

引用格式:

陈伟, 张星, 尹凌洁, 王娅, 李晓刚. 光响应性介孔二氧化硅的制备与表征[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2020, 46(4): 437-442.

CHEN W, ZHANG X, YIN L J, WANG Y, LI X G. Preparation and characterization of photo-responsive mesoporous silica[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2020, 46(4): 437-442.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



光响应性介孔二氧化硅的制备与表征

陈伟^{1,2,3}, 张星^{1,2,3}, 尹凌洁⁴, 王娅^{1,2,3}, 李晓刚^{1,2,3*}

(1.湖南农业大学植物保护学院, 湖南 长沙 410128; 2.国家南方粮油作物协同创新中心, 湖南 长沙 410128; 3.湖南省农业有害生物预警与防控工程研究中心, 湖南 长沙 410128; 4.湖南省农情分析研究中心, 湖南 长沙 410128)

摘要:采用软模板法,以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源、十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵(CTATos)为模板剂,分别以三乙醇胺(TEOA)和氨水为碱源,调节乙醇和水的比例,制备介孔二氧化硅,结果表明:制备纳米尺寸介孔二氧化硅的最佳反应条件为 TEOS 1.56 mL、CTATos 1.92 g、TEOA 1.9 mL、乙醇 10.5 mL、水 74.5 mL;制备亚微级尺寸介孔二氧化硅的最佳反应条件为 TEOS 1.56 mL、CTATos 1.92 g、氨水 1.9 mL、乙醇 42 mL、水 43.5 mL。采用嫁接法,以偶氮苯衍生物为改性材料对介孔二氧化硅进行光响应功能化;运用扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、紫外-可见分光光度计(UV-vis)和热重分析仪(TGA)进行表征,结果制备的介孔二氧化硅粒径可控,大小均一,分散性良好,改性后的介孔二氧化硅具有光响应性能。

关键词:十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵;介孔二氧化硅;光响应;对氨基偶氮苯

中图分类号: TQ450.4² 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2020)04-0437-06

Preparation and characterization of photo-responsive mesoporous silica

CHEN Wei^{1,2,3}, ZHANG Xing^{1,2,3}, YIN Lingjie⁴, WANG Ya^{1,2,3}, LI Xiaogang^{1,2,3*}

(1.College of Plant Protection, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China; 2.Southern Regional Collaborative Innovation Center for Grain and Oil Crops in China, Changsha, Hunan 410128, China; 3.Hunan Provincial Engineering Research Center of Pest Early Warning and Control, Changsha, Hunan 410128, China; 4.Hunan Agricultural Information Analysis and Research Center, Changsha, Hunan 410128, China)

Abstract: A soft template method was used to prepare mesoporous silica with ethyl orthosilicate (TEOS) as the silicon source and cetyltrimethyl ammonium p-toluenesulfonate (CTATos) as the template agent. Triethanolamine (TEOA) and ammonia were selected as the alkali source separately and adjusting the ratio of ethanol and water. The results show that the optimal reaction conditions for the prepared nano-sized mesoporous silica include TEOS 1.56 mL, CTATos 1.92 g, TEOA 1.9 mL, ethanol 10.5 mL and water 74.5 mL; the optimal reaction conditions for the prepared submicron-sized mesoporous silica include TEOS 1.56 mL, CTATos 1.92 g, ammonia 1.9 mL, ethanol 42 mL and water 43.5 mL. The grafting method was used to functionally modify mesoporous silica by using azobenzene derivatives as modification materials. The test results were characterized by scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-vis) and thermogravimetric analyzer (TGA). The results show that the particle size of the prepared mesoporous silica is controllable and uniform with good dispersibility; and the modified mesoporous silica has photo-responsive properties.

