

以微凝胶模板合成 P(AM-co-DMC)/SiO₂ 杂化粒子^{*}

高 庆^{1,2} 周 芬¹ 袁建军¹ 程时远^{1**}

(¹湖北大学材料科学与工程学院 武汉 430062) (²武汉科技大学材料与冶金学院 武汉 430062)

摘 要 以聚(丙烯酰胺-co-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵) [P(AM-co-DMC)] 微凝胶为模板, TMOS 为硅前驱体, 中性水环境下合成了一系列 P(AM-co-DMC)/SiO₂ 有机-无机杂化粒子. 对杂化粒子的大小、形态及表面形貌等进行研究, 发现微凝胶对杂化粒子的形态和大小起主导作用, SiO₂ 在模板上沉积, 即使经过灼烧依然保持模板的形态; TMOS 的用量对杂化粒子的性质也有重要影响——用量少时, 得到的杂化粒子表面粗糙, 增加用量会使表面变得光滑. 杂化粒子经过灼烧后, 表面会变得更加粗糙.

关键词 模板, 微凝胶-SiO₂ 杂化粒子, TMOS

自然界的 SiO₂ 可以在非常温和的条件下生成, 而且能够精确控制其纳米尺度及分级有序结构. 这样的生物硅矿化过程, 与我们通常的工业生产以及实验室合成 SiO₂ 的过程形成鲜明的对比. 化学合成过程需要高温、高压、极端 pH 等对环境不利的条件^[1,2]. 而且, 这样的过程在 SiO₂ 的纳米尺度形态和分级有序结构的控制上也非常有限. 因此, SiO₂ 的仿生合成无论对于基础研究和将来的工业应用都显得意义重大^[3]. 模拟自然界硅的矿化过程, 以天然或合成的聚胺类物质或多肽成分为模板, 进行 SiO₂ 的生物矿化是目前有机-无机杂化材料研究的一大亮点^[4-17].

嵌段聚胺胶束模板的仿生 SiO₂ 只能给出直径小于 50 nm 的粒子. 囊泡模板可以进一步把粒子直径扩大到 100 nm, 但其尺寸的控制性大大降低^[18]. 在分子科学中, 粒子的制备除了两亲聚合物自组装形成纳米粒子之外, 乳液聚合是另外一条可以提供尺寸可以在 50 nm ~ 1 μm 之间很好控制的粒子制备路线. 我们以反相乳液合成的微凝胶为模板, 以 TMOS 为硅源, 中性水环境下仿生合成 SiO₂ 杂化粒子, 详细研究了微凝胶模板和硅源对杂化粒子形态及结构的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与原料

丙烯酰胺 (AM), 湖北大学化工厂, 甲醇三次重结晶后使用; 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵

(DMC), 无锡新宇化工有限公司; 白油, 武汉化工原料二厂, 活性炭处理后使用; 四甲氧基硅烷 (TMOS), ≥95%, 武汉大学有机硅新材料有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 上海振兴化工一厂.

1.2 仪器

傅立叶变换-红外光谱 (FT-IR), Perkin-Elmer Spectrum one, 美国; 透射电子显微镜 (TEM), H-7000FA, HITACHI, 日本, 加速电压 80 kV; Tecnai G20, FEI company, 美国, 加速电压 200 kV; X-射线能谱仪, GENESIS, EDAX Inc., 美国, resolution 130 eV; 动态光散射 (DLS), Nano S Zetasizer, Malvern, 英国; 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM), Hitachi SEM S4300, 日本, 工作电压 25 kV; 热重分析仪 (TGA), Perkin-Elmer 7, 美国.

1.3 有机-无机杂化 SiO₂ 粒子的合成

1.3.1 微凝胶模板的合成及分离纯化 9 g Span 80, 3 g Tween 60, 58 g 白油配制成油相, 加入四口瓶, 通 N₂ 10 min, 12.0642 g DMC, 2.0530 g AM, 0.045 g 过硫酸铵 (APS), 1.49 g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺, 7 mL 去离子水配制水相 (含引发剂 APS), 待溶解完全后加入到四口瓶中, 预乳化 10 min, 通 N₂ 30 min 后加热引发, 内温控制 75℃, 引发完全后保温 2 h, 终止反应.

