

硅甲基接枝改性 MCM-48 的结构特征及表面性质

杨佳何静段雪* Evans D. G.

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

本文利用三甲基氯硅烷与未焙烧 MCM-48 反应, 实现对 MCM-48 的表面硅甲基接枝改性。结果表明: 原未焙烧 MCM-48 孔道内的 CTAB 模板剂被脱除, 三甲基氯硅烷与表面羟基反应, 将硅甲基官能团接枝到 MCM-48 的内外表面。改性后 MCM-48 具有良好的长程有序结构, 较窄的孔径分布, 较大的孔体积和较高的比表面积, 相对于未焙烧 MCM-48, 硅甲基接枝改性 MCM-48 的表面亲水性降低, 亲油性得到提高。

关键词: MCM-48 表面硅甲基接枝改性 表面亲水/亲油性
分类号: O613.72

无机-有机纳米复合材料^[1-20]由于兼具了有机相态的弹性、韧性、可塑性和无机相态的高强度、耐磨性、抗蠕变、耐高温等特点而受到广泛重视。常见的无机-有机纳米复合材料制备方法是利用纳米级的无机颗粒与聚合物材料复合, 但由于纳米颗粒具有大的表面能, 容易聚集, 往往引起无机相分散不均匀, 同时, 无机相与有机相的表面亲和性较差, 界面作用及相容性不理想。针对这种情况, 我们提出了无机-有机纳米网络粒子的设想^[21], 利用介孔材料可调变的纳米孔道结构, 以及孔道尺寸和表面性质可调变^[22-26]的特点, 将聚合物有机相引入介孔材料的纳米孔道内, 形成无机-有机纳米网络粒子。其中, 无机相为介孔材料的纳米级孔壁, 有机相为纳米孔道内的聚合物, 利用这种纳米网络粒子代替整体无机相的填充材料, 与聚合物基体复合, 可制备全新结构的复合材料, 即纳米网络复合材料, 并可能对原有有机材料的各项机械性能产生积极的影响。

MCM-48 分子筛具有满足最小表面拓扑结构的三维螺旋面纳米孔道结构、良好的长程周期性和稳定的骨架结构, 其孔壁厚度约 1nm, 孔道大小可在 1.5~3nm 范围内进行调变, 因此本工作将其作为无机-有机纳米网络结构的无机基体。但由于焙烧 MCM-48 的表面性质与聚合物性质上的差异可能不利于孔道内有机相的引入, 本文借鉴文献报道的对

MCM-41 的改性方法^[22], 以三甲基氯硅烷作为官能化试剂, 对未焙烧 MCM-48 进行硅甲基接枝改性, 期望在除去孔道内模板剂的同时, 将甲基官能团引入 MCM-48 的内外表面, 使 MCM-48 获得开放的亲油孔道。利用所得亲油孔道与有机材料的亲和性, 将聚合物顺利引入无机材料的孔道内, 实现无机-有机纳米网络粒子结构。

1 实验部分

1.1 MCM-48 的合成

以水热合成法制备 MCM-48。反应物配比为 1SiO₂: 0.21NaO₂: 0.65CTAB: 62H₂O。将一定量的 CTAB 在磁力搅拌下, 40℃左右, 用去离子水充分溶解。滴入正硅酸乙酯, 搅拌均匀后滴入质量分数为 4%~5% 的 NaOH 溶液, 使成澄清均相液体, 当溶液突变为乳白色后继续搅拌 1~2min, 然后于高压反应釜内 98℃晶化 5 天, 过滤, 并用 500mL 左右去离子水洗涤, 滤饼烘干后得未焙烧 MCM-48 原粉。

1.2 硅甲基接枝改性 MCM-48 的制备

称取 1.5g 未焙烧 MCM-48 样品, 加入 54mL 三甲基氯硅烷 (TMCS), 于 40~45℃ 分别回流反应 12h、24h、36h 后, 加入 27mL 吡啶继续反应 18h (分别对应 12h+18h、24h+18h、36h+18h 样品), TMCS 与吡啶同时加入未焙烧 MCM-48 (即 TMCS 与未焙