Keywords: hexadecyltrimethylammonium toluene-p-sulphonate; mesoporous silica; photo-responsive; p-aminoazobenzene

收稿日期: 2020-04-03

修回日期: 2020-06-10

基金项目: 科技部国家重点研发计划(2016YFD0201200)

作者简介: 陈伟(1996—), 男, 湖南澧县人, 硕士研究生, 主要从事农药剂型与加工研究, wei2019102@126.com; *通信作者, 李晓刚, 博士, 教授, 主要从事农药低毒化应用及农业有害生物绿色防控研究, lxgang@aliyun.com

介孔二氧化硅(MSN)具有高比表面积、孔径大、孔径可调、易于表面改性和修饰、生物毒性较低等优良性能,被广泛用作药物载体材料^[1-3]。在制备MSN的众多方法中,软模板法工艺简单、条件温和,并且能通过改变合成条件来控制液晶介观相的形成^[4-5],得到满足不同应用需求的MSN材料^[6-8],但MSN水溶性差、分散性差、无响应性等自身缺陷使其应用受到一定的限制;因此,对MSN进行功能化改性,方能扩大其应用范围^[9-11]。

许春丽等^[12]通过荧光介孔二氧化硅负载丙硫菌唑制备纳米缓释剂,可实现对丙硫菌唑在靶标中传输的追踪。林岳顺等^[13]采用共缩聚法合成氨基化介孔硅,采用浸渍法负载毒死蜱,并以带负电荷的聚丙烯酸(PAA)为功能分子,通过静电吸附作用制备具有pH响应的PAA-毒死蜱-氨基化介孔硅缓释体系,当pH=7时,其药物释放速率随pH减小而增大,从而表现出明显的pH响应性释放。LIANG等^[14]通过异氰酸酯基改性的介孔二氧化硅负载二甲戊乐灵后交联聚乙烯亚胺,得到酶响应的介孔二氧化硅微胶囊剂,结果该微胶囊剂对比二甲戊乐灵微乳剂不仅表现出更好的除草活性和缓释性,而且降低了二甲戊乐灵的基因毒性。MAL等^[15]在MCM-41表面接枝香豆素基团后负载有机客体分子胆甾烷,结果香豆素衍生物改性后的MCM-41对客体分子表现出一定的光响应控释性能。SUN等^[16]使用谷胱甘肽改性的介孔二氧化硅纳米颗粒负载脱落酸,实现了脱落酸的智能响应释放,能有效提高药物的利用率。GAO等^[17]通过杂化改性的介孔二氧化硅负载阿维菌素,有效提高了阿维菌素在叶面的附着力,降低了对非靶标生物的风险。笔者采用软模板法,以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵为模板剂,通过改变碱源、反应温度、

碱源与硅源比例、乙醇添加量等反应条件,制备纳米级和亚微级介孔二氧化硅粒子,继而采用嫁接法,以偶氮苯和异氰酸丙基三乙氧基硅烷制备光响应改性材料,对MSN进行功能化改性,得到具有光响应性能的介孔二氧化硅,以期制备具有光响应性的农药控释剂提供载体材料。

1 材料与方 法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:正硅酸乙酯(TEOS)、十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵(CTATos)、对氨基偶氮苯、异氰酸丙基三乙氧基硅烷均为阿拉丁试剂有限公司产品;甲醇、乙醇、四氢呋喃(THF)、正己烷、三乙醇胺(TEOA)、氨水均为国药集团化学试剂有限公司产品。

主要仪器:TGA 2型热重分析仪(梅特勒-托利多国际贸易上海有限公司);Nicolet 6700型傅立叶变化红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);UVmini-1240型紫外-可见光分光光度计(日本岛津公司);JSM-6360型扫描电子显微镜(日本JEOL公司);DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(邦西仪器上海有限公司);冷冻干燥箱(宁波新芝生物科技股份有限公司);Dura 12型超纯水仪(泽拉布仪器科技上海有限公司)。

1.2 方 法

1.2.1 介孔二氧化硅的制备及表征

采取软模板法^[18]制备介孔二氧化硅。以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,分别采用三乙醇胺(TEOA)和氨水作为碱催化剂,以十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵(CTATos)为模板剂,通过改变碱的添加量、乙醇和水的比例等条件(表1),合成介孔二氧化硅。

