http://pmse.scu.edu.cn

基于微流控制备梯度共聚物/双金属纳米粒子复合胶束及双刺激响应性和催化性能

李飞虎[1]，贺光耀[1,2]，郑 湾[1]，刘乐荣[1]，陈艳军[1]，陈万煜[1]
(1.武汉理工大学 材料科学与工程学院 高分子材料系，湖北 武汉 430070；2.长鑫存储技术有限公司，安徽 合肥 230000)

摘要：将油酸改性的Fe_3O_4磁性纳米粒子、丙烯酸和甲基丙烯酸三氟乙酯的梯度共聚物和硝酸银在同轴微流控装置内进行共组装，然后在微流控通道外经透析、还原得到梯度共聚物/磁性Fe_3O_4纳米粒子/银纳米粒子复合胶束。调节微流控的流速参数，研究内外相流体的流速比对复合胶束粒径及形貌的影响。以动态光散射仪、透射电镜等详细研究了复合胶束的温敏性，并探究了不同温度时复合胶束的催化性能；利用振动样品磁强计测试复合胶束的磁响应性。结果表明，提高内外相流速比会使复合胶束粒径增大。复合胶束表现出温敏性和磁响应性，升高温度会使复合胶束的粒径增大，外加磁场能使复合胶定向聚集并回收再利用。复合胶束可以用作硼氢化钠还原对硝基苯酚反应的催化剂，温度对其表观催化反应速率常数的影响十分明显，并在循环使用3次后仍具有81.9%的催化效率。

关键词：梯度共聚物；复合胶束；微流控组装；温敏性；磁性响应性；催化
中图分类号：TB383 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2023)11-0147-09

刺激响应性聚合物负载贵金属纳米粒子构建的功能复合体系在传感、医疗、催化等领域有巨大的应用前景[1~4]，是当下功能高分子的一个研究热点。有研究者通过温敏性单体N-异丙基丙烯酰胺制备嵌段共聚物并与银纳米粒子共组装形成复合胶束，通过温度可以调节胶束表面银纳米粒子的密度[5]，这种温敏性胶束有望在催化、医疗等领域得到应用。然而，温敏性的单体种类有限，成本也高，并且这种嵌段共聚物的温敏性是基于聚合物的临界共溶温度行为[6]，可调性相对单一，因此限制了温敏性复合体系的开发与应用。以梯度共聚物负载贵金属纳米粒子构建的复合体系，有助于打破这种限制。不同于温敏性的嵌段共聚物胶束，梯度共聚物胶束即使本身不含温敏性单体，其单体单元分布的梯度性也赋予了自身可调的温敏性[7]，这种温敏性不同于常见的上/下临界共溶温度行为。另一方面，贵金属的成本较高，其应用的不可重复性不符合绿色化学的要求。复合Fe_3O_4磁性纳米粒子Fe_3O_4 MNP赋予体系磁响应性，从而通过磁性回收达到对含贵金属复合体系循环利用的目的，可有效降低贵金属的使用成本[8]。

传统的两亲性共聚物胶束的自组装方法主要有2种——即直接水溶法和溶剂诱导法[9,10]，但这2种方法所制备的胶束的尺寸的可控性较差。近年来，微流控平台通过调节流体参数实现对纳米粒子尺寸的精准控制引起了人们的关注。如Tan等在微通道中组装嵌段共聚物，调节流速与流速比生成了尺寸可控的节状蠕虫胶束[11]。Xu等在同轴微流控装置中采用反溶剂沉淀法制备了单分散纳米粒子，其粒径分散性均一且颗粒稳定。本文首先搭建了同轴微流控装置，在微流控装置内实施丙烯酸-甲基丙烯酸三氟乙酯梯度共聚物(PAA-grad-TFEMA)与硝酸银及Fe_3O_4磁性纳米粒子的共组装，并通过在微通道外原位还原Ag^+，得到PAA-*g*-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs复合胶束[12]。通过调节微流控流速参数并结合COMSOL Multiphysics

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0256
收稿日期：2023-03-01
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51873167)；武汉理工大学自主创新研究基金资助项目(2021-zy-005)
通讯联系人：陈万煜，主要从事功能高分子材料研究，E-mail: 995077564@qq.com

4.3模拟流体在微流控通道中的扩散混合，探究了不同微流体动力学条件对复合胶束组装行为的影响。以动态光散射仪、透射电镜联合用能谱表征了复合胶束，粒径、形貌与纳米粒子在胶束上的分布，并在此基础上研究了复合胶束的温敏性。最后，以$NaBH_4$还原4-NP为模型反应，研究复合胶束的温敏性及磁响应性在催化反应中的调控作用。本文采用微流控技术来制备梯度共聚物/磁性Fe_3O_4纳米粒子/银纳米粒子复合胶束能使复合胶束的形态更容易被控制。同时，梯度共聚物的“固有温敏性”使复合胶束表面的银纳米粒子密度可以通过环境温度来控制，进而可调节复合胶束的催化性能。本文为温敏性复合胶束的制备和催化应用提供了新途径。

1 实验部分

1.1 原料与微流控装置

PAA-grad-TFEMA：相对分子质量为1.45×10^4，M_w/M_n=1.22，按强迫法合成[13]；油酸改性的Fe_3O_4磁性纳米粒子（Fe_3O_4 MNP）：流体力学平均粒径为15.5 nm，按共沉淀法合成[14]；丙烯酸、六水合氯化铁、四水合氯化亚铁、油酸、乙醇、氨水、二氧六环、硝酸银：均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司生产；四氢呋喃（分析纯与色谱纯）、硼氢化钠（98%）：阿拉丁试剂有限公司生产；甲基丙烯酸三氟乙酯：分析纯，威海新元化工有限公司生产。

