



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102585120 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210065368. 7

C08F 220/34 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 13

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 董志鑫 姬相玲 毛骏 王大鹏
杨木泉 薛彦虎

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08F 292/00 (2006. 01)

C08F 220/38 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种温度响应性核壳结构纳米粒子的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种温度响应性核壳结构纳米粒子的制备方法,利用原子转移自由基聚合(ATRP)的方法将甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯(SBMA)及甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯(DMAEMA)共聚接枝在SiO₂纳米粒子表面,得到SBMA-co-DMAEMA包覆的SiO₂纳米粒子,即温度响应性核壳结构纳米粒子。本发明首次将SBMA和DMAEMA共聚接枝到SiO₂纳米粒子表面,通过调节SBMA和DMAEMA的摩尔比,控制了得到的核壳结构纳米粒子的UCST和LCST的相互转变。本发明提供的制备方法反应条件温和,方法简便易行,制备周期短,易于大规模生产。实验结果表明,本发明制备的核壳结构纳米粒子的UCST和LCST可以相互转化,当SBMA与DMAEMA的投料摩尔比为1:1时,核壳结构纳米粒子同时具有UCST和LCST。

1. 一种温度响应性核壳结构纳米粒子的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯、甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、 CuX_2 、2,2-联吡啶、引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子和第一溶剂混合,得到第一混合液;

将所述第一混合液进行脱氧处理,加入 CuX 后得到反应原料液,所述 CuX_2 和 CuX 中的 X 分别为 Cl 或 Br;

对所述反应原料液进行脱氧处理,反应后得到温度响应性核壳结构纳米粒子。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述 2,2-联吡啶、 CuX_2 、 CuX 和引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子的摩尔比为 (15 ~ 30) : (0.8 ~ 1.2) : (8 ~ 12) : 1。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述 2,2-联吡啶、 CuX_2 、 CuX 和引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子的摩尔比为 20 : 1 : 10 : 1。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯与甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯的摩尔比为 (1 ~ 100) : (1 ~ 100)。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,所述甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯与甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯的摩尔比为 1 : 1。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述第一溶剂为水或甲醇和水的混合液。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述接枝反应的温度为 20 ~ 35°C。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述接枝反应的时间为 2 ~ 50 小时。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子中的引发剂为 2-溴异丁酰溴。

10. 根据权利要求 9 所述的制备方法,其特征在于,所述引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子按如下方法制备:

步骤 b1) 将第二溶剂、氨水、正硅酸乙酯充分混合,得到透明溶胶,分离得到第一产物;

步骤 b2) 将所述第一产物分散到无水乙醇中,加入氨水,然后与硅烷偶联剂反应,分离得到第二产物;

步骤 b3) 将所述第二产物分散在无水甲苯中,加入三乙胺或吡啶,冰水浴中滴加 2-溴异丁酰溴充分反应,分离,得到引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子。

一种温度响应性核壳结构纳米粒子的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米技术领域,更具体地说,涉及一种温度响应性核壳结构纳米粒子的制备方法。

背景技术

[0002] 温度响应性聚合物材料作为智能材料的一种,广泛应用于药物缓释、基因传递和生物传感器等领域,引起了科学家的普遍关注。这种温度响应性聚合物可以分成两类:一类具有最低临界溶解温度(LCST),当外界温度高于LCST时,聚合物链发生塌缩,导致相转变;另一类具有最高临界溶解温度(UCST),当外界温度高于UCST时,聚合物的溶解性变好,聚合物链在溶液中呈伸展状态。

[0003] 与单一温度响应的聚合物相比,多温度响应的聚合物在溶液中显示多种相转变,其应用更加广泛,因此,同时具有LCST和UCST的共聚物被广泛研究。例如,Laschewsky等利用可逆加成-断裂链转移自由基聚合制备了嵌段共聚物聚(3-(甲基丙烯酰胺)丙基)二甲基-(3-磺酸)铵-b-聚N-异丙基丙烯酰胺,此嵌段共聚物在水溶液和盐溶液中同时显示UCST和LCST。(朗格缪尔2002,18,5360。Langmuir 2002,18,5360。美国化学会2002,124,3787。J. Am. Chem. Soc. 2002,124,3787。)Arms等人利用1,3-丙磺内酯将嵌段共聚物聚甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯-b-聚甲基丙烯酸[2-(4-吗啉基)乙基]酯选择性季铵化之后,该嵌段共聚物可以同时具有LCST和UCST。王等制备了梳型共聚物聚乙醇-g-聚对二氧杂环己酮,研究发现,改变接枝链聚对二氧杂环己酮的聚合度可以使共聚物的温度响应性发生变化,由LCST转变为UCST。(大分子2011,44,999。Macromolecules 2011,44,999)。另外其他研究组制备了在溶液中具有双温度响应性的共聚物。(大分子快讯2004,25,1330。Macromol. Rapid Commun. 2004,25,1330。生物大分子2009,10,2092。Biomacromolecules 2009,10,2092。大分子快讯2011,32,660。Macromol. Rapid Commun. 2011,32,660。)

