



树枝状核壳结构聚苯乙烯/介孔氧化硅 纳米粒子的可控合成与结构调控

马翔宇¹, 陈爱莲², 王婉莹¹, 蔡文杰¹, 陈 杨¹

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 常州 213164;

2. 常州大学 机械工程学院, 常州 213164)

摘 要: 以无皂乳液聚合法制备的单分散聚苯乙烯(PS, 经二乙烯基苯交联处理)微球为内核, 借助油/水两相界面自组装过程在 PS 内核表面原位包覆树枝状介孔氧化硅(Dendritic mesoporous silica, D-mSiO₂), 制备具有完整核壳包覆结构的 PS/D-mSiO₂ 纳米粒子。红外光谱、X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜和氮气吸附脱附等分析结果显示: 所制备纳米粒子壳层中富含树枝状开放孔道, 且基本垂直于内核表面呈车辐放射状; 其平均孔径在 6.1~8.4 nm, 但内部孔道缺乏长程有序性。在本实验条件下, 随反应搅拌速率的增大, 最终产物的粒径尺寸(或包覆层厚度)呈先增大后减小的变化规律, 且过快或过慢的搅拌速率均不利于所得产物包覆结构完整性和孔径均匀性的提高。这可能与剪切力对于界面乳化、自组装以及动态漏斗式梯度生长过程的影响有关。

关键词: 介孔氧化硅; 树枝状孔道; 纳米粒子; 核壳结构; 油水两相体系

文章编号: 1004-0609(2019)-12-2757-09

中图分类号: TB383

文献标志码: A

介孔氧化硅材料^[1-4]具有比表面积大、孔隙率高、结构可控、生物相容性好以及表面易修饰等特点, 广泛应用于催化、吸附、选择性分离和药物载体等诸多领域^[5-7], 研究人员围绕介孔氧化硅的内部孔道调控开展大量工作。迄今为止, 已成功制备出蠕虫状、平形状、树枝状和圆环状等不同孔道结构的介孔氧化硅。例如, SHI 等^[8]在表面活性剂浓度较低的反应体系中制备出蠕虫状介孔氧化硅, 并实现对其粒径的控制; LUO 等^[9]则通过常规醇/水体系制备出具有平形状孔道的介孔氧化硅。值得注意的是, 上述两种孔道结构的介孔氧化硅内部孔道尺寸均较小(约 4 nm), 且孔径调控较为困难。

近年来, 具有大平均孔径(约 13 nm)树枝状介孔氧化硅, 凭借其优秀的渗透性、可接触性和机械稳定性^[10]成为介孔氧化硅领域中的一个研究热点, 其制备方法主要包括油/水两相分层法^[11]、微乳系统法^[12]、动态乙醚乳液系统法^[13]和软模板法^[14]等。与均相体系中常用的软模板法不同, 油/水双相分层法是一种在非均相体系下新型制备方法, 具备反应条件相对温和、过程和产物结构可控等优点。例如, XU 等^[11]以氯苯为油相、十六烷基三甲基氯化铵作为结构导向剂, 利用

油/水双相分层法得到新型单分散介孔氧化硅纳米粒子, 用于活性 β -半乳糖苷酶的定向输送。LEE 等^[12]则利用环己烷为油相, 制备出具有皱纹结构的层状介孔氧化硅颗粒, 在催化负载方面表现出特殊优势。最近, 研究人员通过双相分层连续生长的方法成功合成了具有三维开放孔道的树枝状介孔氧化硅材料, 在模拟体液中表现出更快的生物降解速率^[15-16]。

复合/功能化颗粒的结构设计与可控合成已成为氧化硅材料新的研究热点。迄今为止, 已制备出以银纳米粒子、氧化钴、实心氧化硅和聚苯乙烯(PS)为内核, 以放射状介孔氧化硅为包覆层的核壳结构纳米粒子^[17-21]。例如, 本课题组在前期工作^[22]中, 在常规醇/水反应体系中以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 阳离子表面活性剂)为表面模板剂, 在 PS 内核表面包覆具有蠕虫放射状孔道的介孔 SiO₂ 壳层, 证实该类型 PS/mSiO₂ 纳米粒子在实现高效无损伤超精密抛光方面具有重要应用价值。进一步利用基于原子力显微镜的纳米压痕技术, 拟合计算出 PS/mSiO₂ 纳米粒子的压缩弹性模量约为 5 GPa, 并指出介孔氧化硅壳层中丰富的孔结构有助于提高 PS/SiO₂ 纳米粒子的弹性响应。

为进一步研究核壳结构 PS/mSiO₂ 纳米粒子, 探索

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51405038, 51575058, 51875052)

收稿日期: 2018-11-06; **修订日期:** 2019-09-02

通信作者: 陈 杨, 副教授, 博士; 电话: 0519-86330066; E-mail: cy.jpu@126.com

实现其氧化硅壳层内部孔道调控的有效方法,本文以无皂乳液聚合法制备的交联 PS 微球为内核、以正己烷为上层油相,尝试利用油/水两相反应体系制备了以树枝状介孔氧化硅(Dendritic mesoporous silica, D-mSiO₂)为连续包覆层的 PS/D-mSiO₂ 纳米粒子。本文探索了搅拌速率等过程因素对产物壳层孔道结构及包覆层厚度的基本影响规律,初步分析了纳米粒子中树枝状介孔氧化硅壳层的生长机制与影响因素。在本课题组掌握的文献范围内,尚未发现关于利用油/水两相体系制备该类型核壳粒子(以有机物为内核)与结构调控的相关报道。