同轴微流控装置：该装置由尺寸为0.4 mm×0.6 mm×40 mm（内径×外径×长度）的圆形毛细管在尺寸为0.7 mm×0.9 mm×120 mm的方形玻璃毛细管内嵌套组成。聚四氟乙烯管和聚氨酯管分别与圆形毛细管和方形毛细管连接，用于输送内相和外相流体。采用2台美国新纪元泵系统公司NE-1000型号单通道可编程注射泵分别控制内相和外相流体流速。

1.2 梯度共聚物/双金属纳米粒子复合胶束的微流控组装的制备

在超声分散作用下将Fe_3O_4 MNP配置成质量分数0.15 %的四氢呋喃分散液，PAA-grad-TFEMA配置成质量分数0.45%的二氧六环溶液，再将两者按体积比1:2混合后作为微流控组装的内相流体。以0.33 mmol/L的硝酸银水溶液作为微流控组装的外相流体。外相流体从聚氨酯管引入微流控装置的方形毛细管中，内相流体从聚四氟乙烯管引入到微流控装置的圆形毛细管中，通过注射泵控制两相流体流速。内相流体和外相流体沿同一方向流动，两相流体形成了同轴流动，然后两相流体在微流控装置的混合区域内进行扩散混合，PAA-grad-TFEMA，$AgNO_3$及Fe_3O_4 MNP相互接触并组装，得到负载Fe_3O_4 MNP和Ag^+的梯度共聚物复合胶束（PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag^+）。用20 mL去离子水接收从微流控装置流出的混合液体，以冻结复合胶束形态，静置30 min后，将复合胶束溶液装入1.4×10^4（M_w）的透析袋中并将透析袋置于去离子水中透析24 h，以除去二氧六环、四氢呋喃和没有与复合胶束结合的$AgNO_3$。然后，取50 μL硼氢化钠溶液（10 mmol/L）加入到PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag^+复合胶束分散液中，超声30 min，将Ag^+还原成银纳米粒子（Ag NPs），再将分散液装入透析袋后置于去离子水中再次透析24 h，以去除多余的硼氢化钠溶液，最终得到PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs复合胶束。

1.3 测试与表征

1.3.1 *动态光散射表征*：采用Nano Series动态光散射仪（DLS，Malvern Instruments Co. UK）测试PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs复合胶束分散液在不同温度时的散射光强度、粒径及粒径分布。激光光源为He-Ne，波长632 nm，散射为173°。测试温度通过DLS内置的升温系统进行控制，待样品达到设定温度保持120 s后开始测试，每个样品测3次，每次测试持续120 s。

1.3.2 *透射电镜表征*：使用场发射透射电子显微镜（JEM-2100F，日本电子）观察复合胶束形貌，并通过EDS能谱联用分析复合胶束中各元素的分布，测试加速电压为200 kV。将10 μL复合胶束分散液滴在铜网的碳涂层上，在室温晾干或在设定温度烘干，然后进行测试。

1.3.3 *振动样品磁强计分析*：使用振动样品磁强计（VSM 7400-S，美国普林斯顿公司）记录300 K时振动样品的测量值。测试PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs复合胶束在−2 T和2 T之间的磁滞回线。

1.3.4 *催化性能*：将PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs复合胶束作为催化剂，在不同温度通过754PC型紫外-可见光谱仪（上海菁华科技仪器有限公司）研究复合胶束用于硼氢化钠（$NaBH_4$）还原对硝基苯酚(4-NP)反应的催化作用。将30 mL的$NaBH_4$（0.1 mol/L）和3 mL的4-NP溶液（0.01 mol/L）混合均匀，加入一定量的复合胶束分散液后，在设定温度条件下反应。反应过程中定时取3 mL反应液于标准比色皿中，将比色皿放入紫外-可见光谱仪，在设定温度，跟踪测定反应液的紫外-可见光谱（UV-Vis），以4-NP在400 nm处的吸光度随时间的变化来监测反应进程并确定表观反应速率常数。$NaBH_4$还原4-NP的表观

反应速率常数(K_{app})计算公式如式(1)

$$K_{app}=\frac{-\ln(A_t/A_0)}{t} \quad (1)$$

式中:t——反应时间,min,A_t——t时刻4-NP的吸光度;A_0——初始时刻4-NP的吸光度。

为研究复合胶束的循环催化效率,在首次催化实验结束后,对反应体系施加磁场,分离出复合胶束,再次将复合胶束用于催化$NaBH_4$还原4-NP的反应,记录4-NP完全被还原的时间,并循环该过程,直至复合胶束的催化效果明显下降。在循环催化反应过程中,保持每次循环中4-NP和$NaBH_4$的用量不变。将首次催化(即第0次循环)的反应完成时间(4-NP吸光度不再变化时)设为t_0。t_0与第n次循环催化的反应完成时间(t_n)的比值作为循环催化的催化效率。循环催化的催化效率(η)的计算公式如式(2)

$$\eta=t_0/t_n \quad (2)$$

2　结果与讨论

2.1　微流控制备 PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs 复合胶束

Fig.1为在微流控装置中制备PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs复合胶束过程的示意图。在微通道的混合区内,内外相流体通过对流和扩散作用发生混合,PAA-grad-TFEMA在混合区内接触不良溶剂水后,由于疏水聚集作用形成胶束,Fe_3O_4 MNP由于自身的疏水性会进入到梯度共聚物胶束内部的疏水区。梯度共聚物的丙烯酸亲水链段处于胶束外部并伸向水中,Ag^+通过离子相互作用与丙烯酸链段上的羧基(—COO^-)相结合,位于胶束外部壳层,形成负载了Fe_3O_4 MNP和Ag^+的PAA-grad-TFEMA复合胶束。最

