

疏水高分子介导可动芯 SiO_2 杂化纳米粒子的仿生合成*

黄 平 杨婷婷** 袁建军 胡荣涛 程时远

(湖北大学材料科学与工程学院 武汉 430062)

摘 要 在疏水高分子胶体模板——含氟丙烯酸酯(FA)共聚物乳胶粒中引入能够介导 SiO_2 原位沉积的聚胺催化活性点-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC),以四甲氧基硅烷(TMOS)为硅源,在环境条件下可控合成了核壳型 FA 共聚物/ SiO_2 杂化纳米粒子. 高温煅烧除去聚合物核质,可得到中空 SiO_2 纳米粒子,结合 FTIR、EDX、TGA 以及 XPS 等表征数据印证了 SiO_2 的沉积主要发生在聚合物模板的表面. 进一步考察了反应条件,如聚胺功能单体 DMC 的浓度、TMOS 的浓度以及反应时间对 SiO_2 杂化纳米粒子的形貌与组成的影响. 实验结果表明增加 DMC 或者 TMOS 的浓度,适当延长反应时间,均可增加 SiO_2 粒子的沉积速率,导致 SiO_2 壳层的厚度增加,并且杂化粒子的形貌由凹陷多褶皱的核壳结构向可动芯结构转变. 由于 FA 共聚物模板的强疏水性,增加有机核层和无机壳层间的不相容排斥,最终导致核壳层间空腔的形成,得到含可动芯的核壳型 SiO_2 杂化粒子.

关键词 仿生合成, FA 共聚物/ SiO_2 杂化纳米粒子, 核壳结构, 可动芯

聚合物基/ SiO_2 杂化粒子被广泛应用于生物医学、药物控制释放、催化剂载体和光电子等领域^[1-4],因为该杂化材料不仅具有聚合物基的性能优势,同时具有 SiO_2 纳米粒子的生物相容性和化学稳定性等特殊性能. 但是无机 SiO_2 和聚合物之间的相容性差,通过简单混合制得的材料其内部无机纳米粒子分布不均,且易团聚,改进方法是对 SiO_2 胶粒表面改性,使聚合物与 SiO_2 粒子间存在某种特定的相互作用,使 SiO_2 粒子的表面成为聚合场所^[5,6].

迄今为止,报道的聚合物基/ SiO_2 杂化粒子的制备方法多种多样,但一般均需要事先合成 SiO_2 纳米粒子,其合成过程通常需要一些非理想的条件,如极端 pH、加热、具有毒性的或昂贵的有机试剂以及复杂的多步反应等^[7]. 另外,基于传统方法的合成路线,在纳米尺度的控制方面仍然是材料科学家面临的挑战之一. 与此形成鲜明对比的是,自然界中 SiO_2 的形成不仅在环境条件下(室温,接近中性 pH,水环境)高效发生,而且能够准确控制其纳米尺度下的形态及分级有序结构^[8].

SiO_2 的仿生合成起源于生物学家对海洋生物硅矿化机理的认识,Morse^[9]和 Sumper^[10]的研究分

别发现蛋白质分子中聚胺基团在硅矿化的过程中起到关键的作用. 目前,人们已经分别以天然^[11]或者合成多肽类高分子、蛋白质等,嵌段共聚物胶束、聚合物乳胶粒等为模板,在环境条件下制备得到一些复杂结构的 SiO_2 杂化粒子. 例如 Patwardhan 等以聚赖氨酸 poly-L-lysine (PLL) 和 poly (allylamine hydrochloride) (PAH)^[12], poly-L-histidine (PLHis)^[13] 和 poly-L-arginine (PLAr)^[14] 等多肽为模板,四甲氧基硅烷(TMOS)为硅源,在中性环境条件下合成了 SiO_2 . Chen 等^[15]报道了采用多肽基的嵌段共聚物在环境条件下仿生合成分级有序结构的 SiO_2 材料. Yuan 等^[16]报道了采用自组装的嵌段聚胺核/壳胶束(约为 30 nm)为模板得到核壳型 SiO_2 杂化纳米粒子(直径约为 35 nm). 以具有核-壳结构的阳离子共聚物聚(苯乙烯-co-甲基丙烯酸二乙氨基乙酯)[Poly(St-co-DEA)]为功能性模板,进行 SiO_2 的仿生沉积,合成了具有 PS 核,PDEA/ SiO_2 杂化壳层的杂化纳米粒子^[17].

总之, SiO_2 仿生合成法可选择的模板包括聚合物乳胶粒、嵌段共聚物形成的胶束以及表面活性剂有序聚集体等,本课题组采用多种乳液聚合技术制备得到各种亲水性聚胺微凝胶,例如甲基

* 2012-03-20 收稿,2012-05-16 修稿;国家自然科学基金青年基金(基金号 51003025)、国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2010AA065101)和高等学校博士学科点专项科研基金(新教师基金)(项目号 20104208 和 120001)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: ytt_ytt@sina.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12069

丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)或者甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEA)与丙烯酰胺等的共聚物凝胶,以其作为 SiO_2 环境条件下沉积的催化剂和支架,制备得到不同形貌的 SiO_2 杂化纳米粒子,例如介孔微球^[18],具有树莓形态的以PS为核、PDEA/ SiO_2 为壳的杂化纳米粒子^[17],以及聚合物为核、 SiO_2 为壳的核壳型杂化纳米粒子等^[19,20].并且杂化粒子的表面电荷以及孔隙结构等性质可由微凝胶的交联度、聚胺组分浓度以及矿化条件等来进行方便调控.