1 实验

1.1 试剂

正硅酸乙酯(TEOS)、十六烷基三甲基铵(CTAB)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP, 分子量约为3000)和1,2-二乙烯基苯(DVB)均购自上海化学试剂有限公司。无水乙醇(EtOH)购自国药化学试剂有限公司,三乙醇胺(TEA)和正己烷(C₆H₁₄)由江苏强盛功能化学股份有限公司提供。2,2'-偶氮二(2-二异丁基)二盐酸盐(AIBA)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。上述试剂均为分析纯,未经处理直接使用。苯乙烯(St)单体经5%(质量分数)氢氧化钠溶液处理除去阻聚剂。实验用水皆为去离子水。

1.2 样品的制备

本文通过两步法制备核壳结构 PS/D-mSiO₂ 纳米粒子。第一步,利用无皂乳液聚合法制备单分散交联 PS 微球,简要合成过程如下。依次将 St 单体(8.5 g)、PVP(2.0 g)、DVB(0.85 g)和去离子水(150.0 g)加入到250 mL 四口烧瓶(配备磁力搅拌器、N₂入口、Graham 冷凝器和加热套)。在磁力搅拌条件下抽真空,后通入 N₂ 驱氧,用油浴锅加热至 70 °C 后滴加由 AIBA (0.18 g) 和去离子水(30 g)组成的混合溶液引发聚合,随后在 300 r/min 的磁力搅拌条件下反应 10 h。整个过程在氮气保护下完成。反应结束后自然冷却至室温,备用。

第二步,树枝状介孔氧化硅壳层的包覆,典型制备过程如下所述。取预合成的 PS 乳液(1.0 g)分散在去离子水(30 g)中,超声处理 10 min 以避免团聚。随后向所得 PS 悬浮液中依次加入 CTAB(0.36 g)、TEA(0.18 g)和去离子水(30 g),置于 60 °C 条件下持续搅拌 1 h 至体系均匀稳定。再向上述反应液中滴加由 TEOS(0.78 g)和正己烷(20 mL)组成的混合物,并在保

持磁力搅拌下持续反应 10 h,反应温度维持在 60 °C,待反应结束后用去离子水和乙醇通过三次离心/再分散循环分离沉淀物。用 NH₄NO₃/乙醇溶液(10 mg/mL)反复洗涤所得产物,以选择性去除 CTAB 模板;样品最后再经乙醇和去离子水反复洗涤,分离、干燥后待测。在本实验中,将在搅拌转速分别为 150、220、300 和 500 r/min 条件下所得样品,依次标记为 PS/D-mSiO₂-1、PS/D-mSiO₂-2、PS/D-mSiO₂-3 和 PS/D-mSiO₂-4。

1.3 表征方法

用日本电子 JEM-2100 型高分辨透射电镜(TEM, 加速电压 120 kV)和德国蔡司 SUPRA-55 型场发射扫描电镜(FESEM, 加速电压 5 kV)分析样品的形貌和包覆结构。用 Avatar-370 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 每个样品扫描范围 4000~400 cm⁻¹)确定样品的特征官能团,以判断模板是否完全去除。样品的物相结构用 D/max 2500 PC 型 X 射线衍射仪(XRD)鉴定。在 77 K 下,用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 型吸附仪测定样品的氮吸附/解吸等温线。用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型计算平均孔径及孔径分布,用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型计算比表面积。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

所得 PS/D-mSiO₂-3 样品经萃取前后的 FTIR 谱如图 1 所示。其中,698 cm⁻¹ 附近处出现的吸收峰对应苯环共价伸缩振动,3028~2854 cm⁻¹ 处则出现苯环上

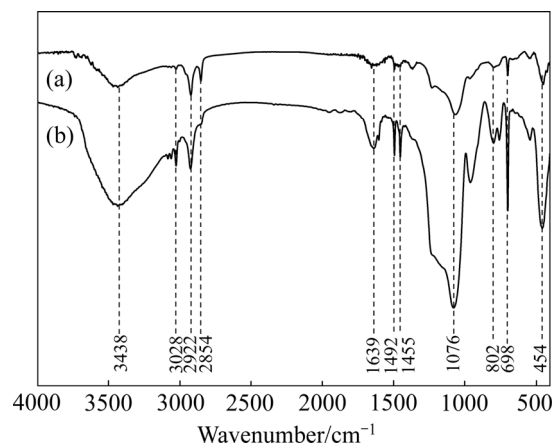


图1 纳米粒子样品的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of composite samples before(a) and after(b) treatment

C—H 键的伸缩振动峰, 表明样品中存在聚苯乙烯; 红外光谱图中 3028 、 1492 和 1455 cm^{-1} 附近处又出现 DVB 的 C=C—H 键和 C=C 的特征吸收峰^[23]。同时, 在 802 、 454 和 1076 cm^{-1} 附近处则出现了 Si—O—Si 键的吸收峰, 进一步说明所得纳米粒子样品中存在经 DVB 交联的聚苯乙烯和氧化硅。对比样品经处理前后的红外谱图可知, 处理后样品在 2854 cm^{-1} 附近处对应 CTAB 脂肪族碳链上的 C—H 拉伸振动峰消失, 表明 NH_4NO_3 /乙醇溶液可选择性去除产物中的 CTAB 模板。

2.2 电镜观察

图 2 所示为 PS 内核微球及包覆后所得纳米粒子的 FESEM 像。由图 2(a)可知, 本实验中所用 PS 内核基本呈规则球形, 单分散性良好且表面较为光滑, 利用 NanoMeasurer (Version: 1.2) 软件计算其粒径为 $(224\pm 5)\text{ nm}$ 。经介孔氧化硅包覆后, 纳米粒子样品(见图 2(b)~(f))表面则显得较为粗糙, PS/D-mSiO₂-1、