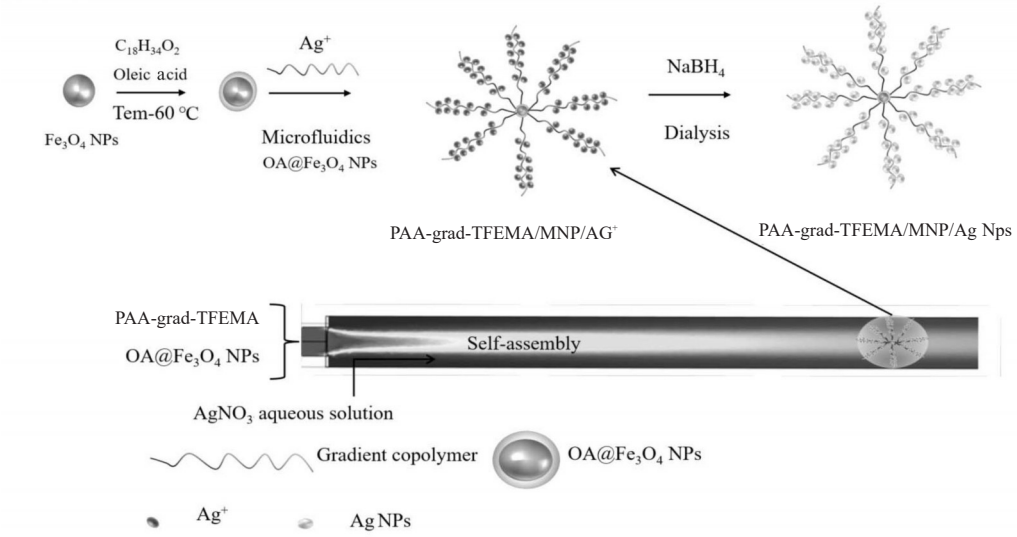


Fig. 1　Scheme for the preparation of composite micelles in coaxial microfluidics

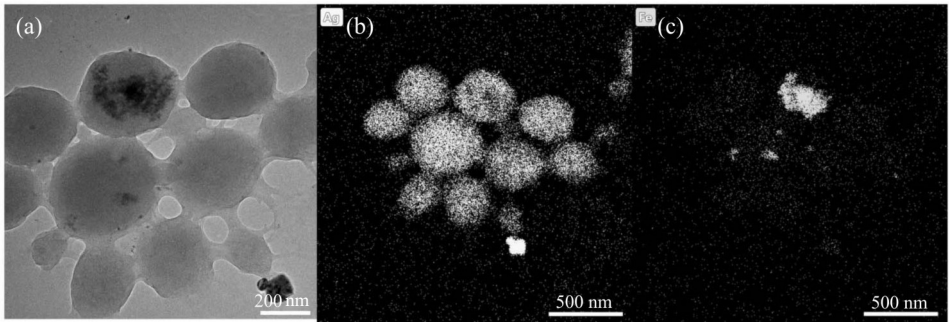


Fig. 2　TEM image and EDS elemental distributions of PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs composite micelles((a): morphology of the composite micelles; (b): Ag element distribution; (c): Fe element distribution). The preparation conditions were a total flow rate of 6 mL/h for the inner and outer phases, a flow rate ratio of 0.5 for the inner and outer phases, and an AgNPs content of 5% of the molar fraction of acrylic acid unit

后在微通道外，复合胶束壳层上的Ag^+经过$NaBH_4$原位还原生成银纳米粒子，得到PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs复合胶束。

对PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs复合胶束样品进行元素组成和形貌结构表征，结果如Fig.2所示。从复合胶束的TEM形貌Fig.2(a)可以看出，复合胶束呈球状，粒径尺寸大约在200~400 nm，球形胶束之间存在着相互连接，在复合胶束内部区域分布有许多黑色的小颗粒，为负载的金属纳米粒子。Fig.2(b)为Ag元素在复合胶束中的分布情况，对照Fig.2(a)可以发现，Ag元素均匀分布在整个胶束区域，说明Ag NPs处于复合胶束的外层。Fig.2(c)则显示Fe元素集中分布在复合胶束的中间区域，说明Fe_3O_4 MNP处于复合胶束的内部。这些结果也证实了前面分析的组装过程。

2.2 微流控流速参数对复合胶束的影响

在同轴微流控组装过程中，内外相流体流速的变化直接导致单位时间内进入微流控装置混合区的梯度共聚物数量与水含量的改变，进而影响复合胶束的形态和尺寸。从Fig.3(a)看到，随着内外相流体流速比的增大，复合胶束的粒径分布曲线逐渐向大粒径方向移动，并且分布逐渐变宽。复合胶束的平均粒径也逐渐增大，分别为253 nm，297 nm和372 nm(如Fig.3(b)所示)，DLS散射光强度也相应增高(如Fig.3(c)所示)，说明随着内外相流速比的增大聚集体粒径也同时增大[15]。从Fig.3(c～e)的TEM图可以看出，随着内外相流速比的增加，复合胶束形态没有明显变化，依然为球形，但是复合胶束粒径相应增加，通过Image Pro软件统计TEM图得到平均粒径分别为234 nm，271 nm和357 nm，与DLS结果一致。值得注意的是，内外相流速比为0.5和1时，形成的复合胶束的排列状态接近链状；而流速比为2时，复合胶束呈现无序聚集状态，而且复合胶束内可看到更多的黑色颗粒，这可能是流速比为2的条件更有利于复合胶束负载金属纳米粒子。

