

特约专栏

用响应性聚合物复合胶束为模板制备 大介孔空心硅球

贺欢, 许艳玲, 马如江, 史林启

(南开大学高分子化学研究所, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 利用响应性聚合物聚(乙二醇-*b*-*N*-异丙基丙烯酰胺) (PEG₁₁₄-*b*-PNIPAm₁₃₀) 和聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-*b*-4-乙烯基吡啶) (PNIPAm₁₀₆-*b*-P4VP₁₀₂) 在水溶液中自组装形成核-壳型复合胶束, 并以其为单一软模版, 以四甲氧基硅烷(TMOS)为前驱体, 温和条件下, 一步法制备得到了形态、尺寸可控的介孔空心硅球。这种介孔空心硅球具有大的比表面积(1 018.11 m²/g)和介孔尺寸(12.1 nm)。研究了交联剂、灼烧及不同 pH 值对所得空心硅球形态、尺寸等的影响。最后以牛血清蛋白为模型蛋白, 研究了介孔硅球对大分子的吸附能力。

关键词: 复合胶束; 介孔; 空心硅球

中图分类号: R318.08 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)06-0043-06

Responsive Block Copolymer Induced Large-Pore Mesoporous Hollow Silica Nanospheres

HE Huan, XU Yanling, MA Rujiang, SHI Linqi

(Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry,
Nankai University, Tianjin, 300071, P. R. China)

Abstract: Controllable large-pore mesoporous hollow silica nanospheres (LMHSN) with large surface area (1 018.11 m²/g) and mesoporous width (12.1 nm) was synthesized through a general method. Firstly, responsive block copolymers poly(ethylene glycol-*b*-*N*-isopropyl acrylamide) (PEG₁₁₄-*b*-PNIPAm₁₃₀) and poly(*N*-isopropyl acrylamide-*b*-4-vinyl pyridine) (PNIPAm₁₀₆-*b*-P4VP₁₀₂) self-assembled into core-shell complex micelles, followed by silicification of the shell with the addition of the silica precursor tetramethoxysilane (TMOS) under mild condition. Then, the effects of addition of cross-linker and different pH values on the structure and morphology of LMHSN were discussed. Finally, we studied the ability of the adsorption of macromolecular by the LMHSN.

Key words: complex micelle; large-pore mesopore; hollow silica nanospheres

1 前言

因为介孔空心纳米结构具有低密度、高比表面积、有序的介孔结构、可调的孔径和孔容, 越来越多地受到化学家和材料学家们的关注。空心介孔纳米材料可广泛应用于载体系统^[1-2]、过滤系统^[3]、(光)催化^[4]和分离体系^[5]等。介孔空心纳米硅球具有价廉、质轻、无毒、制备条件温和及产物形态尺寸可控, 易于表面修饰, 化学和热稳定性高^[6]等多种优点, 因而更受青睐。

制备介孔空心硅球最常见的方法为双模版法^[7], 即利用一种物质如聚苯乙烯微球、Pluronic F127 胶束^[8]、碳酸钙微球、金属微球等为空心结构模版, 以十六烷基

三甲基溴化铵(CTAB)自组装体为介孔结构模版, 使硅前驱体进行水解缩合, 最后采用灼烧或者溶剂萃取等方法除去模版^[9]。这种用小分子为模版得到的介孔孔径一般在 5.0 nm 左右, 从而对材料的潜在应用造成了限制^[10]。因为孔径大于 10 nm 的介孔空心材料可以吸附蛋白、抗生素等众多大分子客体, 所以在生物医药领域引起了更广泛的关注。已有课题组报道了关于大介孔空心材料的制备方法^[11-13]。如利用乙烯基官能团桥连的有机硅氧烷为前驱体, Pluronic F127 为模版, 1, 3, 5-三甲基苯为增孔剂(Swelling Agent), 制备了孔径为 14.7 nm 的超大介孔材料(Mesoporous Organosilicas with Ultra-Large Pores)。但是, 前面提到的制备大介孔空心硅球的方法或者制备过程复杂, 需要各种有机添加剂(配合使用致孔剂或者增孔剂以获得不同尺寸的孔径), 或者反应条件要求苛刻(如强酸、强碱), 或者所得到

