

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101259402 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 30

(21) 申请号 200710302191. 7

(56) 对比文件

(22) 申请日 2004. 11. 11

CN 1408808 A, 2003. 04. 09, 全文.

(62) 分案原申请数据

US 6475556 B1, 2002. 11. 05, 全文.

200410009774. 7 2004. 11. 11

审查员 郭彦华

(73) 专利权人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一街 2
号

(72) 发明人 杨振忠 杨穆 马劲

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
31002

代理人 李柏

(51) Int. Cl.

B01J 13/02 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图 3 页

(54) 发明名称

用模板法制备双层结构中空球和多层复合结构的中空球的方法

(57) 摘要

本发明属于中空结构材料领域, 特别涉及以聚合物中空球为模板, 用模板法制备双层结构中空球和多层复合结构的中空球的方法。本发明以聚合物中空球为模板结合溶胶-凝胶、沉降反应、氧化还原过程, 通过强制界面的方法或表面沉降方法制备了的复合中空球, 高温烧结或溶剂选择性抽提将模板聚合物除去得到无机物、金属、有机物中空球。通过控制反应物活性、加料方式、反应物浓度以及循环反应法, 可以实现中空球结构及尺寸的控制, 并可实现多种物质的复合。本发明的中空球不仅具有良好的分散性, 还具有很好的强度和尺寸稳定性。本发明涉及这些中空结构材料的应用。

1. 一种用模板法制备双层结构中空球和多层复合结构的中空球的方法,利用改性聚合物中空球为模板,利用其壳体为强制界面,空腔作为一反应组份原料仓库,球外投放另一反应组份,通过反应来制备双层结构中空球和多层复合结构的中空球,其特征是:

将改性聚合物中空球浸泡在浓度为 0.01wt% ~ 60.0wt% 的无机物前体溶液中,改性聚合物中空球在溶液中保持浓度为 0.1wt% ~ 40.0wt%,使无机物前体溶液渗入改性聚合物中空球的空腔和亲水层,达到平衡后将未渗入空腔中的溶液离心洗去,然后将得到的含无机物前体溶液的改性聚合物中空球在搅拌下加入到反应组份水溶液中,控制反应液中含无机物前体溶液的改性聚合物中空球的浓度保持在 0.1wt% ~ 40.0wt%,反应温度 0℃ ~ 100℃;或将改性聚合物中空球浸泡在反应组份水溶液中,将反应组份水溶液渗入改性聚合物中空球模板粒子的空腔和亲水层,然后将得到含反应组份水溶液的改性聚合物中空球在搅拌下加入到浓度为 0.01wt% ~ 60.0wt% 的无机物前体溶液中,控制反应液中含反应组份水溶液的改性聚合物中空球的浓度保持在 0.1wt% ~ 40.0wt%,反应温度 0℃ ~ 100℃;反应完毕,离心清洗,得到聚合物与无机物复合的多层复合结构的中空球;用选择性溶剂除去模板聚合物,得到双层结构无机空心球;或者

将改性聚合物中空球浸泡在 0.01wt% ~ 60.0wt% 的金属离子盐溶液中,改性聚合物中空球在溶液中保持浓度为 0.1wt% ~ 40.0wt%,使金属离子盐溶液渗入改性聚合物中空球的空腔和亲水层,达到平衡后将未渗入的溶液离心洗去;然后将得到的含金属离子盐溶液的改性聚合物中空球在搅拌下加入到 0.01wt% ~ 60.0wt% 的还原剂溶液中,控制反应液中含金属离子盐溶液的改性聚合物中空球的浓度保持在 0.1wt% ~ 40.0wt%,反应温度 0℃ ~ 100℃;或将改性聚合物中空球浸泡在还原剂溶液中,将 0.01wt% ~ 60.0wt% 的还原剂溶液渗入改性聚合物中空球粒子空腔和亲水层中,然后将得到的含还原剂溶液的改性聚合物中空球在搅拌下加入到浓度为 0.01wt% ~ 60.0wt% 的金属离子盐溶液中,控制反应液中含还原剂溶液的改性聚合物中空球的浓度保持在 0.1wt% ~ 40.0wt%,反应温度 0℃ ~ 100℃;反应完毕,离心清洗,得到聚合物与金属复合的多层复合结构的中空球;用选择性溶剂除去模板聚合物,得到双层结构金属空心球;或者

将改性聚合物中空球浸泡在浓度为 0.01wt% ~ 40.0wt% 的聚合物单体溶液 中,改性聚合物中空球在溶液中保持浓度为 0.1wt% ~ 40.0wt%,使聚合物单体溶液渗入改性聚合物中空球的空腔和亲水层,达到平衡后将未渗入改性聚合物中空球空腔中的溶液离心洗去,然后将得到的含聚合物单体溶液的改性聚合物中空球在搅拌下加入到 0.01wt% ~ 30.0wt% 引发剂溶液中,在反应容器中通入惰性气体,控制反应液中含聚合物单体溶液的改性聚合物中空球的浓度保持在 0.1wt% ~ 40.0wt%,反应温度 0℃ ~ 100℃;或将改性聚合物中空球浸泡在引发剂溶液中,将 0.01wt% ~ 30.0wt% 引发剂溶液渗入改性聚合物中空球的空腔和亲水层,然后将得到的含引发剂溶液的改性聚合物中空球在搅拌下加入到浓度为 0.01wt% ~ 40wt% 的聚合物单体溶液中,在反应容器中通入惰性气体,控制反应液中含引发剂溶液的改性聚合物中空球的浓度保持在 0.1wt% ~ 40wt%,反应温度 0℃ ~ 100℃;反应完毕,离心清洗,得到聚合物与有机物复合的多层复合结构的中空球;用选择性溶剂除去模板聚合物,得到双层结构有机空心球;

所述的改性聚合物中空球是通过对聚合物中空球外表面进行亲水改性得到的中间层为亲油性聚合物骨架,而内层、外表面为亲水性聚合物的三层壳体,并有亲水性通道连接空

腔和壳体外环境。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征是:所述改性聚合物中空球是通过对外径为 $0.02 \mu m \sim 10 \mu m$,空腔体积为整个微球的 10 ~ 95% 的聚合物中空球模板粒子表面进行亲水改性而得到的;

所述的聚合物中空球的壳体由内外两层物质组成,内层为亲水性聚合物,外层为亲油性聚合物骨架,并有亲水性通道连接空腔和壳体外环境。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征是:所述亲水性聚合物是聚苯乙烯磺酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚酰胺类、聚乙烯基吡咯、聚(2-乙烯基吡啶)、聚(4-乙烯基吡啶)、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚乙烯基酯、聚氧乙烯或聚乙烯基氯化铵;

所述亲油性聚合物是聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸叔丁酯、聚甲基丙烯酸肉桂酸乙基酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸叔丁酯、聚氧丙烯、聚二甲基硅烷、聚乙烯基丁酯或聚异丁烯。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征是:所述的无机物前体溶液为 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OCH_2CH_3)_4$ 、 $Si\{OCH(CH_3)_2\}_4$ 、 $Si(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ 、 Na_2SiO_3 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OCH_2CH_3)_4$ 、 $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$ 、 $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ 、 $TiOSO_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $Sn(OCH_3)_4$ 、 $Sn(OCH_2CH_3)_4$ 、 $Sn\{OCH(CH_3)_2\}_4$ 、 $Sn(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $Zr(OCH_3)_4$ 、 $Zr(OCH_2CH_3)_4$ 、 $Zr\{OCH(CH_3)_2\}_4$ 、 $Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ 、 $Zr(SO_4)_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $Al(OCH_3)_3$ 、 $Al(OCH_2CH_3)_3$ 、 $Al\{OCH(CH_3)_2\}_3$ 、 $Al(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $VO(OCH_3)_3$ 、 $VO(OCH_2CH_3)_3$ 、 $VO\{OCH(CH_3)_2\}_3$ 或 $VO(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_3$ 的醇溶液;反应组份水溶液为 $0.1wt\% \leqslant$ 浓度 $< 100wt\%$ 水的醇溶液,用浓度 $35wt\%$ 浓盐酸或浓度 $25wt\%$ 浓氨水调节其 pH 值为 $1 \sim 13$;或

所述的无机物前体溶液为 $Zn(NO_3)_2$ 、 $Zn(OOCCH_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 或 $Zn(ClO_4)_2$ 的醇溶液;反应组份水溶液为浓度 $0.01wt\% \sim 30wt\%$ 的氢氧化钠、氢氧化钾或氨的水或醇溶液;或

所述的无机物前体溶液为 $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{41}$ 、 $NaWO_3$ 或 $MoO_3 \cdot 2H_2O$ 的水溶液;反应组份水溶液为 $0.1wt\% \leqslant$ 浓度 $< 100wt\%$ 水的醇溶液,用浓度 $35wt\%$ 浓盐酸或浓度 $25wt\%$ 的浓氨水调节其 pH 值为 $1 \sim 13$;或

所述的无机物前体溶液为可溶性铝、镁的氯化物或硫酸盐的水溶液;反应组份水溶液为浓度 $0.01wt\% \sim 30wt\%$ 的氢氧化钠、氢氧化钾或氨的水溶液;或

所述的无机物前体溶液为 $Ca(OH)_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $Ba(OH)_2$ 或 $BaCl_2$ 的水溶液;反应组份水溶液为含 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 或 SO_4^{2-} 的 Na^+ 或 K^+ 盐,或者浓度为 $0.01wt\% \sim 30wt\%$ H_2CO_3 、 H_3PO_4 或 H_2SO_4 的水溶液;或

在制备半导体硫化物中空球或复合中空球时,所述的无机物前体溶液为相应金属阳离子的可溶性氯化物、硝酸盐或硫酸盐的水溶液;反应组份水溶液为浓度为 $0.01wt\% \sim 30wt\%$ 硫化钠或硫脲的水溶液;或

在制备半导体硒化物或碲化物中空球或复合中空球时,所述的无机物前体溶液为相应金属阳离子的可溶性氯化物、硝酸盐或硫酸盐的水溶液;反应组份水溶液为浓度 $0.01wt\% \sim 30wt\%$ 硒化钠或碲化钠的水溶液;或

所述的无机物前体溶液为 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 或 Mg^{2+} 的可溶性氯化物、硝酸盐或硫酸盐的水溶液;反应组份水溶液为浓度为 $0.01wt\% \sim 30wt\%$ 的氢氧化钠、氢氧化钾或氨的水溶液,或浓度为 $1wt\% \sim 60wt\%$ 水合肼溶液;

所述的醇是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇或丁醇。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征是 : 在制备金属 Au、Ag、Pt、Pd、Pb、Ni、Co、Cu、Fe 中空球或复合中空球时, 所述的金属离子盐溶液为相应金属离子可溶性高氯酸盐、氯化物、硝酸盐或硫酸盐的水溶液;

所述的还原剂溶液为 NaBH₄、LiB(C₂H₅)₃H 或 N₂H₄ 的水溶液。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征是 : 所述的聚合物单体溶液为相应单体的水或醇溶液;

所述的醇是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇或丁醇;

所述的引发剂溶液为过硫酸钾、过硫酸铵或三氯化铁的水溶液。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征是 : 所述的无机物是 : TiO₂、SiO₂、SnO₂、ZrO₂、Al₂O₃、V₂O₅、ZnO、WO₃、MoO₃、Al(OH)₃、Mg(OH)₂、CaCO₃、Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂、BaSO₄、aSO₄、CdS、ZnS、PbS、CuS、CoS、FeS、CdTe、CdSe、ZnSe、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 或含锌、锰或钴的铁氧体。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征是 : 所述的金属是 : Au、Ag、Pt、Pd、Pb、Ni、Co、Cu 或 Fe。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征是 : 所述的有机物是 : 聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚对苯乙炔及其衍生物、聚 N- 异丙基丙烯酰胺、聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸。

10. 根据权利要求 6 所述的方法, 其特征是 : 所述的聚合物单体是 : 聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚对苯乙炔及其衍生物、聚 N- 异丙基丙烯酰胺、聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸。

用模板法制备双层结构中空球和多层复合结构的中空球的方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请是申请号为 200410009774.7, 申请日为 2004 年 11 月 11 日, 名称为“用模板法制备中空球和复合中空球的方法”的中国发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0003] 本发明属于中空结构材料领域, 特别涉及以聚合物中空球为模板来制备无机物、金属、有机物中空球和复合结构的中空球的方法。