本文采用疏水高分子胶体模板(FA共聚物胶粒)和较低的胺基浓度(DMC = 10 wt%),初衷是想减缓 SiO_2 沉积的速率,实现对 SiO_2 杂化纳米粒子形貌和组成的可控性,同时利用FA共聚物模板的强疏水性,增加有机核层和无机壳层间的不相容排斥,最终形成核壳层间空腔,即可动芯的黄金内核结构.由于“可动芯”杂化粒子内部高分子核质收缩,具有明显的空腔结构,并且其粒子的表面由于 $\text{Si}-\text{OH}$ 的存在带负电荷,有望在药物、染料、催化剂及敏感型试剂等的负载和可控释放等领域应用.

1 实验部分

1.1 原料及预处理

甲基丙烯酸甲酯(MMA,天津博迪化工有限公司)经无水 MgSO_4 干燥过夜,减压蒸馏后备用;2-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵水溶液(DMC,锡山新宇化工有限公司,76.42 wt%)经活性炭吸附过滤备用.甲基丙烯酸三氟甲基乙酯(FA, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$,Aldrich,AR)、四甲氧基硅烷(TMOS,98%,JK)、无水乙醇(AR,天津博迪化工股份有限公司)均为分析纯,可直接使用.水为超纯水.

FA共聚物乳胶粒作为 SiO_2 仿生矿化的高分子胶体模板,实验室自制^[21],固含量约为10 wt%,FA共聚物的玻璃化温度在 0°C 以下. $\text{pH}=7$ 时,乳胶粒zeta电势为+32.2 mV.

管式电阻炉(SK-2,湖北省英山县建力电炉制造有限公司).

1.2 FA共聚物/ SiO_2 杂化纳米粒子的仿生合成

FA共聚物乳液稀释至固含量约为0.25 wt%,按照配方加入一定量的TMOS,在室温下搅拌反应至预定时间后,启口加入大量无水乙醇停止反应.高速离心15 min除去未反应的TMOS,重

复无水乙醇超声分散/离心操作3次以上, 30°C 下真空干燥,所得白色粉末即为FA共聚物/ SiO_2 杂化纳米粒子.

1.3 空心 SiO_2 纳米粒子的制备

取适量上述 SiO_2 杂化纳米粒子置于坩埚内,在管式电阻炉中进行煅烧.升温速率为 4 K/min ,升温至 800°C 时保温2 h,停止加热,自然冷却后得到纯 SiO_2 纳米粒子.

1.4 结构与组成分析

乳液经破乳后所得粉末(FA共聚物)、FA共聚物/ SiO_2 杂化纳米粒子粉末与溴化钾混合压片,傅立叶转换红外光谱仪(Perkin-Elmer Spectrum one)分析其结构.

在DETLASERIES TGA7型热失重仪对共聚物/ SiO_2 杂化纳米粒子进行热失重分析,升温速率为 10 K/min ,温度范围为室温至 800°C ,流动介质为空气.

X射线光电子能谱(XPS)测试在英国Kratos Ltd公司生产的型号为XSAM800的多功能电子能谱仪上进行,分析共聚物/ SiO_2 杂化纳米粒子的表面原子组成.

1.5 粒子的形貌及大小

将固体杂化粒子分散在无水乙醇中,沾于铜网上,自然干燥后,用Tecnai G20透射电子显微镜(200 kV,FEI Co.,USA)观察形貌.杂化纳米粒子的元素组成在该仪器附带的型号为SUTW-SAPPHIRE的EDX能谱仪上分析.

固体粒子样品稀释至固含量为0.1 wt% ~ 0.2 wt%,在ZetaSizer Nano-ZS纳米粒度及电位分析仪(Malvern Instruments,UK)上测定粒子的流体力学直径(D_w).

2 结果与讨论

2.1 FA共聚物/ SiO_2 杂化纳米粒子的仿生合成

SiO_2 仿生合成的指导思路是在环境条件下(室温、 $\text{pH}=7.0$ 、水体系)以有机体为模板,有机体自身所携带的聚胺官能团($-\text{NH}_3$, $-\text{NH}_4^+$)作为催化反应活性点, SiO_2 的水解缩合反应被限制在有机体表面发生,因而与乳液聚合法相比,聚合物与 SiO_2 之间的包覆更高效.本课题组研究发现聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDMA)、聚甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(PDEA)和聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(PDMC)均可作为 SiO_2 仿生沉积的高效催化剂^[16~20],本实验中采用含氟丙烯酸酯

Table 1 The influence of different TMOS concentrations on the compositions of SiO₂ hybrid nanoparticles

Run	P/TMOS (W/W)	SiO ₂ content ^a (wt%)	EDX (mol%)				SiO ₂ content ^b (wt%)	SiO ₂ deposition ^a efficiency (%)
			N	O	F	Si		
1	1:10	27.82	0	76.4	6.9	16.7	44.74	9.77
2	1:100	52.20	0	70.0	6.8	23.2	53.32	2.77
3	1:200	65.86	1.6	60.7	7.9	29.8	55.80	2.44
4	1:400	75.07	3.0	64.5	6.0	26.5	59.65	19.91