收稿日期: 2012-04-11

作者简介: 贺欢, 女, 1987年生, 硕士

通讯作者: 史林启, 男, 1963年生, 教授, 博士生导师

的形态和尺寸不易控制,实验成本高,不易产业化,因而难以广泛应用。为了解决这一问题,我们组^[14]利用温度敏感型复合胶束为单一软模版,在无外加添加剂的情况下,一步法制备了形态可控的大介孔空心硅球。该实验条件温和,环境友好,操作简便。本文将进一步详细地讨论聚合物胶束的形成,硅烷化,以及不同 pH 值下对形成介孔空心材料的形态、结构和孔尺寸等性质的影响。

2 实验

2.1 材料

单羟基聚乙二醇(PEG₁₁₄-OH)、*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)、4-乙烯基吡啶(4VP)、四甲氧基硅烷(TMOS)、1,2-双(2-碘代乙氧基)乙烷(BIEE)均购自Aldrich。使用前经过简单的处理:PEG₁₁₄-OH在真空烘箱中过夜烘干除去水分;NIPAm在正己烷中重结晶,在真空烘箱中干燥;4VP经CaH₂干燥后减压蒸馏纯化。3(2-二甲氨基乙基)胺(Me₆TREN)根据文献方法^[15]合成。氯化亚铜(CuCl)由亚硫酸钠(Na₂SO₃)还原氯化铜(CuCl₂)得到。其他试剂均为分析纯,所有实验都采用超纯水(18.2 MΩ)。

2.2 合成步骤

嵌段共聚物 PEG₁₁₄-*b*-PNIPAm₁₃₀ 和 PNIPAm₁₀₆-*b*-P4VP₁₀₂通过原子转移自由基聚合(ATRP)方法合成,具体步骤参见文献^[14-15]。合成嵌段共聚物 PEG₁₁₄-*b*-PNIPAm₁₃₀采用的原料比例为:大分子引发剂 PEG-Br/单体 NIPAm/催化剂 CuCl/配体 MeTREN6 = 1/130/1/1.2 (物质的量比),以水和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为混合溶剂,在氮气保护的条件下反应 4 h。合成嵌段共聚物 PNIPAm₁₀₆-*b*-P4VP₁₀₂采用的原料比例为:大分子引发剂 PNIPAm-Cl/单体 4VP/催化剂 CuCl/配体 4,4'-联吡啶 = 1/100/2/2 (物质的量比),以丁酮和异丙醇为混合溶剂,在氮气保护的条件下反应 8 h。

2.3 大介孔空心硅球的制备

将两种聚合物溶液按不同比例加入到反应瓶中,室温下搅拌 1 h,混合均匀,加热至 45 °C 并继续搅拌 2 h,加入一定量的交联剂 BIEE (物质的量为 4VP 单元的 30%) 反应 12 h。然后,加入一定量的硅前躯体 TMOS,搅拌 24 h,最后停止搅拌并恒温陈化 48 h。反应结束后,将样品产物装瓶,并在 4 °C 冰箱中放置 1 d。经离心并用水和乙醇分别洗 3 次后在真空烘箱中干燥待测。

2.4 蛋白吸附实验

首先将 BSA 蛋白配置成 2 mg/mL 的 tri-HCl 缓冲溶液(pH 7.4)。取不同比例的大介孔空心硅球各 5 mg,

分别分散在 5 mL BSA 溶液中。摇床在 100 r/min, 25 °C 下搅拌 12 h。反应结束后离心处理并取上层清液测试。

2.5 表征方法

嵌段聚合物的组成和结构用凝胶渗透色谱法(GPC)和¹H核磁共振(¹HMR)确定。利用动态光散射表征了各个阶段粒子的尺寸及分布。利用透射电镜(120 kV)观察了大介孔空心硅球的形态和结构。大介孔空心纳米杂化硅球的组成和含量可以用热失重分析得到。最后,为了检测样品的比表面积、孔容及孔径,使用氮气吸附、脱附技术,并采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程进行比表面积测试及 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)介孔孔径分布分析孔容、孔隙。