背景技术

[0004] 中空结构球体是一种具有特殊结构的功能材料, 中空球在催化、药物输送、人造细胞、轻质填料、绝缘材料、低介电材料、光子晶体等领域都有极大的应用前景。通过核壳结构胶体粒子来制备这类材料是一种常用的方法。在一种粒子表面包覆或反应上另一种(或几种)物质的壳, 从而赋予粒子新的特性。例如, 壳物质可以改变胶体粒子的表面电荷、表面反应特性以及增强其稳定性和分散性。另外, 根据需要可以在胶体粒子表面引入带电的、磁性的、有催化特性的、光学活性的、导电的物质, 从而赋予粒子以功能性。目前, 制备核壳结构的方法主要包括以下两个方面:(1) 表面反应 ;(2) 表面沉积。美国 Matijević 等人通过对无机粒子表面进行偶联剂处理后, 再加入二乙烯基苯和自由基引发剂, 制备了聚二乙烯基苯包覆无机物的核壳结构的胶体粒子 (H. T. Oyama, R. Sprycha, A. Zelenov, E. Matijević , “Coating of Uniform Inorganic Particles with Polymers”, J. Colloid Polym. Sci. 1993, 160, 298–303 ;R. Sprycha, H. T. Oyama, A. Zelenov, E. Matijević , “Characterization of Polymer-coated Silica Particles by Microelectrophoresis”, Colloid Polym. Sci. 1995, 273, 693–670)。英国 Armes 的研究小组制备了导电聚吡咯、导电聚苯胺包覆聚苯乙烯的胶体粒子 (C. Barthet, S. P. Armes, S. F. Lascelles, S. Y. Luk, H. M. E. Stanley, “Synthesis and Characterization of Micrometer-Sized Polyaniline-Coated Polystyrene Latexes”, Langmuir 1998, 14, 2032–2041)。当聚吡咯或聚苯胺的含量在 8wt% 左右的时候就能达到和本体相当的导电率。聚电解质的层层吸附是制备核壳结构胶体粒子的一种非常有效的方法。把相反电荷的聚电解质层层吸附至胶体粒子表面, 重复多次, 就可以制备聚电解质包覆的胶体粒子。德国 Caruso 等用单体散聚苯乙烯胶体粒子为模板, 通过层层静电自组装, 制备了聚乙烯基氯化铵和聚苯乙烯磺酸钠包覆的胶体粒子, 其中每吸附一层聚电解质, 胶体粒子的平均直径约增加 1.5nm。他们还通过静电吸附作用将带有电荷的二氧化硅、二氧化钛、四氧化三铁以及金属银、金纳米粒子组装到聚苯乙烯胶体粒子的表面, 制备了核壳结构的胶体粒子 (F. Caruso, “Hollow Capsules Processing through Colloidal Templating and Self-Assembly”, Chem. Eur. J. 2000, 6, 413–419 ; F. Caruso, M. Spasova, A. Susha, M. Giersig, R. A. Caruso, “Magnetic Nanocomposite

Particles and Hollow Spheres Constructed by a SequentialLayering Approach”, Chem. Mater. 2001, 13, 109–116 ;F. Caruso, X. Y. Shi, R. A. Caruso, A. Susha, “Hollow Titania Spheres From LayeredPrecursor Deposition on Sacrificial Colloidal Core Particles”, Adv. Mater. 2001, 13, 740–744)。层层自组装的优点：聚合物层的厚度可以根据吸附层的数目进行精细调节；不同大小和形状的胶体粒子都可作为模板进行聚电解质的层层组装。缺点是：必须反复离心清洗将体系中残余的聚电解质除去；要得到一定厚度的聚合物层必须经过多次的自组装；对于不带电荷的聚合物不能进行组装。中国杨振忠等利用部分磺化单分散聚苯乙烯小球为模板，通过溶胶凝胶、表面聚合得到核壳微球，去核处理得到无机、有机或其复合中空微球，该方法优点在于通过控制磺化层厚度可同时调节空腔大小和壳层厚度，另外磺化层提供了一个亲水层和正电荷，利于无机前体、带电单体及聚合物在磺化层吸附和反应，有利于形成连续光滑壳体，并提高了前体的利用率 (Z. Z. Yang, Z. W. Niu, Y. F. Lu, Z. B. Hu, C. C. Han, “Templatedsynthesis of inorganic hollow spheres with a tunable cavity size ontocore-shell gel particles”, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2003, 42, 1943–194 ;Z. W. Niu, Z. Z. Yang, Z. B. Hu, Y. F. Lu, C. C. Han, “Polyaniline-silica composite conductive capsules and hollowspheres”, Adv. Funct. Mater. 2003, 13, 949–954)。

[0005] 目前利用模板法制备的中空球都是以胶体粒子为模板，通过表面沉积反应或逐层交替吸附制得核壳结构复合粒子，去核后得到中空球。

发明内容

[0006] 本发明的目的之一是提供以聚合物中空球为模板来制备无机物、金属和 / 或有机物复合结构的中空球的方法。

[0007] 本发明的目的之二是提供通过复合方法来制备无机物、金属和 / 或有机物 复合结构的中空球的方法。

[0008] 本发明的目的之三是提供以聚合物中空球内层生长无机物、金属或有机物的复合结构的中空球为模板来制备无机物、金属或有机物中空球的方法。

[0009] 本发明的目的之四是提供中空球和复合结构的中空球的用途。

[0010] 本发明利用聚合物中空球为模板，利用其壳体为强制界面，空腔作为一反应组份原料仓库，球外投放另一反应组份，通过反应来制备中空球或其复合结构。

[0011] 本发明通过以聚合物中空球为模板制备了一系列中空结构的胶体粒子。通过溶胶 - 凝胶、沉降反应、氧化还原化学或聚合反应，制备了多种形态的复合结构的中空球。通过选择反应物来控制反应速度，通过调节加料方式、反应物的浓度、反应条件，可以控制复合结构的中空球的形态结构。高温烧结或溶剂选择性抽提将模板聚合物除去后得到无机物、金属或有机物中空球。

[0012] 本发明使用聚合物中空球为模板，可用来制备无机物、金属和有机物的中空球或复合结构的中空球。无机物的中空球或复合结构的中空球包括：金属氧化物或氢氧化物的中空球或复合结构的中空球，如 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 ZnO 、 WO_3 、 MoO_3 、 $Al(OH)_3$ 或 $Mg(OH)_2$ ；生物矿化材料的中空球或复合结构的中空球，如 $CaCO_3$ 、 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 、 $BaSO_4$ 或 $CaSO_4$ ；半导体材料的中空球或复合结构的中空球，如 CdS 、 ZnS 、 PbS 、 CuS 、 CoS 、 FeS 、 $CdTe$ 、

CdSe 或 ZnSe ;磁性化合物的中空球或复合结构的中空球,如 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 或含锌、锰、钴的铁氧体。金属的中空球或复合结构的中空球,如 Au、Ag、Pt、Pd、Pb、Ni、Co、Cu 或 Fe 的中空球或复合结构的中空球。有机物的中空球或复合结构的中空球包括:导电聚合物的中空球或复合结构的中空球,如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩或聚对苯乙炔及其衍生物;敏感性凝胶的中空球或复合结构的中空球,如聚 N- 异丙基丙烯酰胺、聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸。溶胀聚合法可用来制备高性能聚合物的中空球或复合结构的中空球,如交联聚苯乙烯、聚氨酯、聚丙烯酸酯、酚醛树脂、不饱和聚酯、环氧树脂、聚酰亚胺、聚醚酮或聚醚砜类。

[0013] 本发明用模板制备中空球和复合结构的中空球的方法,采用市售或自制的聚合物中空球为模板(直径为 $0.02 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$,空腔体积为整个微球的 $10 \sim 95\%$),此聚合物中空球的壳体由内外两层物质组成,内层为亲水性聚合物,外层为亲油性聚合物骨架,并有亲水性通道连接空腔和粒子外环境。通过控制加料方式和反应速度,可以控制材料在聚合物中空球的壳体外表面、内层和 / 或亲水通道的生长,从而制得多种形态的中空结构材料。

[0014] 一. 在聚合物中空球模板壳体内层生长材料的制备方法步骤:

[0015] (1). 以聚合物中空球为模板,将反应物分成两反应组份,各组份内的原料之间无反应,利用聚合物中空球壳体为强制界面,其空腔作为一反应组份原料仓库,再在球外投放另一反应组份,通过反应可制备聚合物中空球内层生长材料的复合结构的中空球。

[0016] (1. 1) 将聚合物中空球模板粒子浸泡在 $0.01\text{wt\%} \sim 60.0\text{wt\%}$ 的无机物前体溶液中,模板粒子在这些溶液中保持浓度为 $0.1\text{wt\%} \sim 40.0\text{wt\%}$,使无机物前体溶液渗入聚合物中空球模板的空腔,达到平衡后将未渗入聚合物中空球模板空腔中的溶液离心洗去。然后将得到的含无机物前体溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到反应组份水溶液中。控制反应液中模板粒子的浓度保持在 $0.1\text{wt\%} \sim 40.0\text{wt\%}$,反应温度 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$,反应时间 $0.5 \sim 24$ 小时左右,反应完毕,离心清洗,即得到聚合物中空球壳体内层生长无机物的复合结构的中空球。或

[0017] 先将反应组份水溶液渗入聚合物中空球模板粒子空腔,然后将得到的含反应组份水溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到浓度为 $10.0\text{wt\%} \sim 60.0\text{wt\%}$ 的无机物前体溶液中。控制反应液中模板粒子的浓度保持在 $0.1\text{wt\%} \sim 40.0\text{wt\%}$,反应温度 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$,反应时间 $0.5 \sim 24$ 小时左右,反应完毕,离心清洗,同样得到聚合物中空球壳体内层生长无机物的复合结构的中空球。通过控制反应物浓度,所制得的无机物复合结构的中空球的内层生成物可由单个分散的纳米颗粒到纳米颗粒网络,直到形成不同厚度的密实壳层。或

[0018] (1. 2) 将聚合物中空球模板粒子浸泡在 $0.01\text{wt\%} \sim 60.0\text{wt\%}$ 的金属离子盐溶液中,模板粒子在这些溶液中保持浓度为 $0.1\text{wt\%} \sim 40.0\text{wt\%}$,使金属离子盐溶液渗入聚合物中空球模板的空腔,达到平衡后将未渗入聚合物中空球模板空腔中的溶液离心洗去。然后将得到的含金属离子盐溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到 $0.01\text{wt\%} \sim 60.0\text{wt\%}$ 的还原剂溶液中。控制反应液中模板粒子的浓度保持在 $0.1\text{wt\%} \sim 40.0\text{wt\%}$,反应温度 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$,反应时间 $0.5 \sim 24$ 小时左右,反应完毕,离心清洗,即得到聚合物中空球壳体内层生长金属的复合结构的中空球。或

[0019] 先将 $0.01\text{wt\%} \sim 60.0\text{wt\%}$ 的还原剂溶液渗入聚合物中空球模板粒子空腔中,然后将得到的含还原剂溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到浓度为 $10.0\text{wt\%} \sim 60.0\text{wt\%}$ 的金属离子盐溶液中。控制反应液中模板粒子的浓度保持在 $0.1\text{wt\%} \sim 40.0\text{wt\%}$,反应温度

0℃～100℃，反应时间0.5～24小时左右，反应完毕，离心清洗，同样得到聚合物中空球壳体内层生长金属的复合结构的中空球。通过控制反应条件，所制得的金属复合结构的中空球的内层生成物可由单个分散的纳米颗粒到纳米颗粒网络，直到形成不同厚度的密实壳层。或

[0020] (1.3) 将聚合物中空球模板粒子浸泡在浓度为0.01wt%～40.0wt%的聚合物单体溶液中，模板粒子在这些溶液中保持浓度为0.1wt%～40.0wt%，使聚合物单体溶液渗入聚合物中空球模板的空腔，达到平衡后将未渗入聚合物中空球模板空腔中的溶液离心洗去。然后将得到的含聚合物单体溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到0.01wt%～30.0wt%引发剂溶液中。在反应容器中通入惰性气体，控制反应液中模板粒子的浓度保持在0.1wt%～40.0wt%，反应温度0℃～100℃，反应时间0.5～24小时左右，反应完毕，离心清洗，即得到聚合物中空球壳体内层生长有机物的复合结构的中空球。或

[0021] 先将0.01wt%～30.0wt%引发剂溶液渗入聚合物中空球模板粒子空腔，然后将得到的含引发剂溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到浓度为5wt%～40wt%的聚合物单体溶液中。在反应容器中通入惰性气体，控制反应液中模板粒子的浓度保持在0.1wt%～40wt%，反应温度0℃～100℃，反应时间0.5～24小时左右，反应完毕，离心清洗，同样得到聚合物中空球内层生长有机物的复合结构的中空球。通过控制反应条件，所制得的有机物复合结构的中空球的内层生成物可由单个分散的纳米颗粒到纳米颗粒网络，直到形成不同厚度的密实壳层。