表1 介孔二氧化硅制备的反应条件

编号	TEOS 用量/mL	CTATos/g	反应温度/℃	碱源	碱源用量/mL	乙醇用量/mL	去离子水用量/mL
1	1.56	1.92	80	TEOA	1.90	10.50	74.50
2	1.56	1.92	80	TEOA	2.85	10.50	74.50
3	1.56	1.92	80	TEOA	3.80	10.50	74.50
4	1.56	1.92	80	氨水	1.50	10.50	75.00
5	1.56	1.92	25	氨水	1.50	21.00	64.50
6	1.56	1.92	25	氨水	1.50	31.50	54.00
7	1.56	1.92	25	氨水	1.50	42.00	43.50
8	1.56	1.92	25	氨水	1.50	52.50	33.00
9	1.56	1.92	25	氨水	1.50	—	85.50

采用萃取法去除模板剂后,对介孔二氧化硅进行表征:通过红外光谱,采用溴化钾压片法对制备的介孔二氧化硅进行测试,以确定介孔二氧化硅的合成和光响应改性材料的合成情况;通过热重分析仪,在氮气氛围下,测得材料从 40 °C 至 700 °C 的热失重曲线,并借助 Origin 软件绘制其一次微分曲线(DTG);通过扫描电子显微镜观测材料粒径及形貌。

1.2.2 介孔二氧化硅的光响应改性及性能测试

参照文献[19]的方法,制备光响应改性材料(AB-TPI)将 2.05 g 异氰酸丙基三乙氧基硅烷、1.58 g 对氨基偶氮苯加入含有 12 mL 经 4 Å 级分子筛脱水处理的四氢呋喃(THF)的三口烧瓶中,通氮气保护,加热、搅拌,温度 75 °C,反应 12 h。待反应完成后,加入 40 mL 正己烷,在 -20 °C 下放置过夜后,过滤收集晶体,并用大量正己烷洗涤,真空干燥,得到橘黄色针状晶体,即 AB-TPI。

采用嫁接法对介孔二氧化硅进行改性:取 500 mg 已去除模板剂的 MSN,于 110 °C 下干燥活化处

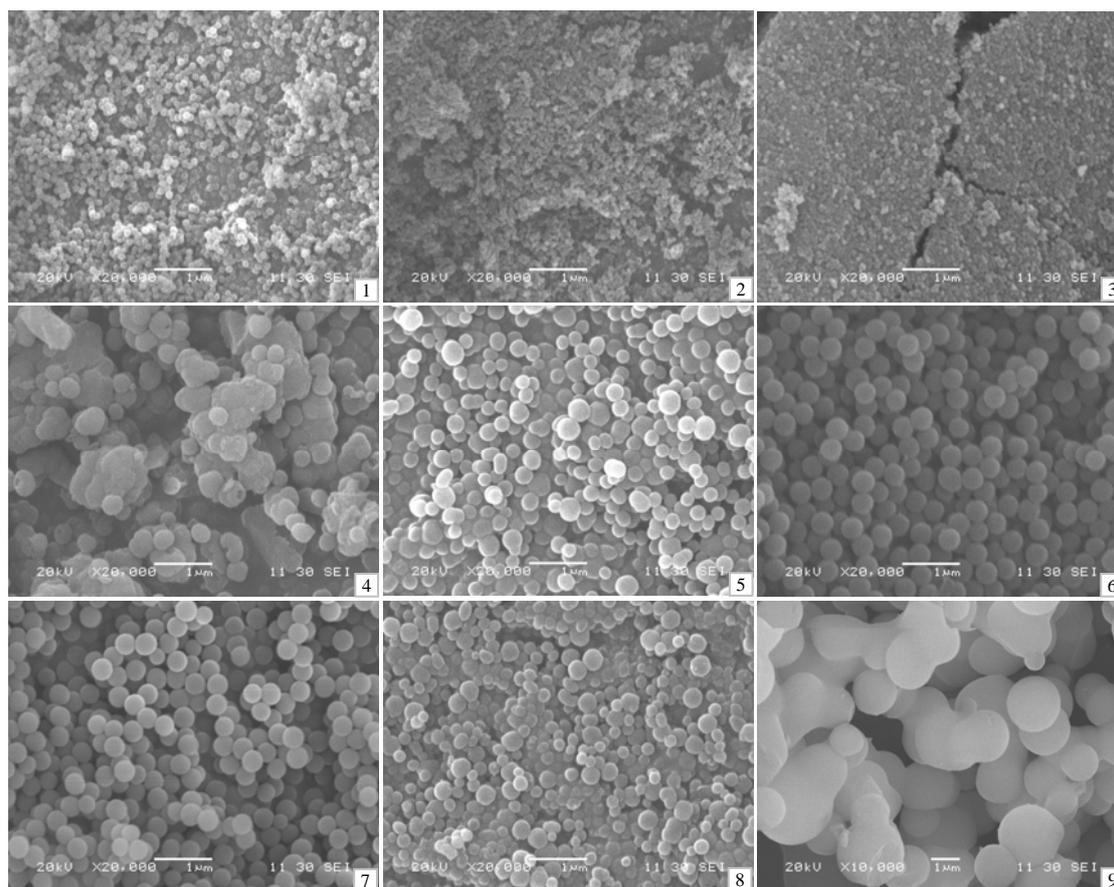
理 2 h,置于含 50 mL 无水甲醇的圆底烧瓶中,超声处理 5 min,称取 50 mg 的光响应改性材料加入其中,60 °C 下通氮气保护反应 12 h 后,用砂芯漏斗和微孔滤膜过滤得到淡黄色固体,用大量 THF 和甲醇洗涤后冷冻干燥。

