

文章编号:1671-6833(2010)02-0083-04

乙二胺接枝硅胶的合成研究

范忠雷,王玲慧,慎金鸽

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘要:以氯丙基三氯硅烷为架桥剂,乙二胺为硅胶表面修饰剂,合成了乙二胺接枝硅胶材料.考察了反应温度、反应时间和乙二胺含量等因素对取代反应的影响,得到优化的反应条件为:反应温度333 K,反应时间16 h,乙二胺与CPTCS-SiO₂表面氯含量的摩尔比大于9.测定了乙二胺取代反应的动力学数据,采用微分法和最小方差线性回归法处理实验数据,获得了表观动力学模型的反应级数为4.37,活化能为55.44 kJ/mol,频率因子为 $5.06 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$,并用红外谱法和性能测定验证了乙二胺在硅胶表面进行的接枝反应.

关键词:乙二胺;硅胶;接枝;动力学

中图分类号: O647.3;TQ424 **文献标识码:** A

0 引言

利用化学方法在硅胶表面固载特定功能高分子和功能基团,用于选择性分离、富集贵金属离子或作为固体催化剂载体是近年来人们研究的焦点^[1-8]. Beatty等^[4]用不同方法合成了硅胶聚乙炔亚胺复合材料,发现Rosenberg法合成的材料具有优良吸附容量和机械耐久性,之后对此材料表面微观结构和烷基化硅胶表面活性官能团对自由胺基的影响进行了系统研究^[5]. 范忠雷等^[6]合成的PAA-硅胶材料具有良好的吸附性能,对铜和铅离子的吸附容量可分别达到0.85 mmol/g和0.53 mmol/g. 安富强等^[7]将聚乙烯亚胺接枝到硅胶表面合成的螯合材料对Zn²⁺、Cd²⁺重金属离子表现出优良的吸附性能. ZhangYing等^[8]合成了系列二亚乙基三胺硅胶螯合树脂,并对其吸附性能和吸附机理进行了研究. 这些研究主要集中在硅胶功能材料合成工艺、官能团拓展、吸附分离特性与吸附机理方面,而对反应过程中硅胶表面官能团和分布对接枝反应的影响、反应进度(如氯的取代)和反应动力学的研究报道不多. 因此,笔者以氯丙基三氯硅烷为架桥剂,以烷基化硅胶表面的活性基团氯和乙二胺间的取代反应为例,研

究影响硅胶表面反应的因素,合成了乙二胺改性硅胶,并考察温度对反应速率常数的影响,建立了动力学方程式.

1 实验部分

1.1 实验原料

硅胶0.718~0.245 mm,青岛美晶化工有限公司;氯丙基三氯硅烷(CPTCS),曲阜市华莱化工新材料有限公司;乙二胺(EDA),分析纯,天津华东试剂厂;其余试剂均为分析纯.

1.2 乙二胺接枝硅胶的合成

用1 mol/L的硝酸清洗硅胶表面,洗涤干燥,然后在室温下和氯丙基三氯硅烷反应16 h生成烷基化硅胶(CPTCS-SiO₂). 热重法测得CPTCS-SiO₂的热失重率为0.144,计算得到其表面氯丙基含量(氯含量)为1.83 mmol/g.

称取15g CPTCS-SiO₂加入带有温度计、冷凝器和搅拌器的三口瓶中,然后加入30 mL甲醇和一定量的乙二胺混合液,控制反应温度和反应时间,在搅拌条件下进行反应. 反应结束后产物依次用甲醇、蒸馏水、1 mol/L氨水、蒸馏水、甲醇洗涤,过滤,空干后真空干燥,所得产品称为乙二胺接枝硅胶材料(EDA/SiO₂). 热重法测得EDA/

收稿日期:2009-09-30;修订日期:2009-12-27

基金项目:郑州大学引进人才项目;郑州大学研究生教育支持基金

作者简介:范忠雷(1972-),男,河南沁阳人,郑州大学副教授,博士,主要从事新型吸附功能材料研究与开发, E-mail: zhlfan@zzu.edu.cn.