[0022] (2). 将步骤(1.1)或步骤(1.2)得到的聚合物模板与无机物或金属复合的复合结构的中空球分别置于烧结炉内，并通空气，以0.1～10℃/分钟的速度升温至300～700℃(优选450℃)灼烧0.2～3小时左右，分别得到无机物或金属中空球；

[0023] 或者将步骤(1.1)、步骤(1.2)或步骤(1.3)得到的聚合物模板与无机物、金属或有机物复合的复合结构的中空球分别使用选择性溶剂进行抽提，除去模板聚合物，分别得到无机物、金属或有机物中空球。

[0024] (3). 在进行步骤(2)之前，可进一步多次重复步骤(1.1)、步骤(1.2)或步骤(1.3)。以步骤(1.1)、步骤(1.2)或步骤(1.3)分别得到的复合结构的中空球为模板，分别进一步重复步骤(1.1)、步骤(1.2)和步骤(1.3)，进行循环反应，当两次或两次以上循环反应生成同一物质时，可以增加复合结构的中空球的生成物壳厚，即通过控制反应物浓度和循环反应次数可以控制中空球壳的厚度；或

[0025] 将步骤(1.2)或步骤(1.3)得到的复合结构的中空球作为步骤(1.1)的模板粒子，进行循环反应；或

[0026] 将步骤(1.1)或步骤(1.3)得到的复合结构的中空球作为步骤(1.2)的模板粒子，进行循环反应；或

[0027] 将步骤(1.1)或步骤(1.2)得到的复合结构的中空球作为步骤(1.3)的模板粒子，进行循环反应。

[0028] 当两次或两次以上循环反应生成不同种物质时，可得到多种物质的复合结构的中空球，如聚合物模板先在壳体内层生成二氧化钛，再在壳体内层生成二氧化硅即得到聚合物模板与二氧化钛和二氧化硅的复合结构的中空球；或者聚合物模板先在壳体内层生成四氧化三铁，再在壳体内层生成聚苯胺即得到聚合物模板与四氧化三铁和聚苯胺的复合结构

的中空球。

[0029] 二. 在聚合物中空球模板壳体内层和亲水通道生长材料的制备方法步骤：

[0030] (1). 利用聚合物中空球模板亲水通道和壳体内层的反应性或催化性能,选择适当的反应物和加料顺序,可得到表面带毛刺状物质的复合结构的中空球,聚合物中空球模板壳体内层生成连续的材料,其亲水通道被复型、扩张甚至伸出球体。

[0031] 将聚合物中空球模板粒子浸泡在反应组份水溶液中,模板粒子在这些溶液中保持浓度为 0.1wt%~40.0wt%,使反应组份水溶液渗入聚合物中空球模板的空腔,达到平衡后将未渗入聚合物中空球模板空腔中的溶液离心洗去。然后将得到的含反应组份水溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到无机物前体的醇溶液中,无机物前体醇溶液通过不断补充维持在 0.01wt%~10.0wt% 的一恒定浓度。控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt%~40.0wt%,反应温度 0℃~100℃,反应时间 0.5~24 小时左右,反应完毕,离心清洗,得到表面带毛刺状物质的聚合物模板与无机物复合结构的中空球,其亲水通道被复型、扩张甚至伸出球体,壳体内层生成连续的材料;或

[0032] 将聚合物中空球模板粒子浸泡在 0.01wt%~60.0wt% 的还原剂溶液中,模板粒子在这些溶液中保持浓度为 0.1wt%~40.0wt%,使还原剂溶液渗入聚合物中空球模板的空腔,达到平衡后将未渗入聚合物中空球模板空腔中的溶液离心洗去。然后将得到的含还原剂溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到金属离子盐溶液中,金属离子盐通过不断补充维持在 0.01wt%~10.0wt% 的一恒定浓度;控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt%~40.0wt%,反应温度 0℃~100℃,反应时间 0.5~24 小时左右,反应完毕,离心清洗,即得到表面带毛刺状物质的聚合物模板与金属复合的复合结构的中空球,其亲水通道被复型、扩张甚至伸出球体,壳体内层生成连续的材料;或

[0033] 将聚合物中空球模板粒子浸泡在反应组份浓度为 0.01wt%~30.0wt% 引发剂溶液中,模板粒子在这些溶液中保持浓度为 0.1wt%~40.0wt%,使引发剂溶液渗入聚合物中空球模板的空腔,达到平衡后将未渗入聚合物中空球模板空腔中的溶液离心洗去。然后将得到的含引发剂溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到聚合物单体溶液中,聚合物单体通过不断补充维持在 0.01wt%~10.0wt% 的一恒定浓度;在反应容器中通入惰性气体,控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt%~40.0wt%,反应温度 0℃~100℃,反应时间 0.5~24 小时左右,反应完毕,离心清洗,即得到表面带毛刺状物质的聚合物模板与有机物复合的复合结构的中空球,其亲水通道被复型、扩张甚至伸出球体,壳体内层生成连续的材料。

[0034] (2). 将步骤 (1) 得到的聚合物模板与无机物、金属复合的复合结构的中空球置于烧结炉内,并通空气,以 0.1~10℃ / 分钟的速度升温至 300~700℃ (优选 450℃) 灼烧 0.2~3 小时,得到表面带毛刺的无机或金属中空球;或

[0035] 将步骤 (1) 得到的聚合物模板与无机物、金属、有机物复合的复合结构的中空球使用选择性溶剂进行抽提,除去模板聚合物,得到表面带毛刺的无机物、金属或有机物中空球。这种毛刺型中空球的中空球体由材料在壳体内层生长复型而成,毛刺由材料在亲水通道生长扩张而成。

[0036] 三. 在聚合物中空球模板壳体外表面生长材料的制备方法步骤:

[0037] 用聚合物中空球为模板,将其分散在溶液中,在溶液中加入同时无机物、金属或有

机物的两反应组份,控制一定浓度,可使反应产物在聚合物中空球壳体外表面沉积生长,而在溶液中无反应产物颗粒生成。

[0038] 将聚合物中空球模板粒子分散在醇溶液中,加入无机物前体溶液和反应组份水溶液,控制反应液中无机物前体的在最终浓度 0.01wt%~30wt%,反应组份水溶液的最终浓度为 0.1wt%~50wt%,模板粒子的浓度为 0.1wt%~40wt%,反应温度 0°C~100°C,反应时间 0.5~24 小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层。反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球壳体外表面生长无机物的复合结构的中空球;除去聚合物模板,得到无机物中空球;或

[0039] 将聚合物中空球模板粒子分散在水中,加入金属离子盐溶液和还原剂溶液,控制反应液中金属离子盐浓度 0.01wt%~30wt%,还原剂浓度 0.01wt%~30wt%,模板粒子的浓度为 0.1wt%~40wt%,反应温度 0°C~100°C,反应时间 0.5~24 小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层。反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球壳体外表面生长金属的复合结构的中空球;除去聚合物模板,得到金属中空球;或

[0040] 将聚合物中空球模板粒子分散在水中,在反应容器中通入惰性气体,加入聚合物单体和引发剂溶液,控制反应液中聚合物单体浓度 0.01wt%~20wt%,引发剂浓度 0.01wt%~20wt%,模板粒子的浓度为 0.1wt%~40wt%,反应温度 0°C~100°C,反应时间 0.5~24 小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层;反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球壳体外表面生长的聚合物与有机物的复合的复合结构的中空球;除去模板聚合物,得到有机物中空球。

[0041] 四. 偏心结构的双层结构空心球的制备方法步骤:

[0042] (1). 以聚合物中空球为模板,将反应物分成两反应组份,各组份内的原料之间无反应,利用聚合物中空球壳体为强制界面,其空腔作为一反应组份原料仓库,再在球外投放另一反应组份,通过反应制备聚合物中空球壳体内层生长材料的复合结构的中空球。

[0043] (1.1) 将聚合物中空球模板粒子浸泡在 0.01wt%~60.0wt% 的无机物前体溶液中,模板粒子在这些溶液中保持浓度为 0.1wt%~40.0wt%,使无机物前体溶液渗入聚合物中空球模板的空腔,达到平衡后将未渗入聚合物中空球模板空腔中的溶液离心洗去。然后将得到的含无机物前体溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到反应组份水溶液中。控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt%~40.0wt%,反应温度 0°C~100°C,反应时间 0.5~24 小时左右,反应完毕,离心清洗,即得到聚合物中空球壳体内层生长无机物的复合结构的中空球。或

[0044] 先将反应组份水溶液渗入聚合物中空球模板粒子空腔,然后将得到的含反应组份水溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到浓度为 10.0wt%~60.0wt% 的无机物前体溶液中。控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt%~40.0wt%,反应温度 0°C~100°C,反应时间 0.5~24 小时左右,反应完毕,离心清洗,同样得到聚合物中空球壳体内层生长无机物的复合结构的中空球。或

[0045] (1.2) 将聚合物中空球模板粒子浸泡在 0.01wt%~60.0wt% 的金属离子盐溶液中,模板粒子在这些溶液中保持浓度为 0.1wt%~40.0wt%,使金属离子盐溶液渗入聚合物中空球模板的空腔,达到平衡后将未渗入聚合物中空球模板空腔中的溶液离心洗去。然后将得到的含金属离子盐溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到 0.01wt%~60.0wt% 的还

原剂溶液中。控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt%～40.0wt%，反应温度 0℃～100℃，反应时间 0.5～24 小时左右，反应完毕，离心清洗，即得到聚合物中空球壳体内层生长金属的复合结构的中空球。或

[0046] 先将 0.01wt%～60.0wt% 的还原剂溶液渗入聚合物中空球模板粒子空腔 中，然后将得到的含还原剂溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到浓度为 10.0wt%～60.0wt% 的金属离子盐溶液中。控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt%～40.0wt%，反应温度 0℃～100℃，反应时间 0.5～24 小时左右，反应完毕，离心清洗，同样得到聚合物中空球壳体内层生长金属的复合结构的中空球。或

[0047] (1.3) 将聚合物中空球模板粒子浸泡在浓度为 0.01wt%～40.0wt% 的聚合物单体溶液中，模板粒子在这些溶液中保持浓度为 0.1wt%～40.0wt%，使聚合物单体溶液渗入聚合物中空球模板的空腔，达到平衡后将未渗入聚合物中空球模板空腔中的溶液离心洗去。然后将得到的含聚合物单体溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到 0.01wt%～30.0wt% 引发剂溶液中。在反应容器中通入惰性气体，控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt%～40.0wt%，反应温度 0℃～100℃，反应时间 0.5～24 小时左右，反应完毕，离心清洗，即得到聚合物中空球壳体内层生长有机物的复合结构的中空球。或

[0048] 先将 0.01wt%～30.0wt% 引发剂溶液渗入聚合物中空球模板粒子空腔，然后将得到的含引发剂溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到浓度为 5wt%～40wt% 的聚合物单体溶液中。在反应容器中通入惰性气体，控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt%～40wt%，反应温度 0℃～100℃，反应时间 0.5～24 小时左右，反应完毕，离心清洗，同样得到聚合物中空球内层生长有机物的复合结构的中空球。

[0049] (2). 将步骤 (1) 得到的内层生长材料的复合结构的中空球分散在溶液中，同时加入无机物、金属或有机物的两反应组份，控制反应物浓度，反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面，可得到在聚合物中空球壳体外表面和内层都生长材料的多层复合结构的中空球，除去聚合物模板，得到双层结构中空球，即外中空球中含有内中空球，其内中空球可在外中空球内运动。

[0050] 将步骤 (1.1) 得到的内层生长无机物的复合结构的中空球分散在醇溶液中，加入无机物前体和反应组份水溶液，控制反应液中无机物前体的最终浓度 0.01wt%～30wt%，反应组份水溶液的最终浓度为 0.1wt%～50wt%，模板粒子的浓度为 0.1wt%～40wt%，反应温度 0℃～100℃，反应时间 0.5～24 小时，使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面，形成连续壳层。反应完毕，离心清洗，即得到在聚合物中空球壳体外表面和内层生长无机物的复合结构的中空球。除去聚合物模板，得到双层结构无机中空球，即外中空球中含有内中空球，得到的双层结构内中空球可在外中空球内运动；或

