

· 研究简报 ·

纳米 SiO₂ 表面改性及其对阿维菌素吸附性能的影响

刘 琪¹, 崔海信^{* 1}, 孙长娇¹, 黎汉生², 顾 微¹, 林春梅¹

(1 中国农业科学院 农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081; 2 北京理工大学 化工与环境学院, 北京 100081)

摘 要: 采用硅烷偶联剂 KH-570 对纳米 SiO₂ 进行了表面接枝改性, 并探讨了改性材料对阿维菌素的吸附性能。通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 等技术对表面改性纳米 SiO₂ 的结构和性能进行了分析。结果表明, 纳米 SiO₂ 粒子经 KH-570 进行表面改性后, 其分散性得以改善, 对阿维菌素的包封率比改性前的大幅提高, 提高率最高达 92.6%。用 KH-570 改性的纳米 SiO₂ 可作为一种较为理想的新型生物农药载体。

关键词: 纳米 SiO₂; 表面改性; 阿维菌素; 吸附

DOI 10.3969/j.issn.1008-7303.2010.01.17

中图分类号: TQ361.6

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2010)01-0101-04

Effects of surface modification of SiO₂ nanoparticles on the adsorption of abamectin

LU Q¹, CUI Haixin^{* 1}, SUN Chang-jiao¹, LI Han-sheng²,
GU Wei¹, LIN Chun-mei¹

(1. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture,
Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;

2. School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract SiO₂ nanoparticles were modified by silane coupling agent KH-570 and their effects on the adsorption capacity of abamectin were studied. The structure and physicochemical properties of silane modified SiO₂ were characterized by XRD, SEM and FTIR. It was shown that SiO₂ nanoparticles were modified by KH-570 successfully and dispersivity of the surface modified SiO₂ nanoparticles was improved. As a result, SiO₂ nanoparticles modified by KH-570 can be used as an ideal carrier for biological pesticides.

Key words SiO₂ nanoparticles; surface modification; abamectin; adsorption

阿维菌素 (abamectin) 杀虫活性高、防治效果好, 但在光照条件下易分解, 并且在水中溶解度很低。研究表明, 将阿维菌素负载于具有缓控释放功能的纳米药物载体材料上, 可以实现药物缓控释

放、抑制药物光降解等功能^[1]。韩志任等人的研究也表明, 阿维菌素能够被包封于脲醛树脂囊壁内, 从而表现出较好的缓释性能^[2]。

在众多的纳米药物载体材料中, 纳米 SiO₂ 是一

收稿日期: 2009-08-08 修回日期: 2009-11-25

作者简介: 刘琪 (1983-), 女, 辽宁省沈阳市人, 研究实习员, 主要从事纳米材料在农业领域应用方面的研究; * 通讯作者 (Author for correspondence); 崔海信 (1963-), 男, 吉林扶余县人, 研究员, 博士生导师, 主要从事农业纳米生物技术方面的研究, 电话: 010-82106013

E-mail haixincui@caj.ac.org.cn

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863”计划) 重大项目 (2006AA10A203, 2007AA21808-9); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金

种新型药物载体释放系统^[3],对于某些杀虫剂和杀菌剂具有很好的缓释效果。纳米 SiO₂由于具有良好的稳定性和紫外线反射能力,对于某些在光照下易分解的药物,还可以起到一定程度的保护作用^[4,5]。遗憾的是,由于纳米 SiO₂粒径小、比表面积大,因而易出现团聚效应^[6];另外,由于纳米 SiO₂粒子表面存在大量羟基^[7],使其表面呈极性和强亲水性,与亲脂性药物的亲和力差,且在非极性体系中难以分散,限制了其在亲脂性药物上的应用。因此,制备粒径分布均匀、分散性良好、具有疏水性的纳米 SiO₂成为其作为药物载体应用上的一个重要研究课题^[8]。为改善纳米 SiO₂与基体物质的相容性和分散性,必须对其进行表面改性处理^[9],降低其表面极性,增强其与疏水性药物的亲和力。目前关于纳米 SiO₂表面改性的研究报道较多^[10-14],但尚未见到将表面改性纳米 SiO₂作为农药载体的报道。