SiO_2 的热失重率在 0.114 ~ 0.135 之间。

1.3 红外光谱的测定

日本岛津公司的 FTIR-8300 傅立叶变换红外光谱仪,分辨率为 2 cm^{-1} , KBr 压片;扫描次数 40 次,扫描范围 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.4 胺基含量的测定

按照文献[6]的方法,准确称取 1.0 g 接枝样品,移取 50 mL 0.1 mol/L 的盐酸标准溶液于具有冷凝管的锥形瓶中,摇匀,在 323 K 水浴中浸泡一定时间,取出冷却至室温,过滤,用 0.05 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定上清液,根据标准溶液用量计算胺基含量。

1.5 铜吸附量的测定

按文献[6]方法用静态法测定功能材料的铜吸附量。具体操作条件为铜离子初始浓度为 0.02 mol/L,溶液 pH 为 4.0,体积 25 mL,吸附温度 303 K,吸附时间 24 h,EDA/ SiO_2 用量 0.3 g。

2 结果与讨论

2.1 乙二胺浓度对反应的影响

实验固定 CPTCS- SiO_2 为 15 g,甲醇 30 mL,分别加入乙二胺 2.35,3.76,7.53,15.04,30.01 g,在 323 K 搅拌条件下反应 16 h,结果见表 1。

表 1 不同乙二胺浓度的实验结果

Tab.1 Experimental results with different concentration of ethylenediamine

$m(\text{乙二胺})/\text{g}$	$n(\text{乙二胺}):n(\text{氯含量})$	胺基含量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	铜吸附量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
2.35	1.42:1	0.170	0.079
3.76	2.28:1	0.324	0.128
7.53	4.56:1	0.724	0.269
15.04	9.12:1	1.142	0.419
30.01	18.19:1	1.263	0.481

表 1 中, $n(\text{乙二胺}):n(\text{氯含量})$ 指反应体系中乙二胺摩尔数与 CPTCS- SiO_2 表面氯丙基摩尔数(1.83 mmol/g)的摩尔比。实验结果表明,乙二胺的用量对反应体系有明显影响,低浓度时影响显著;当乙二胺与硅胶表面氯丙基含量的摩尔比大于 9.12 时,继续增加乙二胺的量可认为对该反应影响不显著。实验同时测定了产物的铜吸附量,乙二胺对铜吸附量的影响与对胺基含量影响的变化趋势类似,这从产物性能的角度验证了乙二胺浓度对反应的影响。因此实验中乙二胺与硅胶表面氯含量的摩尔比固定为 9.12:1。

2.2 温度对接枝反应的影响

实验条件为乙二胺 15.04 g, CPTCS- SiO_2 15.0 g, 甲醇 30 mL, 指定温度下搅拌反应 16 h。实验结果见表 2。

表 2 不同温度下的实验结果

Tab.2 Experimental results with different

reaction temperature		$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	
温度/K	胺基含量*	胺基含量	铜吸附量
303	0.140	0.436	0.191
313	0.258	0.882	0.316
323	0.439	1.120	0.436
333	0.740	1.313	0.564
343	1.006	1.390	0.577
353	1.213	1.437	0.644

注:带*列数据的反应时间为 3 h。

可以看出,随温度的升高,所得产物的胺基含量和铜吸附量增大。在温度 303 ~ 333 K 范围内,产物的胺基含量随温度的变化剧烈,温度大于 343 K 后,胺基含量的变化趋缓。反应温度对铜吸附量的影响具有类似的变化趋势。实验还发现,甲醇-乙二胺溶液在反应时间内,温度高于 343 K 时,溶液遇水会发生白色浑浊,353 K 时溶液有沉淀,因此选用反应温度为 333 K。

2.3 硅胶表面接枝反应动力学

本反应体系是乙二胺与 CPTCS- SiO_2 表面氯丙基官能团中的部分氯发生取代反应,是一类在固相表面发生的固液多相反应。反应过程中氯丙基基团是 CPTCS- SiO_2 表面缩聚物的官能团,其氯丙基含量为 1.83 mmol/g,乙二胺的胺官能团是氯丙基官能团摩尔数的近 20 倍,远远过量,反应动力学研究中可不考虑乙二胺对反应的影响。因此,为了便于以后的讨论,笔者用 CPTCS- SiO_2 中的氯丙基(或氯)含量的降低程度 x 表示反应进度,已知 CPTCS- SiO_2 中的氯基团含量为 1.83 mmol/g,反应一定时间后,EDA/ SiO_2 的胺基含量为 Q mmol/g,则反应进度为:

$$x = \frac{Q/(1 - \text{EDA}/\text{SiO}_2 \text{ 的热失重率})}{2 \times 1.83/(1 - \text{CPTCS-}\text{SiO}_2 \text{ 的热失重率})} \approx \frac{Q}{2 \times 1.83} \quad (1)$$

用 dx/dt 表示反应速率,参照文献[9-10]的动力学方程式,假定反应速率与体系中硅胶表面未转化氯原子的分率 $(1-x)$ 的 n 次方成正比。则动力学方程式可写为:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (2)$$