^a As estimated by TGA data; ^b As determined by EDX data

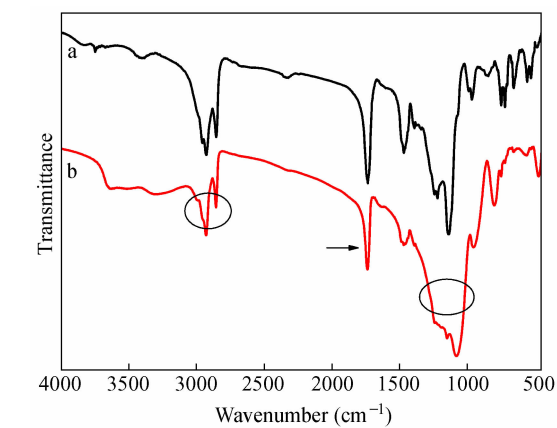


Fig. 3 FTIR spectra of the polymer template p(FA-co-DMC) (a) and the FA copolymer-silica hybrid nanoparticles (b)
(Synthesized conditions: DMC = 10 wt%, P/TMOS (W/W) = 1:100 under 6 h at room temperature)

2.2.3 TGA 和 XPS 谱图

为了进一步确定 FA 共聚物/SiO₂ 杂化纳米粒子中 SiO₂ 的分布,我们分别采用 TGA 和 XPS 定量分析杂化粒子本体以及表面 Si/F 元素的摩尔比.

FA 共聚物/SiO₂ 杂化纳米粒子的热失重曲线如图 5 所示,整个热失重过程可分为 4 个阶段:室温约 150℃ 为 H₂O 等小分子物质的挥发,150 ~ 400℃ 为含氟共聚物的热分解失重,400 ~ 750℃ 之间主要是 SiO₂ 粒子表面游离 Si—OH 的缩合,750℃ 之后的恒重残渣为 SiO₂ 粒子,由此推算出杂化粒子本体中 Si/F 比为 6.367. 而从图 5 XPS 图谱中 SiO₂ 的特征峰(103.35 eV 处 Si_{2p})及含氟丙烯酸酯共聚物的特征峰(688.42 eV 处的 F_{1s})的峰面积计算,得到杂化粒子表面 Si/F 比为 11.77,远远高于其本体中的 Si/F 比,说明 SiO₂ 沉积主要

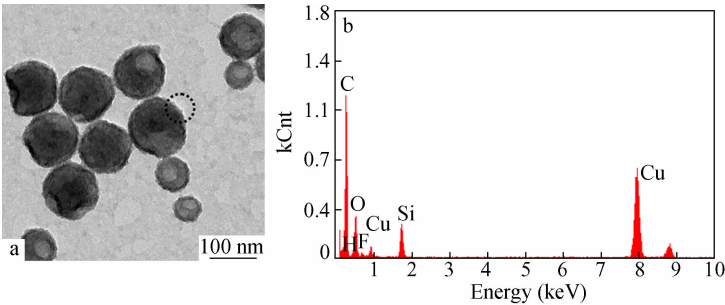


Fig. 4 (a) The typical TEM image of SiO₂ hybrid nanoparticles; (b) EDX spectrum of a randomly-selected nanoparticle from (a)

发生在聚合物的表面,生成以含氟聚合物为核, SiO₂ 为壳的核-壳型杂化粒子.

具有核壳结构的 FA 共聚物/SiO₂ 杂化颗粒可作为制备 SiO₂ 空心微球的前驱体,采用高温煅烧(800℃ 下恒温 2 h)除去杂化颗粒中的聚合物核,如下图 6(c) 和 6(f) 所示,经高温煅烧后的杂化粒子只剩下球形的 SiO₂ 壳层,得到 SiO₂ 空心微球,同样也说明了 SiO₂ 的沉积主要发生在聚合物模板的表面.

2.3 FA 共聚物/SiO₂ 杂化纳米粒子的形貌分析

大自然中硅的生物矿化是一个相当复杂的过

程,得到 SiO₂ 的结构与生物大分子的结构密切相关,生物大分子的不同化学组分和结构可通过控制基础分子构造单元来影响 SiO₂ 的形成^[22]. 本实验中选择线性的非交联、疏水性高分子胶体——含氟共聚物为模板,在较低的 DMC 组分投料浓度下,讨论反应条件(包括催化剂聚胺浓度、硅源 TMOS 用量以及沉积时间)对最终杂化粒子形貌和组成可控制备的影响.

2.3.1 催化剂聚胺浓度

聚合物乳胶粒模板中聚胺功能基团(DMC)能促进 TMOS 水解,是 SiO₂ 原位沉积到聚合物模

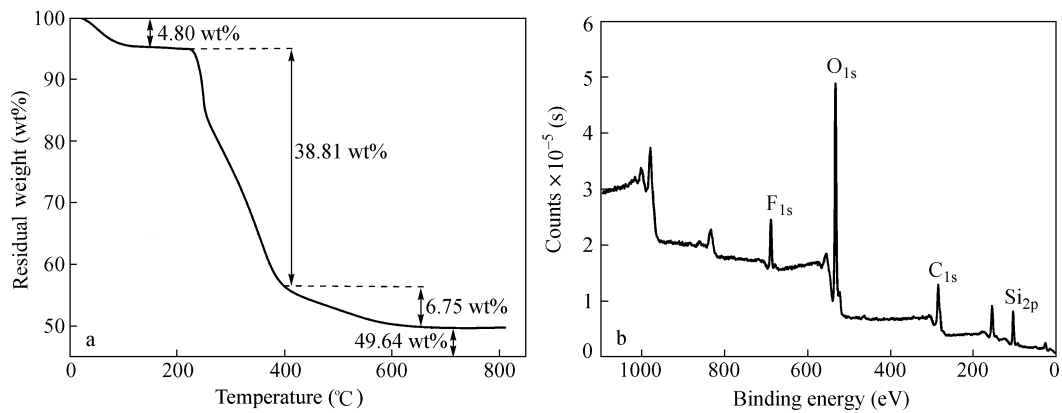


Fig. 5 (a) TGA curve of SiO₂ hybrid nanoparticles; (b) Raw data of XPS spectrum of SiO₂ hybrid nanoparticles at 45° take-off angle
Synthesized conditions: DMC = 10 wt%, P/TMOS (W/W) = 1:100 under 6 h at room temperature