将乳液加入离心试管, 加 3 倍体积的甲醇, 混合均匀, 离心 10 min, 去掉上层液体, 再加入甲醇超声分散, 离心 10 min, 重复以上步骤, 将所得黄色固体真空干燥, 得产物, 研碎成粉末待用.

* 2007-06-25 收稿, 2007-08-16 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: scheng@public.wh.hb.cn

1.3.2 有机-无机杂化 SiO_2 纳米粒子的生成

将高分子微凝胶分散到纯水中,按照 Mirogel/TMOS 质量比为一定值加入 TMOS,起初为互不相溶的液相,搅拌一段时间后,液体变浑浊,发白,原先不相容的异相成为均相.停止反应,加入无水乙醇,5400 r/min 离心 10 min,去上清,加入无水乙醇后超声分散,重复离心一次,去上清,空气中晾干即得有机-无机杂化 SiO_2 纳米粒子.

控制 TMOS 用量时,按照 Mirogel/TMOS (W/W) = 1/10, 1/20, 1/80, 反应时间均为 30 min,其他条件不变.

杂化粒子生成后,取适量置于玻璃瓶中,放到管式电阻炉中进行灼烧.升温速率为 20 K/min,到 600℃ 时停止加热,冷却后得纯的 SiO_2 纳米粒子.

2 结果与讨论

对有机-无机杂化 SiO_2 仿生合成的研究中,袁建军等已经证明聚(甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯 (poly (2-(dimethylamino) ethyl methacrylate), PDMA) 是一种很好的催化 TMOS 反应沉积 SiO_2 的聚合物胶^[15]. 在我们的研究中,使用的是 CH_3Cl 对 DMA 季铵化的单体——甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 ((methacryloxyethyl) trimethylammonium chloride, DMC), 与丙烯酰胺 (acrylamide, AM) 共聚后,经 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (*N,N'*-methylene bisacrylamide, MBA, 10 wt%) 交联形成的微凝胶充当模板,引导 SiO_2 的沉积.实验使用的微凝胶模板中 DMC 的摩尔含量为 60%.

2.1 结构表征

为了验证合成的粒子中有机和无机组分的存在,首先采用 FT-IR 对杂化粒子的组成进行分析.

如图 1 所示,共聚物微凝胶、有机-无机杂化 SiO_2 纳米粒子灼烧前、灼烧后的特征吸收谱图分别为图中谱线 (a)、(b) 和 (c). 对比可以看出, (a) 为微凝胶的 FT-IR 吸收谱线,图 1 只显示了其在波数为 450 ~ 1800 cm^{-1} 范围内的特征吸收峰,包括在 1730 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 峰 (箭头所指处) 以及 1455 cm^{-1} 处与 N^+ 结合的甲基的特征峰 (δ 振动). (b) 中,可以看到属于 SiO_2 的特征峰, 1080 cm^{-1} (Si—O 伸缩振动峰); 950 cm^{-1} (Si—OH 振动峰); 800 cm^{-1} (Si—O—Si 弯曲振动) 以及 470 cm^{-1} (Si—O 弯曲振动),也有共聚物在 1730 cm^{-1} 处的酯 $\text{C}=\text{O}$ 峰 (箭头所指处),证明有机-无机杂

化纳米粒子的存在.而灼烧掉共聚物之后,只检测到 SiO_2 的特征吸收峰 (谱线 c).