通过COMSOL Multiphysics 4.3模拟了不同流速比条件下微通道中两相流体的混合情况，以及距两相交汇处10 mm处微通道横截面的水含量，如Fig.4所示。从Fig.4(a)看出，当内外相流速比为0.5时，外相流体流速远高于内相流体，高流速的外相流体较强的聚

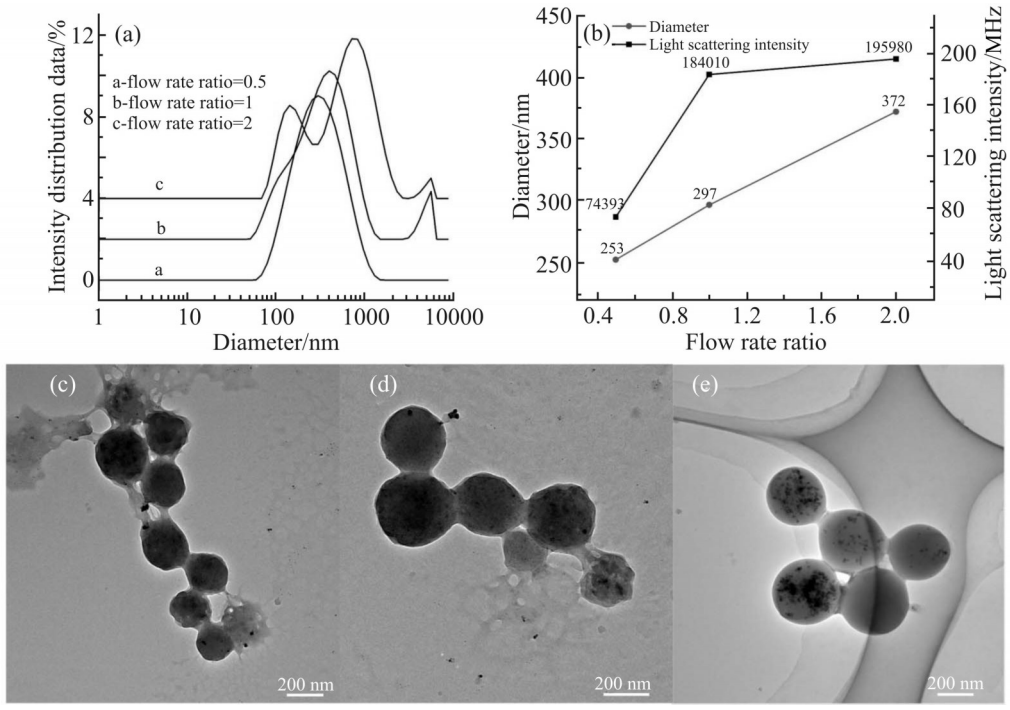


Fig. 3 (a) DLS intensity distribution of composite micelles at different inner and outer phase flow rate ratios; (b) particle size and scattered light intensity of micelles at different inner and outer phase flow rate ratios;(c～e) TEM photographs of the composite micelles prepared with the flow rate ratios of 0.5,1 and 2 for the inner and outer phases. The preparation conditions were a total flow rate of 6 mL/h for the inner and outer phases, inner and outer phase flow ratios of 0.5, 1 and 2, respectively, and an AgNPs content of 5% of the molar fraction of acrylic acid unit

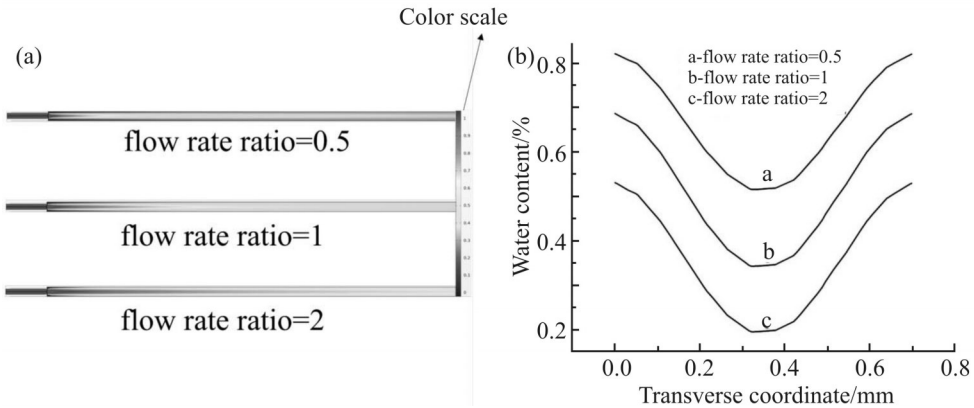


Fig. 4 (a) Simulation of mixing of inner and outer phase fluids by COMSOL multiphysics 4.3; (b) water content on the transverse coordinate of the microchannel at a distance of 10 mm from the junction