分别测试介孔二氧化硅和改性介孔二氧化硅的红外图谱;通过紫外-可见分光光度计对合成的偶氮苯功能化纳米粒子的光响应性能进行评价。

2 结果与分析

2.1 介孔二氧化硅的形貌

运用扫描电镜观测制备的多组介孔二氧化硅的形貌尺寸,结果(图 1)表明,以 TEOA 为碱源时,纳米介孔二氧化硅尺寸随着 TEOA 用量的增加而减小,而以氨水为碱源时,MSN 尺寸明显增大。可能是 TEOA 添加量的增加,使得溶液 pH 在一定范围内增大,导致 TEOS 的水解速率增大,形成的液晶介观相的尺寸减小^[20],从而导致介孔二氧化硅的粒



1 TEOA/TEOS=1.2; 2 TEOA/TEOS=1.8; 3 TEOA/TEOS=2.4, $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 乙醇/水=0.14; 4 乙醇/水=0.14, $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 氨水/TEOS=0.96; 5 乙醇/水=0.32; 6 乙醇/水=0.58; 7 乙醇/水=0.96; 8 乙醇/水=1.59; 9 乙醇/水=0, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 氨水/TEOS=0.96。

图 1 电镜下介孔二氧化硅的形貌

Fig.1 SEM images of mesoporous silica with different sizes

径减小;氨水的碱性远高于TEOA,使得TEOS的水解加快,而乙醇的加入,抑制了TEOS的水解速率。进一步优化乙醇的添加量,无需加热条件下便可获得亚微级尺寸分散性良好、尺寸均一、形貌规则的介孔二氧化硅微球,这将有效降低反应成本。

2.2 改性介孔二氧化硅的光谱与热重分析

图2为合成的光响应材料AB-TPI的红外光谱图。其中 1651 cm^{-1} 处为酰胺I带中羰基的伸缩振动峰, 1559 cm^{-1} 处为酰胺II带中仲氨基的伸缩振动峰, 1082 cm^{-1} 处为 $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-$ 的不对称伸缩振动吸收峰, 780 cm^{-1} 处为 $-\text{Si}-\text{O}-$ 的对称伸缩振动吸收峰,说明目标产物AB-TPI制备成功^[21]。由于空间位阻效应,反式构型的对氨基偶氮苯要比顺式构型的偶氮苯稳定,故制备的AB-TPI会以反式构型存在。

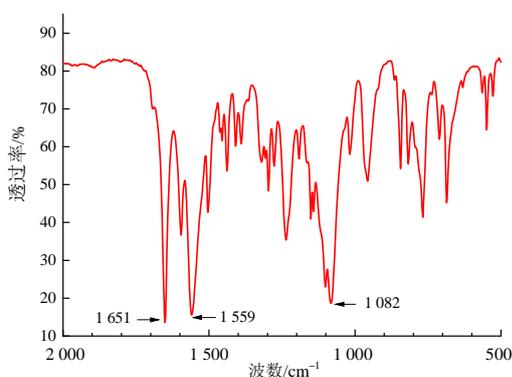


图2 光响应材料AB-TPI的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of photo-responsive material AB-TPI