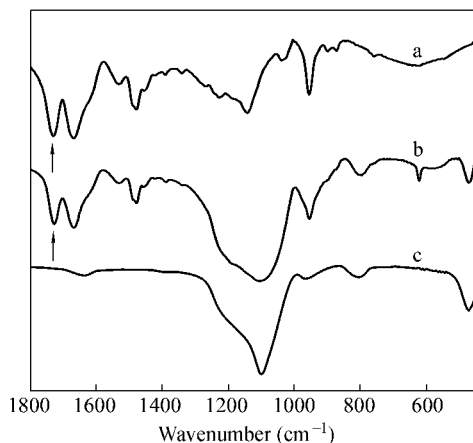


图 1 FT-IR spectra of P(AM-co-DMC) microgels (a, cross-linked by 10 wt% MBA), microgel- SiO_2 hybrid particles (b) and pure SiO_2 particles (c)

另外使用 X-射线能谱对杂化粒子进行了元素分析,如图 2 所示.插图中的微凝胶- SiO_2 粒子是随机选取的.从能谱图中可以看出,在 50 nm 厚的截面处,除了 Si,共聚物中含有的 C, N 和 Cl 元素都被检测到.EDX 除了选取这个厚度的截面,也对球体的其他位置进行了检测,发现不同的区域产生的结果大致相同.

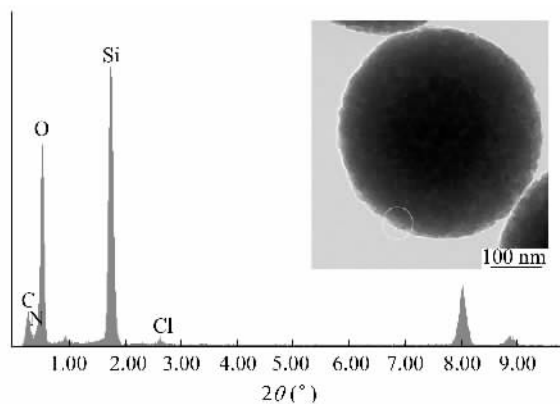


图 2 EDX profile of a 50 nm area (inset TEM image) of a selected microgel-silica sphere

2.2 微凝胶模板的影响

按照设计的路线,在实验中,我们以共聚物 P(AM-co-DMC) 作模板, TMOS 为硅源,合成了一系列微凝胶- SiO_2 杂化粒子.

图 3 分别是微凝胶粒子 (a)、微凝胶- SiO_2 杂化粒子 (b, c) 和纯的 SiO_2 粒子的 EM 观测结果. 可以看到微凝胶粒子大小约为 200 ~ 600 nm, 统计

100 个以上的粒子大小之后,计算得其粒径的数学平均值为 (413 ± 63) nm,与 DLS 测得的结果(约 598 nm)有偏差的原因是在 TEM 制样晾干的过程中,被水溶胀的微凝胶发生了收缩.经水分散的微凝胶粒子之间发生了粘连,且挤压得有些变形.在与 TMOS 反应之后,沉积的 SiO₂ 具有刚性,使得杂化粒子为规整的球形(b),粒径相较于微凝胶增加,约为 300 ~ 700 nm,统计后算得其粒径的数学平均值为 (459 ± 78) nm.局部放大发现粒子表面并不光滑,可以看到纳米级的沟壑.这种粗糙表面与传统的 Stöber 方法^[18]或者使用胶束^[15]、囊泡^[17]

或纳米纤维^[19]为模板合成所得到的光滑硅表面大不相同.我们推测,这应该与 P(AM-co-DMC)微凝胶在水中发生溶胀有关.而且在体系中未曾发现非模板形成的 SiO₂,表明硅的沉积都发生在模板的网络结构中,证明模板的催化作用.

经过加热到 600℃ 的处理之后,微凝胶模板被除去,只剩下纯的 SiO₂ 粒子(d).但是粒子的形态没有发生变化,只是表面变得更加粗糙.说明在高温处理的过程中,虽然微凝胶不存在,但是 SiO₂ 粒子依然保存了模板的形态.