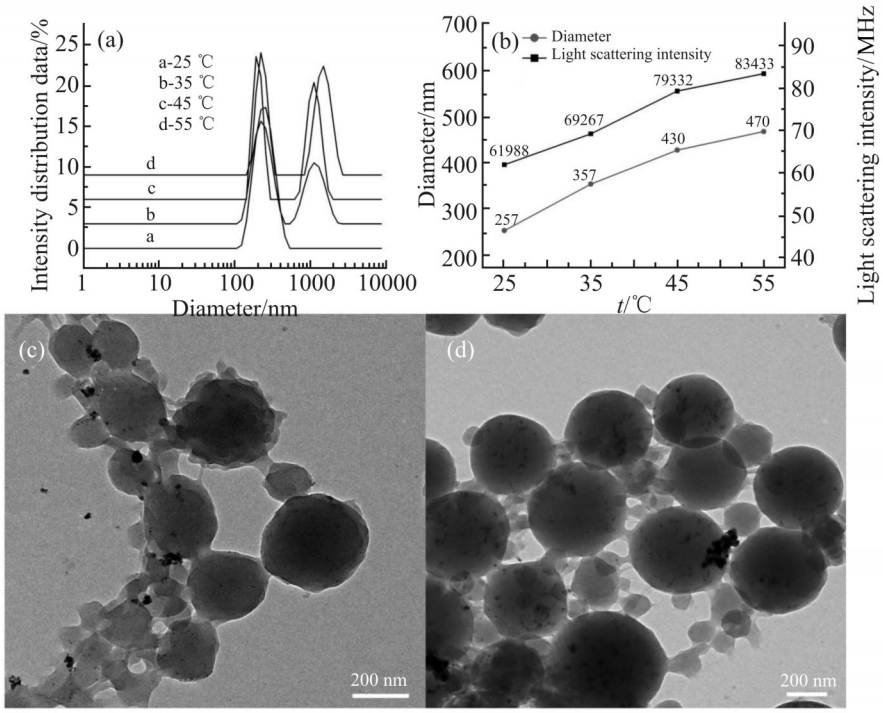


Fig. 5 (a) DLS intensity distribution of composite micelles at different temperatures; (b) particle size and scattered light intensity of composite micelles at different temperatures; (c) TEM photograph of composite micelles at 25 ℃; (d) TEM photograp of composite micelles at 45 ℃

焦能力,迅速将内相流体挤成一道很窄的细流,并向内相流体扩散,距两相交汇10 mm处的微通道横截面的中心位置水含量此时已达到52%(Fig.4(b)),说明混合区中存在大量水,导致复合胶束较早就被冻结,所以形成的聚集体尺寸较小。当内外两相流速相同,或者内相流速高于外相流速时,两相流体间的剪切力变小,微通道内的两相流体聚焦长度变长,两相混合也越来越不充分,内外相流速比为2时,10 mm处的微通道中心位置水含量仅为19%,冻结作用弱,因此复合胶束有更长的生长时间,体积也较大,负载的金属纳米粒子也更多。

2.3　复合胶束的温敏性

不同于其它序列结构的两亲性共聚物,两亲性梯度共聚物具有独特的温敏性[15]。选择内外相流速比为0.5条件下制备的复合胶束,通过DLS内置的升温系统研究其温敏性,其结果如Fig.5所示。从Fig.5(a)中