3 结果与讨论

图 1 为制备大孔空心硅球的示意图,本项研究利用 PNIPAm 在 32 °C 发生亲疏水相转变的温敏性,将 PEG₁₁₄-*b*-PNIPAm₁₃₀ 和 PNIPAm₁₀₆-*b*-P4VP₁₀₂ 2 种嵌段共聚物水溶液升温至 PNIPAm 的低临界溶剂温度(LCST)以上时,在弱酸性条件下,PNIPAm 由亲水变为疏水,PEG 和 P4VP 链段保持亲水状态,形成以 PNIPAm 链段为核,以 PEG/P4VP 链段为混合壳层的复合胶束。其中混和壳层中的 P4VP 链段因部分质子化而带有正电,这有利于带负电的硅前躯体的吸附和沉积。并且 P4VP 对 TMOS 仿生矿化还具有催化作用^[16-17]。混和壳层中的 PEG 链段在水中始终具有良好的溶解性,不仅能够有效地避免纳米硅球之间的聚集,而且能够在硅烷水解沉积过程中,起到大介孔模版的作用。当温度降至 LCST 以

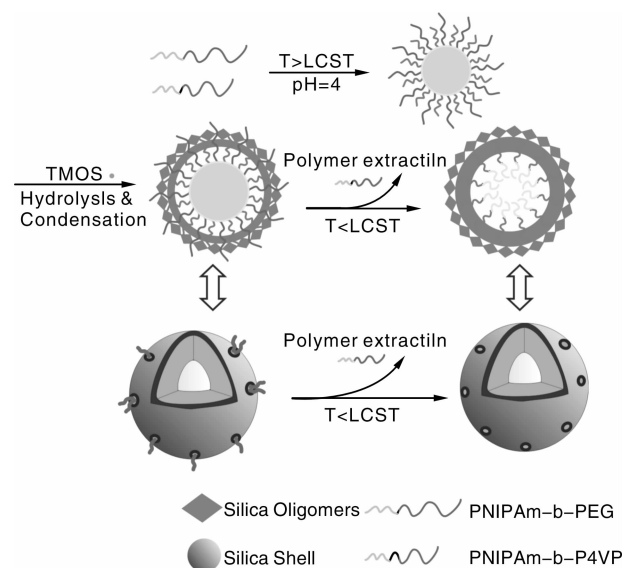


图 1 以响应性聚合物胶束为模板制备大介孔空心硅球
Fig. 1 Formation of large-pore mesoporous hollow silica nano-capsule (LMHSN) templated by responsive polymeric micelles

下时, PNIPAm 核由疏水变为亲水。PNIPAm₁₀₆-*b*-P4VP₁₀₂ 由于 P4VP 链段与 SiO₂ 存在静电相互作用稳定在纳米硅球内部。而 PEG₁₁₄-*b*-PNIPAm₁₃₀ 嵌段则发生溶胀, 从纳米硅球逐渐逃逸出来, 形成大介孔空心硅球。

3.1 复合胶束自组装

图2所示为聚合物温度敏感性的表征。其低临界溶解温度(LCST)约为35℃。由于2种聚合物中的PNIPAm链分子量相当, 在其LCST以上, 2种PNIPAm链同时发生相转变并聚集形成胶束核, 而PEG和P4VP分布在PNIPAm核周围形成胶束的混合壳。从曲线可以看出, 复合胶束的透过率在45℃以上开始趋于平稳, 这说明复合胶束的形态和结构基本稳定。因而我们选择在此温度进行硅氧烷的水解及沉积。从动态光散射(图2)中可见, 复合胶束的分散度均一, 尺寸约为190 nm。并且我们可以通过改变嵌段聚合物分子量的大小, 来调控复合胶束的尺寸, 从而调节所得到的介孔空心硅球的空腔大小。

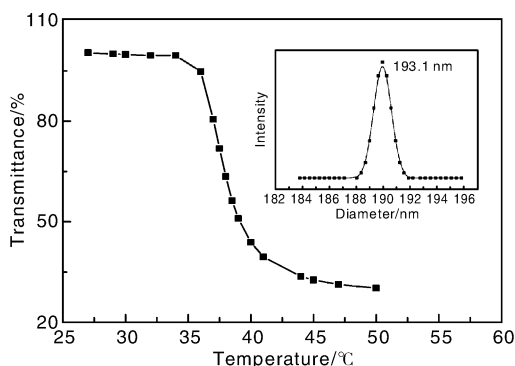


图2 复合胶束最低临界温度的表征

Fig. 2 Thermo-sensitivity of the block copolymer complex micelles under the condition of $w/w = 1:1$, 0.2 g/L and $\text{pH } 4.0$