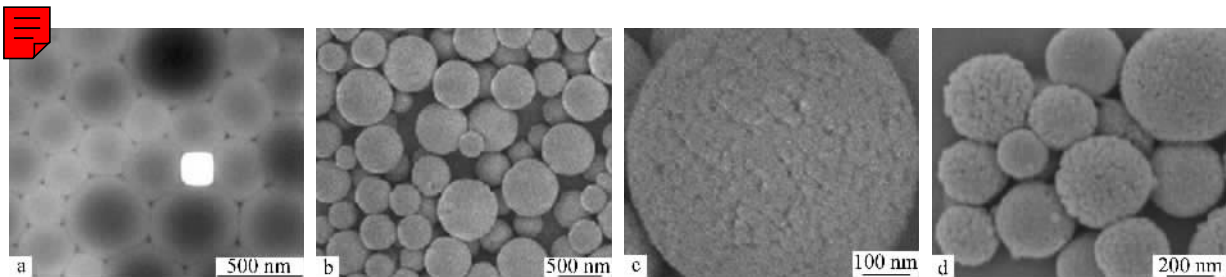


图 3 (a) TEM image of the poly(AM-co-DMC) microgel synthesized by inverse-emulsion copolymerization with the DMC weight content of 60%, (b) SEM images of hybrid microgel-silica spherical particles synthesized by mixing 2 mL of a 0.25 g/L microgel solution with 0.1 mL TMOS for 30 min, (c) a higher-magnification image from B, (d) pure porous silica spheres obtained by calcining the hybrid particles (as shown in b) at 600℃

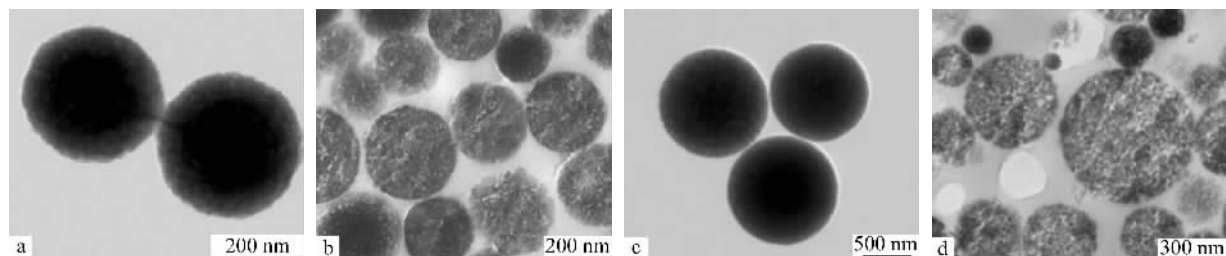


图 4 TEM images of (a) hybrid microgel-silica spherical particles (the synthesis conditions are identical to that in Fig. 3), (b) a cross-section of hybrid particles as shown in (a), (c) pure porous silica spheres obtained by calcining the hybrid particles (as shown in a) at 600℃, (d) a cross-section of silica particles shown in (c)

为详细了解 SiO₂ 沉积在微凝胶中发生的部位,我们对微凝胶-SiO₂ 球形杂化粒子和灼烧后得到纯的 SiO₂ 粒子分别进行了切片处理,图 4 分别是切片前(a 和 c)及切片后(b 和 d)的 TEM 观测图.从(a)和(b)可以看到,灼烧前,微凝胶-SiO₂ 杂化粒子是实心球;灼烧之后,(c)和(d)对照,纯的 SiO₂ 粒子也是实心球,说明 SiO₂ 的沉积发生在微凝胶的整个网络结构中.这主要是由于微凝胶在水中发生溶胀,小分子的硅酸能够进入网络中,被季铵离子催化发生 SiO₂ 的沉积.

综上,模板对于 SiO₂ 的沉积具有重要作用.除了有效催化生成 SiO₂ 在网状结构,同时对生成

的杂化粒子的形态、大小、表面性质等都有重要影响.