PS/D-mSiO₂-2、PS/D-mSiO₂-3 和 PS/D-mSiO₂-4 颗粒的粒径分别增至 $(251\pm 10)\text{ nm}$ 、 $(293\pm 10)\text{ nm}$ 、 $(301\pm 11)\text{ nm}$ 和 $(259\pm 13)\text{ nm}$ 。可知在给定内核的条件下, 最终产物的粒径或壳厚随搅拌速率的增大呈先增后减的变化规律。可以进一步看出, 在搅拌速率较低(150 r/min)条件下所得 PS/D-mSiO₂-1 颗粒(见图 2(e))样品的核壳包覆结构不够均匀, 可观察到部分裸露的 PS 内核, 且存在部分单独成核生长的介孔氧化硅颗粒。在搅拌速率为 500 r/min 条件制备的 PS/D-mSiO₂-4 样品(见图 2(f))中, 也同样可以观察到单独形核的颗粒。当搅拌速率为 220 和 300 r/min 时, 所得 PS/D-mSiO₂-2(见图 2(c))和 PS/D-mSiO₂-3(见图 2(d))产物的球形度和单分散性均保持较好, 且包覆均匀完整。PS/D-mSiO₂-3 样品的高倍 FESEM 像(见图 2(e))进一步显示, 样品表面较为疏松且存在纳米尺寸孔洞。上述结果表明, 过高或过低的搅拌速率均不利于形成均匀完整核壳包覆结构。

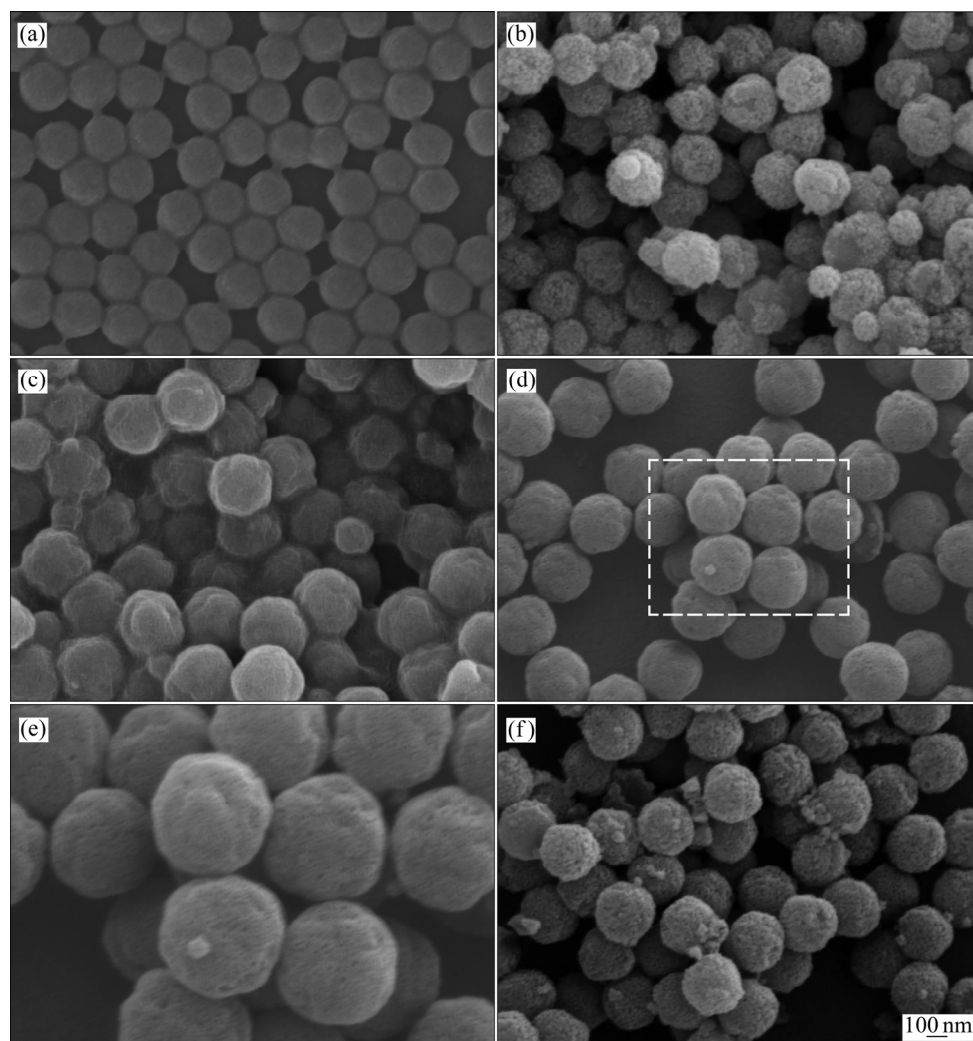


图 2 样品的 FESEM 像

Fig. 2 FESEM images of samples: (a) PS; (b) PS/D-mSiO₂-1; (c) PS/D-mSiO₂-2; (d), (e) PS/D-mSiO₂-3; (f) PS/D-mSiO₂-4

利用 TEM 进一步表征了纳米粒子的核壳包覆结构。如图 3 所示, 纳米粒子的中部与边缘之间存在较为明显的电子衬度差, 说明样品具有典型的核壳包覆结构(PS 和介孔氧化硅分别为内核和壳层)。利用 TEM 像中的标尺可估算出, 所得 PS/D-mSiO₂-1、PS/D-mSiO₂-2、PS/D-mSiO₂-3 和 PS/D-mSiO₂-4 样品的氧化硅包覆层厚度分别约为 16、32、41 和 21 nm, 样品壳厚同样呈现出随反应体系搅拌速率的提高先增大后减小的趋势。由纳米粒子 PS/D-mSiO₂-3 的高倍 TEM 像(见图 3(d))进一步可知, 样品介孔氧化硅壳层中存在大量树枝状开放孔道, 且指向均基本垂直于内核表面。上述电镜分析结果均表明, 油水两相反应体系中反应搅拌速率对产物的粒径均匀性、壳层厚度、核壳完整性, 以及孔道的形成等方面均具有明显影响。