图3为AB-TPI与对氨基偶氮苯的紫外吸收光谱图。可以看出,AB-TPI的紫外最大吸收波长为365 nm,不同于对氨基偶氮苯的最大吸收波长

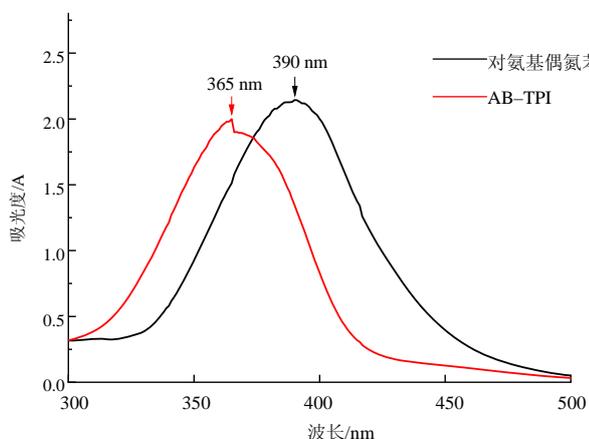
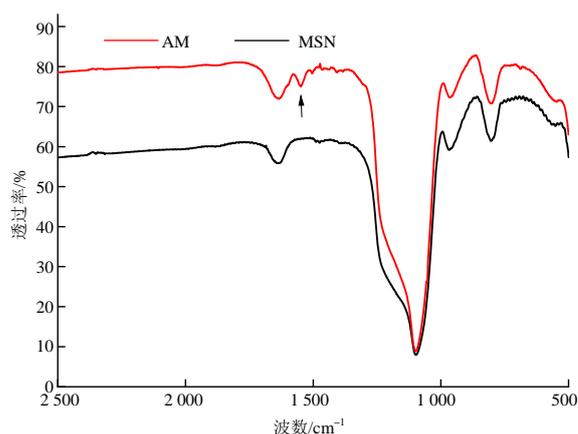


图3 对氨基偶氮苯与AB-TPI的紫外吸收光谱

Fig.3 The ultraviolet absorption spectrum of p-aminoazobenzene and AB-TPI

390 nm。此时,AB-TPI的构型应与对氨基偶氮苯的构型一致。

MSN改性前后的红外光谱见图4。结合AB-TPI的红外光谱图,分析改性后的介孔二氧化硅材料AM的谱图可知,改性后出现的 1560 cm^{-1} 处吸收峰为光响应材料偶氮苯衍生物AB-TPI中伯氨基的伸缩振动峰,这说明改性成功。



MSN 改性前;AM 改性后。

图4 介孔二氧化硅改性前后的红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of mesoporous silica before and after modification

由介孔二氧化硅改性前后的热重曲线的一次微分(DTG)曲线(图5)可知,在 $40\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段,介孔二氧化硅失去的主要是表面和孔道内的吸附水,在这一温度范围内,AM吸附的水分要远高于MSN表面吸附的水分,故MSN的失重率比AM的失重率大;在 $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段,MSN的失重是由模板剂的分解、燃烧造成的,而AM的失重是由光响应改性材料的分解、燃烧造成的,该阶段二者失重峰的差值表明,AM的表面接枝成功。