[0004] 然而,现有技术对多温度响应性聚合物的研究主要集中于嵌段共聚物或无规共聚物方面,很少涉及无机纳米粒子接枝多温度响应性聚合物的杂化体系,因此,多温度响应性核壳结构纳米粒子的制备方法有待于进一步研究。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种温度响应性核壳结构纳米粒子的制备方法,该方法制备得到温度响应性核壳结构的 SiO_2 -g-P(SBMA-co-DMAEMA)纳米粒子。

[0006] 为了解决以上技术问题,本发明提供一种温度响应性核壳结构纳米粒子的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 将甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯、 CuX_2 、2,2-联吡啶、引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子和第一溶剂混合,得到第一混合液;

[0008] 将所述第一混合液进行脱氧处理,加入 CuX 后得到反应原料液,所述 CuX_2 和 CuX 中的 X 分别为 Cl 或 Br ;

[0009] 对所述反应原料液进行脱氧处理,反应后得到温度响应性核壳结构纳米粒子。

[0010] 优选的,所述 2,2-联吡啶、 CuX_2 、CuX 和引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子的摩尔比为 (15 ~ 30) : (0.8 ~ 1.2) : (8 ~ 12) : 1。

[0011] 优选的,所述 2,2-联吡啶、 CuX_2 、CuX 和引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子的摩尔比为 20 : 1 : 10 : 1。

[0012] 优选的,所述甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯与甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯的摩尔比为 (1 ~ 100) : (1 ~ 100)。

[0013] 优选的,所述甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯与甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯的摩尔比为 1 : 1。

[0014] 优选的,所述第一溶剂为水或甲醇和水的混合液。

[0015] 优选的,所述接枝反应的温度为 20 ~ 35℃。

[0016] 优选的,所述接枝反应的时间为 2 ~ 50 小时。

[0017] 优选的,所述引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子中的引发剂为 2-溴异丁酰溴。

[0018] 优选的,所述引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子按如下方法制备:

[0019] 步骤 b1) 将第二溶剂、氨水、正硅酸乙酯充分混合,得到透明溶胶,分离得到第一产物;

[0020] 步骤 b2) 将所述第一产物分散到无水乙醇中,加入氨水,然后与硅烷偶联剂反应,分离得到第二产物;

[0021] 步骤 b3) 将所述第二产物分散在无水甲苯中,加入三乙胺或吡啶,冰水浴中滴加 2-溴异丁酰溴充分反应,分离,得到引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子。

[0022] 从上述技术方案可以看出,本发明提供一种温度响应性核壳结构纳米粒子的制备方法,利用原子转移自由基聚合 (ATRP) 的方法将甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯 (SBMA) 及甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯 (DMAEMA) 共聚接枝在 SiO_2 纳米粒子表面,得到 SBMA-co-DMAEMA 包覆的 SiO_2 纳米粒子,即温度响应性核壳结构纳米粒子。与现有技术相比,本发明首次将 SBMA 和 DMAEMA 共聚接枝到 SiO_2 纳米粒子表面,通过调节 SBMA 和 DMAEMA 的摩尔比,控制了得到的核壳结构纳米粒子的 UCST 和 LCST 的相互转变。本发明提供的制备方法反应条件温和,方法简便易行,制备周期短,易于大规模生产。实验结果表明,调节甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯与甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯的摩尔比,制备的核壳结构纳米粒子的 UCST 和 LCST 可以相互转化,当 SBMA 与 DMAEMA 的投料摩尔比为 1 : 1 时,核壳结构纳米粒子同时具有 UCST 和 LCST。

具体实施方式

[0023] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0024] 本发明提供一种温度响应性核壳结构纳米粒子的制备方法,包括以下步骤:将甲