2.3 孔结构分析

对样品进行小角衍射测试(见图 4), 进一步分析了纳米粒子壳层中介孔氧化硅孔结构的有序化程度。首先从插入的广角谱图中可以看出, 仅在 $2\theta=21^\circ$ 的位置

出现了一个非晶衍射峰, 说明样品具有无定形结构^[24]。与 SBA-15 和 MCM-41 等常规介孔氧化硅材料不同, 图 4 中样品的小角 XRD 谱均未出现明显的低角度衍射峰, 说明介孔氧化硅壳层中树枝状孔道不具备长程有序性。一方面可能是由于在油水两相反应过程中, 油相正己烷对 CTAB 胶束的自组装过程产生影响, 导致其内部结构受到破坏最终形成无序孔道。另一方面, 较大的孔径亦可能导致介孔氧化内部介孔的重组, 从而降低了孔道结构的有序性。例如, JANA 等^[25]曾在水热条件下制备出了孔径较大的介孔氧化硅材料, 发现以三甲基苯、异丙基苯或二异丙基苯等作为化学辅助剂时, 易导致形成具有无序孔道结构的介孔氧化硅, 样品的小角衍射谱中亦未出现明显的低角度衍射峰。

为了进一步确定介孔氧化硅壳层的孔径分布、平均孔径和孔体积等结构参数, 对样品进行了氮气吸附脱附测试, 相应的孔结构参数如表 1 所列。图 5 所示为 PS/D-mSiO₂ 纳米粒子的吸附/脱附等温线及相应的孔径分布曲线。由图 5(a)、(c)、(e)和(f)可知, 4 种纳

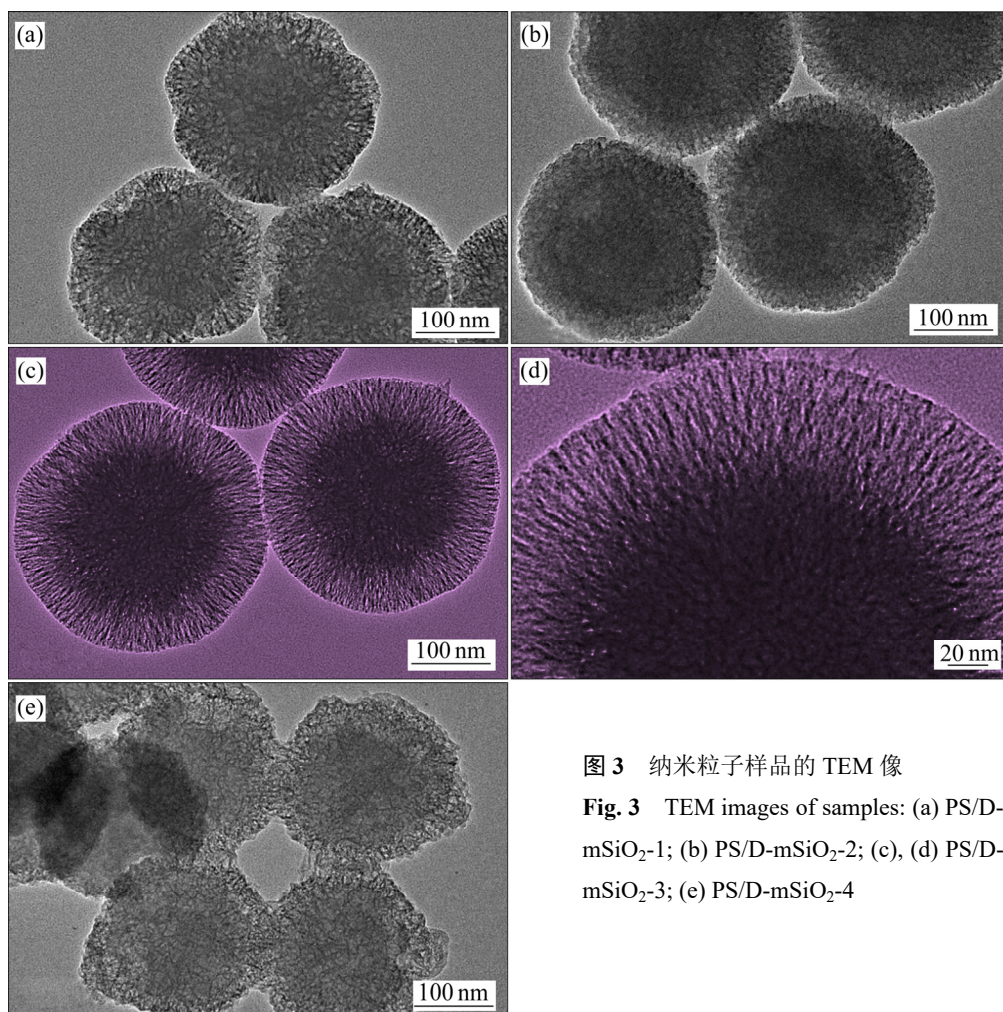


图 3 纳米粒子样品的 TEM 像

Fig. 3 TEM images of samples: (a) PS/D-mSiO₂-1; (b) PS/D-mSiO₂-2; (c), (d) PS/D-mSiO₂-3; (e) PS/D-mSiO₂-4