3.2 介孔空心硅球形态表征

图3所示为不同阶段下粒子尺寸与分布。当混合溶液被加热到45℃以后, 复合胶束形成, 其粒径为190 nm (图3a)。加入交联剂BIEE后, 复合胶束粒径进一步增加到240 nm (图3b), 可能是由于P4VP被季铵化后刚性大大增加, 导致其向外伸展, 从而引起粒子的流体力学直径增加。加入TMOS后, 体系的粒径明显增加, 约至460 nm (图3c)。这是由于硅氧烷水解后在胶束表面形成SiO₂层导致粒子尺寸增加所致。当温度下降到25℃, 产品经过离心处理后测得粒子的尺寸为350 nm左右(图3d), 这可能是由于PEG-*b*-PNIPAm逃逸以及硅球收缩导致尺寸下降造成的。

图4所示为介孔空心硅球的透射电镜照片。发现经过离心洗涤处理后, 复合胶束诱导的介孔空心硅球的尺

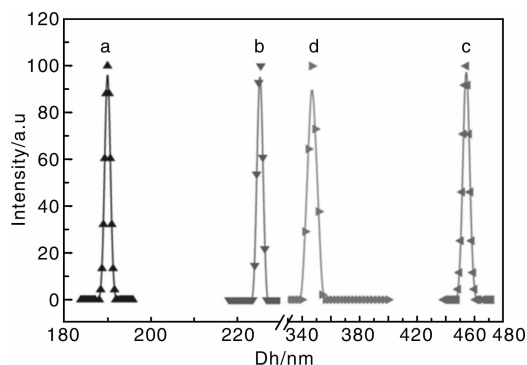


图3 不同阶段下粒子尺寸与分布: a) PEG₁₁₄-*b*-PNIPAm₁₃₀/PNIPAm₁₀₆-*b*-P4VP₁₀₂ 复合胶束, b) 复合胶束@BIEE, c) 复合胶束@SiO₂_45℃, d) 复合胶束@SiO₂_25℃

Fig. 3 Size and distribution of particles at different stages: a) PEG-*b*-PNIPAm/PNIPAm₁₀₆-*b*-P4VP₁₀₂ complex micelles, b) complex micelle@BIEE, c) complex micelle@SiO₂_45℃, d) complex micelle@SiO₂_25℃

寸和形态与洗涤处理前有明显的差别。处理前(图4a), 体系中存在胶束诱导的纳米硅球、未沉积硅的聚合物胶束、TMOS以及部分反应的硅烷寡聚物等, 这造成了纳米硅球的清晰形貌很难被观察到, 其粒径较大约为300 nm。而经过离心洗涤处理后(图4b), 空心结构出现, 纳米硅球形貌清晰, 粒径较小, 约为200 nm。透射电镜照片中样品的尺寸、形态与动态光散射结果相吻合。图4c为不加交联剂BIEE时, 形成的LMHSN, 可以看出其壳层较厚图。原因可能是未加BIEE时的Zeta电位较高(约为16 mV, 加入BIEE降低为13 mV), 能够吸引更多的TMOS进行水解和沉积。图4d为LMHSN灼烧之后, 硅球间的粘连现象减少, 硅球分散度好, 壳层变薄。这是由于LMHSN中聚合物被灼烧掉, 除去了硅球间的有机交联剂的缘故, 当硅球被重新分散时, 展现了很好的分散度。图4e, 4f为pH 2.0下, 不同聚合物所得的介孔空心硅球的透射电镜照片。对比图4b和图4e, 在pH 2.0和4.0条件下, 介孔空心硅球的形态和结构存在很大的差异。说明pH值对所形成的介孔空心硅球的形态和大小都有影响。究其原因, 可能是pH值较低时, TMOS水解速率远远大于沉积速率, 需要陈化的时间较长。在相同的反应时间下, TMOS没有完全反应到聚合物模版上, 致使模版上硅的沉积量减少, 壳层减薄, 在制备电镜样品时, 硅球塌陷^[18], 形成如图中的纺锤体结构。而且在不同的聚合物胶束比例下(图e 4/6, 图f 8/2), 都能够形成规整的空心结构。聚合物比例并不会对LMHSN的形貌造成太大的变化。同时, 为了研究聚合物胶束在诱导硅烷水解及沉积过程中所起到的模板和催化作用, 我们设计了一系列的对比试验。实验结