硅烷偶联剂(SCA)是最具代表性的偶联剂之一,其对表面具有羟基的无机粒子最有效,非常适合于纳米 SiO₂的表面改性^[11,15]。其中,用 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-570)处理的纳米 SiO₂表面含有的聚合物多,分散性好,适用于作为纳米 SiO₂表面接枝聚合改性的处理剂^[16]。但是,在已有的关于纳米 SiO₂表面改性的研究报道中,有部分研究是先将硅烷偶联剂水解,再使其与纳米 SiO₂表面的硅羟基作用^[14,17],其缺点是硅烷偶联剂的水解产物易发生自聚合而影响改性效果。为了避免这一问题,本研究采用硅烷偶联剂 KH-570,在不同有机溶剂中(无水条件下)对纳米 SiO₂进行了表面改性,对改性产物的结构和性能进行了研究,并探讨了改性产物对阿维菌素吸附性能的影响。

1 实验部分

1.1 药剂及仪器

阿维菌素(abamectin)原药,纯度 95%,华北制药集团爱诺有限公司提供;纳米 SiO₂ H_n-2型(平均原始粒径 < 50 nm),山东淄博海纳高科材料有限公司产品; γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(硅烷偶联剂,代号 KH-570),纯度 98%,北京市申达精细化工有限公司产品;其余试剂为分析纯。

X'Pert PRO MPD X 射线衍射仪(荷兰 PANalytical 公司);N5 纳米粒度分析仪(美国 Beckman Coulter 公司);日立 S-570 扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司);Nexus 670 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);Waters 2695 型高效

液相色谱仪(美国 Waters 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米 SiO₂ 表面改性 取在 400 °C 下活化 5 h 的纳米 SiO₂ 10 g 及 KH-570 2 mL,分散于经 3A 分子筛除水的 150 mL 甲苯中,超声分散 15 min 电磁搅拌下加热回流反应 24 h,冷却后经 13 000 r/min 离心,将沉淀物用无水乙醇充分洗涤,烘干,得到表面改性纳米 SiO₂。

1.2.2 材料表征与药物检测 改性后纳米 SiO₂ 的结构通过 X 射线衍射仪进行表征;样品粒度采用纳米粒度分析仪测试;形貌分析采用扫描电子显微镜观测;红外光谱分析采用 KBr 压片法,用傅立叶变换红外光谱仪测定;阿维菌素浓度采用高效液相色谱仪检测,色谱条件为:检测波长 245 nm(检测器 HDA, Waters 996);色谱柱 Waters Symmetry C₁₈柱,250 mm × 4.6 mm,5 μ m;流速 1 mL/min;流动相为甲醇-水 = 88:12(体积比);柱温 25 °C。

1.2.3 载药纳米粒子制备 取一定量表面改性的纳米 SiO₂ 和阿维菌素原药,超声分散于不同溶剂中,配制成含阿维菌素质量浓度为 10 mg/mL 及含改性纳米 SiO₂ 质量浓度为 2 mg/mL 的悬浮液。将其置于恒温振荡器中低速振荡 4 d,样品经 13 000 r/min 离心分离 15 min 在 -80 °C 下冷冻干燥,制成阿维菌素纳米载药粒子。其上清液中阿维菌素的质量采用高效液相色谱仪测定,并按(1)式计算包封率。

$$\eta = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η ——包封率; m_0 ——载药前溶剂中阿维菌素的质量; m_1 ——载药并离心后上清液中阿维菌素的质量。

2 结果与讨论

2.1 改性前后纳米 SiO₂ 的结构分析

由纳米 SiO₂ 改性前后的红外光谱图(见图 1)可以看出:改性前后的样品均在 1 083 cm⁻¹处有一个极强的宽吸收峰,应为 SiO₂ 中 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰;与改性前的样品相比,用 KH-570 处理的纳米 SiO₂ 在 1 730 cm⁻¹左右出现了明显的 α 、 β 不饱和酯的羰基特征吸收峰,这表明偶联剂分子被键联到了纳米 SiO₂ 上。

纳米粒度分析仪对样品粒度的测定结果表明:纳米 SiO₂ 改性前后的平均粒径分别为 71 和 55 nm。这是因为在改性纳米 SiO₂ 表面键联了偶联剂分子

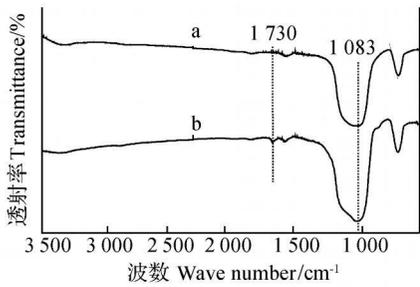


图 1 改性前后纳米 SiO_2 的红外光谱图

Fig 1 FTIR spectra of non-modified and modified SiO_2 samples

(a) 改性前纳米 SiO_2 ; (b) 改性后纳米 SiO_2 。
(a) non-modified SiO_2 ; (b) modified SiO_2 .