[0051] 将步骤 (1.1) 得到的内层生长无机物的复合结构的中空球分散在水中，加入金属离子盐溶液和还原剂溶液，控制反应液中金属离子盐浓度 0.01wt%～30wt%，还原剂浓度 0.01wt%～30wt%，模板粒子的浓度为 0.1wt%～40wt%，反应温度 0℃～100℃，反应时间 0.5～24 小时，使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面，形成连续壳层。反应完毕，离心清洗，即得到在聚合物中空球壳体外表面生长金属和内层生长无机物的复合结构的中空球。除去聚合物模板，得到双层结构金属-无机物中空球，即金属外中空球中含有一个无机物内中空球，得到的无机物中空球可在金属中空球内运动；或

[0052] 将步骤(1.1)得到的内层生长无机物的复合结构的中空球分散在水中,在反应容器中通入惰性气体,加入聚合物单体和引发剂溶液,控制反应液中聚合物单体浓度0.01wt%~20wt%,引发剂浓度0.01wt%~20wt%,模板粒子的浓度为0.1wt%~40wt%,反应温度0℃~100℃,反应时间0.5~24小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层。反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球壳体外表面生长有机物和内层生长无机物的复合结构的中空球。除去聚合物模板,得到双层结构有机物-无机物中空球,即有机物外中空球中含有一个无机物内中空球,得到的无机物中空球可在有机物中空球内运动;或

[0053] 将步骤(1.2)得到的内层生长金属的复合结构的中空球分散在醇溶液中,加入无机物前体溶液和反应组份水溶液,控制反应液中无机物前体的浓度0.01wt%~30wt%,反应组份水溶液的最终浓度为0.1wt%~50wt%,模板粒子的浓度为0.1wt%~40wt%,反应温度0℃~100℃,反应时间0.5~24小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层。反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球壳体外表面生长无机物和内层生长金属的复合结构的中空球。除去聚合物模板,得到双层结构无机物-金属中空球,即无机物外中空球中含有一个金属内中空球,得到的金属中空球可在无机物球内运动;或

[0054] 将步骤(1.2)得到的内层生长金属的复合结构的中空球分散在水中,加入金属离子盐溶液和还原剂溶液,控制反应液中金属离子盐浓度0.01wt%~30wt%,还原剂浓度0.01wt%~30wt%,模板粒子的浓度为0.1wt%~40wt%,反应温度0℃~100℃,反应时间0.5~24小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层。反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球壳体外表面和内层生长金属的复合结构的中空球。除去聚合物模板,得到双层结构金属中空球,即金属外中空球中含有一个金属内中空球,得到的内金属中空球可在外金属球内运动;或

[0055] 将步骤(1.2)得到的内层生长金属的复合结构的中空球分散在水中,在反应容器中通入惰性气体,加入聚合物单体和引发剂溶液,控制反应液中聚合物单体浓度0.01wt%~20wt%,引发剂浓度0.01wt%~20wt%,模板粒子的浓度为0.1wt%~40wt%,反应温度0℃~100℃,反应时间0.5~24小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层。反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球壳体外表面生长有机物和内层生长金属的复合结构的中空球。除去聚合物模板,得到双层结构有机物-金属中空球,即有机物外中空球中含有一个金属内中空球,得到的金属中空球可在有机物中空球内运动;或

[0056] 将步骤(1.3)得到的内层生长有机物的复合结构的中空球分散在醇溶液中,加入无机物前体溶液和反应组份水溶液,控制反应液中无机物前体的浓度0.01wt%~30wt%,反应组份水溶液的最终浓度为0.1wt%~50wt%,模板粒子的浓度为0.1wt%~40wt%,反应温度0℃~100℃,反应时间0.5~24小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层。反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球壳体外表面生长无机物和内层生长有机物的复合结构的中空球。除去聚合物模板,得到双层结构无机物-有机物中空球,即无机物外中空球中含有一个有机物内中空球,得到的有机物中空球可在无机物球内运动;或

[0057] 将步骤(1.3)得到的内层生长有机物的复合结构的中空球分散在水中,加入金属

离子盐溶液和还原剂溶液,控制反应液中金属离子盐浓度 0.01wt%~30wt%,还原剂浓度 0.01wt%~30wt%,模板粒子的浓度为 0.1wt%~40wt%,反应温度 0℃~100℃,反应时间 0.5~24 小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层。反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球壳体外表面生长金属和内层生长有机物的复合结构的中空球。除去聚合物模板,得到双层结构金属-有机物中空球,即金属外中空球中含有一个有机物内中空球,得到的有机物中空球可在金属中空球内运动;或

[0058] 将步骤(1.3)得到的内层生长有机物的复合结构的中空球分散在水中,在反应容器中通入惰性气体,加入聚合物单体和引发剂溶液,控制反应液中聚合物单体浓度 0.01wt%~20wt%,引发剂浓度 0.01wt%~20wt%,模板粒子的浓度为 0.1wt%~40wt%,反应温度 0℃~100℃,反应时间 0.5~24 小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层。反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球壳体外表面和内层生长有机物的复合结构的中空球。除去聚合物模板,得到双层结构有机物中空球,即有机物外中空球中含有一个有机物内中空球,得到的内有机物中空球可在外有机物球内运动。

[0059] 五. 同心结构的双层结构空心球的制备方法步骤:

[0060] (1). 利用聚合物中空球亲水通道和壳体内层的反应性或催化性能,选择适当的反应物和加料顺序,可得到表面带毛刺状物质的复合结构的中空球,聚合物中空球壳体内层生成连续的材料,其亲水通道被复型、扩张甚至伸出球体。

[0061] (1.1) 将聚合物中空球模板粒子浸泡在反应组份水溶液中,模板粒子在这些溶液中保持浓度为 0.1wt%~40.0wt%,使反应组份水溶液渗入聚合物中空球模板的空腔,达到平衡后将未渗入聚合物中空球模板空腔中的溶液离心洗去。然后将得到的含反应组份水溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到无机物前体的醇溶液中,无机物前体通过不断补充维持在 0.01wt%~10.0wt% 的一恒定浓度。控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt%~40.0wt%,反应温度 0℃~100℃,反应时间 0.5~24 小时左右,反应完毕,离心清洗,得到表面带毛刺状物质的聚合物模板与无机物复合的复合结构的中空球,其亲水通道被复型、扩张甚至伸出球体,壳体内层生成连续的材料;或

[0062] (1.2) 将聚合物中空球模板粒子浸泡在 0.01wt%~60.0wt% 的还原剂溶液中,模板粒子在这些溶液中保持浓度为 0.1wt%~40.0wt%,使还原剂溶液渗入聚合物中空球模板的空腔,达到平衡后将未渗入聚合物中空球模板空腔中的溶液离心洗去。然后将得到的含还原剂溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到金属离子盐溶液中,金属离子盐通过不断补充维持在 0.01wt%~10.0wt% 的一恒定浓度;控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt%~40.0wt%,反应温度 0℃~100℃,反应时间 0.5~24 小时左右,反应完毕,离心清洗,即得到表面带毛刺状物质的聚合物模板与金属复合的复合结构的中空球,其亲水通道被复型、扩张甚至伸出球体,壳体内层生成连续的材料;或

[0063] (1.3) 将聚合物中空球模板粒子浸泡在反应组份浓度为 0.01wt%~30.0wt% 引发剂溶液中,模板粒子在这些溶液中保持浓度为 0.1wt%~40.0wt%,使引发剂溶液渗入聚合物中空球模板的空腔,达到平衡后将未渗入聚合物中空球模板空腔中的溶液离心洗去。然后将得到的含引发剂溶液的聚合物中空球在搅拌下加入到聚合物单体溶液中,聚合物单体通过不断补充维持在 0.01wt%~10.0wt% 的一恒定浓度;在反应容器中通入惰性气体,控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt%~40.0wt%,反应温度 0℃~100℃,反

应时间 0.5 ~ 24 小时左右, 反应完毕, 离心清洗, 即得到表面带毛刺状物质的聚合物模板与有机物复合的复合结构的中空球, 其亲水通道被复型、扩张甚至伸出球体, 壳体内层生成连续的材料。

[0064] (2). 将步骤 (1) 得到的内层和通道生长材料的复合结构的中空球分散在醇或水溶液中, 同时加入无机物、金属或有机物两反应组份, 控制反应物浓度, 反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面, 得到在聚合物中空球壳体外表面、内层和通道都生长材料的复合结构的中空球。除去聚合物模板, 得到双层结构中空球, 即中空球中含有中空球, 但两中空球间有柱状物相连, 内中空球不能在外中空球内运动, 两中空球同心。

[0065] 将步骤 (1.1) 得到的内层和通道生长无机物的复合结构的中空球分散在醇溶液中, 加入无机物前体溶液和反应组份水溶液, 控制反应液中无机物前体的浓度 0.01wt% ~ 30wt%, 反应组份水溶液的最终浓度为 0.1wt% ~ 50wt%, 模板粒子的浓度为 0.1wt% ~ 40wt%, 反应温度 0°C ~ 100°C, 反应时间 0.5 ~ 24 小时, 使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面, 形成连续壳层。反应完毕, 离心清洗, 即得到在聚合物中空球壳体外表面、内层和通道生长无机物的复合结构的中空球。除去聚合物模板, 得到双层结构无机物中空球, 即外中空球中含有内中空球, 得到的无机物中空球中两中空球间有无机物柱相连, 内中空球不能在外中空球内运动, 两中空球同心; 或

[0066] 将步骤 (1.1) 得到的内层和通道生长无机物的复合结构的中空球分散在水中, 加入金属离子盐溶液和还原剂溶液, 控制反应液中金属离子盐浓度 0.01wt% ~ 30wt%, 还原剂浓度 0.01wt% ~ 30wt%, 模板粒子的浓度为 0.1wt% ~ 40wt%, 反应温度 0°C ~ 100°C, 反应时间 0.5 ~ 24 小时, 使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面, 形成连续壳层。反应完毕, 离心清洗, 即得到在聚合物中空球壳体外表面生长金属和内层、通道生长无机物的复合结构的中空球。除去聚合物模板, 得到双层结构金属 - 无机物中空球, 即金属外中空球中含有一个无机物内中空球, 得到的双层结构中空球中两中空球间有无机物柱相连, 无机物中空球不能在金属中空球内运动, 两中空球同心; 或

[0067] 将步骤 (1.1) 得到的内层和通道生长无机物的复合结构的中空球分散在水中, 在反应容器中通入惰性气体, 加入聚合物单体和引发剂溶液, 控制反应液中聚合物单体浓度 0.01wt% ~ 20wt%, 引发剂浓度 0.01wt% ~ 20wt%, 模板粒子的浓度为 0.1wt% ~ 40wt%, 反应温度 0°C ~ 100°C, 反应时间 0.5 ~ 24 小时, 使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面, 形成连续壳层。反应完毕, 离心清洗, 即得到在聚合物中空球壳体外表面生长有机物和内层、通道生长无机物的复合结构的中空球。除去聚合物模板, 得到双层结构有机物 - 无机物中空球, 即有机物外中空球中含有一个无机物内中空球, 得到的双层结构中空球中两中空球间有无机物柱相连, 无机物中空球不能在有机物中空球内运动, 两中空球同心; 或

[0068] 将步骤 (1.2) 得到的内层和通道生长金属的复合结构的中空球分散在醇溶液中, 加入无机物前体溶液和反应组份水溶液, 控制反应液中无机物前体的浓度 0.01wt% ~ 30wt%, 反应组份水溶液的最终浓度为 0.1wt% ~ 50wt%, 模板粒子的浓度为 0.1wt% ~ 40wt%, 反应温度 0°C ~ 100°C, 反应时间 0.5 ~ 24 小时, 使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面, 形成连续壳层。反应完毕, 离心清洗, 即得到在聚合物中空球壳体外表面生长无机物和内层、通道生长金属的复合结构的中空球。除去聚合物模板, 得到双层结构无机物 - 金属中空球, 即无机物外中空球中含有一个金属内中空球, 得到的双层结构中空球中

两中空球间有金属柱相连,金属中空球不能在无机物球内运动,两中空球同心;或

[0069] 将步骤(1.2)得到的内层和通道生长金属的复合结构的中空球分散在水中,加入金属离子盐溶液和还原剂溶液,控制反应液中金属离子盐浓度0.01wt%~30wt%,还原剂浓度0.01wt%~30wt%,模板粒子的浓度为0.1wt%~40wt%,反应温度0℃~100℃,反应时间0.5~24小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层。反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球壳体外表面生长金属和内层、通道生长金属的复合结构的中空球。除去聚合物模板,得到双层结构金属中空球,即金属外中空球中含有一个金属内中空球,得到的双层结构中空球中两中空球间有金属柱相连,内金属中空球不能在外中空球内运动,两中空球同心;或