收稿日期: 2002-03-28。收修改稿日期: 2002-05-27。

国家自然科学基金资助项目 (No. 59973004)。

* 通讯联系人。E-mail: duanx@buct.edu.cn

第一作者: 杨佳, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机-有机纳米网络粒子的制备、表征及性能研究。

烧 MCM-48 的单独反应时间为 0h) 混合反应 18h 制备 0h + 18h 样品。然后将所得悬浮液先后用正己烷和大量无水乙醇过滤洗涤以除去硅甲基接枝改性 MCM-48 以外的反应产物和过量 TMCS, 于通风橱内自然干燥得白色粉末, 最后在真空干燥器内, 95℃ 下干燥 2 ~ 3h 即得硅甲基接枝改性 MCM-48。

1.3 硅甲基接枝改性 MCM-48 的表征

硅甲基接枝改性 MCM-48 的晶态结构通过 XRD 表征, 采用日本岛津 XRD-6000 型 X-射线衍射仪, Cu K α 光源, 电压 40kV, 电流 30mA, 连续扫描, 扫描速度 1° · min⁻¹, 扫描范围 1° 到 10°。

甲基接枝改性 MCM-48 的骨架成分以 FT-IR 红外光谱表征, VECTER 22 傅立叶变换红外光谱仪 (德国布鲁克公司), 扫描速度 20 次/秒, 样品以 KBr 压片。

硅甲基接枝改性 MCM-48 的热分解行为用 TG、DTA 表征, PCT-1A 型差热天平 (北京光学仪器厂), 升温速度 10℃ · min⁻¹, 温度范围室温至 600℃, 热重量程 10mg, 差热量程 $\pm 100\mu\text{V}$ 。

硅甲基接枝改性 MCM-48 的比表面积及孔径分布由低温氮吸-脱附表征, 由吸附曲线以 BET 方法计算比表面积, 由脱附曲线通过 BJH 模型计算孔径。吸附温度为液氮温度 77K。表面亲水/亲油性由水蒸气和异丙醇蒸汽吸-脱附表征, 蒸汽产生温度 323K, 硅甲基接枝改性样品水蒸气吸附温度为 283K, 异丙醇蒸汽吸附温度为 289K; 焙烧 MCM-48 样品水蒸气吸附温度为 288K, 异丙醇蒸汽吸附温度为 289K。AS-1C-VP 型比表面-孔径分布测定仪 (美国康塔公司), He 为载气, 样品在测量前进行脱气处理, 脱气温度 110℃, 脱气时间 2h。

硅甲基接枝改性 MCM-48 的孔道结构用 TEM 观察, J1M-2010 型透射电镜仪, 样品用无水乙醇分散。

为分析硅甲基接枝改性 MCM-48 各样品中的有机成分, 并确定原未焙烧 MCM-48 孔道内的 CTAB 是否充分脱除, 对硅甲基接枝改性 MCM-48 样品进行了有机元素分析, 意大利 CARLO ERBA 1106 型元素分析仪, 元素重量百分比检测下限 0.3%。

2 结果与讨论

2.1 硅甲基接枝改性 MCM-48 的表面结构

图 1 为焙烧前 MCM-48 和焙烧后 MCM-48 的

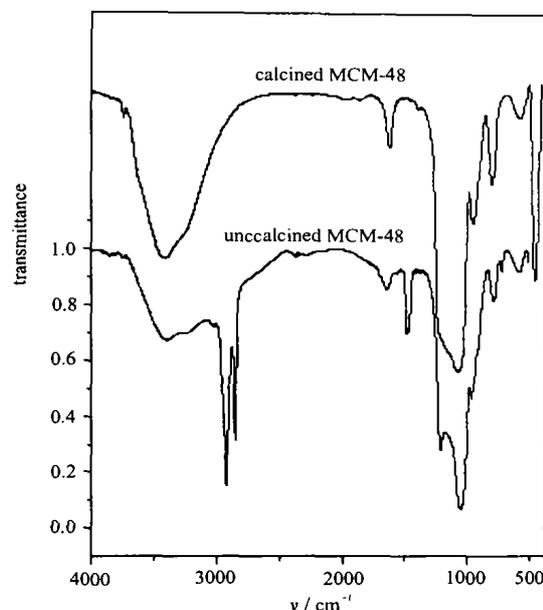


图 1 焙烧与未焙烧 MCM-48 的红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of calcined and uncalcined MCM-48