果表明, 在没有聚合物胶束存在时, 同样的反应条件 (等量的 BIEE, TMOS, 相同反应时间, 反应温度和 pH 值) 下, 无法得到结构规整的纳米硅球。

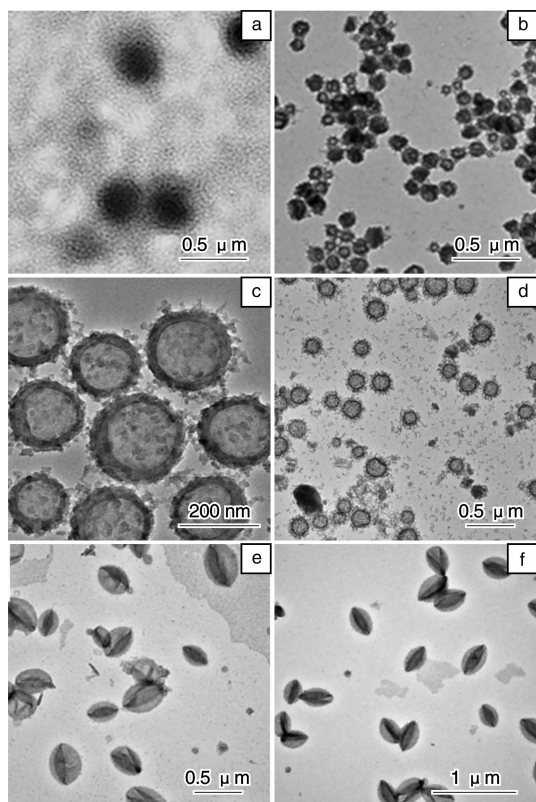


图 4 介孔空心硅球的透射电镜照片: a) 处理前, b) 处理后, c) 不加 BIEE, d) 灼烧后, e) pH 2.0, PEG₁₁₄-b-PNIPAm₁₃₀/PNIPAm₁₀₆-b-P4VP₁₀₂ (4/6), f) pH 2.0, PEG₁₁₄-b-PNIPAm₁₃₀/PNIPAm₁₀₆-b-P4VP₁₀₂ (8/2)

Fig. 4 TEM image of ultra-large-pore mesoporous hollow silica nanocapsule (LMHSN) before a) and after b) centrifugation and washing, c) complex micelle without BIEE, d) After calcination, e) pH 2.0, PEG₁₁₄-b-PNIPAm₁₃₀/PNIPAm₁₀₆-b-P4VP₁₀₂ (4/6), f) pH 2.0, PEG₁₁₄-b-PNIPAm₁₃₀/PNIPAm₁₀₆-b-P4VP₁₀₂ (8/2)

3.3 介孔硅球性质表征

图 5 为不同制条件的介孔空心硅球的热失重曲线。a, b 为典型的干态聚合物热失重曲线, 热分解温度大约为 400℃。而 c 是复合胶束负载 SiO₂ 后形成的介孔空心硅球的热失重曲线。可以看出, 杂化硅球中的无机 SiO₂ 含量高达 60%。并且温度升高到 800℃ 时, 依然显示出良好的热稳定性。

介孔空心硅球的孔径和比表面积等参数可以通过氮气吸附、脱附实验得到, 结果如图 6 所示。图 6 中氮气吸附、脱附等温曲线均为 IV 型, 由此可知我们所获得的 LMHSN 属于介孔材料。通过 BET 公式拟合后计算

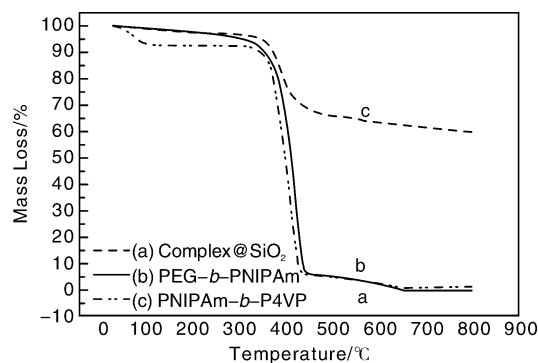


图 5 热失重分析曲线: a) PNIPAm₁₀₆-b-P4VP₁₀₂, b) PEG₁₁₄-b-PNIPAm₁₃₀, c) 复合胶束@SiO₂

Fig. 5 TGA curve of a) PNIPAm₁₀₆-b-P4VP₁₀₂, b) PEG₁₁₄-b-PNIPAm₁₃₀, c) complex micelle@SiO₂