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

式中: x 为反应进度; k 为反应速率常数; n 为表观反应级数; E_a 和 A 表示反应的表现活化能和频率因子。

测定反应温度 333 K, 乙二胺 15.04 g, CPTCS-SiO₂ 15.0 g, 甲醇 30 mL 条件下接枝反应的动力学数据如图 1 所示。

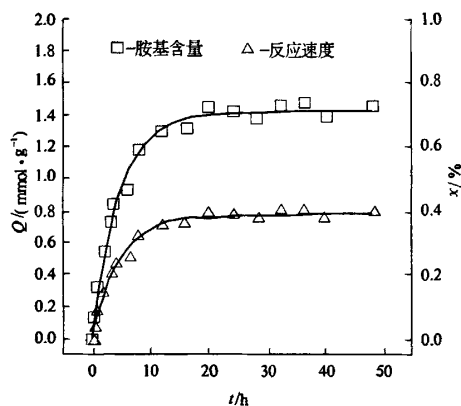


图1 胺基含量和反应进度 x 与时间的关系

Fig.1 Relationship between Amine capacity, the Reaction progress x and time

图1可以看出,两条拟合曲线具有相同的趋势,说明反应进度 x 能很好地反映实验过程.采用微分法和最小方差线性回归法^[10],以反应8 h前的数据进行 $\ln(dx/dt)$ 对 $\ln(1-x)$ 作图2,拟合所得直线的斜率即为总反应级数 n ,由截距即可求得反应速率常数 k .可求出 n 等于 4.37, k 等于 0.097 3,相关系数 R 为 0.97.

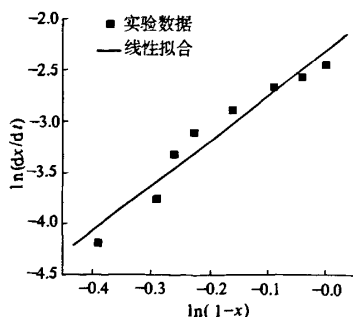


图2 $\ln(dx/dt)$ 与 $\ln(1-x)$ 的关系

Fig.2 Relationship between $\ln(dx/dt)$ and $\ln(1-x)$

乙二胺接枝硅胶是乙二胺与 CPTCS-硅胶表面氯丙基的氯发生取代,是发生在固体表面的多

相反应,反应不但受制于乙二胺扩散、表面反应等过程,而且还受到表面氯含量、接枝乙二胺的空间位阻的显著影响,造成反应前后氯原子与乙二胺的反应活性是不同的.到了反应后期,反应不但受到扩散和反应的影响,而且接枝在硅胶表面的乙二胺空间位阻成为影响反应的决定因素,造成反应速率变得很慢甚至接近零.由于反应体系的特殊性,用一般的一级或二级动力学方程式难以描述反应前期速率快后期速率慢的特点,而高反应级数则可以较好的拟合实验数据.

最后考察温度对反应速率常数的影响规律,实验结果见表2.以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图.拟合得到经验公式:

$$\ln k = -\frac{6667.9}{T} + 17.74 \quad (4)$$

其相关系数为 0.998.由方程可求出表现活化能为 55.44 kJ/mol,频率因子 A 为 $5.06 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$.由此得到乙二胺接枝硅胶反应的表现动力学方程式为:

$$\frac{dx}{dt} = 5.06 \times 10^7 \times \exp\left(-\frac{55440}{RT}\right) \times (1-x)^{4.37} \quad (5)$$

2.4 乙二胺接枝硅胶产物的确定

对表2中反应温度 333 K、反应时间 16 h 等条件下所得产物红外谱图3的测定表明:与典型无定形硅胶的图谱相比,CPTCS-SiO₂ 的图谱在 2962.5 cm⁻¹和698.2 cm⁻¹分别出现了 C—H 和 C—Cl 键的伸缩振动吸收峰,说明硅胶表面引入了碳链和氯原子.相比 CPTCS-SiO₂,乙二胺改性硅胶的红外图谱在 2933.5 cm⁻¹处的吸收峰加强,698.2 cm⁻¹处吸收谱带(为 C—Cl 振动吸收谱带)相对减弱,暗示硅胶表面的氯丙基官能团与乙二胺发生了反应,在硅胶表面生成了 EDA/SiO₂

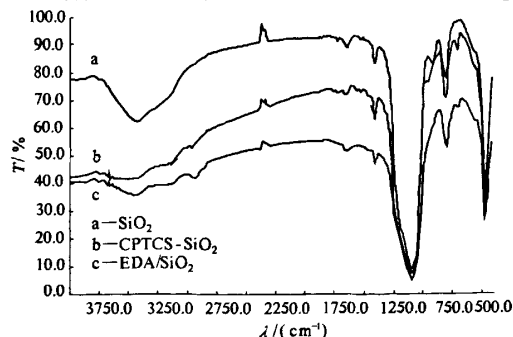


图3 硅胶、CPTCS-硅胶和 EDA/SiO₂ 的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of SiO₂, CPTCS-SiO₂ and EDA/SiO₂

产物.同时对所得产物的性能进行测定,结果为胺基含量达 1.313 mmol/g, Cu^{2+} 吸附量 0.564 mmol/g.