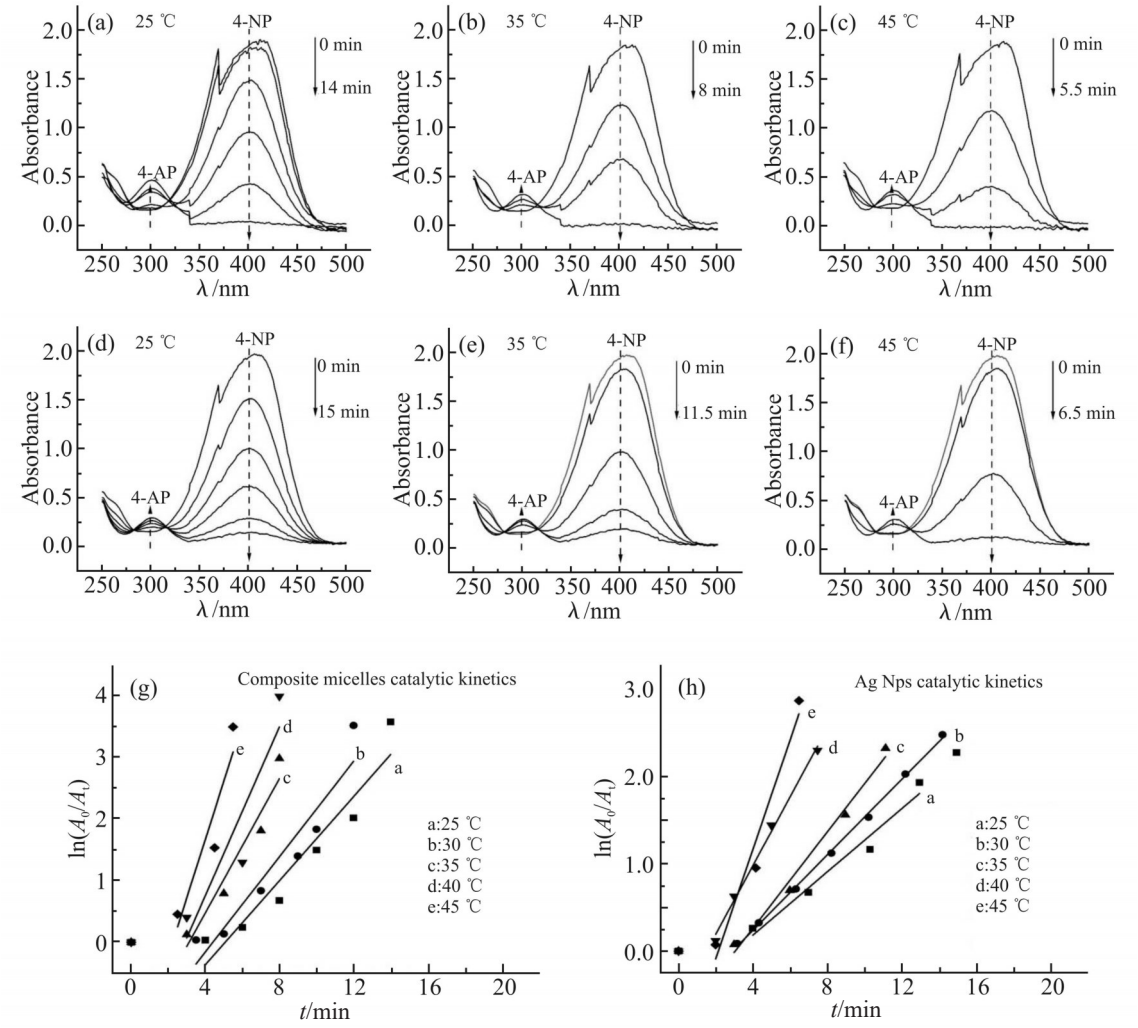


Fig. 6 (a～c) UV-Vis spectra of composite micelles catalytic process at 25 °C, 35 °C and 45 °C for reduction of 4-NP to 4-AP; (d～f) UV-Vis spectra of Ag NPs catalytic process at 25 °C, 35 °C and 45 °C for reduction of 4-NP to 4-AP; (g) catalytic kinetics curves of composite micelles at different temperatures; (h) catalytic kinetics curves of silver nanoparticles at different temperatures

看出，在室温时复合胶束的粒径为单峰分布，当升温度至35~55 ℃，复合胶束的粒径呈现出双峰分布的特征，在高于1000 nm处出现新峰，说明有大粒径聚集体出现，并且随着温度的升高，这个新峰逐渐向更大粒径方向移动。如Fig.5(b)所示，随着温度的升高，散射光强度和平均粒径发生同步的变化，对温度表现出正相关性。在25～55 ℃的温度区间内，复合胶束的平均粒径从257 nm增加到470 nm，散射光强度从61.988 MHz逐渐增加到83.433 MHz，表明复合胶束的形态尺寸发生了改变。对比Fig.5(c, d)中复合胶束在25 ℃和45 ℃的TEM照片发现，在这2个温度时复合胶束均为球状胶束，在室温25 ℃时复合胶束粒径比较接近，平均为238 nm；而45 ℃时明显可以看到复合胶束粒径出现两级分化，小粒径胶束的平均粒径大约为100 nm，而大粒径胶束的平均粒径达到420 nm，并且在这些大粒径复合胶束上可以看到更多深色的颗粒。可能在45 ℃时复合胶束分子链发生伸展，使更多银纳米粒子的暴露在表面了。以上结果说明，PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs复合胶束具有温敏性，改变温度会使复合胶束尺寸发生变化，并且胶束外层的银纳米粒子密度也会随之发生改变。

2.4 不同温度时PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs复合胶束的催化作用

选择$NaBH_4$还原4-NP的反应作为模型反应，研究复合胶束对该反应体系的催化作用，以及复合胶束温敏性对催化作用的影响，以银纳米粒子为催化剂作为对照。在4-NP与$NaBH_4$混合后，UV-Vis 400 nm处出现对硝基苯酚离子峰，加入催化剂后，4-NP被还原成

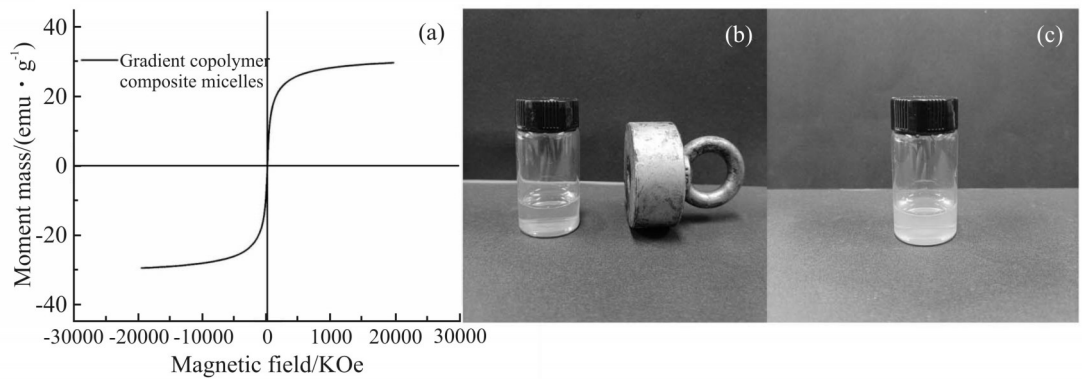


Fig. 7 (a) Hysteresis curve of composite micelles; (b) composite micelles attracted to the bottle wall by magnetic field; (c) uniform dispersion of the composite micelles after the removal of magnetic field