板上的催化点,其浓度大小及分布会直接影响 TMOS 催化水解的速率,从而相应地影响杂化粒子中 SiO₂ 的分布和含量. 因此我们通过改变 DMC 组分投料浓度来变化聚合物乳胶粒模板中聚胺基团的浓度,制备了 DMC 浓度分别为 5 wt%、10 wt%、15 wt% 和 20 wt% (相对单体总质量) 的含氟共聚物乳胶粒模板,固定其他反应条件(硅源浓度 P/TMOS (W/W) = 1:20,沉积时间 = 6 h)制备了 FA 共聚物/SiO₂ 杂化纳米粒子,如图 7 所示.

当 FA 共聚物模板中 DMC 浓度为 5 wt% 时(图 6(a)),合成的杂化粒子表面较光滑,但粒子形貌不规则,除球形结构外还出现了内凹的扁平结构;随着 DMC 浓度的增大,SiO₂ 杂化粒子的球形核壳结构趋于规整,说明 SiO₂ 壳层刚性增加(图 6(b)). 对粒子进行高温煅烧后(图 6(c)),SiO₂ 粒子中空结构较完整,但彼此粘连严重,并且

有破裂的粒子出现,这是因为 SiO₂ 壳层中存在较多的游离 Si—OH,高温煅烧过程中粒子间彼此缩合导致粘连. 当 DMC 浓度继续增大如图 6(d) 和 6(e) 所示,杂化粒子内部开始出现空腔,形成类似于胶囊的结构,其表面变得粗糙,明显有数个 nm 的小 SiO₂ 颗粒附着. 高温煅烧后粒子的中空结构完整(图 6(f)),表面仍有微小 SiO₂ 粒子附着,且无粘连与破损的现象. 反而是杂化粒子的分散性变差,出现粒子粘连、聚集现象,并且存在个别粒子粒径较大,约为 300 nm 左右. SiO₂ 的沉积发生在水环境中,随着 DMC 浓度增加,线性的共聚物亲水性增加,单个分子链更为舒展,但分子链彼此间更易缠绕,因此出现粒子间的粘连聚集,甚至产生大个的杂化粒子.

选取 DMC 投料浓度为 10 wt% 和 20 wt% 的 FA 共聚物乳胶粒为模板时制备的 SiO₂ 杂化粒子

Table 2 The influence of different deposition conditions on the compositions and the shell thickness of SiO₂ hybrid nanoparticles

DMC concentration (wt%)	P/TMOS (W/W)	Deposition time (h)	SiO ₂ content ^a (wt%)	Diameter of SiO ₂ hybrid NPs (nm)		Thickness of SiO ₂ shell (nm)	
				DLS	TEM	DLS	TGA
10%	1:20	6	22.05	155.1		1.90	3.36
20%	1:20	6	36.17	153.0		5.30	6.05
10%	1:10	6	27.82	118.43	91.6 ± 20	—	3.58
10%	1:20	6	27.00	141.2	100.0 ± 15	10.60	3.45
10%	1:50	6	47.00	137.3	97.5 ± 14	8.65	7.71
10%	1:100	6	52.20	130.4	104.9 ± 14	5.20	9.29
10%	1:20	1	19.16	144.3	106.5 ± 17	12.15	2.25
10%	1:20	2	16.85	128.2	103.8 ± 16	4.10	1.94
10%	1:20	4	37.81	149.4	102.9 ± 14	14.7	5.48
10%	1:20	6	27.00	141.2	100.0 ± 15	10.6	3.45
10%	1:20	12	29.52	127.0	100.0 ± 19	3.50	3.87
10%	1:20	24	33.13	158.6	100.0 ± 17	19.30	4.53