[0070] 将步骤(1.2)得到的内层和通道生长金属的复合结构的中空球分散在水中,在反应容器中通入惰性气体,加入聚合物单体和引发剂溶液,控制反应液中聚合物单体浓度0.01wt%~20wt%,引发剂浓度0.01wt%~20wt%,模板粒子的浓度为0.1wt%~40wt%,反应温度0℃~100℃,反应时间0.5~24小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层。反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球壳体外表面生长有机物和内层、通道生长金属的复合结构的中空球。除去聚合物模板,得到双层结构有机物-金属中空球,即有机物外中空球中含有一个金属内中空球,得到的双层结构中空球中两中空球间有金属柱相连,金属中空球不能在有机物中空球内运动,两中空球同心;或

[0071] 将步骤(1.3)得到的内层和通道生长有机物的复合结构的中空球分散在醇溶液中,加入无机物前体溶液和反应组份水溶液,控制反应液中无机物前体的浓度0.01wt%~30wt%,反应组份水溶液的最终浓度为0.1wt%~50wt%,模板粒子的浓度为0.1wt%~40wt%,反应温度0℃~100℃,反应时间0.5~24小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层。反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球外表面生长无机物、内层和通道生长有机物的复合结构的中空球。除去聚合物模板,得到双层结构无机物-有机物中空球,即无机物外中空球中含有一个有机物内中空球,得到的双层结构中空球中两中空球间有有机物柱相连,有机物中空球不能在无机物球内运动,两中空球同心;或

[0072] 将步骤(1.3)得到的内层和通道生长物质的有机物复合结构的中空球分散在水中,加入金属离子盐溶液和还原剂溶液,控制反应液中金属离子盐浓度0.01wt%~30wt%,还原剂浓度0.01wt%~30wt%,模板粒子的浓度为0.1wt%~40wt%,反应温度0℃~100℃,反应时间0.5~24小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层。反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球壳体外表面生长金属和内层、通道生长的有机物的复合结构的中空球。除去聚合物模板,得到双层结构金属-有机物中空球,即金属外中空球中含有一个有机物内中空球,得到的双层结构中空球中两中空球间有有机物柱相连,有机物中空球不能在金属中空球内运动,两中空球同心;或

[0073] 将步骤(1.3)得到的内层和通道生长有机物的复合结构的中空球分散在水中,在反应容器中通入惰性气体,加入聚合物单体和引发剂溶液,控制反应液中聚合物单体浓度0.01wt%~20wt%,引发剂浓度0.01wt%~20wt%,模板粒子的浓度为0.1wt%~40wt%,反应温度0℃~100℃,反应时间0.5~24小时,使反应产物沉积在聚合物中空球壳体外表面,形成连续壳层。反应完毕,离心清洗,即得到在聚合物中空球壳体外表面和内层、通道生长有机物的复合结构的中空球。除去聚合物模板,得到双层结构有机物中空球,即有机物

外中空球中含有一个有机物内中空球，得到的双层结构中空球中两中空球间有有机物柱相连，内中空球不能在外中空球内运动，两中空球同心。

[0074] 六. 双层结构空心球的制备方法步骤：

[0075] 通过表面亲水改性，使聚合物中空球外表也变成亲水性表面，即得到中间层亲油，而内层、外表面亲水的三层壳体，以此种表面改性聚合物中空球代替聚合物中空球模板，进行反应，可一步法制得多层复合结构的中空球。用选择性溶剂除去模板聚合物，可制得双层结构空心球。

[0076] 将改性聚合物中空球浸泡在浓度为 0.01wt% ~ 60.0wt% 的无机物前体溶液中，模板粒子在这些溶液中保持浓度为 0.1wt% ~ 40.0wt%，使无机物前体溶液渗入改性聚合物中空球模板的空腔和亲水层，达到平衡后将未渗入空腔中的溶液离心洗去。然后将得到的含无机物前体溶液的改性聚合物中空球在搅拌下加入到反应组份水溶液中。控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt% ~ 40.0wt%，反应温度 0℃ ~ 100℃，反应时间 0.5 ~ 24 小时左右，反应完毕，离心清洗，即得到聚合物与无机物的多层复合结构的中空球。用选择性溶剂除去 模板聚合物，可制得双层结构无机空心球；或

[0077] 先将反应组份水溶液渗入改性聚合物中空球的空腔和亲水层，然后将得到含反应组份水溶液的改性聚合物中空球在搅拌下加入到浓度为 0.01wt% ~ 60.0wt% 的无机物前体溶液中。控制反应液中改性聚合物中空球的浓度保持在 0.1wt% ~ 40.0wt%，反应温度 0℃ ~ 100℃，反应时间 0.5 ~ 24 小时左右，反应完毕，离心清洗，同样得到聚合物与无机物的多层复合结构的中空球。用选择性溶剂除去模板聚合物，可制得双层结构无机空心球。或

[0078] 将改性聚合物中空球浸泡在 0.01wt% ~ 60.0wt% 的金属离子盐溶液中，改性聚合物中空球在这些溶液中保持浓度为 0.1wt% ~ 40.0wt%，使金属离子盐溶液渗入改性聚合物中空球的空腔和亲水层，达到平衡后将未渗入的溶液离心洗去。然后将得到的含金属离子盐溶液的改性聚合物中空球在搅拌下加入到 0.01wt% ~ 60.0wt% 的还原剂溶液。控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt% ~ 40.0wt%，反应温度 0℃ ~ 100℃，反应时间 0.5 ~ 24 小时左右，反应完毕，离心清洗，即得到聚合物与金属的多层复合结构的中空球。用选择性溶剂除去模板聚合物，可制得双层结构金属空心球；或

[0079] 先将 0.01wt% ~ 60.0wt% 的还原剂溶液渗入改性聚合物中空球粒子空腔和亲水层中，然后将得到的含还原剂溶液的改性聚合物中空球在搅拌下加入到浓度为 0.01wt% ~ 60.0wt% 的金属离子盐溶液中。控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt% ~ 40.0wt%，反应温度 0℃ ~ 100℃，反应时间 0.5 ~ 24 小时左右，反应完毕，离心清洗，同样得到聚合物与金属的多层复合结构的中空球。用选择性溶剂除去模板聚合物，可制得双层结构金属空心球。或

[0080] 将改性聚合物中空球浸泡在浓度为 0.01wt% ~ 40.0wt% 的聚合物单体溶液中，改性聚合物中空球在这些溶液中保持浓度为 0.1wt% ~ 40.0wt%，使聚合物单体溶液渗入改性聚合物中空球的空腔和亲水层，达到平衡后将未渗入改性聚合物中空球空腔中的溶液离心洗去。然后将得到的含聚合物单体溶液的改性聚合物中空球在搅拌下加入到 0.01wt% ~ 30.0wt% 引发剂溶液中。在反应容器中通入惰性气体，控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt% ~ 40.0wt%，反应温度 0℃ ~ 100℃，反应时间 0.5 ~ 24 小时左右，反应完毕，离心清洗，即得到聚合物与有机物的多层复合结构的中空球。用选择性溶剂除去

模板聚合物,可制得双层结构有机空心球。或

[0081] 先将 0.01wt% ~ 30.0wt% 引发剂溶液渗入改性聚合物中空球的空腔和亲水层,然后将得到的含引发剂溶液的改性聚合物中空球在搅拌下加入到浓度为 0.01wt% ~ 40wt% 的聚合物单体溶液中。在反应容器中通入惰性气体,控制反应液中模板粒子的浓度保持在 0.1wt% ~ 40wt%,反应温度 0°C ~ 100°C,反应时间 0.5 ~ 24 小时左右,反应完毕,离心清洗,同样得到聚合物与有机物的多层复合结构的中空球。用选择性溶剂除去模板聚合物,可制得双层结构有机空心球。

[0082] 七. 溶胀聚合法制备聚合物复合结构的中空球的制备方法步骤:

[0083] 将聚合物中空球模板粒子分散在水中,加入单体和交联剂,或单体和交联剂和有机溶剂,通过单体或有机溶剂对聚合物中空球模板壳体进行溶胀,并将单体和交联剂引进聚合物中空球壳层,然后进行加聚、缩聚或开环聚合,在反应容器中通入惰性气体,控制反应液中模板粒子的浓度为 0.1wt% ~ 20wt%,反应物单体浓度为 0.1wt% ~ 20wt%,引发剂浓度为 0.01wt% ~ 10wt%,有机溶剂浓度为 0wt% ~ 20wt%,溶胀时间为 0.5 ~ 24 小时,反应温度 20°C ~ 250°C,反应时间 0.5 ~ 48 小时。反应完毕,离心清洗,可制得聚合物中空球与有机物的复合结构的中空球。

[0084] 所述聚合物中空球模板粒子的外径为 0.02 μm ~ 10 μm,空腔体积为整个微球的 10 ~ 95%,所采用的合成方法有喷雾干燥法、嵌段共聚物自组装法、酸碱溶胀法、动态溶胀法、复相乳液聚合法。

[0085] 所述聚合物中空球模板的内层亲水性聚合物包括聚苯乙烯磺酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚酰胺类、聚乙烯基吡咯、聚(2-乙烯基吡啶)、聚(4-乙烯基吡啶)、聚甲基丙烯酸羟乙酯、聚乙烯基酯、聚氧乙烯或聚乙烯基氯化铵。

[0086] 所述聚合物中空球模板的外层亲油性聚合物包括聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸叔丁酯、聚甲基丙烯酸肉桂酸乙基酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸叔丁酯、聚氧丙烯、聚二甲基硅烷、聚乙烯基丁酯或聚异丁烯。

[0087] 所述用来去除聚合物模板的选择性溶剂是氯仿、甲苯、四氢呋喃或 N, N- 二甲基甲酰胺等。

[0088] 所述聚合物中空球亲水改性是对市售或自制的聚合物中空球(直径为 0.02 μm ~ 10 μm,空腔尺寸为整个微球尺寸的 10 ~ 95%)外表面进行亲水改性,改性方法有静电吸附、磺化处理、水解反应、表面接枝等。

[0089] 在制备 SiO₂ 中空球或复合结构的中空球时,所述的无机物前体溶液为 Si(OCH₃)₄、Si(OCH₂CH₃)₄、Si{OCH(CH₃)₂}₄、Si(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄、Na₂SiO₃ 的醇溶液;反应组份水溶液为水的醇溶液(0.1wt% ≤ 浓度 < 100wt%),用 35wt% 浓盐酸或 25wt% 浓氨水调节其 pH 值为 1 ~ 13。

[0090] 在制备 TiO₂ 中空球或复合结构的中空球时,所述的无机物前体溶液为 TiCl₄、Ti(OCH₃)₄、Ti(OCH₂CH₃)₄、Ti{OCH(CH₃)₂}₄、Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄、TiOSO₄ 的醇溶液;反应组份水溶液为水的醇溶液(0.1wt% ≤ 浓度 < 100wt%),用 35wt% 浓盐酸或 25wt% 浓氨水调节其 pH 值为 1 ~ 13。

[0091] 在制备 SnO₂ 中空球或复合结构的中空球时,所述的无机物前体溶液为 SnCl₄、

$\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 的醇溶液；反应组份水溶液为水的醇溶液 ($0.1\text{wt\%} \leq \text{浓度} < 100\text{wt\%}$)，用 35wt\% 浓盐酸或 25wt\% 浓氨水调节其 pH 值为 $1 \sim 13$ 。

[0092] 在制备 ZrO_2 中空球或复合结构的中空球时，所述的无机物前体溶液为 ZrCl_4 、 $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 的醇溶液；反应组份水溶液为水的醇溶液 ($0.1\text{wt\%} \leq \text{浓度} < 100\text{wt\%}$)，用 35wt\% 浓盐酸或 25wt\% 浓氨水调节其 pH 值为 $1 \sim 13$ 。

[0093] 在制备 Al_2O_3 中空球或复合结构的中空球时，所述的无机物前体溶液为 AlCl_3 、 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的醇溶液；反应组份水溶液为水的醇溶液 ($0.1\text{wt\%} \leq \text{浓度} < 100\text{wt\%}$)，用 35wt\% 浓盐酸或 25wt\% 浓氨水调节其 pH 值为 $1 \sim 13$ 。

[0094] 在制备 V_2O_5 中空球或复合结构的中空球时，所述的无机物前体溶液为 $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{VO}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_3$ 、 $\text{VO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 的醇溶液；反应组份水溶液为水的醇溶液 ($0.1\text{wt\%} \leq \text{浓度} < 100\text{wt\%}$)，用 35wt\% 浓盐酸或 25wt\% 浓氨水调节其 pH 值为 $1 \sim 13$ 。