2.3 TMOS 的影响

在有机-无机杂化 SiO₂ 粒子的合成中,模板对反应起主导作用,因为它决定整个杂化粒子的形态、大小以及 SiO₂ 在粒子中的分布等,从而对杂化粒子的表面性质和力学性能产生影响.除了模板的作用,作为 SiO₂ 产生的来源,TMOS 同样对杂化粒子的性质产生影响.

如图 5 所示,当微凝胶与 TMOS 反应的质量比为 1/10(TGA 结果计算得 SiO₂ 产率为 27.1%)时,生成的杂化粒子表面(a)与质量比为 1/20

(TGA 结果计算得 SiO_2 产率为 29.2%) 时(图 3 中 b 和 c)相比更为粗糙,TEM(图 5b 与 4a)图片也证明了这一点. 而且在图 5(b)中,可以清楚地看到

疏松外层与紧密内层之间的界限,尽管在(a)图中并不是很分明. 同样的,在该体系中也并没有发现非模板生成的 SiO_2 .

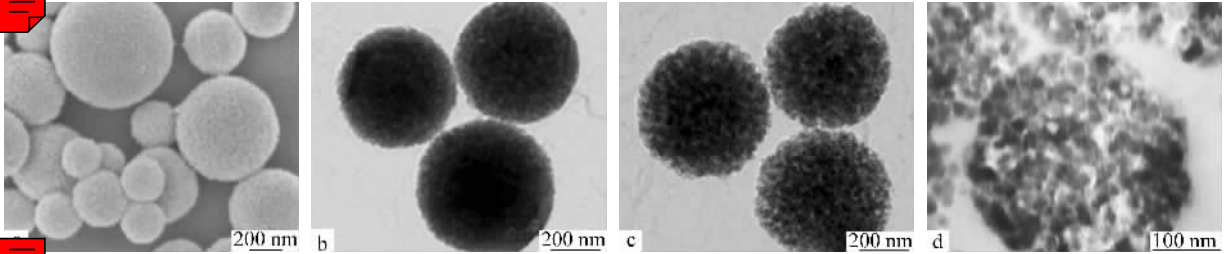


图 5 (a) SEM images of hybrid microgel-silica spherical particles synthesized by mixing 2 mL of a 0.25 g/L microgel solution with 0.05 mL TMOS for 30 min, (b) TEM image of hybrid particles shown in (a) (c) TEM image of pure porous silica spheres obtained by calcining the hybrid particles (as shown in a) at 600 °C, (d) TEM image of a cross-section of silica particles shown in (c)

对比(b)和(c)的 TEM 可以看出,煅烧之后,表面的粗糙程度增加. 从切片图中可以看到,整个杂化粒子是由 SiO_2 纳米粒子同纳米级小沟和纳米级的空洞交接形成. 与图 4(d)相比, TMOS 用量少的杂化粒子横截面比用量多的横截面更为松散,小沟和空洞更大. 这种结构对于负载活性小分子和药物是非常有利的,一方面,方便小分子通过扩散作用进出网络状结构;另一方面,通过控制 TMOS 的用量,可以控制沟壑以及空洞的大小,实

现对于不同大小分子的选择性吸附或滞留. 与之形成对比的是其他反应条件不变,当 TMOS 的用量增加到微凝胶/TMOS = 1/80 (W/W) (TGA 结果计算得 SiO_2 产率为 12.1%) 时,杂化粒子形态如图 6 所示. 无论是微凝胶- SiO_2 杂化粒子,还是经过灼烧后得到纯的 SiO_2 粒子,其表面粗糙度都明显降低. (a)中仍然能够看到密度不均的内外层之间的界线,也没有非模板生成的杂化粒子存在.