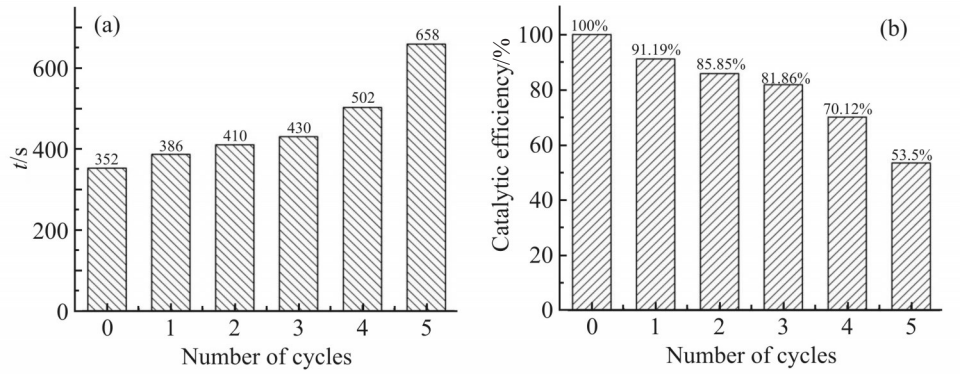


Fig. 8 (a) Reaction completion time of 4-NP reduction catalyzed by composite micelles in each cycle; (b) catalytic efficiency of composite micelles in each cycle. The preparation conditions were a total flow rate of 6 mL/h for the inner and outer phases, a flow rate ratio of 0.5 for the inner and outer phases, and an Ag NPs content of 20% of the molar fraction of acrylic acid unit

对氨基苯酚(4-AP),因此随着反应的进行,400 nm处的UV-Vis吸收峰强度逐渐降低,300 nm处出现的4-AP吸收峰逐渐增强。Fig.6(a～c)是以复合胶束为催化剂时4-NP在25 ℃,35 ℃和45 ℃时的还原过程的紫外/可见光谱跟踪记录。从图中看出,随着反应温度升高,4-NP还原反应的完成时间从25 ℃的14 min降低到35 ℃时的8 min,再降低到45 ℃的5.5 min。与室温催化相比,35 ℃催化时反应加快了6 min,45 ℃时加快了8.5 min。当用银纳米粒子为催化剂时,不同温度时4-NP还原反应的紫外-可见光谱跟踪记录如Fig.6(d～f)所示。可以看到,纳米粒子催化时,还原反应完成时间也随温度升高减小,从25 ℃的15 min到35 ℃的11.5 min,仅加快了3.5 min,至45 ℃反应则加快了8.5 min。通过对比发现,当反应温度从25 ℃升高至35 ℃,复合胶束的催化作用提高更显著,这是由于复合胶束的温敏性导致在升高温度时有更多的银纳米粒子暴露在胶束表面,相当于增加了催化剂的浓度。在Fig.6(g～h)中,分别拟合了复合胶束与银纳米粒子在不同温度的催化反应动力学。以银纳米粒子为催化剂时,表观反应速率常数由25 ℃的0.179 min^{-1}逐渐增大到45 ℃的0.620 min^{-1}。而以复合胶束为催化剂,25 ℃时表观反应速率常数为0.342 min^{-1},几乎为同温度下银纳米粒子催化表观反应速率常数的2倍,在35 ℃表观反应速率常数达到0.546 min^{-1},接近银纳米粒子在45 ℃的表观反应速率常数,在45 ℃则远超过银纳米粒子同温度的数值,达到0.948 min^{-1}。因此在使用复合胶束为催化剂时,除了温度对$NaBH_4$还原4-NP反应有影响外,复合胶束温敏性导致胶束表面银纳米粒子密度增高这一因素对催化反应也有影响。

2.5 PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs复合胶束的磁响应性与循环催化应用

如Fig.7(a)所示,经振动样品磁强计测试,

PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs复合胶束的饱和磁化强度为29.7 emu/g，表明制备的复合胶束具顺磁性。从Fig.7(b,c)的照片可以看出，将磁体放置在样品瓶旁边时，复合胶束被磁性吸引到靠近磁体的样品瓶的侧壁上，留下透明液体。当去除磁体后，复合胶束又会重新分散并形成均质的分散液，表明复合胶束具有良好的磁响应性。

基于复合胶束的磁响应性，可以实现复合胶束的循环使用。同样以$NaBH_4$还原4-NP的反应作为模型反应，评价PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs复合胶束的循环催化效果。Fig.8(a)为复合胶束循环催化次数与4-NP还原反应完成的时间关系图。在首次使用复合胶束催化时，4-NP还原反应的完成时间为352 s，第1次循环催化时还原反应的完成时间略微增加，为386 s，随这循环使用的次数增多，还原反应的完成时间也逐渐增大，在第5次循环时反应完成时间为658 s，与前面几次循环相比明显变长，催化效果变差。再将5次循环催化的还原反应完成时间与首次催化的反应完成时间作比值，得出循环催化效率，结果如Fig.8(b)所示。从Fig.8(b)中看出，催化效率从第1次循环使用时的91.0%逐渐下降到第5次的53.5%，损失了37.5%的活性。值得注意的是，复合胶束在第3次循环使用中仍保持了81.8%的较高活性，表明复合胶束可以有效循环利用至少3次。

3 结论

基于两亲性丙烯酸-甲基丙烯酸三氟乙酯梯度共聚物的疏水聚集作用，Fe_3O_4MNP自身疏水性以及Ag^+与—COO^-的离子相互作用，通过微流控组装技术制备出PAA-grad-TFEMA/Fe_3O_4 MNP/Ag NPs复合胶束，其中，Ag NPs分布在复合胶束的亲水外层、Fe_3O_4 MNP分布在复合胶束的疏水内核。固定两相总流速，增大内外相流速比可使复合胶束在微通道中生长时间更长，从而导致复合胶束的平均粒径增大。由于梯度共聚物的“固有温敏性”，复合胶束也表现出温敏性，在25~55 ℃范围内升高温度，复合胶束粒径变大，胶束表面Ag NPs密度增大。复合胶束能催化$NaBH_4$还原4-NP的反应，并且复合胶束的温敏性对其催化活性有明显调控作用。利用复合胶束的磁响应性使复合胶束循环使用，3次循环使用后复合胶束仍保持81.9%的催化活性。本文为温敏复合胶束的构筑及其在催化领域中的应用提供了一种新思路和新尝试。

参考文献：

[1] 王玲, 吕嫚, 王俊, 等. β-环糊精基刺激响应星形聚合物的制备及响应行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 35-41.
Wang L, Lü M, Wang J, *et al*. Synthesis of β-CD-based stimuli-responsive star-shaped polymers and its response behavior[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8):35-41.