^a As estimated by TGA data

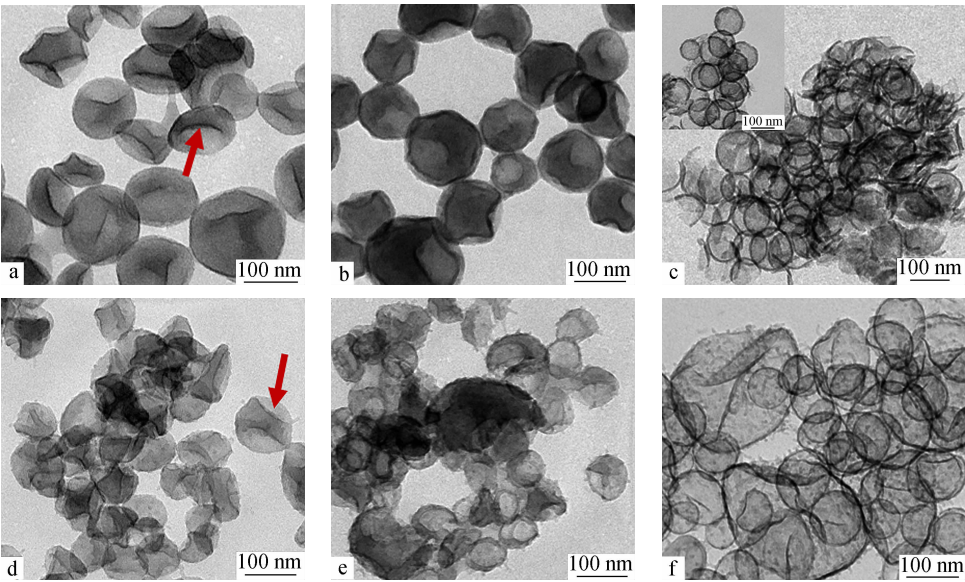


Fig. 6 TEM images of the FA copolymer/ SiO_2 hybrid nanoparticles and the pure SiO_2 nanoparticles with different DMC concentrations: (a) 5% , (b) 10% , (c) pure SiO_2 nanoparticles obtained by calcining sample b, (d) 15% , (e) 20% and (f) pure SiO_2 nanoparticles obtained by calcining sample e
Synthesized conditions: P/TMOS (W/W) = 1:20 under 6 h at room temperature

进行 TGA 测试,由热失重曲线定量计算杂化粒子中 SiO_2 组份的含量. 如表 2 所示,随着 DMC 浓度的增加,杂化粒子中 SiO_2 组份的质量百分比由 22.05% 增加至 36.17%. 由此可知,维持其他矿化条件不变时,聚合物乳胶粒模板中催化组分 DMC 浓度越大,即催化点增多,TMOS 的水解速率增加,生成的杂化粒子中 SiO_2 的沉积量也越大.

图 6(c)和 6(f)给出了 SiO_2 中空微球的 TEM 照片,可知 SiO_2 壳层较薄,小于 10 nm. 我们分别采用动态激光光散射 (DLS) 和 TGA 曲线来定量计算杂化粒子中 SiO_2 壳层的厚度,结果于表 2 所示,可以看出计算结果与 TEM 图片一致,并且随着催化活性点 DMC 浓度的增加, SiO_2 壳层的厚度也随之增加.

2.3.2 硅源 TMOS 用量

较低的 TMOS 用量时,即四甲氧基硅烷与聚合物模板投料质量比 $\leq 100:1$,FA 共聚物/ SiO_2 杂化粒子的 TEM 照片如图 7 所示,粒子形貌基本为球形的核壳结构,并且大小较均一. 我们发现当 TMOS 用量较少时,P/TMOS (W/W) = 1:10,杂化纳米粒子虽然具有核壳结构,但是粒子表面存在明显的褶皱和凹陷(图 7(a)),随着 TMOS 用量的增加,杂化粒子表面的褶皱和凹陷现象逐渐消失,球形的核壳结构趋于规整,但粒子表面变得致密粗糙.

有趣的是,图 6 中 SiO_2 杂化粒子表面也出现了不同程度的褶皱、凹陷现象(图中箭头所示),但随着 DMC 浓度的增大,杂化粒子内部随之出现

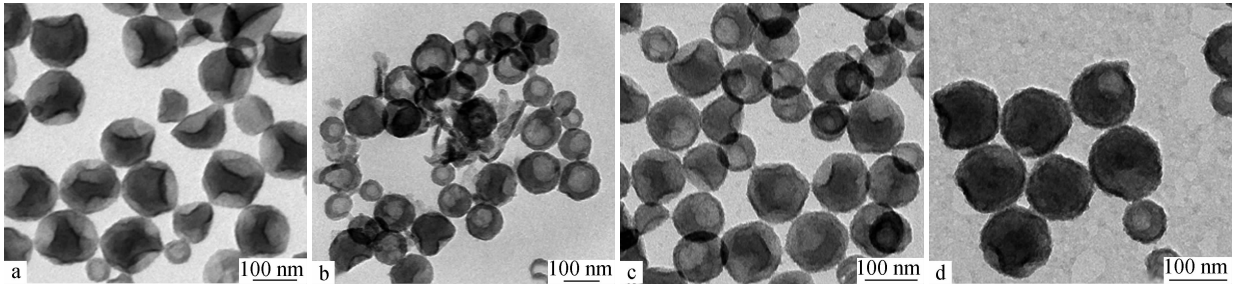


Fig. 7 TEM images of the FA copolymer/ SiO_2 hybrid nanoparticles synthesized by changing the mass ratio of copolymer to TMOS: (a) 1:10, (b) 1:20, (c) 1:50 and (d) 1:100
Synthesized conditions: DMC = 10 wt% , and the reactive time was 6 h at room temperature

空腔结构,类似于囊泡、或胶囊形貌.一方面是因为选用的含氟共聚物模板的玻璃化温度在 0℃ 以下,因此在室温下模板聚合物呈无定形的液态,类似于液体核,如若 SiO₂ 沉积速率较慢,则在表面张力的驱使下 SiO₂ 薄壳层内凹形成褶皱和内陷;但较大的 DMC 浓度以及 TMOS 用量均会加快 SiO₂ 壳层的沉积速度,导致壳层硬度增加,因此表层的褶皱和内陷消失,取而代之的是表层粗糙度增加.同时也因为聚合物模板为线形的非交联分子,较大的 DMC 浓度有助于增强大分子的亲水性,导致大分子链舒展,因此聚合物模板指导 SiO₂ 沉积的同时,模板本身也有可能从壳层孔洞中逃逸,再加上含氟组分与无机 SiO₂ 间的极性排斥,都会导致软的聚合物核质与硬的 SiO₂ 壳层发生分离,在两相间出现空隙,从而出现了如 TEM 图片中所示的特殊可动芯核壳结构.