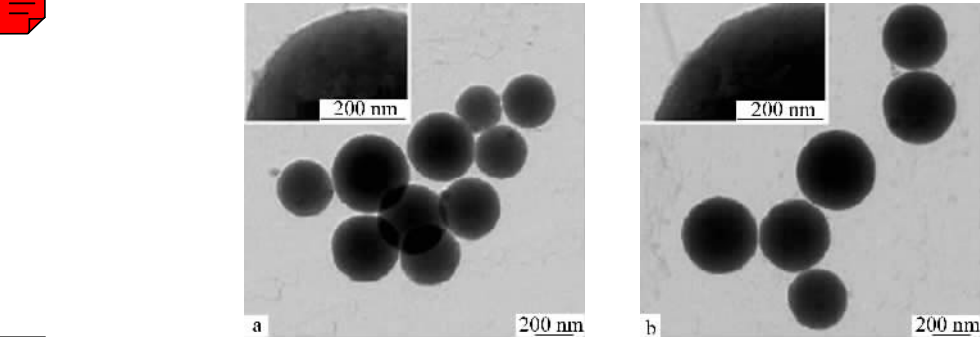


图 6 TEM images of (a) microgel-silica spherical particles prepared by stirring a mixture of 2 mL of a 0.25 g/L microgel solution with 0.4 mL TMOS for 30 min, (b) pure silica spheres by calcining the microgel-silica particles of (a) at 600 °C for removing organic copolymers

TMOS 的用量对于控制有机-无机杂化粒子的表面形貌以及内部结构都有非常重要的影响. 加入的 TMOS 量较少时,形成的杂化粒子较疏松,表面粗糙. 随着 TMOS 用量的增加,形成得粒子越紧实,表面逐渐变得光滑. 控制 TMOS 的用量,可以实现对 P(AM-co-DMC)微凝胶/ SiO_2 杂化粒子性质的有效控制.

综上所述,以 P(AM-co-DMC)微凝胶为模板, TMOS 为硅前驱体,中性水环境下合成了一系列有机-无机杂化 SiO_2 粒子. 研究杂化粒子的大小、

形态及表面形貌等,发现微凝胶对杂化粒子的形态和大小起主导作用, SiO_2 在模板上沉积,即使经过灼烧依然保持模板的形态. TMOS 的用量对杂化粒子的性质也有重要影响,用量少时,得到的杂化粒子表面粗糙,比表面积大,增加用量会使表面变得光滑,比表面积降低. 杂化粒子经过灼烧后,表面会变得粗糙,且比表面积增加,这主要是高温处理过程中发生了热缩聚,使得低密度的 SiO_2 网络结构密度增大造成的.

REFERENCES

- 1 Ma Hongyang(马洪洋), Wang Jingyuan(王静媛), Yu Xiaoqiang(于晓强), Tang Jun(汤钧), Tang Xinyi(汤心颐). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (4): 402 ~ 406
- 2 Wu Tianbin(吴天斌), Ke Yangchuan(柯杨船), Wang Yuehong(王月红), Dong Peng(董鹏). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (2): 289 ~ 292
- 3 Morse D E. Trends in Biotechnol, 1999, 17: 230 ~ 232
- 4 Cha J N, Stucky G D, Morse D E, Deming T J. Nature, 2000, 403: 289 ~ 292
- 5 Patwardhan S V, Clarson S J, Perry C C. Chem Commun, 2005, (9): 1113 ~ 1121
- 6 Rodriguez F, Glawe D D, Naik R R, Hallinan K P, Stone M O. Biomacromolecules, 2004, 5: 261 ~ 265
- 7 Tomczak M M, Glawe D D, Drummy L F, Lawrence C G, Stone M O, Perry C C, Pochan D J, Deming T J, Naik R R. J Am Chem Soc, 2005, 127: 12577 ~ 12582
- 8 Aizenberg J, Weaver J C, Thanawala M S. Science, 2005, 309: 275 ~ 278
- 9 Yuan J J, Jin R H. Chem Commun, 2005, (11): 1399 ~ 1401
- 10 Yuan J J, Jin R H. Macromol Chem Phys, 2005, 206: 2160 ~ 2170
- 11 Yuan J J, Jin R H. Adv Mater, 2005, 17: 885 ~ 888
- 12 Yuan J J, Jin R H. PCT Int Appl, WO 2005078021. 2005
- 13 Yuan J J, Jin R H. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 2005264421. 2005
- 14 Yuan J J, Armes S P, Takabayashi Y, Schmid A. Langmuir, 2006, 22: 10989 ~ 10993
- 15 Yuan J J, Schmid A, Armes S P, Takabayashi Y. Langmuir, 2006, 22: 11022 ~ 11027
- 16 Yuan J J, Mykhaylyk O O, Ryan A J, Armes S P. J Am Chem Soc, 2007, 129: 1717 ~ 1723
- 17 Bellomo E G, Deming T J. J Am Chem Soc, 2006, 128(7): 2276 ~ 2279
- 18 Jan J S, Lee S, Carr C S, Shantz D F. Chem Mater, 2005, 17(17): 4310 ~ 4317
- 19 Stöber W, Fink A, Bohn E J. Colloid Interface Sci, 1968, 26: 62 ~ 69
- 20 Yuan J J, Zhu P X, Fukasawa N, Jin R H. Adv Funct Mater, 2006, 16: 2202 ~ 2212