基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯 (SBMA)、甲基丙烯酸 N, N- 二甲基氨基乙酯 (DMAEMA)、 CuX_2 、2, 2- 联吡啶 (bpy)、引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子和第一溶剂混合, 得到第一混合液; 将所述第一混合液进行脱氧处理, 加入 CuX 后得到反应原料液, 所述 CuX_2 和 CuX 中的 X 分别为 Cl 或 Br; 对所述反应原料液进行脱氧处理, 反应后得到温度响应性核壳结构纳米粒子。

[0025] 在上述制备过程中, 本发明以 2, 2- 联吡啶 (bpy) 为配体, 以甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯 (SBMA) 和甲基丙烯酸 N, N- 二甲基氨基乙酯 (DMAEMA) 为单体。所述第一溶剂优选为水, 甲醇和水的混合物, 更优选的, 所述第一溶剂为甲醇和水的混合物。

[0026] 本发明采用的引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子中的引发剂优选为 2- 溴异丁酰溴, 即引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子为 2- 溴异丁酰溴修饰的 SiO_2 纳米粒子。其中, 卤原子 Br 从引发剂上是否容易失去决定了引发剂的活性大小。2- 溴异丁酰溴中连接 Br 原子的碳原子为叔碳, 而现有技术中 2- 溴丙酰溴中连接 Br 原子的碳原子为仲碳, 叔碳上的 Br 原子比仲碳上的 Br 原子在反应中容易失去, 因此在相同条件下反应, 2- 溴异丁酰溴的活性和引发效率比 2- 溴丙酰溴高。

[0027] 本发明对引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子的制备方法没有特殊限制, 可以采取本领域技术人员熟知的制备方法, 优选使用如下的制备方法: 将第二溶剂、氨水、正硅酸乙酯 (TEOS) 混合, 得到透明溶胶, 分离得到第一产物; 将所述第一产物分散到无水乙醇中, 加入氨水, 然后与硅烷偶联剂反应, 分离得到第二产物; 将所述第二产物分散在无水甲苯中, 加入三乙胺或吡啶, 冰水浴中滴加 2- 溴异丁酰溴进行反应, 分离得到引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子。上述制备方法先将偶联剂与 SiO_2 纳米粒子相连, 然后将 2- 溴异丁酰溴与偶联剂相连, 最终制备了 2- 溴异丁酰溴修饰的 SiO_2 纳米粒子。

[0028] 由于反应条件是影响引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子性质的重要因素, 因此, 所述将第二溶剂、氨水、正硅酸乙酯充分混合优选为: 将第二溶剂、氨水、正硅酸乙酯室温下搅拌 20 ~ 50 小时, 优选为 20 ~ 30 小时。所述第二溶剂优选为无水乙醇。所述与硅烷偶联剂反应后分离的反应时间优选为 10 ~ 30 小时, 更优选为 10 ~ 20 小时, 所述反应温度优选为 20°C ~ 90°C , 更优选为 30°C ~ 65°C , 最优选为 60°C 。所述冰水浴中滴加 2- 溴异丁酰溴, 充分反应后分离中反应时间优选为 10 ~ 30 小时, 更优选为 10 ~ 20 小时。所述硅烷偶联剂优选为 3- 氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS)。

[0029] 本发明采用的加料顺序决定了最后的接枝反应能否顺利进行。首先, 将甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯、甲基丙烯酸 N, N- 二甲基氨基乙酯、 CuX_2 、2, 2- 联吡啶、引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子和第一溶剂混合, 由于引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子为球形, 表面卤原子局部浓度低, 不能产生足够的休眠种, 会使反应初期聚合速度加快, 导致聚合反应分子量不可控, 聚合物分子量分布宽, 因此, 钝化剂 CuX_2 的加入使反应体系中预先存在一定量的休眠种, 从而控制聚合反应, 使制备的杂化纳米粒子中接枝聚合物的分子量分布较窄。

[0030] 得到第一混合液后, 将所述第一混合液进行脱氧处理, 加入作为催化剂的 CuX , 该步骤优选在冷冻状态下进行。由于 CuX 和配体结合之后可以夺取引发剂中的 X 原子, 自身变成休眠种, 产生引发剂自由基, 引发剂自由基和单体反应产生单体自由基, 单体自由基可以继续引发单体进行聚合实现单体链增长, 也可以夺取休眠种上的 X 原子自身变成休眠种。