红外谱图。3440cm⁻¹ 附近的宽吸收峰归属为 $\equiv\text{Si}(\text{OH})$ 、 $=\text{Si}(\text{OH})_2$ 或 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 等表面羟基的吸收峰, 未焙烧 MCM-48 在 1217cm⁻¹ 附近的强吸收峰归属为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动, 在 2854cm⁻¹ 和 2923cm⁻¹ 出现的窄吸收峰归属为 $-\text{CH}_2-$ 的特征吸收峰, 其中 $-\text{CH}_3$ 在 2960cm⁻¹ 附近的吸收峰被 $-\text{CH}_2-$ 在 2923cm⁻¹ 的强吸收峰掩盖, 1371cm⁻¹ 和 1485cm⁻¹ 的双峰归属为 $-\text{CH}_2-$ 的面内弯曲振动, 1054cm⁻¹ 处的吸收峰归属为硅氧四面体的反对称伸缩振动。965cm⁻¹ 和 914cm⁻¹ 的两个肩峰被认为是表面活性剂的 C-C 及 C-N 键伸缩振动引起的, 458cm⁻¹ 附近的吸收峰归属为硅氧键的弯曲振动。焙烧 MCM-48 的红外特征吸收峰与无定形二氧化硅的特征吸收峰相似, 表明 MCM-48 的次级结构为无定形, 与文献^[54]报道结果一致。

由硅甲基接枝改性 MCM-48 的红外谱图 (图 2) 可知: 未焙烧 MCM-48 中由 CTAB 引入的 $-\text{CH}_2-$ 特征吸收峰: 2854cm⁻¹ 附近的单峰、2923cm⁻¹ 附近的单峰和 1371cm⁻¹ 与 1485cm⁻¹ 的双峰, 在改性样品中没有出现。未焙烧 MCM-48 中的 CTAB 在 965cm⁻¹ 和 914cm⁻¹ 附近的 C-C 键伸缩振动和 C-N 键伸缩振动峰在硅甲基接枝改性后消失。这说明硅甲基接枝改性后, 原未焙烧 MCM-48 孔内模板剂 CTAB 被脱除。3440cm⁻¹ 附近的表面羟基吸收峰强度减弱, 峰

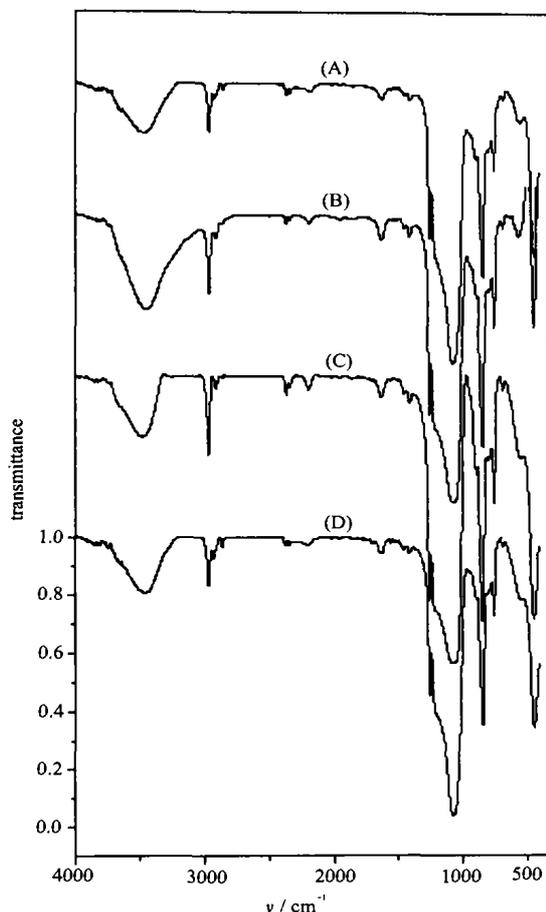


图 2 硅甲基接枝改性 MCM-48 的红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of silylated MCM-48