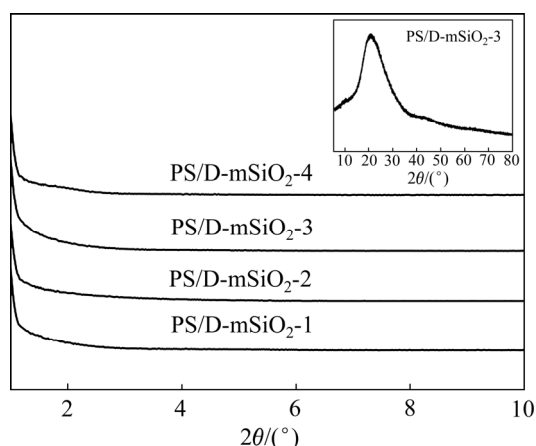


图 4 纳米粒子样品的小角及插入的广角 XRD 谱

Fig. 4 Low-angle and wide-angle (inset) XRD patterns of composite samples

米粒子样品均具有 IV 型等温线和 H_2 型滞后环, 表现出典型介孔材料吸脱附的特征。当相对压力 p/p_0 大于 0.4 时, 等温线上出现了明显的滞后环, 说明在 $p/p_0=0.4\sim0.55$ 处发生明显的毛细管冷凝现象, 可能源自于介孔孔道与氮气分子之间的强相互作用, 使得低相对压力(p/p_0)下的等温线更偏向 Y 轴。可能由于张力强度效应^[26]的影响, 致使等温线 p/p_0 在 0.45 左右时突然上扬, 最终达到饱和。图 5(b)、(d)、(f)和(h)所示为 4 组样品的孔径分布曲线, 可以看出通过吸附支和脱附支计算得出孔分布与平均孔径存在明显差异。由于张力强度效应的存在, 导致脱附支得出的孔分布曲线在 3.5 nm 附近处均出现了一个孔分布峰, 则不能真实地反映样品中存在的孔结构。当样品内部存在复杂孔结构和宽孔径分布时, 由于大孔内部的脱附往往滞后于小孔, 易导致吸附支计算得出的平均孔径通常大于脱附支的解析计算结果。综上所述可知, 对本实验所得孔道结构较为复杂的树枝状介孔氧化硅材料而言, 利用吸附支得出的孔径分布及平均孔径数据则更为可

信。此外, 在搅拌速率为 300 r/min 条件下所得 PS/D-mSiO₂-3 纳米粒子的孔分布较窄(见图 5(f)), 表明孔径尺寸较为均一。而当搅拌速率过高或过低时, 由于界面剪切力过大或过小均可能导致出现多个孔分布峰。如表 1 所列, 所得 PS/D-mSiO₂ 纳米粒子的平均孔径在 6~9 nm 范围内(吸附支计算数据), 孔体积在 0.3~0.5 cm³/g。

2.4 机理讨论

结合图 6 给出的制备过程示意图, 对具有树枝状壳层的核壳结构 PS/D-mSiO₂ 纳米粒子的可能形成机制与影响因素做如下讨论。

树枝状介孔氧化硅在油水双相分层反应体系中的形成, 可能涉及内核表面杂化胶束的形成、漏斗状梯度组装和介孔孔道的生长等一系列复杂过程。反应初期, 尽管 PS 内核与 CTAB 之间存在电荷间斥力, 但 PS 表面的 PVP 与溶液中的 CTAB 会在非共价键的弱相互作用的驱动下, 相互缔合并自组装成有序的高分子自组装体结构的棒状胶束软模板。这些棒状胶束倾向于稳定吸附在 PS 内核表面, 呈放射状排列。此外, 聚合过程中引入的交联剂 DVB 则有助于提高聚苯乙烯在油水体系中的整体结构稳定性, 最终利于介孔氧化硅壳层的均匀完整包覆。在磁力搅拌和重力的作用下, CTAB 和正己烷分子之间产生强疏水相互作用, 正己烷可能被预先形成的 CTAB 胶束连续吸收形成水包油半乳液胶束, 这可能与“相似相溶”作用有关。另外, CTAB 和正己烷的良好匹配链长也有助于稳定杂化胶束。在本实验条件下, 利用碱性 TEA 调节反应体系中水相的 pH 值, 可通过 TEA 的催化作用使得 TEOS 发生水解和缩合, 在油/水界面处产生低聚物硅酸盐纳米团簇。由于存在亲水性 Si—OH 基团, 可连续排列在半壳的弯曲界面的亲水区域。当硅酸盐低聚物达到临界成核浓度时, 硅酸盐低聚物可进一步进入水相以触发成核过程。通过对反应体系连续温和搅拌,

表 1 纳米粒子的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of composite samples

Sample	Average particle size ^a /nm	Average shell thickness ^b /nm	Average pore size ^c /nm		Pore volume ^d / (cm ³ ·g ⁻¹)
			Adsorption	Desorption	
PS/D-mSiO ₂ -1	251	16	6.6	5.2	0.40
PS/D-mSiO ₂ -2	293	32	6.1	5.1	0.38
PS/D-mSiO ₂ -3	301	41	7.2	5.2	0.41
PS/D-mSiO ₂ -4	259	21	8.4	6.6	0.47

a: Determined by FESEM observation; b: Determined by TEM observation; c: BJH method from adsorption and desorption branches;