[2] Hu L, Zhang Q, Li X, *et al*. Stimuli-responsive polymers for sensing and actuation[J]. Materials Horizons, 2019, 6: 1774-1793.

[3] Tran H V, Ngo N M, Medhi R, *et al*. Multifunctional iron oxide magnetic nanoparticles for biomedical applications: a review[J]. Materials, 2022, 15: 503.

[4] Li D, Liu N, Gao Y, *et al*. Thermosensitive polymer stabilized core-shell AuNR@Ag nanostructures as “smart” recyclable catalyst[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2017, 19: 377.

[5] Xu H, Xu J, Zhu Z, *et al*. In-situ formation of silver nanoparticles with tunable spatial distribution at the poly(N-isopropylacrylamide) corona of unimolecular micelles[J]. Macromolecules, 2006, 39: 8451-8455.

[6] 翟文韬, 武杰, 于跃芹. 温敏性含氟嵌段聚合物的制备与自组装性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(3): 10-16.
Zhai W T, Wu J, Yu Y Q. Preparation and self-assembly of thermosensitive fluorinated block polymer [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(3):10-16.

[7] Alam M M, Jack K S, Hill D J T, *et al*. Gradient copolymers – preparation, properties and practice[J]. European Polymer Journal, 2019, 116: 394-414.

[8] Gürbüz M U, Elmaci G, Ertürk A S. In situ deposition of silver nanoparticles on polydopamine - coated manganese ferrite nanoparticles: synthesis, characterization, and application to the degradation of organic dye pollutants as an efficient magnetically recyclable nanocatalyst[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2021, 35: 6286-9293.

[9] Li H, Jin Y, Fan B, *et al*. Aqueous self-assembly of Y-shaped amphiphilic block copolymers into giant vesicles[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 38: 1600646.

[10] Wei R B, Wang X G, He Y N. Synthesis, self-assembly and photo-responsive behavior of AB_2 shaped amphiphilic azo block copolymer[J]. Chinese Chemical Letters, 2015, 26: 857-861.

[11] Tan Z, Lan W, Liu Q, *et al*. Kinetically controlled self-assembly

of block copolymers into segmented wormlike micelles in microfluidic chips[J]. Langmuir, 2019, 35: 141-149.

[12] Xu P F, Liu Z H, Duan Y H, *et al*. Microfluidic controllable synthesis of monodispersed sulfur nanoparticles with enhanced antibacterial activities[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125293.

[13] Wang Z, Liu T, Zhao Y, *et al*. Synthesis of gradient copolymer grafted particle brushes by ATRP[J]. Macromolecules, 2019, 52: 9466-9475.

[14] Petcharoen K, Sirivat A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method [J]. Materials Science and Engineering: B, 2012, 177: 421-427.

[15] Zheng C, Huang H, He T. Gradient structure-induced temperature responsiveness in styrene/methyl methacrylate gradient copolymers micelles[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2014, 35: 309-316.

Microfluidic-Based Preparation of Gradient Copolymer/Bimetallic Nanoparticle Composite Micelles and Their Dual-Stimulus Responsiveness and Catalytic Performance

Feihu Li[1], Guangyao He[1,2], Wan Zheng[1], Lerong Liu[1], Yanjun Chen[1], Wanyu Chen[1]

(*1. Department of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Changxin Memory Technologies, Inc., Hefei 230000, China*)

ABSTRACT: Oleic acid-modified Fe_3O_4 magnetic nanoparticles, gradient copolymers of acrylic acid and trifluoroethyl methacrylate and silver nitrate were co-assembled in a coaxial microfluidic device, and then the gradient copolymer/magnetic Fe_3O_4 nanoparticles/silver nanoparticles composite micelles were obtained by dialysis and reduction outside the microfluidic device. The microfluidic parameters were adjusted to study the effect of the flow rate ratio of the inner and outer phase fluids on the particle size and morphology of the composite micelles. The temperature sensitivity of the composite micelles was investigated in detail by dynamic light scattering instrument and transmission electron microscopy, and the catalytic property of the composite micelles was investigated at different temperatures. The magnetic responsiveness of the composite micelles was tested using a vibrating sample magnetometer. The results show that increasing the flow rate ratio of the inner and outer phases would increase the particle size of the composite micelles. The composite micelles exhibit a temperature sensitivity and magnetic responsiveness. Elevated temperature can increase the particle size of the composite micelles. The composite micelles are recycled through aggregation under applied magnetic field. The composite micelles could be used as catalyst for the reduction of p-nitrophenol by sodium borohydride. Temperature sensitivity of the composite micelles has obvious effects on apparent catalytic rate constant. The composite micelles still have the catalytic efficiency of 81.9% after recycling three times.

Keywords: gradient copolymer; composite micelles; microfluidic assembly; temperature sensitivity; magnetic responsiveness; catalysis