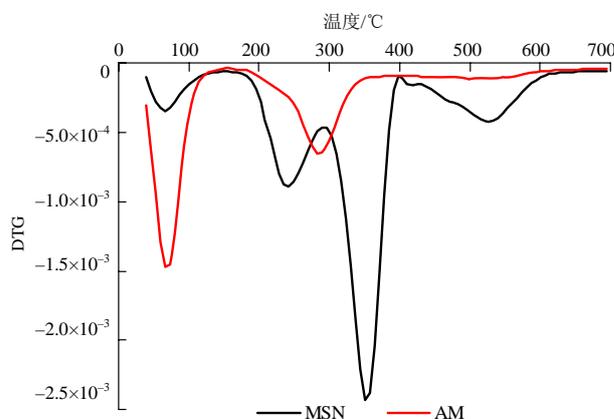


图5 MSN与AM的热重一次微分(DTG)曲线

Fig.5 The DTG curve of MSN and AM

2.3 改性介孔二氧化硅的光响应性能

由改性介孔二氧化硅(AM)的紫外光谱(图 6)可知,在黑暗条件下放置的 AM 甲醇溶液经紫外光照射后,在 365 nm 处的紫外吸收峰强度减弱,并在 450 nm 波长处出现新的吸收峰,证明改性后的介孔二氧化硅具有光响应性。AM 的光响应性能是由于其表面接枝了具有光响应性的偶氮苯衍生物(AB-TPI),当 AB-TPI 受到紫外光刺激后,其分子构型会发生转变^[22]。在黑暗条件下,AB-TPI 的构型为低能态的反式构型,而当 AM 受紫外光照射后,接枝的 AB-TPI 的构型由低能态的反式向高能态的顺式转变^[23]。锚定在介孔二氧化硅孔道外部的偶氮苯衍生物分子通过受紫外光照激发后发生的顺反异构来控制 AM 孔道的开关与闭合。

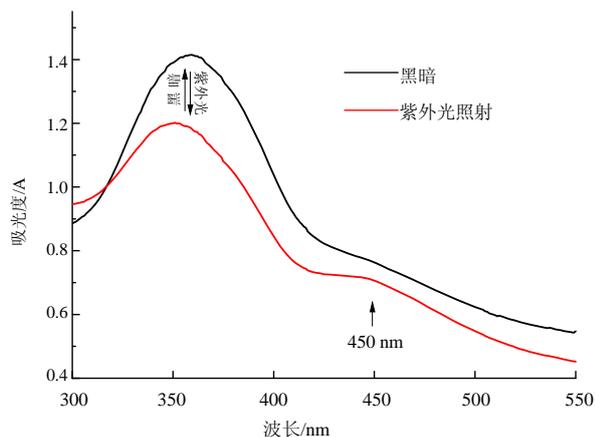


图 6 黑暗条件下和紫外光照射后 AM 的紫外吸收光谱

Fig.6 The ultraviolet absorption spectrum of AM in dark and ultraviolet light

3 结论

以 TEOS 为硅源,阳离子表面活性剂 CTATos 为模板剂,分别以 TEOA 和氨水为碱源,并通过调节乙醇与水的比例,制备得到了纳米级和亚微级尺寸的介孔二氧化硅;以对氨基偶氮苯和异氰酸酯基三乙氧基硅烷为原料合成的光响应分子为改性材料,采用嫁接法对介孔二氧化硅进行光响应功能化改性,通过 SEM、FTIR、UV-vis、TGA 等进行表征。制备纳米尺寸介孔二氧化硅最佳反应条件为:TEOS 1.56 mL、CTATos 1.92 g、TEOA 1.9 mL、乙醇 10.5 mL、水 74.5 mL,反应温度为 80 °C。制备亚微级尺寸介孔二氧化硅的最佳反应条件为:TEOS 1.56 mL、CTATos 1.92 g、氨水 1.9 mL、乙

醇 42 mL、水 43.5 mL。2 种尺寸的介孔二氧化硅球形粒子粒径均一,分散性良好。以 TEOA 为碱源时,所得粒子尺寸会随着 TEOA 用量的增加而减小;以氨水为碱源时,乙醇的添加会使介孔二氧化硅粒子获得更加均一的形貌和更好的分散性。改性得到的光响应性介孔二氧化硅微球在有光条件下,接枝的偶氮苯基团会受光照激发而发生顺反异构,使改性材料由稳定的反式结构转化为顺式结构,从而控制介孔二氧化硅孔道的开关,明显表现出对光的响应性。制备的改性介孔二氧化硅材料具有作为智能响应控制释放农药载体的潜力。

参考文献:

