微球在交变磁场和室温下的脱附曲线

Fig. 7 The RhB release curves of Fe₃O₄@P (NIPAM-co-St) under alternating magnetic field (AMF) and room temperature (RT)

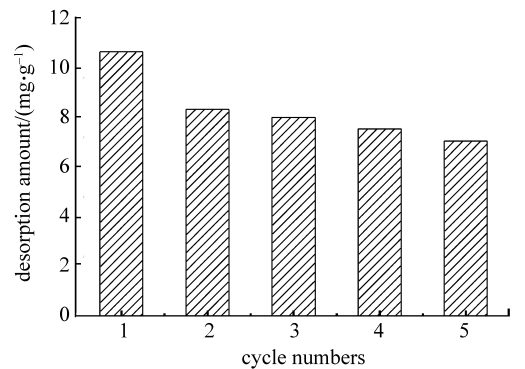


图 8 Fe₃O₄@P (NIPAM-co-St) 复合微球的再生使用性能
Fig. 8 Regeneration properties of Fe₃O₄@P (NIPAM-co-St) $m(\text{Fe}_3\text{O}_4) : m(\text{NIPAM}) : m(\text{St}) = 1 : 4 : 0.2$

3 结 论

采用种子乳液聚合法制备了具有多核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@P$ (NIPAM-co-St) 双重磁响应温敏复合微球, 粒径约为 120 ~ 220 nm。增加聚合体系疏水单体 St 用量, 复合微球的体积相转变温度、 Fe_3O_4 含量和饱和磁感应强度降低, 粒径提高; 当 $m(\text{Fe}_3\text{O}_4):m(\text{NIPAM}):m(\text{St})=1:4:0.2$, pH 为 5.7 时, 微球对 RhB 的吸附量可达 13.31 mg/g; 相对于在室温条件下的自然脱附, 吸附 RhB 的复合微球在外加交变磁场作用下的脱附量明显提高; 复合微球经过 5 次使用后, 其吸附量仍然可达 8.82 mg/g, 说明吸附 RhB 的复合微球经过磁感应脱附再生处理后可以重复使用。

参考文献:

- [1] 蔡力锋, 林旺, 林素英, 等. 埃洛石纳米管热敏复合微球的制备及吸附性能[J]. 功能材料, 2013, 10: 1428 - 1430.
- [2] 易菊珍, 李海萍, 马玉倩, 等. 腐植酸钠/聚 *N*-异丙基丙烯酰胺水凝胶的合成及脱色性能研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2008, 47(1): 59 - 62.
- [3] DAVID D, ABDELHAMID E, FRANCOIS M, *et al.* Adsorption of modified HIV-1 capsid p24 protein onto thermosensitive and cationic core-shell poly(styrene)-poly(*N*-isopropylacrylamide) particles[J]. Langmuir, 2000, 16(23): 9002 - 9008.
- [4] ALVAREZ-LORENZO C, CONCHEIRO A. Reversible adsorption by a pH-and temperature-sensitive acrylic hydrogel[J]. Journal of Controlled Release, 2002, 80(1): 247 - 257.
- [5] YAMASHITA K, NISHIMURA T, NANGO M. Preparation of IPN-type stimuli-responsive heavy-metal-ion adsorbent gel[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2003, 14(3/4/5): 189 - 194.
- [6] YILDIZ U, KEMIK O F, HAZER B. The removal of heavy metal ions from aqueous solutions by novel pH-sensitive hydrogels[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183(1/2/3): 521 - 532.
- [7] 蔡力锋, 温裕乾, 林志勇, 等. 磁性热敏聚合物微球的制备及磁感应控制释放行为[J]. 高分子学报, 2012, 8: 846 - 851.
- [8] BYEON J H B, KIN J W. Aerosol-processed thermosensitive nanocomposites for controlled drug release[J]. ACS Macro Letters, 2014, 3(4): 369 - 373.
- [9] PENG Z, FANG E, WANG C, *et al.* Construction of novel thermosensitive magnetic cationic liposomes as a drug and gene co-delivery system[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(5): 3823 - 3833.
- [10] 唐恢同. 有机化合物的光谱鉴定[M]. 北京: 北京大学出版社, 1994: 127 - 153.
- [11] IVAYLO D, BARBARA T, ANDRZEJ D, *et al.* Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(11): 1275 - 1343.
- [12] DANIEL H, NATALIYA S, FRANTISEK L. Effect of the reaction parameters on the particle size in the dispersion polymerization of 2-hydroxyethyl and glycidyl methacrylate in the presence of a ferrofluid[J]. Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2003, 41: 1848 - 1863.
- [13] XU S, MA W F, YOU L J, *et al.* Toward designer magnetite/polystyrene colloidal composite microspheres with controllable nanostructures and desirable surface functionalities[J]. Langmuir, 2012, 28(6): 3271 - 3278.
- [14] CHEN L B, ZHANG F, WANG C C. Rational synthesis of magnetic thermosensitive microcontainers as targeting drug carriers[J]. Small, 2009, 5(5): 621 - 628.
- [15] 武承林, 贺欢, 高红军, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@$ polymer 复合粒子的制备及在药物控制释放中的应用[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(3): 269 - 275.
- [16] 李晓东, 沈家骢. 胶束增强型聚电解质胶囊对罗丹明 B 的包埋和释放[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(10): 2000 - 2005.
- [17] 温裕乾, 蔡力锋, 林志勇. 双重磁响应温敏复合微球的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(7): 120 - 123.