[0031] 作为优选, 所述 CuX_2 和 CuX 中的 X 分别为 Cl 或 Br, 并且 CuX_2 和 CuX 中的元素优选相同, 即在制备过程中都为 Cl 或都为 Br, 更优选的, 所述 CuX_2 和 CuX 中的 X 分别为 Br。所述

2,2-联吡啶、 CuX_2 、 CuX 和引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子的摩尔比优选为 (15 ~ 30) : (0.8 ~ 1.2) : (8 ~ 12) : 1, 更优选为 20 : 1 : 10 : 1。并且, 甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯与甲基丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯的摩尔比是影响制备的核壳结构纳米粒子的温度响应性的重要因素, 通过调节甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯与甲基丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯的投料摩尔比, 制备的核壳结构纳米粒子的 UCST 和 LCST 可以相互转化。所述甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯与甲基丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯的摩尔比优选为 (1 ~ 100) : (1 ~ 100), 更优选为 (1 ~ 10) : (1 ~ 10), 更优选为 1 : 1。

[0032] 本发明对将第一混合液进行脱氧处理的具体方法没有特别限制, 优选为: 将第一混合液进行冷冻-解冻处理, 真空条件下除氧, 所述冷冻-解冻处理的次数优选为 1 ~ 5 次, 更优选为 2 ~ 4 次。同时, 采用的冷冻温度优选为 0°C 以下, 冷冻温度越低, 越有利于快速脱除微量氧。本发明对于采用的冷冻的方式并无特别限制, 优选使用液氮进行冷冻。

[0033] 按照本发明, 所述接枝反应在真空条件下进行, 接枝反应温度优选为 $20 \sim 35^\circ\text{C}$, 更优选为 $22 \sim 30^\circ\text{C}$, 更优选为 $25 \sim 28^\circ\text{C}$, 最优选为 26°C ; 对于接枝反应的时间没有特别限制, 优选为 2 ~ 50 小时, 更优选为 6 ~ 24 小时, 最优选为 12 小时。同时, 本发明对于反应器并无特别限制, 可以使用本领域技术人员熟知的带支管玻璃反应容器。在接枝反应之前, 需要将反应原料液进行脱氧处理, 优选为: 将反应原料液冷冻-解冻处理, 真空条件下除氧, 所述冷冻-解冻处理的次数优选为 1 ~ 5 次, 更优选为 2 ~ 4 次。冷冻温度优选为 0°C 以下, 其中, 冷冻温度越低越有利于快速脱除微量氧。

[0034] 接枝反应时, SBMA 和 DMAEMA 共聚接枝到 SiO_2 纳米粒子表面, 形成 SBMA-co-DMAEMA 包覆的 SiO_2 纳米粒子即温度响应性核壳结构纳米粒子。由于在制备过程中分别加入了 CuX_2 和 CuX , 因此, 优选包括去除铜盐的步骤。另外, 本发明还优选包括透析的步骤, 然后冷冻干燥, 得到温度响应性核壳结构纳米粒子。

[0035] 综上所述, 本发明利用原子转移自由基聚合的方法, 首次在 SiO_2 纳米粒子表面接枝了甲基丙烯酸二甲基丙基磺酸胺乙酯 (SBMA) 和甲基丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯 (DMAEMA) 的无规共聚物, 并研究了其温度响应性。其中, 通过调节 SBMA 和 DMAEMA 的摩尔含量, 制备了 UCST 和 LCST 可以相互转变或同时具有 UCST 和 LCST 的核壳结构纳米粒子。当单体 SBMA 反应摩尔含量较高时, 核壳结构纳米粒子显示 UCST; 当单体 SBMA 反应摩尔含量较低时, 核壳结构纳米粒子显示 LCST; 当 SBMA 与 DMAEMA 的反应摩尔比为 1 : 1 时, 核壳结构纳米粒子同时具有 UCST 和 LCST。以上性质使本发明制备的温度响应性核壳结构纳米粒子可以应用于药物缓释、基因传递、生物传感器等领域。

[0036] 为了进一步说明本发明的技术方案, 下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述, 但是应当理解, 这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点, 而不是对本发明权利要求的限制。

[0037] 本发明实施例采用的化学试剂均为市购。

[0038] 实施例 1: 制备引发剂修饰的纳米粒子:

[0039] 以无水乙醇为溶剂, 氨水为催化剂, 正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, 将无水乙醇、氨水、正硅酸乙酯 (TEOS) 混合得到 551.5 mL 混合溶液 (NH_3 , H_2O , TEOS 浓度分别为 0.6 mol/L, 1.7 mol/L, 0.1 mol/L), 室温搅拌 24h, 得到白色的透明溶胶, 离心分离, 用无水乙醇洗涤, 最后分散到无水乙醇中, 在氨水 (25wt%, 100 μL) 的催化作用下与硅烷偶联剂 3-氨基丙基三

甲氧基硅烷 (APTMS) (0.8mL, 3.4mmol) 60°C 反应 12h, 离心分离, 用甲苯洗涤; 将洗好的纳米粒子分散在无水甲苯中, 三乙胺 (0.6mL, 7.4mmol) 为催化剂, 冰水浴中边搅拌边滴加 2-溴异丁酰溴 (0.5mL, 4.0mmol), 0.5h 后室温搅拌 12h, 离心分离并用甲苯洗去杂质, 真空干燥得到引发剂修饰的 SiO_2 纳米粒子。

[0040] 实施例 2: 利用原子转移自由基聚合制备 SiO_2 -g-P(SBMA-co-DMAEMA) 纳米粒子:

[0041] 反应器中加入 0.39g, 1.4mmol SBMA, 0.95mL, 5.6mmol DMAEMA, 2.5mg, 0.011mmol CuBr_2 , 37.8mg, 0.242mmol bpy, 50mg (0.011 mmol 引发位点) 实施例 1 制备的引发剂 (2-溴异丁酰溴) 修饰的 SiO_2 纳米粒子, 1.5mL 甲醇, 0.5mL 水, 冷冻-解冻三次除氧, 之后在冷冻状态下加入 15.8mg, 0.11mmol CuBr , 冷冻-解冻三次除氧, 真空条件下 26°C 反应 12h, 将反应液对水透析 72h, 冷冻干燥得到白色产物 SiO_2 -g-P(SBMA-co-DMAEMA), 即温度响应性核壳结构纳米粒子。本实施例制备的温度响应性核壳结构纳米粒子具有 LCST, 为 50°C。

[0042] 实施例 3: 利用原子转移自由基聚合制备 SiO_2 -g-P(SBMA-co-DMAEMA) 纳米粒子:

[0043] 反应器中加入 0.98g, 3.5mmol SBMA, 0.59mL, 3.5mmol DMAEMA, 2.5mg, 0.011mmol CuBr_2 , 37.8mg, 0.242mmol bpy, 50mg (0.011mmol 引发位点) 实施例 1 制备的引发剂 (2-溴异丁酰溴) 修饰的 SiO_2 纳米粒子, 1.5mL 甲醇, 0.5mL 水, 冷冻-解冻三次除氧, 之后在冷冻状态下加入 15.8mg, 0.11mmol CuBr , 冷冻-解冻三次除氧, 真空条件下 26°C 反应 12h, 反应液对水透析 72h, 冷冻干燥得到白色产物 SiO_2 -g-P(SBMA-co-DMAEMA), 即温度响应性核壳结构纳米粒子。本实施例制备的温度响应性核壳结构纳米粒子具有 UCST 和 LCST, 分别为 26.5°C 和 56°C。

[0044] 实施例 4: 利用原子转移自由基聚合制备 SiO_2 -g-P(SBMA-co-DMAEMA) 纳米粒子:

[0045] 反应器中加入 1.37g, 4.9mmol SBMA, 0.35mL, 2.1mmol DMAEMA, 2.5mg, 0.011mmol CuBr_2 , 37.8mg, 0.242mmol bpy, 50mg (0.011 mmol 引发位点) 实施例 1 制备的引发剂 (2-溴异丁酰溴) 修饰的 SiO_2 纳米粒子, 1.5mL 甲醇, 0.5mL 水, 冷冻-解冻三次除氧, 之后在冷冻状态下加入 15.8mg, 0.11mmol CuBr , 冷冻-解冻三次除氧, 真空条件下 26°C 反应 12h, 将反应液对水透析 72h, 冷冻干燥得到白色产物 SiO_2 -g-P(SBMA-co-DMAEMA), 即温度响应性核壳结构纳米粒子。本实施例制备的温度响应性核壳结构纳米粒子具有 UCST, 为 48°C。

[0046] 对所公开的实施例的上述说明, 使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的, 本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下, 在其它实施例中实现。因此, 本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例, 而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。