**P(AM-*co*-DMC)/SiO₂ HYBRID PARTICLES SYNTHESIZED *via*
MICROGEL TEMPLATES**

GAO Qing^{1, 2}, ZHOU Fen¹, YUAN Jianjun¹, CHENG Shiyuan¹

(¹ School of Material Science and Engineering in Hubei University, Wuhan 430062)

(² School of Material and Metallurgy in Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430062)

Abstract Inspired by biomineralization in nature, organic-inorganic hybrid SiO₂ particles were synthesized *in situ* by a novel route, which is definitely superior to traditional synthesis route of organic-inorganic hybrid materials due to environment-friendly, simple, economic, *etc.* Besides experimental convenience, hybrid particles obtained possess sophisticated structures due to polymer microgel as templates that controls silica deposition. In our investigation, polyamine microgel was selected as templates which induced the formation of sophisticated structure of hybrid particles that possessed dramatic surface and inner properties.

The poly(acrylamide-*co*-dimethylaminoethylacrylate-methyl chloride) (P(AM-*co*-DMC)) microgel was prepared by inverse emulsion polymerization in the presence of a crosslinker. By controlling the swelling degree of microgel, the silica deposition was conducted by simply stirring a mixture aqueous dispersion of the microgel and tetramethyl orthosilicate (TMOS) as a stable silica source at pH 7.2 and 20°C. We found that there was no evidence for nontemplated silica structures, which suggests that silica deposition was well-controlled to occur in the polymeric network of microgel template.

The obtained particles were carefully characterized with FT-IR spectroscopy, dynamic light scattering (DLS),

transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive analysis system of X-ray (EDX), scanning electron microscopy (SEM). In FT-IR and EDX spectra, it's indicated that microgel/SiO₂ hybrid particles was formed, and pure silica particle was retained after calcinations. Studies on mean diameter, morphology and surface properties of hybrid particles indicated that microgel played a leading role in the process of silica deposition, which determined the morphology and dimension of hybrid particles. Silica deposition proceeded in the microgel microenvironment, and organic-inorganic hybrid construction was formed. Silica nano-particles were located in the whole microgel possessing good mechanical stability that kept morphology of templates after calcinations. TMOS also has influence on hybrid particles. Low amount of TMOS led to rough surface while smooth surface was obtained by increasing TMOS quantity. The roughness of surface increased after calcinations.

Either the hybrid microgel-silica particles or the calcined silica particles exhibited nanostructural character (porosity), and the nanostructures in the particles can be well controlled by tuning the level of TMOS addition, suggesting the potential applications for the encapsulation and controlled release for drug and other active molecules.

Keywords Templates, Microgel-SiO₂ hybrid particles, TMOS