[0095] 在制备 ZnO 中空球或复合结构的中空球时，所述的无机物前体溶液为 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ 、 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 的醇溶液；反应组份水溶液为碱的水或醇溶液 ($0.01\text{wt\%} \leq \text{浓度} < 30\text{wt\%}$)，如氢氧化钠、氢氧化钾或氨水。

[0096] 在制备 WO_3 中空球或复合结构的中空球时，所述的无机前体溶液为 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ 、 NaWO_3 的水溶液；反应组份水溶液为水的醇溶液 ($0.1\text{wt\%} \sim 100\text{wt\%}$)，用 35wt\% 浓盐酸或 25wt\% 浓氨水调节其 pH 值为 $1 \sim 13$ 。

[0097] 在制备 MoO_3 中空球或复合结构的中空球时，所述的无机物前体溶液为 $\text{MoO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液；反应组份水溶液为水的醇溶液 ($0.1\text{wt\%} \leq \text{浓度} < 100\text{wt\%}$)，用 35wt\% 浓盐酸或 25wt\% 浓氨水调节其 pH 值为 $1 \sim 13$ 。

[0098] 在制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中空球或复合结构的中空球时，所述的无机物前体溶液为可溶性铝、镁的氯化物或硫酸盐的水溶液；反应组份水溶液为碱的水溶液 ($0.01\text{wt\%} \sim 30\text{wt\%}$)，如氢氧化钠、氢氧化钾或氨水。

[0099] 在制备生物矿化材料 CaCO_3 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 、或 BaSO_4 中空球或复合结构的中空球时，所述的无机物前体溶液为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCl_2 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、或 BaCl_2 的水溶液；反应组份水溶液为含 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 的 Na^+ 、或 K^+ 盐或者 H_2CO_3 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 的水溶液 ($0.01\text{wt\%} \sim 30\text{wt\%}$)。

[0100] 在制备半导体硫化物中空球或复合结构的中空球时，所述的无机物前体溶液为相应金属阳离子的可溶性盐的水溶液，如氯化物、硝酸盐、硫酸盐；反应组份水溶液为硫化钠、硫脲的水溶液 ($0.01\text{wt\%} \sim 30\text{wt\%}$)。

[0101] 在制备半导体硒化物或碲化物中空球或复合结构的中空球时，所述的无机物前体溶液为金属阳离子的可溶性盐的水溶液，如氯化物、硝酸盐、硫酸盐；反应组份水溶液为硒化钠或碲化钠的水溶液 ($0.01\text{wt\%} \sim 30\text{wt\%}$)。

[0102] 在制备磁性化合物如 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和含锌、锰、钴、镍、铜、镁的铁氧体中空球或复合结构的中空球时，所述的无机物前体溶液为 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 的可溶盐的水溶液（如氯化物、硝酸盐、硫酸盐）；反应组份水溶液为碱的水溶液 ($0.01\text{wt\%} \sim 30\text{wt\%}$)。

30wt%），如氢氧化钠、氢氧化钾或氨水，或为水合肼溶液（1wt%～60wt%）。

[0103] 在制备金属如Au、Ag、Pt、Pd、Pb、Ni、Co、Cu、Fe中空球或复合结构的中空球时，所述的金属离子盐溶液为相应金属离子可溶性盐的水溶液，如高氯酸盐、氯化物、硝酸盐、硫酸盐；还原剂溶液为还原剂的水溶液，如NaBH₄、LiB(C₂H₅)₃H、N₂H₄的水溶液。

[0104] 在制备导电聚合物如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚对苯乙炔及其衍生物中空球或复合结构的中空球时，所述的聚合物单体溶液为相应单体的水或醇溶液；引发剂溶液为过硫酸钾、过硫酸铵、三氯化铁的水溶液。

[0105] 在制备敏感性凝胶如聚N-异丙基丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸中空球或复合结构的中空球时，所述的聚合物单体溶液为单体N-异丙基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸或者其水或醇溶液；引发剂溶液为过硫酸钾、过硫酸铵的水溶液。

[0106] 在制备多物质复合结构的中空球时，所述的复合包括无机物、金属、有机物内的复合如TiO₂和SiO₂、TiO₂和SnO₂、TiO₂和ZnO、金和银、钯和镍等，也包括无机物、金属和有机物之间的复合如二氧化钛和四氧化三铁、聚苯胺和三氧化二铁、聚丙烯酸和银。

[0107] 所述的惰性气体是氮气或氩气等。

[0108] 所述的醇是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等。

[0109] 所述的壳体溶胀聚合法可用来制备高性能聚合物的中空球或复合结构的中空球，如交联聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚氨酯、酚醛树脂、不饱和聚酯、环氧树脂、聚酰亚胺、聚醚酮或聚醚砜类中空球或复合结构的中空球。

[0110] 所述的制备交联聚苯乙烯、聚丙烯酸酯中空球或复合结构的中空球的交联剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化二苯甲酰、过氧化二碳酸二异丙酯、过硫酸钾或过硫酸铵；单体为苯乙烯、二乙烯基苯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯或丙烯酸丁酯；

[0111] 所述的制备聚氨酯中空球或复合结构的中空球的交联剂为聚醚二醇、聚酯二醇或1,4-丁二醇；单体为六亚甲基二异氰酸酯或甲苯二异氰酸酯；

[0112] 所述的制备酚醛树脂中空球或复合结构的中空球的交联剂为苯酚、邻甲酚、对甲酚、间苯二酚或双酚A；单体为甲醛、三聚甲醛、乙醛、三聚乙醛或糠醛；

[0113] 所述的制备不饱和聚酯中空球或复合结构的中空球的交联剂为乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、聚醚二醇或聚酯二醇；单体为马来酸酐；

[0114] 所述的制备环氧树脂中空球或复合结构的中空球的交联剂为六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、邻苯二甲酸酐、苯酐、马来酸酐、乙二胺、己二胺或三甲基四胺；单体为双酚A环氧或酚醛环氧；

[0115] 所述的制备聚酰亚胺中空球或复合结构的中空球的交联剂为对苯二胺或己二胺；单体为双马来酸酐或均苯四甲酸酐；

[0116] 所述的制备聚醚酮或聚醚砜类中空球或复合结构的中空球的交联剂为4,4-二氟二苯酮或4,4-二氯二苯砜；单体为对苯二酚或四甲基联苯二酚。

[0117] 所述用来对聚合物中空球的壳体进行溶胀的有机溶剂是氯仿、苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、丙酮、环己烷。

[0118] 本发明制备的复合结构的中空球和中空球具有广泛的用途：

[0119] (1). 利用银、铂、钯、镍等的催化性能，制备高性能催化剂，可制成催化剂材料空心球。催化剂空心球由纳米颗粒组成，有大的比表面积也保证了液体气体的流通性。

[0120] (2). 利用其空腔可作为胶囊材料,应用于各个领域的物质传输和缓释性控制,利用磁性材料和敏感性凝胶,可得到智能性胶囊;可作为微反应器,研究物质的受限反应或控制其条件反应性来制备响应性材料。

[0121] (3). 由于壳层物质之间及其与空气之间较高的折光指数差,可作为增白剂;利用二氧化钛、氧化铁等氧化物的颜料和紫外线吸收性,可作为防紫外线添加剂和色母粒;利用其密度低的特点可作为轻质填料,广泛用于塑料、涂料、油墨、打印材料、造纸和化妆品行业。

[0122] (4). 氧化锌、硫化镉等半导体利用其紫外光强吸收性和光电转换特性,可用作太阳能电池材料,还可用作光催化材料,广泛用在抗菌除臭、污水处理、净化废气、光解水等方面,还可用作气体传感器、介电陶瓷。

[0123] (5). 可用来制备可控聚合物胶囊。通过静电吸附和聚合反应,可在聚合物模板孔通道复合敏感性功能物质,如水凝胶、光敏物质、磷脂分子和蛋白质分子,从而实现智能开关过程。

[0124] (6). 利用导电高聚物的导电性和氧化还原可逆性,可制备电极活性材料、电化学催化活性材料、金属防腐材料、化学或电化学可调气体分离膜、电致变色元件、生物传感器等。

[0125] (7). 功能性材料还可用作绝缘材料、绝热材料、吸音材料、导电材料、有序磁性材料、光电功能材料等。

[0126] 本发明的制备方法及产品特点如下:

[0127] (1). 本发明的制备方法具有广泛的适应性,可制备一系列不同材质和形态的中空球和复合结构的中空球;

[0128] (2). 本发明的中空球和复合结构的中空球不仅具有良好的分散性,还具有很好的强度和尺寸稳定性;

[0129] (3). 所制的中空球和复合结构的中空球的尺寸可在 $10^1 \sim 10^4 \text{ nm}$ 范围内调节;

[0130] (4). 中空球和复合结构的中空球的形态可调,组成和壳体厚度可控;

[0131] (5). 制备工艺简单,原料转化率高。

[0132] 下面结合实施例及附图详述本发明:

附图说明

[0133] 图 1. 本发明实施例应用的聚合物中空球模板示意图。

[0134] 图 2. 本发明实施例 1 的聚苯乙烯 - 聚丙烯 / 二氧化钛酸复合结构的中空球的透射电镜照片。

[0135] 图 3. 本发明实施例 1 的二氧化钛中空球的透射电镜照片。

[0136] 图 4. 本发明实施例 8 的二氧化钛四氧化三铁复合结构的中空球的扫描电镜照片。

[0137] 图 5. 本发明实施例 10 的毛刺型二氧化钛 / 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸复合结构的中空球的扫描电镜照片。

[0138] 图 6. 本发明实施例 19 的二氧化硅 / 二氧化钛双层结构中空球的透射电镜照片。

具体实施方式

[0139] 实施例 1 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸 / 二氧化钛复合结构的中空球及二氧化钛中空球的制备

[0140] 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸中空球模板, 中空球壳体外层为聚苯乙烯, 内层为聚丙烯酸, 其外径为 500nm, 壳层的厚度为 100nm。取 0.1g 模板粒子分散到 1g 钛酸四丁酯中, 饱和吸附 4 小时, 将吸附了钛酸四丁酯的中空球用高速离心机沉降下来, 加入 10g 水的乙醇溶液 (40wt%), 水解反应 4 小时, 得到以聚苯乙烯 - 聚丙烯酸中空球为模板, 二氧化钛生长在壳体内层的复合结构的中空球。将此复合结构的中空球用氯仿除去聚苯乙烯和聚丙烯酸后, 得到二氧化钛的中空球, 透射电镜的结果表明, 此中空的二氧化钛球由 30 ~ 50nm 颗粒组成, 壳厚为 60nm, 空腔的大小为 250nm。

[0141] 或将制得的复合结构的中空球在 450℃烧结 2 小时, 得到结晶二氧化钛的中空球, XRD 的结果表明其晶型为锐钛矿型; 将复合结构的中空球在 600℃烧结 2 小时, 得到结晶二氧化钛的中空球, XRD 的结果表明其晶型为锐钛矿和金红石复合型。

[0142] 实施例 2 聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸 / 磁性四氧化三铁复合结构的中空球及四氧化三铁中空球的制备

[0143] 0.1g 聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸中空结构的乳液颗粒, 其外径为 1000nm, 壳层的厚度为 150nm, 分散到 1g 的 25wt% 氯化铁和 19wt% 氯化亚铁混和溶液中, 饱和吸附 4 小时, 将吸附了溶液的聚合物中空球用高速离心机离心沉降, 再分散于 10g 的 15wt% 氨水, 水解反应 4 小时, 得到以聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸中空球为模板, 四氧化三铁生长在壳体内层的复合结构的中空球。将此复合结构的中空球用氯仿除去聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸后, 得到四氧化三铁的中空球。透射电镜的结果表明, 此中空的四氧化三铁球由 50 ~ 100nm 颗粒组成, 壳厚为 200nm, 空腔的大小为 400nm。

[0144] 实施例 3 聚甲基丙烯酸甲酯 - 聚丙烯酸 / 碳酸钙复合结构的中空球及碳酸钙中空球的制备

[0145] 0.1g 聚甲基丙烯酸甲酯 - 聚丙烯酸中空结构的乳液颗粒, 其外径为 100nm, 壳层的厚度为 20nm, 分散到 15wt% 的氯化钙溶液中, 饱和吸附 4 小时, 将吸附了氯化钙溶液的中空球用高速离心机离心沉降, 分散到 10g 15wt% 的碳酸钠水溶液中, 用 25wt% 的氨水调节 pH 值至 9, 反应 4 小时, 得到以聚甲基丙烯酸甲酯 - 聚丙烯酸中空球为模板碳酸钙生长在壳体内层的复合结构的中空球。将此复合结构的中空球用氯仿除去聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯酸后, 得到碳酸钙的中空球。透射电镜的结果表明, 此中空的碳酸钙球由 20nm 颗粒组成, 壳厚为 20nm, 空腔的大小为 20nm。