d: Single point pore volume determined at relative pressure of $p/p_0=0.99$

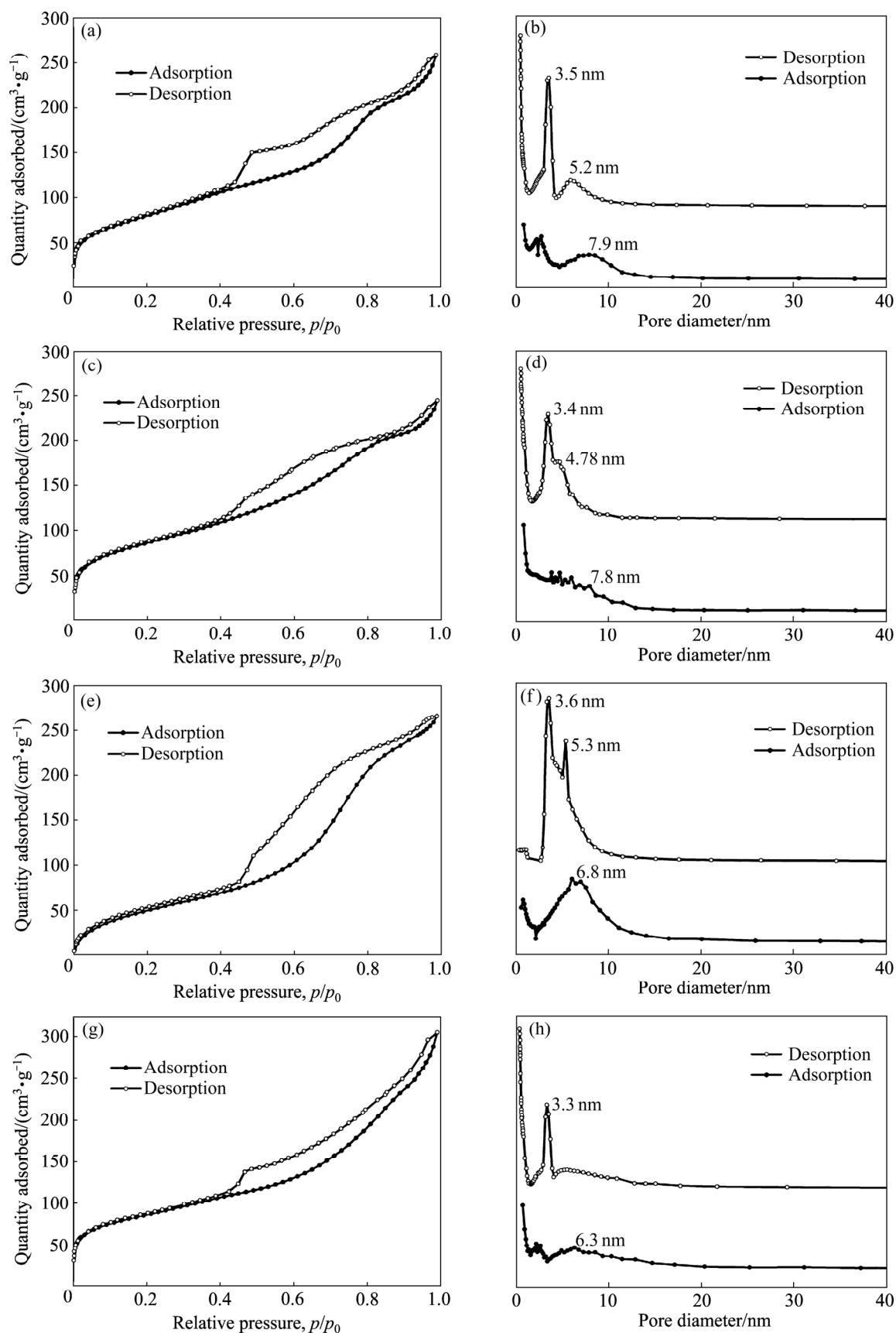


图5 纳米粒子样品的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of nano-particles samples: (a), (b) PS/D-mSiO₂-1; (c), (d) PS/D-mSiO₂-2; (e), (f) PS/D-mSiO₂-3; (g), (h) PS/D-mSiO₂-4

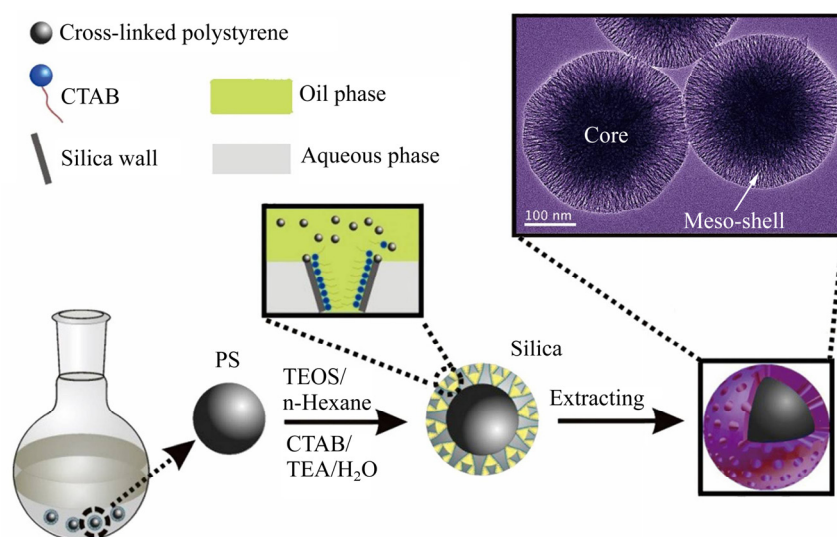


图 6 纳米粒子的制备过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of fabrication procedure for PS/D-mSiO₂ composites

硅酸盐/表面活性剂/油杂化胶束可在水相中扩散迁移到达界面, 并与含有低聚物的曲率乳液胶束接触, 以实现具有“漏斗状”曲率界面的进一步生长和组装。随后硅酸盐低聚物进一步发生聚合和缩合以形成新生孔壁, 再以半乳液作为模板后进入水相。随着界面乳化、组装、缩聚和梯度生长过程的循环发生, 最终形成“漏斗状”介孔孔道结构。由于油水半乳液胶束直径的限制, 硅酸盐往往难以沿着“漏斗”状介孔孔道的原始梯度方向持续聚合和交联, 因此形成 Y 型树枝状介孔孔道。