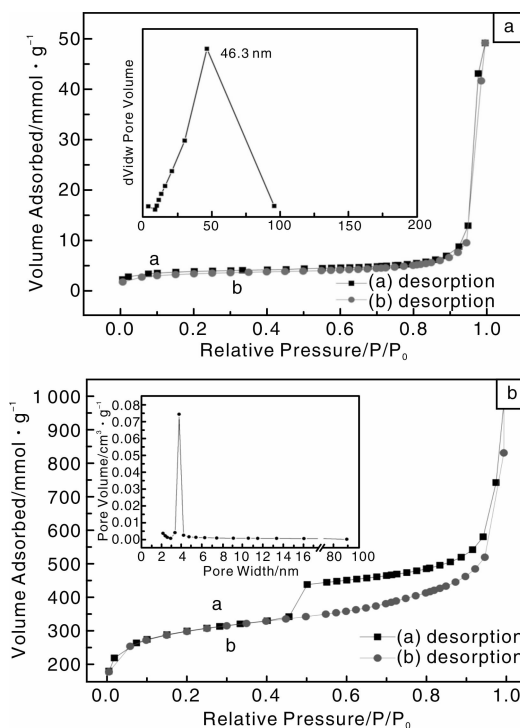


图 6 介孔空心硅球氮气吸附脱附等温曲线图

Fig. 6 N₂ sorption isotherms of LMHSN

出, 灼烧前 (图 6a) 材料的比表面积为 265.8 m²/g, BHJ 计算出孔容为 1.64 cm³/g, 孔尺寸分布为 20 ~ 100 nm, 孔径为 44 nm。这种介孔尺寸的形成, 可能是由于杂化材料中复合胶束的存在, 使空心结构不是很明显, 而较大的介孔结构则主要是硅纳米颗粒之间聚集的结果。当我们灼烧 (图 6b) 材料, 材料的比表面积高达 1 018 m²/g, 孔容为 0.94 cm³/g, 介孔孔径变为 12 nm。在相对压强为 0.5 时, 等温吸附、脱附回线有明显的升高现象, 说明了空心结构的存在。这是由于灼烧去掉了聚合物, 减

少了硅球间的粘连现象,使介孔空心硅球真实的性质被检测到。正如我们所预测的,以复合胶束为模版, SiO_2 只能沉积在 P4VP 链段上,而未沉积 SiO_2 的 PEG 链段则可以自由地穿过硅层,当 PNIPAM 链段溶解后,从介孔中逃逸出来,形成明显的介孔和空心结构。

图7为介孔空心硅球对牛血清蛋白分子的吸附实验。Sample 1, 2 分别是以不同比例的聚合物复合胶束为模板制备的介孔空心硅球。结果表明, LMHSN 对牛血清蛋白分子确有一定的吸附作用,并且不同的聚合物比例造成的吸附能力不同。Sample 1 为 PEG 含量较少(3/7)的 LMHSN, 介孔孔径较小,对牛血清蛋白分子的吸附较弱(328 mg/g)。Sample 2 为 PEG 含量较多(7/3)的 LMHSN, 介孔孔径较大,对牛血清蛋白分子的吸附较强(348 mg/g)。Sample 3 是未加 LMHSN 的牛血清蛋白空白溶液,在经过同样的搅拌和离心处理后,去掉上清液测试的对比实验。计算结果表明,对比试验中,经过相同的处理过程后,上清液中牛血清蛋白分子的浓度减少,下层溶液浓度增加,一部分原因是实验的处理过程造成的。但是我们必须注意到,在 pH 7.4 时, LMHSN 和牛血清蛋白分子表面都是带负电荷的,由于静电排斥作用,使 LMHSN 的吸附能力减弱。从这一点可见,所制备的 LMHSN 实际上具有很好的吸附能力。