[0146] 实施例 4 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸 / 硫化镉复合结构的中空球及硫化镉中空球的制备

[0147] 0.1g 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸中空结构的乳液颗粒, 其外径为 300nm, 壳层的厚度为 60nm, 分散到 20wt% 的硝酸镉水溶液中, 饱和吸附 24 小时, 将吸附了溶液的中空球用高速离心机离心沉降, 分散到 10g 20wt% 的硫化钠水溶液中, 反应 4 小时, 得到以聚苯乙烯 - 聚丙烯酸中空球为模板硫化镉生长在壳体内层的复合结构的中空球。将此复合结构的中空球用四氢呋喃除去聚苯乙烯和聚丙烯酸后, 得到硫化镉的中空球。透射电镜的结果表明, 此中空的碳酸钙球由 30nm 颗粒组成, 壳厚为 40nm, 空腔的大小为 120nm。

[0148] 实施例 5 聚苯乙烯 - 聚 2- 乙烯基吡啶 / 银复合结构的中空球及银中空球的制备

[0149] 0.1g 聚苯乙烯 - 聚 2- 乙烯基吡啶中空结构的乳液颗粒, 其外径为 100nm, 壳层的

厚度为 20nm, 分散到 15wt% 的硝酸银溶液中, 饱和吸附 4 小时, 将吸附了硝酸银溶液的聚合物中空球用高速离心机离心沉降, 再分散于 10g 20wt% 的水合肼, 水解反应 4 小时, 得到以聚苯乙烯 - 聚 2- 乙烯基吡啶中空球为模板, 银颗粒生长在壳体内表面的复合结构的中空球。将此复合结构的中空球用四氢呋喃除去聚苯乙烯和聚 2- 乙烯基吡啶后, 得到 10nm 的银颗粒。增加硝酸银溶液的浓度, 可使银颗粒在内层形成连续的壳层, 除去模板后可得到由银颗粒组成的空心球。此银中空球由 10nm 颗粒组成, 壳厚为 20nm, 空腔的大小为 40nm。

[0150] 实施例 6 聚甲基丙烯酸甲酯 - 聚丙烯酸 / 聚 N- 异丙基丙烯酰胺复合结构的中空球及聚 N- 异丙基丙烯酰胺中空球的制备

[0151] 0.1g 聚甲基丙烯酸甲酯 - 聚丙烯酸中空结构的乳液颗粒, 其外径为 5000nm, 壳层的厚度为 500nm, 分散到 10g 水中, 加入 0.5g 的 N- 异丙基丙烯酰胺, 0.05gN, N- 二甲基双丙烯酰胺。充入氮气 30min 后, 加入 0.1% 的过硫酸铵水溶液 0.01g。升温至 70℃, 搅拌下反应 8h, 得到聚甲基丙烯酸甲酯 - 聚丙烯酸和聚 N- 丙基丙烯酰胺的复合结构的中空球。将此复合结构的中空球用氯仿除去聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯酸后, 得到中空的温敏性的聚 N- 异丙基丙烯酰胺中空球。

[0152] 实施例 7 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸 / 聚苯胺复合结构的中空球及聚苯胺中空球的制备

[0153] 0.1g 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸中空结构的乳液颗粒, 其外径为 400nm, 壳层的厚度为 80nm, 加入 1g 22.8% 的过硫酸铵水溶液, 搅拌 4 小时, 离心清洗再分散到 10g 水中, 加入 0.8g 苯胺。室温下反应 24 小时, 得到聚苯乙烯 - 聚丙烯酸 / 聚苯胺复合结构的中空球。将此复合结构的中空球用氯仿除去聚苯乙烯和聚丙烯酸后, 得到聚苯胺中空球。

[0154] 实施例 8 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸 / 二氧化钛磁性四氧化三铁复合结构的中空球及二氧化钛四氧化三铁复合结构的中空球的制备

[0155] 按实施例 1 制备聚苯乙烯 - 聚丙烯酸 / 二氧化钛复合结构的中空球, 将此复合粒子 0.1g 分散到 1g 的 25wt% 氯化铁和 19wt% 氯化亚铁混和溶液中, 饱和吸附 4 小时, 将吸附了溶液的聚合物中空球用高速离心机离心沉降, 再分散于 10g 15wt% 的氨水中, 水解反应 4 小时, 得到聚苯乙烯 - 聚丙烯酸 / 二氧化钛磁性四氧化三铁复合结构的中空球。将此复合结构的中空球用氯仿除去聚苯乙烯和聚丙烯酸后, 得到二氧化钛和四氧化三铁复合结构的中空球。

[0156] 实施例 9 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸 / 二氧化钛聚苯胺复合结构的中空球及聚苯胺二氧化硅中空球的制备

[0157] 按实施例 1 制备聚苯乙烯 - 聚丙烯酸 / 二氧化钛复合结构的中空球, 将此复合粒子 0.1g 分散到 5g 22.8% 的过硫酸铵水溶液中, 饱和吸附 24 小时, 将吸附了溶液的聚合物复合结构的中空球用高速离心机离心沉降, 再分散于 10g 水中, 搅拌下加入 0.5g 苯胺。在冰水浴中反应 24 小时, 得到聚苯乙烯 - 聚丙烯酸 / 二氧化钛聚苯胺复合结构的中空球。将此复合结构的中空球用氯仿除去聚苯乙烯和聚丙烯酸后, 得到二氧化钛和聚苯胺复合结构的中空球。

[0158] 实施例 10 毛刺型二氧化钛 / 聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸复合结构的中空球及毛刺型二氧化钛中空球的制备

[0159] 取含 0.1g 聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸聚合物中空球的乳液, 其外径为 1000nm, 壳层

的厚度为 150nm，分散到 10g 乙醇中，分两次加入 1g 钛酸四丁酯间隔 1 小时，加料完毕继续水解反应 4 小时，得到以聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸聚合物中空球为模板，二氧化钛生长在壳体内层及通道并伸出表面形成毛刺。将此复合结构的中空球用氯仿除去聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸后，得到带毛刺的二氧化钛中空球，透射电镜的结果表明，此中空的二氧化钛球由 50 ~ 100nm 颗粒组成，壳厚为 100nm，空腔的大小为 600nm。二氧化钛毛刺长 50 ~ 200nm，宽 20 ~ 100nm，高 10 ~ 150nm。

[0160] 实施例 11 毛刺型银 / 聚苯乙烯 - 聚 4- 乙烯基吡啶复合结构的中空球及毛刺型银中空球的制备

[0161] 取含 0.1g 聚苯乙烯 - 聚 4- 乙烯基吡啶聚合物中空球的乳液，其外径为 300nm，壳层的厚度为 60nm，分散到 10g 20wt% 的水合肼溶液中，浸泡 24 小时，将吸附了水合肼溶液的聚合物中空球用高速离心机离心沉降，再分散到 20g 1wt% 的硝酸银溶液中，反应 4 小时，得到以聚苯乙烯 - 聚 4- 乙烯基吡啶聚合物中空球为模板，银生长在壳体内层及通道并伸出表面形成毛刺。将此复合结构的中空球用四氢呋喃除去聚苯乙烯和聚 4- 乙烯基吡啶后，得到带毛刺的银中空球。

[0162] 实施例 12 毛刺型聚苯胺 / 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸复合结构的中空球及毛刺型聚苯胺中空球的制备

[0163] 取含 0.1g 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸聚合物中空球的乳液，其外径为 400nm，壳层的厚度为 80nm，分散到 5g 20% 的氯化铁水溶液中，饱和吸附 24 小时，将吸附了溶液的聚合物复合结构的中空球用高速离心机离心沉降，再分散于 10g 水中，搅拌下分 4 次加入 0.8g 苯胺，每次间隔 1 小时，反应温度 25℃，反应时间 24 小时，得到以聚苯乙烯 - 聚丙烯酸聚合物中空球为模板，聚苯胺生长在壳体内层及通道并伸出表面形成毛刺。将此复合结构的中空球用氯仿除去聚苯乙烯和聚丙烯酸后，得到带毛刺的聚苯胺中空球。

[0164] 实施例 13 壳体外表面生长壳层，制备二氧化硅 / 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸复合结构的中空球及二氧化硅中空球

[0165] 取 0.1g 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸聚合物中空球，其外径为 8000nm，壳层的厚度为 200nm，分散到 10g 乙醇中，加入 1g 15% 氨水和 2g 硅酸四乙酯，水解反应 4 小时，得到以聚苯乙烯 - 聚丙烯酸中空球为模板，二氧化硅生长在壳体外表面的复合结构的中空球。将此复合结构的中空球用氯仿除去聚苯乙烯和聚丙烯酸后，得到二氧化硅中空球，透射电镜的结果表明，此中空的二氧化硅球由 30nm 颗粒组成，壳厚为 200nm，空腔的大小为 8000nm。

[0166] 实施例 14 壳体外表面生长壳层，制备金 / 聚苯乙烯 - 聚氧乙烯复合结构的中空球及金中空球

[0167] 取 0.1g 聚苯乙烯 - 聚氧乙烯聚合物中空球，其外径为 40nm，壳层的厚度为 10nm，分散到 10g 水中，加入 1g 15% 水合肼和 0.5g 氯金酸，反应 2 小时，得到以聚苯乙烯 - 聚氧乙烯中空球为模板，金生长在壳体外表面的复合结构的中空球。将此复合结构的中空球用氯仿除去聚苯乙烯和聚氧乙烯后，得到金中空球，透射电镜的结果表明，此中空的金球由 5 ~ 10nm 颗粒组成，壳厚为 20nm，空腔的大小为 40nm。

[0168] 实施例 15 壳体外表面生长壳层，制备聚苯胺 / 聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸复合结构的中空球及聚苯胺中空球的制备

[0169] 0.1g 聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸中空结构的乳液颗粒，其外径为 400nm，壳层的厚度

为 80nm, 分散到 10g 水中。在反应容器中通入氮气, 加入 2g 22.8% 的过硫酸铵水溶液, 搅拌 30min 后, 再加入 0.5g 苯胺, 冰水浴中反应 24 小时, 得到以聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸中空球为模板, 聚苯胺生长在壳体外表面的复合结构的中空球。将此复合结构的中空球用四氢呋喃除去聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸后, 得到聚苯胺中空球, 空腔的大小为 400nm。

[0170] 实施例 16 二氧化硅 / 二氧化钛多层复合结构的中空球及其双层结构中空球的制备

[0171] 按实施例 1 制备聚苯乙烯 - 聚丙烯酸 / 二氧化钛复合结构的中空球, 将此复合粒子 0.1g 分散到 10g 乙醇中, 加入 1g 硅酸乙酯和 1g 25% 氨水, 反应温度 40℃, 反应时间 4h, 即制得二氧化硅 / 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸 / 二氧化钛复合结构的中空球, 此二氧化钛生长在聚合物中空球壳体内层, 而二氧化硅生长在壳体外表面。用氯仿除去聚苯乙烯和聚丙烯酸后, 得到二氧化硅二氧化钛双层结构中空球, 即二氧化硅中空球中含有一个二氧化钛的中空球。

[0172] 实施例 17 金 / 二氧化硅多层复合结构的中空球及其双层结构中空球的制备

[0173] 0.1g 聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸中空结构的乳液颗粒, 其外径为 100nm, 壳层的厚度为 20nm, 分散到 1g 的 50wt% 硅酸四乙酯的乙醇溶液中, 饱和吸附 24 小时, 将吸附了溶液的聚合物中空球用高速离心机离心沉降, 再分散于 10g 的 15wt% 氨水, 水解反应 4 小时, 得到以聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸中空球为模板, 二氧化硅生长在壳体内层的复合结构的中空球。将此复合粒子再分散到 10g 水溶液中, 加入 6g 30wt% 的氯金酸溶液和 4g 50wt% 水合肼溶液, 反应温度 40℃, 反应时间 4h, 即制得金 / 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸 / 二氧化硅复合结构的中空球, 此二氧化硅生长在聚合物中空球壳体内层, 而金生长在壳体外表面。用四氢呋喃除去聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸后, 得到金 / 二氧化硅双层结构中空球, 即金中空球中含有一个二氧化硅的中空球。