中的疏水性基团,当粒子相互靠近时,基团之间的位阻效应可导致体系能量升高和自由能增大,从而在粒子之间产生空间位阻势垒,抑制团聚效应的发生^[13]。扫描电子显微镜 (SEM) 观察结果 (见图 2) 也证实了这一点,改性后的材料分散性更好。

此外, X 射线衍射结果表明: 在未改性的纳米 SiO_2 谱图上有一个散射峰, 未出现晶体衍射峰, 这说明该粉末属于无定形结构; 改性后的纳米 SiO_2 谱图中也没有出现晶体衍射峰, 说明表面改性并未显著地改变纳米 SiO_2 的主体结构。

2.2 改性前后纳米 SiO_2 的载药性能

改性前后纳米 SiO_2 材料对阿维菌素载药性能的实验结果见表 1。

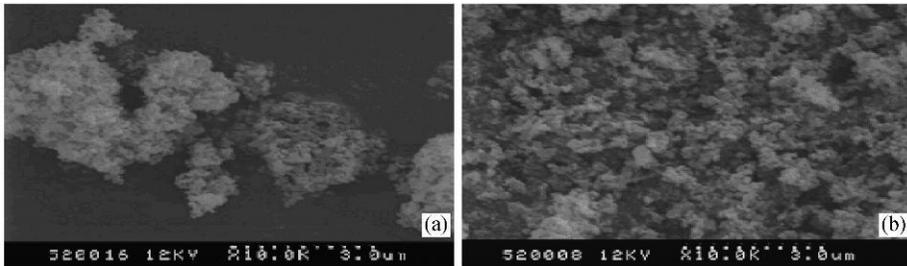


图 2 改性前后纳米 SiO_2 的扫描电子显微 (SEM) 图

Fig 2 SEM photographs of non-modified and modified SiO_2 samples

(a) 改性前纳米 SiO_2 ; (b) 改性后纳米 SiO_2 。
(a) non-modified SiO_2 ; (b) modified SiO_2 .

表 1 改性前后的纳米 SiO_2 对阿维菌素的吸附性能比较

Table 1 Comparison of adsorption between non-modified and modified SiO_2 for abamectin

溶剂 Solvents	阿维菌素包封率 Abamectin encapsulation efficiency /%		提高率 Increased rate /%
	未改性纳米 SiO_2 Non-modified SiO_2	改性纳米 SiO_2 Modified SiO_2	
	甲醇 Methanol	23.1	
乙醇 Ethanol	21.8	38.1	74.8
氯仿 Chloroform	19.9	34.8	74.9
甲苯 Toluene	18.9	36.4	92.6

在初始浓度和吸附时间相同的条件下, 改性纳米 SiO_2 在甲醇、乙醇、氯仿、甲苯 4 种溶剂中对于阿维菌素的包封率都显著高于未改性的纳米 SiO_2 。溶剂对改性纳米 SiO_2 载药能力影响的顺序由小到

大为: 甲醇 < 氯仿 \approx 乙醇 < 甲苯, 这可能与改性后的材料表面、溶剂以及阿维菌素分子之间的相互作用密切相关。其中, 改性纳米 SiO_2 在甲苯中对阿维菌素的包封率比未改性纳米 SiO_2 提高了 92.6%, 这

可能是由于甲苯极性很低,非极性的阿维菌素在甲苯中的溶解度较大,而改性后的纳米 SiO_2 极性减小,其表面更容易被甲苯浸润,因而阿维菌素在其表面吸附量增加,致使包封率大幅提高。

3 结论

纳米 SiO_2 在加热回流的条件下,能够被硅烷偶联剂 KH-570 进行表面改性,改性后的纳米 SiO_2 其主体结构没有改变,但其分散性却得到了显著改善。

表面改性的纳米 SiO_2 在不同溶剂中对阿维菌素的包封率均有不同程度的提高,尤其是以甲苯为溶剂时,包封率比改性前提高了 92.6%。

参考文献:

- [1] WANG Yun-fang(王云芳), GUO Zeng-chang(郭增昌), WANG Ru-min(王汝敏). 纳米二氧化硅的表面改性研究 [J]. Chemical Research and Application (化学研究与应用), 2007, 4(19): 382-385.
- [2] HAN Zhi-ren(韩志任), DU You-chen(杜有辰), LI Gang(李刚). 阿维菌素脲酯树脂微胶囊的制备及其缓释性能 [J]. Chin J Pestic Sci(农药学报), 2007, 9(4): 405-41.
- [3] BARBE C, BARTLETT J KING L, et al. Silica particles a novel drug-delivery system [J]. Advanced Materials, 2004, 16(21): 1959-1966.
- [4] YIN Jing-bo(尹静波), CHEN Hong-dan(陈红丹), LUO Kun(罗坤), et al. 生物可降解 5-氟尿嘧啶载药微球的制备及性能研究 [J]. Chem J Chinese Univ (高等学校化学学报), 2005, 6(26): 1174-1176.
- [5] LI Zhu-zhu(李珠柱), WEN Li-xiong(文利雄), LU Fan(刘凡), et al. 新型阿维菌素纳米控释剂的制备及性能研究 [J]. Chin J Pestic Sci(农药学报), 2005, 7(3): 275-281.
- [6] QIAN Xiao-jing(钱晓静), LIU Xiao-heng(刘孝恒), LU Lu-de(陆路德), et al. 辛醇改性纳米二氧化硅表面的研究 [J]. Chin J Inorg Chem (无机化学学报), 2004, 3(20): 335-338.
- [7] SHEN Xiao-yi(申晓毅), ZHANG Yi-chun(翟玉春). 二氧化硅脱除羟基的动力学研究 [J]. J Molecular Sci(分子科学学报), 2008, 24(1): 32-36.
- [8] WEI Qi(韦奇), ZHONG Zhen-xing(钟振兴), NIE Zuo-ren(聂祚仁), et al. Highly ordered mesoporous silica SBA-15 functionalized with high concentration of amino groups accessible to metal ions [J]. Chin J Inorg Chem (无机化学学报), 2008, 1(24): 130-137.
- [9] XU Guo-cai(徐国财), ZHANG Li-de(张立德). Nanocomposites (纳米复合材料) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2002: 106-107.
- [10] CAI J SHEN Z G, ZHENG Y H, et al. A novel technology for powder dispersion and surface modification [J]. J Materials Science, 2007, 11(42): 3745-3753.
- [11] YANG Na(杨娜), ZHU Shen-min(朱申敏), ZHANG Di(张荻). 氨基改性介孔二氧化硅的制备及其吸附性能研究 [J]. Chin J Inorg Chem (无机化学学报), 2007, 9(23): 1627-1630.
- [12] LI Z Z, XU S A, WEN L X, et al. Controlled release of avermectin from porous hollow silica nanoparticles: influence of shell thickness on loading efficiency, UV-shielding property and release [J]. J Contr Release, 2006, 1-2(111): 81-88.
- [13] LI Z Z, CHEN J F, LIU F, et al. Study of UV-shielding properties of novel porous hollow silica nanoparticle carriers for avermectin [J]. Pest Manag Sci, 2007, 3(63): 241-246.
- [14] XIE Xiao-ling(解小玲), GUO Rui-jie(郭睿劼), JIA Hu-sheng(贾虎生), et al. 快速制备纳米 SiO_2 的研究 [J]. J Taiyuan Univ Tech (太原理工大学学报), 2008, 1(39): 26-28.
- [15] HE Dong-ming(何东铭), ZHANG Chao-can(张超灿). 纳米 SiO_2 水溶液制备、改性及应用性能研究 [J]. J Wuhan Univ Tech (武汉理工大学学报), 2003, 25(2): 7-10.
- [16] WU Wei(毋伟), CHEN Jian-feng(陈建峰), QU Yi-xin(屈一新). 硅烷偶联剂的种类与结构对二氧化硅表面聚合物接枝改性的影响 [J]. J Chin Ceram Soc (硅酸盐学报), 2004, 5(32): 570-575.
- [17] PARVATHY R A, VENKATESWARA R A, PAJONK G M. Hydrophobic and physical properties of the ambient pressure dried silica aerogels with sodium silicate precursor using various surface modification agents [J]. Appl Surface Sci, 2007, 253(14): 6032-6040.

(责任编辑: 金淑惠)