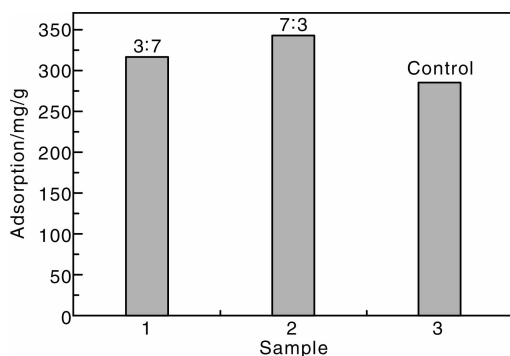


图7 LMHSN 对牛血清蛋白分子的吸附实验

Fig. 7 Adsorption of BSA by LMHSN

4 结 论

利用2种嵌段聚合物 PEG_{114} - b - PNIPAm_{130} 和 PNIPAm_{106} - b - P4VP_{102} 的温敏性,简单有效地制备了复合胶束。并以聚合物复合胶束为软模板,利用其表面所带的正电荷诱导硅烷试剂的水解和沉积,成功地制备了大介孔空心硅球。详细地讨论了影响反应结果的各项参数,和介孔硅球对牛血清蛋白分子的吸附能力。大介孔空心硅球具有较大的空腔,可以容纳更多的物质,例如药物分子、治疗性蛋白、大分子生物抗体等客体分子,并可为客体分子提供很好的保护屏障。这种核壳型介孔空心硅球在生

物医药领域有望发挥其潜在的应用价值。

参考文献 References

- [1] Mintzer M A, Simanek E E. Nonviral Vectors for Gene Delivery [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(2): 259–302.
- [2] Chen Y, Chen H, Zeng D, et al. Core/Shell Structured Hollow Mesoporous Nanocapsules: A Potential Platform for Simultaneous Cell Imaging and Anticancer Drug Delivery [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 6 001–6 013.
- [3] Li W J, Sha X X, Dong W J, et al. Synthesis of Stable Hollow Silica Microspheres with Mesoporous Shell in Nonionic W/O Emulsion [J]. *Chemical Communications*, 2002(20): 2 434–2 435.
- [4] Liu D, Wang J, Ackerman D M, et al. Interplay between Anomalous Transport and Catalytic Reaction Kinetics in Single-File Nanoporous Systems [J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(7): 751–763.
- [5] Zornoza B, Esekile O, Koros W J, et al. Hollow Silicalite-1 Sphere-Polymer Mixed Matrix Membranes for Gas Separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 77(1): 137–145.
- [6] Trewyn B G, Slowing I I, Giri S, et al. Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol-Gel Process and Applications in Controlled Release [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2007, 40(9): 846–853.
- [7] Tan B, Rankin S E. Dual Latex/Surfactant Templating of Hollow Spherical Silica Particles with Ordered Mesoporous Shells [J]. *Langmuir*, 2005, 21(18): 8 180–8 187.
- [8] Liu J, Yang Q, Zhang L, et al. Organic-Inorganic Hybrid Hollow Nanospheres with Microwindows on the Shell [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(13): 4 268–4 275.
- [9] Zhu Y F, Shi J L, Shen W H, et al. Preparation of Novel Hollow Mesoporous Silica Spheres and Their Sustained-Release Property [J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(11): 2 633–2 638.
- [10] Yang P, Zhao D, Chmelka B F, et al. Triblock-Copolymer-Directed Syntheses of Large-Pore Mesoporous Silica Fibers [J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10(8): 2 033–2 036.
- [11] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores [J]. *Science*, 1998, 279(5 350): 548–552.
- [12] Niu D, Ma Z, Li Y, et al. Synthesis of Core/Shell Structured Dual-Mesoporous Silica Spheres with Tunable Pore Size and Controllable Shell Thickness [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(43): 15 144–15 147.
- [13] Zhou X, Qiao S, Hao N, et al. Synthesis of Ordered Cubic Periodic Mesoporous Organosilicas with Ultra-Large Pores [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(7): 1 870–1 876.
- [14] Wu C, Wang X, Zhao L, et al. Facile Strategy for Synthesis of Silica/Polymer Hybrid Hollow Nanoparticles with Channels [J]. *Langmuir*, 2010, 26(23): 18 503–18 507.
- [15] Xu Y, Shi L, Ma R, et al. Synthesis and Micellization of Thermo- and pH-Responsive Block Copolymer of Poly(N-Isopropylac-