图 8 列出了不同 TMOS 用量下 SiO₂ 杂化纳米粒子的热失重曲线,采用 TGA 和 DLS 测试对比分析 TMOS 用量对杂化粒子组成以及壳层厚度的影响,其结果如表 2 所示.随着 TMOS 用量的增加,杂化粒子样品的残渣量也随着增加,说明杂化粒子中 SiO₂ 组份的质量百分比增加,例如 P/TMOS (W/W) = 1:10 时,杂化粒子中 SiO₂ 的含量为 27.82%,当 P/TMOS (W/W) = 1:200 时,杂化粒子中 SiO₂ 的含量则增加到 65.86%.由此可知,维持其他矿化条件不变时,TMOS 用量的增加导致 SiO₂ 的沉积速率增大,因而生成的杂化粒子中 SiO₂ 的沉积量增加.尽管 SiO₂ 壳层较薄,最大也只有 15 nm 厚,但其壳层厚度也随 TMOS 用量的增加而增加,该结果与 DLS 的测试结果基本一致.

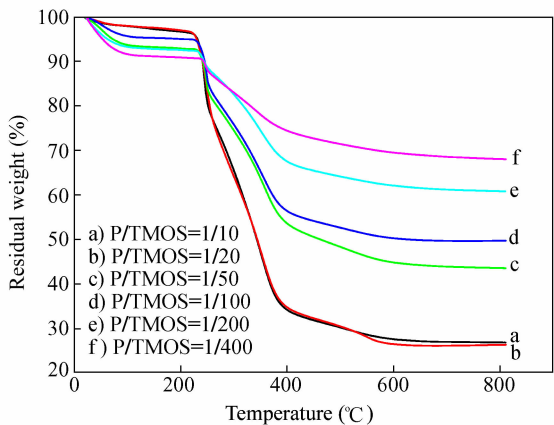


Fig. 8 TGA curves of SiO₂ hybrid nanoparticles synthesized by different mass ratios of copolymer to TMOS

但如表 1 所示,随着 TMOS 用量的增多, SiO₂ 沉积效率(或硅源 TMOS 转化率)却下降,例如 P/TMOS (W/W) = 1:10 时, SiO₂ 沉积效率为 9.77%,当 P/TMOS (W/W) = 1:200 时, SiO₂ 沉积效率降至 2.44%.由于聚合物模板中聚胺官能团催化活性点的数目固定, TMOS 用量增加过多反而导致单个聚胺位点的催化效率降低,因而 SiO₂ 沉积效率(或 TMOS 转化率)下降.

2.3.3 反应时间

自然界中生物硅是在长时间的缓慢矿化作用下而形成具有精确分级结构的高级自组装体,矿化时间也是影响 SiO₂ 杂化纳米粒子形貌与组成的一个非常重要的参数.图 9 列出了不同反应时间(1、2、4、6、12 和 24 h)时, FA 共聚物/SiO₂ 杂化纳米粒子的典型 TEM 图片,固定 DMC = 10 wt%, P/TMOS (W/W) = 1:20.

从图 9 可以看出, SiO₂ 的沉积速率较快,反应 1 h 后便可生成基本具有模板形态的 SiO₂ 杂化纳米粒子,但是粒子的表面出现明显的褶皱和内凹现象(图 9(a)~9(c)).因为聚合物乳胶粒模板中催化活性点较低(DMC = 10 wt%),矿化反应时间较短时,沉积在聚合物模板表面的 SiO₂ 壳层很软,在表面张力的作用下很容易出现塌陷.随着反应时间的延长, SiO₂ 沉积量增加导致 SiO₂ 壳层硬度增加,保持规整的球形形态,杂化粒子中开始出现空腔,形成“可动芯”结构(图 9(d)~9(f)).如表 2 所示,随着反应时间的延长, SiO₂ 壳层厚度增加,杂化粒子中 SiO₂ 含量逐渐增加至 30% 左右.但进一步的延长矿化反应时间到 6 h 以上时,其对 SiO₂ 的沉积量影响不大,但根据 TEM 照片,我们认为适当矿化反应时间有助于“可动芯” SiO₂ 杂化纳米粒子的形成.

通过上述研究我们发现,以 FA 共聚物乳胶粒为模板的 SiO₂ 仿生合成过程中存在 SiO₂ 粒子原位沉积和聚合物软核收缩之间的竞争,当 SiO₂ 粒子原位沉积速率较慢时,即采取较低的 DMC 和 TMOS 浓度时,所形成的杂化粒子表面容易形成褶皱和内凹.反之若 SiO₂ 粒子原位沉积较快,杂化粒子壳层硬度增加,足以抵抗聚合物软核收缩导致表面张力变化时,杂化粒子球形的核壳结构变得规整,核层与壳层之间出现空腔.进一步增大 TMOS 用量至 TMOS/P (W/W) = 1000:1,如图 10 所示,由于 TMOS 用量较高导致 SiO₂ 粒子原位沉积速率增加,反应 0.5 h 即可形成规整球形的