本实验则着重考察搅拌速度对产物壳层厚度的基本影响规律。结果显示, 随搅拌速率(150~500 r/min)的增大, 纳米粒子壳层的厚度呈现先增大后减小的趋势, 这可能由于剪切力对于界面乳化、组装、缩聚和“漏斗式”梯度生长过程的影响所致^[27]。当搅拌速率较低(150 r/min)时, 过小的剪切力可能导致 CTAB 胶束未被完全吸收形成水包油的半乳液胶束。在随后加入 TEOS 时, 使得 TEOS 进入水相的扩散速度被限制、部分 TEOS 未被半乳液胶束吸收, 最终导致形成的树枝状介孔氧化硅的厚度较小。随着搅拌速度(220 或 300 r/min)的提高, 适当的剪切作用使得油相与水相保持合适间距, 有助于将 TEOS 及其衍生物所形成的胶束在水相中 CTAB 胶束作用下输送至内核表面。随着 TEOS 扩散和水解速率显著增加, 进而促进了介孔壳层的生长并最终使得壳厚增大。而当搅拌速率过快(500 r/min)时, 可能是由于过大的剪切力破坏了半乳液胶束, 将油水双相转变成微乳液相。导致消耗过多的 CTAB 胶束, 并使得 TEOS 及其衍生物胶束浓度降低, 最终使得外部壳层的生长速度受到限制、包覆

层厚度相应降低。关于介孔氧化硅树枝状孔道的确切形成机制及过程各影响因素仍有待进一步深入探索。

3 结论

1) 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为结构导向模板剂、正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体、三乙醇胺(TEA)为催化剂、正己烷(n-hexane)为油相, 利用油/水两相反应体系结合选择性刻蚀手段, 在聚苯乙烯(PS)内核表面包覆树枝状介孔氧化硅(D-mSiO₂)壳层, 制备了具有完整核壳包覆结构的 PS/D-mSiO₂ 纳米粒子。

2) 所得纳米粒子的粒径分别为(251±10) nm、(293±10) nm、(301±11) nm 和(259±13) nm, 包覆层厚度分别约为 16、32、41 和 21 nm, 平均孔径为 6.1~8.4 nm, 孔体积在 0.38~0.47 cm³/g。发现随搅拌速率(150~500 r/min)的增大, 纳米粒子的粒径或壳厚呈先增大后减小的趋势, 可能与剪切作用对界面乳化、组装、缩聚和“漏斗式”梯度组装过程的影响有关。

3) 在本实验条件下, 当搅拌速率为 300 r/min 时, 所得产物的核壳包覆完整性和孔道均匀性较优。所合成的树枝状 PS/D-mSiO₂ 纳米粒子具有开放式三维孔道结构, 有望在催化、生物医学和超精密表面加工等方面具有潜在应用价值。

REFERENCES

- [1] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, VARTULI J C, BECK J S. Ordered mesoporous molecular sieves

- synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359: 710–712.
- [2] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, VARTULI J C, BECK J S, SCHRAMM S E. Molecular or supramolecular templating: Defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves[J]. *Chemistry of Materials*, 1994, 6(10): 1816–1821.
- [3] ANAGISAWA T Y, SHIMIZU T, KURODA K, KATO C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1990, 63: 988–992.
- [4] INAGAKI S, FUKUSHIMA Y, KURODA K. Synthesis and characterization of highly ordered mesoporous material; FSM-16, from a layered polysilicate[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 84: 125–132.
- [5] 张一颖, 闫宇强, 曹发海. 介孔氧化硅微囊反应器中不对称氢转移合成手性 α -苯乙醇的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2018, 32(5): 106–113.
- ZHANG Yi-yin, YAN Yu-qiang, CAO Fa-hai. Synthesis of chiral α -phenylethanol by asymmetric transfer hydrogenation in a mesoporous silica microcapsule reactor[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2018, 32(5): 106–113.
- [6] 陈孟秋, 陈云, 舒杼, 王珏, 邬红娟, 郭利民. 埃洛石原料无模板法制备高比表面积介孔氧化硅及其在亚甲基蓝吸附中的应用[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(12): 1365–1370.
- CHEN Meng-qiu, CHEN Yun, SHU Zhu, WANG Jue, WU Hong-juan, GUO Li-ming. Template-free synthesis of mesoporous silica with high specific surface area from natural halloysite and its application in methylene blue adsorption[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, 33(12): 1365–1370.
- [7] 潘珊, 李永生, 施剑林. 共担载阿霉素/血红蛋白树枝状介孔硅球的制备及其生物性能研究[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(10): 1097–1102.
- PAN Shan, LI Yong-sheng, SHI Jian-lin. Facile synthesis of dendritic mesoporous silica nanoparticles for Co-loading of doxorubicin and hemoglobin[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, 33(10): 1097–1102.
- [8] SHI Y T, CHENG H Y, GENG Y, NAN H M, CHEN W, CAI Q, CHEN B H, SUN X D, YAO Y W, LI H D. The size-controllable synthesis of nanometer-sized mesoporous silica in extremely dilute surfactant solution[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 120: 193–198.
- [9] LUO L L, LIANG Y C, EEICHSEN E S, ANWANDER R. Monodisperse mesoporous silica nanoparticles of distinct topology[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 495: 84–93.
- [10] POLSHETTIWAR V, CHA D, ZHANG X X, BASSET J M. High-surface-area silica nanospheres (KCC-1) with a fibrous morphology[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(50): 9846–9850.
- [11] XU C, YU M H, NOONAN O, ZHANG J, SONG H, ZHANG H W, LEI C, NIU Y T, HUANG X D, YANG Y N, YU C Z. Core-Cone structured monodispersed mesoporous silica nanoparticles with ultra-large cavity for protein delivery[J]. *Small*, 2016, 11(44): 5949–5955.
- [12] MOON D, LEE J. Tunable synthesis of hierarchical mesoporous silica nanoparticles with radial wrinkle structure[J]. *Langmuir*, 2012, 28(33): 12341–12347.
- [13] DU X, HE J H. Fine-tuning of silica nanosphere structure by simple regulation of the volume ratio of cosolvents[J]. *Langmuir*, 2010, 26(12): 10057–10062.
- [14] XIONG L, DU X, SHI B Y, KLEITZ F, QIAO S Z. Tunable stellate mesoporous silica nanoparticles for intracellular drug delivery[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(8): 1712–1721.
- [15] SUN Z B, CUI G J, LI H Z, ZHANG L, TIAN Y X, YAN S Q. A cost-effective porous carbon derived from pomelo peel for the removal of methyl orange from aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 489: 191–199.
- [16] KARANDIKAR P R, LEE Y J, KWAK G, WOO M H, PARK S J, PARK H G, HA K S, JUN K W. Co_3O_4 @mesoporous silica for fischer-tropsch synthesis: Core-shell catalysts with multiple core assembly and different pore diameters of shell[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(38): 21975–21985.
- [17] JIANG W J, WU C L, ZHANG R R. General assembly of organic molecules in core-shell mesoporous silica nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2012, 77(23): 100–102.
- [18] CHEN Y, CHEN A L, QIN J W. Polystyrene core-silica shell composite particles: Effects of mesoporous shell structures on oxide CMP and mechanical stability[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(11): 6548–6558.
- [19] SHEN D K, CHEN L, YANG J P, ZHANG R Y, WEI Y, LI X M, LI W, SUN Z K, ZHU H W, ABDULLAH A M, ELZATAHRY A A, ZHANG F, ZHAO D Y. Ultradispersed palladium nanoparticles in three-dimensional dendritic mesoporous silica nanospheres: Toward active and stable heterogeneous catalysts[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7(31): 17450–17459.
- [20] ZHAO D Y, LIU Z W, CHE R C, ELZATAHRY A A. Direct imaging Au nanoparticle migration inside mesoporous silica channels[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10455–10460.