[0174] 实施例 18 聚苯胺 / 银多层复合结构的中空球及其双层结构中空球的制备

[0175] 0.1g 聚甲基丙烯酸甲酯 - 聚丙烯酸中空结构的乳液颗粒, 其外径为 300nm, 壳层的厚度为 60nm, 分散到 1g 的 20wt% 硝酸银的水溶液中, 饱和吸附 24 小时, 将吸附了溶液的聚合物中空球用高速离心机离心沉降, 再分散于 10g 的 15wt% 水合肼溶液中, 反应 4 小时, 得到以聚甲基丙烯酸甲酯 - 聚丙烯酸中空球为模板, 银生长在壳体内层的复合结构的中空球。将此复合粒子再分散到 10g 水溶液中, 通入氮气, 加入 0.5g 苯胺和 3g 30wt% 过硫酸氨水溶液, 放在冰水浴中反应 24h, 即制得聚苯胺 / 聚甲基丙烯酸甲酯 - 聚丙烯酸 / 银复合结构的中空球, 此银生长在聚合物中空球壳体内层, 而聚苯胺生长在壳体外表面。用氯仿除去聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸后, 得到聚苯胺 / 银双层结构中空球, 即聚苯胺中空球中含有一个银的中空球。

[0176] 实施例 19 二氧化硅 / 二氧化钛多层复合结构的中空球及同心双层结构中空球的制备

[0177] 0.1g 聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸中空结构的乳液颗粒, 其外径为 400nm, 壳层的厚度为 80nm, 离心用乙醇清洗去外表面水, 再分散于 10g 乙醇中, 分 4 次加入 0.5g 钛酸四丁酯, 每次间隔一小时, 加料完毕继续反应 4 小时, 反应温度 40℃, 得到以聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸中空球为模板, 二氧化钛生长在壳体内层和通道的复合毛刺状中空球。将此复合粒子分散到 10g 乙醇中, 加入 2g 硅酸乙酯和 1g 15% 氨水, 反应温度 40℃, 反应时间 4h, 即制得二氧

化硅 / 聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸 / 二氧化钛复合结构的中空球, 此二氧化钛生长在聚合物中空球壳体内层和通道, 而二氧化硅生长在壳体外表面。用四氢呋喃除去聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸后, 得到二氧化硅二氧化钛双层结构中空球, 即二氧化硅中空球中含有一个二氧化钛的中空球, 两空球之间有二氧化钛柱相连, 内中空球不能在外中空球内运动, 两中空球同心。

[0178] 实施例 20 二氧化钛 / 铂多层复合结构的中空球及同心双层结构中空球的制备

[0179] 0.1g 聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸中空结构的乳液颗粒, 其外径为 200nm, 壳层的厚度为 50nm, 将其分散在 1g 20wt% 的硼氢化钠水溶液中, 浸泡 24 小时, 离心清洗除去外表面溶液, 再分散于 10g 水中, 分 4 次加入 4mL 20wt% 氯铂酸, 每次间隔一小时, 加料完毕继续反应 8 小时, 反应温度 20℃, 得到以聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸中空球为模板, 铂生长在壳体内层和通道的复合毛刺状中空球。将此复合粒子分散到 10g 乙醇中, 加入 2g 钛酸四丁酯和 1g 水, 反应温度 40℃, 反应时间 4h, 即制得二氧化钛 / 聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸 / 铂复合结构的中空球, 此铂生长在聚合物中空球壳体内层和通道, 而二氧化钛生长在壳体外表面。用四氢呋喃除去聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸后, 得到二氧化钛铂双层结构中空球, 即二氧化钛中空球中含有一个铂的中空球, 两空球之间有铂金属柱相连, 内中空球不能在外中空球内运动, 两中空球同心。

[0180] 实施例 21 二氧化钛 / 聚苯胺多层复合结构的中空球及同心双层结构中空球的制备

[0181] 按实施例 12 制备毛刺状聚苯胺 / 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸复合结构的中空球, 将此复合粒子 0.1g 分散到 10g 乙醇中, 加入 1g 钛酸四丁酯和 1g 水, 反应温度 60℃, 反应时间 4h, 即制得二氧化钛 / 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸 / 聚苯胺复合结构的中空球, 此聚苯胺生长在聚合物中空球壳体内层和通道, 而二氧化钛生长在壳体外表面。用四氢呋喃除去聚苯乙烯和聚丙烯酸后, 得到二氧化钛聚苯胺双层结构中空球, 即二氧化钛中空球中含有一个聚苯胺的中空球, 两空球之间有聚苯胺柱相连, 内中空球不能在外中空球内运动, 两中空球同心。

[0182] 实施例 22 二氧化钛多层复合结构的中空球及同心双层结构中空球的制备

[0183] 取 0.1g 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸中空结构的干燥粉末, 其外径为 400nm, 壳层的厚度为 100nm, 分散到 5g 浓硫酸中磺化处理 2 小时, 离心清洗得到磺化改性聚合物中空球, 其壳体是外层为磺化聚苯乙烯、中间层为聚苯乙烯、内层为聚丙烯酸的三层结构, 故壳体内层和外层亲水, 中间还有亲水通道。将改性聚合物中空球浸入 1g 50% 的钛酸四丁酯丁醇溶液中, 浸泡 24 小时, 离心清洗, 然后将其加入到 10g 40% 水的丁醇溶液中, 40℃ 反应 6 小时, 得到二氧化钛 / 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸多层复合结构的中空球, 二氧化钛生长在聚合物中空球壳体内层、通道和外层。将此复合结构的中空球在 450℃ 烧结 2 小时, 除去聚苯乙烯和聚丙烯酸后, 得到二氧化钛双层结构中空球。

[0184] 实施例 23 银多层复合结构的中空球及同心双层结构中空球的制备

[0185] 取 0.1g 聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸中空结构的干燥粉末, 其外径为 400nm, 壳层的厚度为 100nm, 分散到 5g 浓硫酸中磺化处理 2 小时, 离心清洗得到磺化改性聚合物中空球, 其壳体是外层为磺化聚苯乙烯、中间层为聚苯乙烯、内层为聚甲基丙烯酸的三层结构, 故壳体内层和外层亲水, 中间还有亲水通道。将改性聚合物中空球浸入 1g 20% 的硝酸银水溶液中, 浸泡 24 小时, 离心清洗, 然后将其加入到 10g 30% 水合肼溶液中, 20℃ 反应 6 小时,

得到银 / 聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸多层复合结构的中空球, 银生长在聚合物中空球壳 体内层、通道和外层。将此复合结构的中空球用 N, N 二甲基甲酰胺除去聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸后, 得到银双层结构中空球。

[0186] 实施例 24 聚苯胺多层复合结构的中空球及同心双层结构中空球的制备

[0187] 取 0.1g 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸中空结构的干燥粉末, 其外径为 400nm, 壳层的厚度为 100nm, 分散到 5g 浓硫酸中磺化处理 2 小时, 离心清洗得到磺化改性聚合物中空球, 其壳体是外层为磺化聚苯乙烯、中间层为聚苯乙烯、内层为聚丙烯酸的三层结构, 故壳体内层和外层亲水, 中间还有亲水通道。将改性聚合物中空球浸入 1g 30% 的三氯化铁溶液中, 浸泡 24 小时, 离心清洗, 然后将其加入到 10g 水中, 加入 0.5g 苯胺, 用浓盐酸调节反应溶液批 pH 值 1-2, 冰水浴中反应 24 小时, 得到聚苯胺 / 聚苯乙烯 - 聚丙烯酸多层复合结构的中空球, 聚苯胺生长在聚合物中空球壳体内层、通道和外层。将此复合结构的中空球用 N, N 二甲基甲酰胺除去聚苯乙烯和聚丙烯酸后, 得到聚苯胺双层结构中空球。

[0188] 实施例 25 聚丙烯酸丁酯在壳层溶胀聚合制备聚合物复合结构的中空球

[0189] 取 0.1g 聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸聚合物中空球, 其外径为 400nm, 壳层的厚度为 80nm, 分散到 10g 水中, 充入氮气, 水中含 0.2% 的十二烷基磺酸钠, 加入 0.2g 丙烯酸丁酯和 2mg 偶氮二异丁腈, 室温下磁力搅拌溶胀 8 小时, 升温 80℃ 聚合 18 小时, 得到以聚苯乙烯 - 聚甲基丙烯酸中空球为模板, 聚丙烯酸丁酯生长在壳体中的聚合物复合结构的中空球。

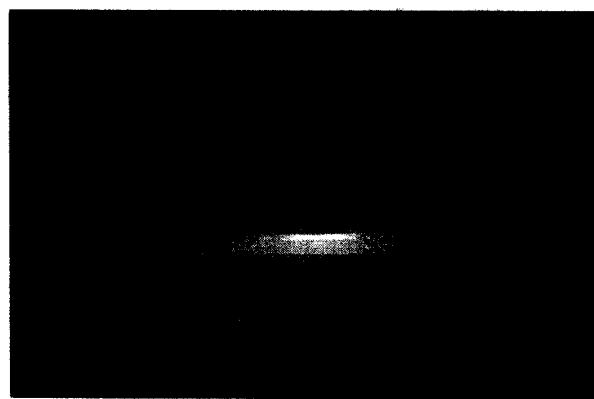


图 1

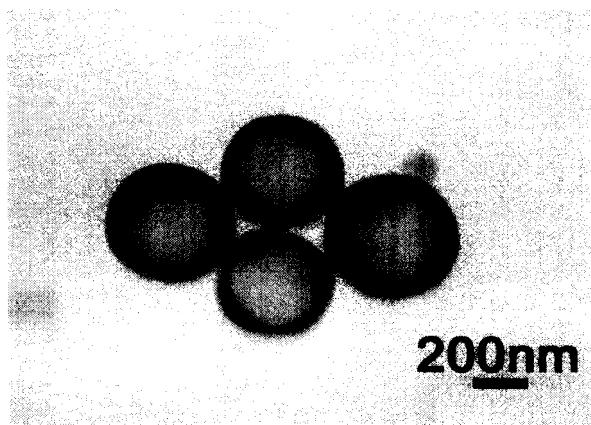


图 2



图 3

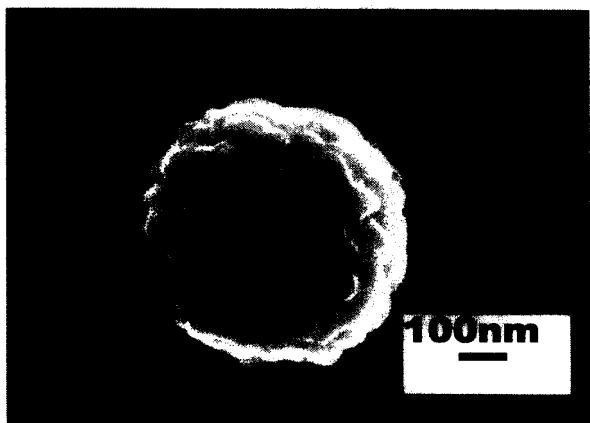


图 4

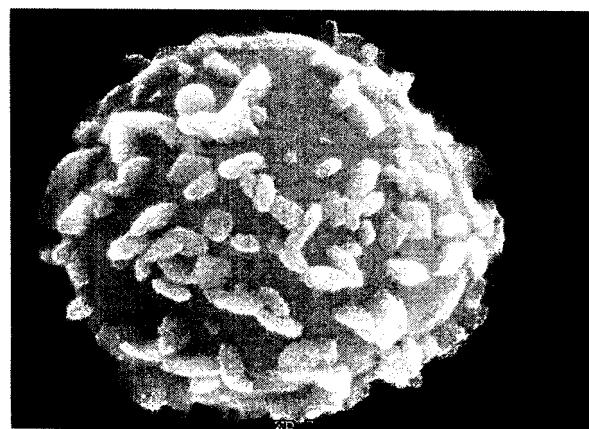


图 5

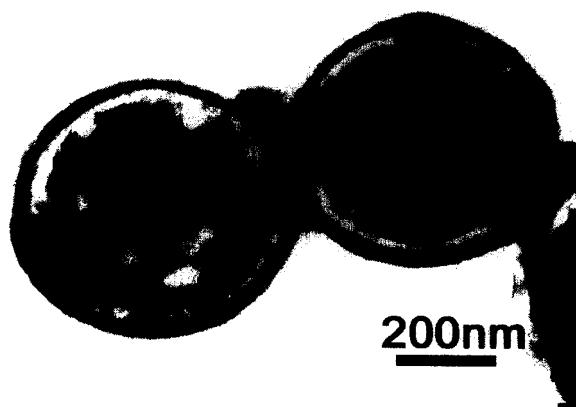


图 6