3 结论

(1) 以 EDA/ SiO_2 的表面胺基含量为考察目标,考察了接枝取代反应的影响因素,确定了优化的乙二醇接枝硅胶合成条件:反应温度 333 K,反应时间 16 h,乙二醇与 CPTCS- SiO_2 表面的氯丙基含量的摩尔比大于 9.

(2) 测定了乙二醇取代反应的动力学数据,采用微分法和最小方差线性回归法拟合实验数据,确定了该取代反应的表现反应级数为 4.37,表观活化能为 55.44 kJ/mol,频率因子为 $5.06 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$,得到表观动力学方程式.

(3) 通过上述反应条件合成的 EDA/ SiO_2 材料的胺基含量为 1.313 mmol/g, Cu^{2+} 吸附量为 0.564 mmol/g.与文献[5~7]相比,该材料的合成原料价廉、操作简单,在重金属离子水处理方面有潜在的工业应用价值.

参考文献:

- [1] JAL P K, PATEL S, MISHRA B K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions[J]. *Talanta*, 2004, 62: 1005 - 1028.
- [2] ELNAHALI M, ELASHGAR N M. A review on polysiloxane - immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications [J]. *J Organomet Chem*, 2007, 92: 2861 - 2886.
- [3] 范忠雷,刘大壮. 硅胶聚胺复合材料的合成及应用[J]. *化学通报*, 2003, 66(7): 1 - 5.
- [4] BEATTY S T, FISCHER R J, ROSENBERG E, et al. Comparison of novel and patented silica - polyamine composite materials as aqueous heavy metal ion recovery materials[J]. *Separation Science and Technology*, 1999, 34(14): 2723 - 2739.
- [5] HUGHES M A, NIELSEN D. ROSENBERG E, et al. Structural investigations of silica polyamine composites: surface coverage, metal ion coordination, and ligand modification [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 538 - 547.
- [6] 范忠雷,李殿卿, Rosenberg Ed. 聚烯丙基胺硅胶复合材料的合成及其吸附性能[J]. *应用化学*, 2003, 20(9): 867 - 870.
- [7] 安富强,高保娇,刘青. PEL/ SiO_2 复合材料对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的螯合吸附性能研究[J]. *化学通报*, 2006, 69(3): 201 - 205.
- [8] ZHANG Y, QU R J, SUN C M, et al. Comparison of synthesis of chelating resin silica - gel - supported diethylenetriamine and its removal properties for transition metal ions [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 163: 127 - 135.
- [9] PARNELL S, MIN K. Reaction kinetics of thermoplastic polyurethane polymerization in situ with poly(vinyl chloride) [J]. *Polymer*, 2005, 46: 3649 - 3660.
- [10] 天津大学物理化学教研室. 物理化学下册[M]. 第4版. 北京:高等教育出版社, 2001: 209 - 215.

Synthesis Study of Ethylenediamine Grafted on Silica Gel

FAN Zhong - lei, WANG Ling - hui, Shen Jin - ge

(School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The ethylenediamine - grafted silica gel (EDA/ SiO_2) was prepared by CPTCS as surface anchor and ethylenediamine as surface modification agent. The effects of temperature, time and ethylenediamine concentration on the substitution reaction of ethylenediamine with CPTCS - SiO_2 were investigated in detail. And it was obtained that the optimal conditions were reaction temperature 333K, reaction time 16h, and $n(\text{ethylenediamine}) : n(\text{chlorine on the surface of CPTCS} - \text{SiO}_2)$ more than 9. The substitution reaction kinetics of ethylenediamine with CPTCS - SiO_2 was also investigated. It was obtained that the parameters of the apparent kinetic model were reaction order 4.37, activation energy 55.44KJ/mol and frequency factor $5.06 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$ by the kinetics data fitted with the differentiation and minimum variance linear regression. Infrared spectroscopy and its performance show that ethylenediamine was grafted on silica gel by substitution reaction.

Key words: ethylenediamine; silica gel; graft; kinetics