- [21] ZHANG Y B, QIAN X F, XI H A, YIN J, ZHU Z K. Preparation of polystyrene core-mesoporous silica nanoparticles shell composite[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(1): 222–225.
- [22] CHEN Y, LI Z F, QIN J W, WANG Y Y. Core/shell composites with polystyrene cores and meso-silica shells as abrasives for improved chemical mechanical polishing behavior[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, 17(9): 363.
- [23] SUDJAIPRAPARAT N, KAEWSANEHA C, NUASAEN S, TANGBORIBOONAT P. One-pot synthesis of non-spherical hollow latex polymeric particles via seeded emulsion polymerization[J]. *Polymer*, 2017, 121: 165–172.
- [24] DESHMUKH P, BHATT J, PESHWE D, PATHAK S. Determination of silica activity index and XRD, SEM and EDS studies of amorphous SiO₂ extracted from rice husk ash[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2012, 65(1): 63–70.
- [25] JANA S K, NISHIDA R, SHINDO K, KUGITA T, NAMBA S. Pore size control of mesoporous molecular sieves using different organic auxiliary chemicals[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 68(1): 133–142.
- [26] BURGESS C G V, EVERETT D H. The lower closure point in adsorption hysteresis of capillary condensation type[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1970, 33: 611–614.
- [27] YUE Q, LI J L, ZHANG Y, WANG X Q, ELZATAHRY A A, WANG C, LI W, CHENG X W, ALGHAMDI A, ABDULLAH A M, DENG Y H, ZHAO D Y. An interface coassembly in biliquid phase: Toward core-shell magnetic mesoporous silica microspheres with tunable pore size[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 13282–13289.

Controlled synthesis and structural regulation of dendritic polystyrene/mesoporous-silica nanoparticles with core-shell structure

MA Xiang-yu¹, CHEN Ai-lian², WANG Wan-ying¹, CAI Wen-jie¹, CHEN Yang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The monodispersed polystyrene (PS) spheres were obtained via a soap-free emulsion polymerization method using divinylbenzene as a crosslinker. The cross-linked PS cores were uniformly coated with dendritic mesoporous silica (D-mSiO₂) shells via a developed Stöber method accompanied by the self-assembly of CTAB micelles with TEOS in terms of an oil-water biphasic system, and the PS/DmSiO₂ nanoparticles with a well-defined core/shell structure were prepared. The obtained hybrids were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, low-angle X-ray diffraction, transmission electron microscopy, field emission scanning electron microscopy and nitrogen adsorption-desorption measurement. The results show that the silica shells are composed of abundant dendritic and three-dimensional mesopores, and the radial meso-channels (6.1–8.4 nm) are perpendicular to the surfaces of PS cores. As confirmed by low-angle XRD, the meso-channels in the silica shells are not in long-range order. For a given PS core, the particle size (or shell thickness) of composites increases firstly and then decreases as the stirring rate increasing. Under the experimental conditions, an appropriate stirring rate contributes to the improvement of the structural integrity and pore size uniformity of the final products. The possible formation mechanism involves the interfacial emulsion to form oil-water hemimicelles, exclusive composite micelles on the solid nuclei, funneling gradient assembly, and growth of the mesochannels.

Key words: mesoporous silica; dendritic mesopore; nanoparticle; core-shell structure; oil-water biphasic system

Foundation item: Projects(51405038, 51575058, 51875052) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2018-11-06; **Accepted date:** 2019-09-02

Corresponding author: CHEN Yang; Tel: +86-519-86330066; E-mail: cy.jpu@126.com

(编辑 王超)