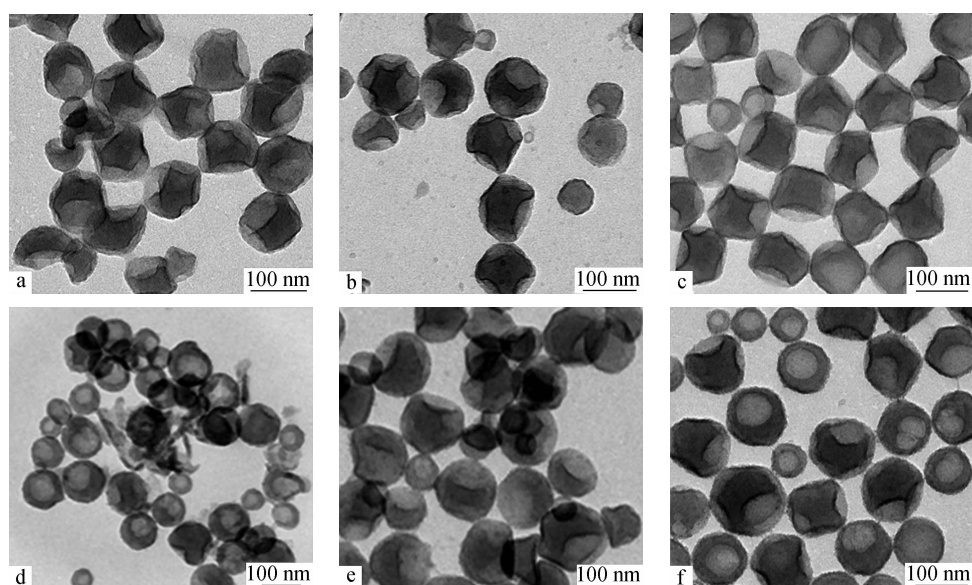


Fig. 9 TEM images of the FA copolymer/SiO₂ hybrid nanoparticles synthesized under different deposition time: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 6 h, (e) 12 h and (f) 24 h

Synthesized conditions: P/TMOS (W/W) = 1:20, and DMC = 10 wt% at room temperature

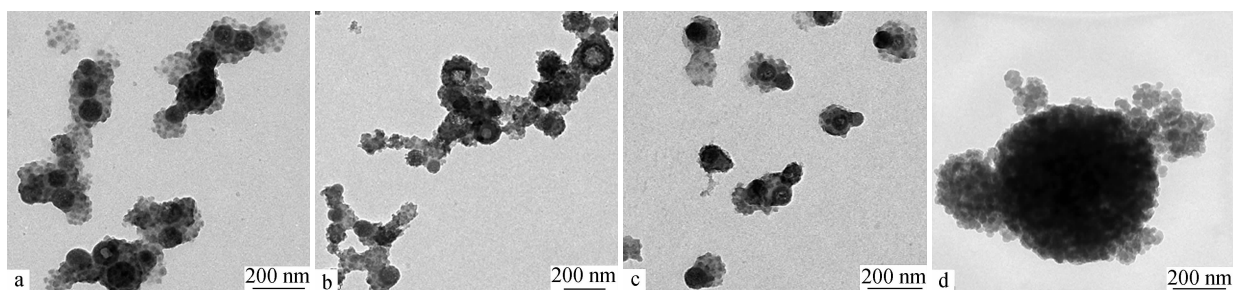


Fig. 10 TEM images of the FA copolymer/SiO₂ hybrid nanoparticles synthesized under different deposition time: (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 4 h

Synthesized conditions: P/TMOS (W/W) = 1:1000, and DMC = 10 wt% at room temperature

SiO₂ 杂化粒子(图 10(a)). 短时间内催化水解产生的小粒径 SiO₂ 粒子增多, 吸附沉积在聚合物乳胶粒表面, 形成由 SiO₂ 小粒子堆积而成的壳层, 得到“树莓”形貌的杂化粒子.

3 结论

本文以线性的疏水高分子胶体——含氟丙烯酸酯(FA)共聚物乳胶粒为模板, 四甲氧基硅烷(TMOS)为硅源, 在室温、水环境体系下合成了一系列 FA 共聚物/SiO₂ 杂化纳米粒子. 结合 FTIR, EDX, XPS 和 TGA 等数据证实 SiO₂ 纳米粒子主要在聚合物乳胶粒模板表面沉积, 制备得到核壳型 FA 共聚物/SiO₂ 杂化纳米粒子.

考察了催化剂聚胺(DMC)浓度、硅前体 TMOS 用量以及反应时间对 SiO₂ 杂化粒子形貌和

组成可控的影响. 提高聚胺基团的浓度, SiO₂ 沉积含量增加, 壳层的厚度增加, 杂化粒子表面的粗糙度增大, 壳层表面出现明显的 SiO₂ 小粒径粒子附着. 通过控制 TMOS 用量可实现 SiO₂ 杂化粒子形貌由凹陷内褶的核壳结构向规整球形转变. 当 SiO₂ 粒子原位沉积速率较慢时, 即采取较低的 DMC 和 TMOS 浓度时, 所形成的杂化粒子表面容易形成褶皱和内凹. 由于 FA 共聚物内核较软, 为流动的液体核, 并且有机含氟组分和无机组分的不相容排斥, 杂化粒子的核与壳层之间出现空腔层, 形成“可动芯”结构. 适当增加 TMOS 用量, 或者延长反应时间, 都有助于较快的形成具有一定厚度和刚性的 SiO₂ 壳层, 足以抵抗软核收缩导致的表面张力变化时, 杂化粒子的形貌由凹陷内褶的核壳结构向“可动芯”杂化粒子转变.