- [1] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359: 710-712.
- [2] JEELANI P G, MULAY P, VENKAT R, et al. Multifaceted application of silica nanoparticles: a review[J]. *Silicon*, 2020, 12(6): 1337-1354.
- [3] REEMA N, USHA N, ASHOK R, et al. Mesoporous Silica Nanoparticles: a comprehensive review on synthesis and recent advances[J]. *Pharmaceutics*, 2018, 10(3): 118-166.
- [4] LI W, ZHAO D Y. An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(10): 943-946.
- [5] PETKOVICH N D, STEIN A. Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013(42): 3721-3739.
- [6] HUO Q S, MARGOLESE D I, CIESLA U, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials[J]. *Nature*, 1994, 368: 317-321.
- [7] WU S H, MOU C Y, LIN H P. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(9): 3862-3875.
- [8] WAN Y, ZHAO D Y. On the controllable soft-templating approach to mesoporous[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(7): 2821-2860.
- [9] YANG P P, GAI S L, LIN J. Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(9): 3679-3698.
- [10] 郭明程, 陈立萍, 张佳, 等. 环境响应性载体材料在农药控释中的应用研究进展[J]. *农药学学报*, 2018, 20(3): 270-278.

GUO M C, CHEN L P, ZHANG J, et al. Recent progress

- on stimuli-responsive materials as pesticides controlled release carriers[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2018, 20(3): 270–278.
- [11] LI T, TENG D, MAO R Y, et al. Recent progress in preparation and agricultural application of microcapsules[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2019, 107(10): 2371–2385.
- [12] 许春丽, MUHAMMAD B, 徐博, 等. 荧光介孔二氧化硅负载丙硫菌唑纳米颗粒的制备及性能研究[J]. *农药学报*, 2020, 22(2): 1–14.
- XU C L, MUHAMMAD B, XU B, et al. Preparation and characterization of prothioconazole-loaded fluorescent mesoporous silica nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2020, 22(2): 1–14.
- [13] 林粤顺, 周红军, 周新华, 等. pH 响应性 PAA/毒死蜱/氨基化介孔硅缓释体系的制备与性能[J]. *化工学报*, 2016, 67(10): 4500–4507.
- LIN Y S, ZHOU H J, ZHOU X H, et al. Preparation and properties of pH-responsive control release system of PAA/chlorpyrifos/amino functionalized mesoporous silica[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(10): 4500–4507.
- [14] LIANG Y, GUO M C, FAN C, et al. Development of novel urease-responsive pendimethalin microcapsules using Silica-IPTS-PEI as controlled release carrier materials[J]. *Acs Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, 5(6): 4802–4810.
- [15] MAL N K, FUJIWARA M, TANAKA Y. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica[J]. *Nature*, 2003, 421: 350–353.
- [16] SUN D Q, HUSSAIN H I, YI Z F, et al. Delivery of abscisic acid to plants using glutathione responsive mesoporous silica nanoparticles[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(3): 1615–1625.
- [17] GAO Y H, ZHANG Y H, HE S, et al. Fabrication of a hollow mesoporous silica hybrid to improve the targeting of a pesticide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 105(1): 361–369.
- [18] SHAN B Q, XING J L, YANG T Q, et al. One-pot co-condensation strategy for dendritic mesoporous organosilica nanospheres with fine size and morphology control[J]. *Crystal Engineering Communications*, 2019, 21(27): 4030–4035.
- [19] LIU N, DUNPHY D R, RODRIGUEZ M A, et al. Synthesis and crystallographic structure of a novel photoresponsive azobenzene-containing organosilane[J]. *Chemical Communications*, 2003, 34(10): 1144–1145.
- [20] MÖLLER K, KOBLER J, BEIN T. Colloidal suspensions of nanometer-sized mesoporous silica[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(4): 605–612.
- [21] CHENG L, JIANG Y, YAN N, et al. Smart adsorbents with photoregulated molecular gates for both selective adsorption and efficient regeneration[J]. *Acs Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(35): 23404–23411.
- [22] LU M, FEDORYAK O D, MOISTER B R, et al. Bhc-diol as a photolabile protecting group for aldehydes and ketones[J]. *Organic Letters*, 2003, 5(12): 2119–2122.
- [23] WANG L X, XU J, ZHOU H T, et al. Cis-trans isomerization mechanism of 4-aminoazobenzene in the S₀ and S₁ states: A CASSCF and DFT study[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A-Chemistry*, 2009, 205(2): 104–108.

责任编辑: 罗慧敏

英文编辑: 罗维