- rylamide)-Block-Poly(4-Vinylpyridine)[J]. *Polymer*, 2007, 48(6): 1 711–1 717.
- [16] Zheng X M(郑晓明), Jiang T(蒋 涛), He F(贺 枫), *et al.* PNIPAM-*b*-聚碳酸酯温敏胶束的制备及用作药物控制释放载体的研究[J]. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2011, 0(8): 895–902.
- [17] Zhang M C, Zhang W Q, Wang S N. Synthesis of Well-Defined Silica and Pd/Silica Nanotubes through a Surface Sol-Gel Process on a Self-Assembled Chelate Block Copolymer[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(37): 15 640–15 644.
- [18] Wang S N, Zhang M C, Wang D, *et al.* Synthesis of Hollow Mesoporous Silica Microspheres Through Surface Sol-Gel Process on Polystyrene-co-Poly(4-Vinylpyridine) Core-Shell Microspheres[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 139(1–3): 1–7.
- [19] Chen M, Wu L M, Zhou S X, *et al.* A Method for the Fabrication of Monodisperse Hollow Silica Spheres[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(6): 801–806.

英国罗-罗公司复合材料风扇叶片的开发

英国罗-罗公司一直在生产遛达 1000 发动机上的宽弦空心钛合金风扇叶片。在新加坡实里达建立英国境外第一个大型喷气发动机制造厂,生产宽弦空心钛合金风扇叶片。公司的业务已涉足全球,扩大亚太市场。

20 世纪 60 年代末,罗-罗公司曾试图在洛克希德 L-1011 三星客机的 RB211 发动机上采用碳纤维增强的复合材料风扇叶片,打算彻底改造喷气发动机。结果开发出来的海菲尔(Hyfil)复合材料风扇叶片在撞鸟试验后因强度不足而失效断裂。高昂的研发成本导致罗-罗公司破产,1971 年被国家收购。这一路坎坷使罗-罗公司回到钛合金叶片道路上去。不断改进制造工艺,空心钛合金风扇叶片已成为一种精品,是世界上最标准的风扇叶片。图 1 示出遛达 1000 发动机上的宽弦空心钛合金风扇叶片。

在此期间,竞争者美国通用电气公司(GE 公司)的 GE90(1995 年制造)和最新 GEnx 发动机采用碳纤维增强复合材料叶片建立起自己的利基市场,装备复合材料叶片的 GE90 发动机垄断波音 777–200LR 和 300ER 大型客机。罗-罗公司确信,复合材料叶片能适用于所有大涵道比涡扇发动机。时隔 40 年,罗-罗公司又回到复合材料风扇叶片。

2008 年,罗-罗公司与英国 GKN 航空航天公司合作,建立名为 CTAL 合资公司,投资 1 480 万英镑在英国怀特岛建立复合材料风扇叶片和复合材料风扇机匣生产厂(约 70 名雇员),开发新的生产工艺,采用先进铺放技术,不断提高生产自动化,达到批量生产,以满足全球未来需求。这个厂将成为提高未来航空发动机性能的核心。

罗-罗公司今天的复合材料风扇叶片的铺放和制造技术,已解决以前的海菲尔(Hyfil)问题。复合材料叶片的层状结构在不同方向承受相应的应力和载荷,有一定的抗断优势。图 2 示出罗-罗公司研制的厚度和外形在长度方向上有变化的复合材料叶片。

罗-罗公司把风扇叶片和风扇机匣视为一个系统,都采用复合材料制造。据透漏,用复合材料叶片和机匣装备的遛达发动机,每台可减轻 500~1 000 磅(约 220~450 kg),认为这种发动机非常适合未来宽体大型客机。复合材料风扇叶片的前后缘覆以钛合金,钛合金的重量仅为新叶片的 3%,这种结构防碰伤、防磨损、防腐蚀,便于修复。图 3 示出前后缘覆以钛合金的复合材料的风扇叶片。

新叶片的飞行试验将于 2013 年在罗-罗公司的波音 747 试验台上利用一种改型的遛达 1000 发动机进行试验;在美国,将采用波音 787 试验台进行试验。罗-罗公司战略营销副总裁罗伯特·纳托尔表示,复合材料风扇叶片和机匣将在 2020 年之前用于新发动机。罗-罗公司的复合材料风扇叶片将为公司的发动机历史翻开新的一页。

(摘译自《Aerospace International》)