REFERENCES

- 1 Tan W H, Wang K. , He X X, Zhao X J, Drake T, Wang L, Bagwe R P. *Med Res Rev*, 2004, 24: 621 ~ 638
- 2 Vivero-Escoto J L, Slowing I I, Wu C W, Lin V S Y. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3462 ~ 3463
- 3 Slowing I I, Vivero-Escoto J L, Wu C W, Lin V S Y. *Adv Drug Deliver Rev*, 2008, 60: 1278 ~ 1288
- 4 Corma A, Díaz U, Arrica M, Fernández E, Ortega Í. *Angew Chem*, 2009, 121: 6365 ~ 6368
- 5 Avolio R, Gentile G, Avella M, Capitani D, Errico M E. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48: 5618 ~ 5629
- 6 Zapata P, Quijada R, Benavente R. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119: 1771 ~ 1780
- 7 Brinker C J, Scherer G W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Boston: Academic Press, 1990
- 8 Müller W E G. *Silicon Biomineralization: Biology-Biochemistry-Molecular Biology-Biotechnology*. Berlin: Springer, 2003
- 9 Cha J N, Shimizu K, Zhou Y, Christiansen S C, Chmelka B F, Stucky G D, Morse D E. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1999, 96: 361 ~ 365
- 10 Kröger N, Deutzmann R, Sumper M. *Science*, 1999, 286: 1129 ~ 1132
- 11 Patwardhan S V, Clarson S J, Perry C C. *Chem Commun*, 2005, 9: 1113 ~ 1121
- 12 Patwardhan S V, Clarson S J. *Mater Sci Eng C*, 2003, 23: 495 ~ 499
- 13 Patwardhan S V, Clarson S J. *J Inorg Organomet Polym*, 2003, 13(1): 49 ~ 53
- 14 Patwardhan S V, Clarson S J. *J Inorg Organomet Polym*, 2003, 13(4): 193 ~ 203
- 15 Liu Y P, Shen Z R, Li L Y, Sun P C, Zhou X D, Li B H, Jin Q H, Ding D T, Chen T H. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, 92: 189 ~ 194.
- 16 Yuan J J, Mykhaylyk O O, Ryan A J, Armes S P. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(6): 1717 ~ 1723
- 17 Pi M W, Yang T T, Yuan J J, Fujii S, Kakigi Y, Nakamura Y, Cheng S Y. *Colloids Surf B*, 2010, 78: 193 ~ 199
- 18 Zhou F, Li SH, Vo C D, Yuan J J, Chai S G, Gao Q, Armes S P, Lu C J, Cheng S Y. *Langmuir*, 2007, 23: 9737 ~ 9744
- 19 Li X Q, Yang T T, Gao Q, Yuan J J, Cheng S Y. *J Colloid Interf Sci*, 2009, 338: 99 ~ 104
- 20 Chai S G, Zhang J Z, Yang T T, Yuan J J, Cheng S Y. *Colloids Surf A*, 2010, 356: 32 ~ 39
- 21 Yang Tingting(杨婷婷), Xu Yingying(徐莹莹), Li Penghui(李鹏辉), Chen Ming(陈明), Peng Hui(彭慧), Cheng Shiyuan(程时远). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (4): 309 ~ 316
- 22 Wang Aihua(王爱华), Peng Zhenhua(彭镇华), Sun Qixiang(孙启祥). *Journal of Northeast Forestry University(东北林业大学学报)*, 2008, 36(5): 63 ~ 66

BIOMIMETIC SYNTHESIS OF HYBRID SiO_2 NANOPARTICLES WITH A MOBILE CORE TEMPLATED BY HYDROPHOBIC COPOLYMER

Ping Huang, Ting-ting Yang, Jian-jun Yuan, Rong-tao Hu, Shi-yuan Cheng

(Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract A series of well-defined hydrophobic copolymers latexes of fluorinated acrylate (FA) with 2-methacryloethyl trimethyl ammonium chloride (DMC) were synthesized as potential colloidal templates, and then the core-shell FA copolymer— SiO_2 hybrid nanoparticles (NPs) with a mobile core were synthesized *via* deposition of tetramethyl orthosilicate (TMOS) in aqueous media at room temperature, allowing the formation of hollow-structured silica NPs by subsequent calcinations. No experimental evidence was found for nontemplated silica formation, which indicated that silica deposition occurred exclusively in the latex surface and formed FA copolymer- SiO_2 hybrid NPs, which was confirmed by the combination of FTIR, EDX, TGA and XPS determination. Studies from TEM and TGA indicated that the morphology and composition of the resulted SiO_2 hybrid nanoparticles could be well controlled by adjusting the DMC concentration, the amount of TMOS and the deposition time. Higher DMC concentration, higher level of TMOS amount or longer deposition time produced the FA copolymer- SiO_2 hybrid nanoparticles with more enriched SiO_2 content and thicker SiO_2 shell. Moreover, the morphology of the core-shell hybrid nanoparticles with dented wrinkled surface turned to regular spherical nanoparticles with a mobile core after SiO_2 deposition. These new core-shell FA copolymer- SiO_2 hybrid nanoparticles with a mobile core and corresponding hollow-structured silica nanoparticles would have potential applications for high-performance encapsulation and delivery of drugs, pigments and the active organic molecules.

Keywords Biomimetic synthesis, FA copolymer- SiO_2 hybrid nanoparticles (NPs), Core-shell morphology, Mobile core