(A) 0h + 18h silylated MCM-48

(B) 12h + 18h silylated MCM-48

(C) 24h + 18h silylated MCM-48

(D) 36h + 18h silylated MCM-48

形变窄, 即原 MCM-48 的表面羟基含量减小, 但没有完全消失, 这一方面说明 MCM-48 的表面羟基已被 $-\text{Si}-(\text{Me})_3$ 基团接枝, 另一方面, 由于空间位阻效应, 当 MCM-48 表面某 $-\text{OH}$ 被取代形成 $-\text{O}-\text{Si}-(\text{Me})_3$ 后, 邻近的羟基不能与其他三甲基氯硅烷分子发生反应, 从而影响了羟基的利用率。与未焙烧 MCM-48 的 $-\text{CH}_3$ 特征吸收峰相比, 由于甲基键合环境发生变化, 由 CTAB 的 $-\text{N}-(\text{Me})_3$ 变为硅甲基接枝改性

MCM-48 的 $-\text{Si}-(\text{Me})_3$, $-\text{CH}_3$ 伸缩振动吸收峰由焙烧前的 1217cm^{-1} 红移至硅甲基接枝改性后的 1250cm^{-1} , 从原肩峰中分离出来。接枝改性后 2960cm^{-1} 附近的 $-\text{CH}_3$ 特征吸收峰十分明显。红外谱图表明, 未焙烧 MCM-48 孔道内的 CTAB 模板剂脱除, 同时甲基官能团通过三甲基氯硅烷与表面羟基键合, 被引入 MCM-48 的无机骨架表面。从红外谱图来看, 24h + 18h、36h + 18h 硅甲基接枝改性 MCM-48 的甲基特征吸收峰较明显, 说明二者可能具有较好的硅甲基接枝改性效果。

为进一步考察硅甲基接枝改性后 MCM-48 孔道内有机成分的含量, 分别对 0h + 18h、12h + 18h、24h + 18h、36h + 18h 硅甲基接枝改性 MCM-48 做了有机元素分析。表 1 显示, 硅甲基接枝改性样品中 C、H 元素重量百分比含量相对于未焙烧 MCM-48 有明显降低, 说明原未焙烧 MCM-48 孔道内的 CTAB 模板剂大部分被脱除, 但由于四个改性样中的 N 元素含量均小于仪器检测下限 0.3%, 因此 CTAB 是否脱除完全从 N 元素百分含量数据不好判断, 需进一步采用其它方法如热分析进行表征。从表 1 中 C、H 元素百分比含量的变化规律可以看出, 前三个样品的有机含量依次减小, 这显示了改性过程中模板剂的逐步脱除过程。36h + 18h 硅甲基接枝改性 MCM-48 的 C、H 元素含量较高, 这是由于该样品改性时间较长, 三甲基氯硅烷与表面羟基充分反应, 产物表面甲基含量较高引起的。

硅甲基接枝改性样品的 DTA 曲线示于图 3。与未焙烧 MCM-48 的 DTA 曲线相比, 硅甲基接枝改性样品中模板剂的燃烧峰消失, 显示 CTAB 大部分被脱除。0h + 18h、12h + 18h、24h + 18h 硅甲基接枝改性 MCM-48 样品的 DTA 曲线显示了两种热分解过程, 这表明反应过程中除了模板剂的逐步脱除、硅甲基官能团的引入外, 可能还有其它化学键的形成, 即中间接枝形态的存在, 反应不完全。甲基基团的化学键结构单一, 热分解温度范围窄, 峰形相对尖锐, 而 36h + 18h 硅甲基接枝改性样品的 DTA 放热峰为尖

表 1 硅甲基接枝改性 MCM-48 的有机元素分析

Table 1 Organic Element Contents of Silylated MCM-48

element%	uncalcined MCM-48	0h + 18h silylated MCM-48	12h + 18h silylated MCM-48	24h + 18h silylated MCM-48	36h + 18h silylated MCM-48
N%	1.99	—	—	—	—
C%	39.17	15.50	14.41	13.69	17.21
H%	7.56	3.98	3.74	3.65	4.18

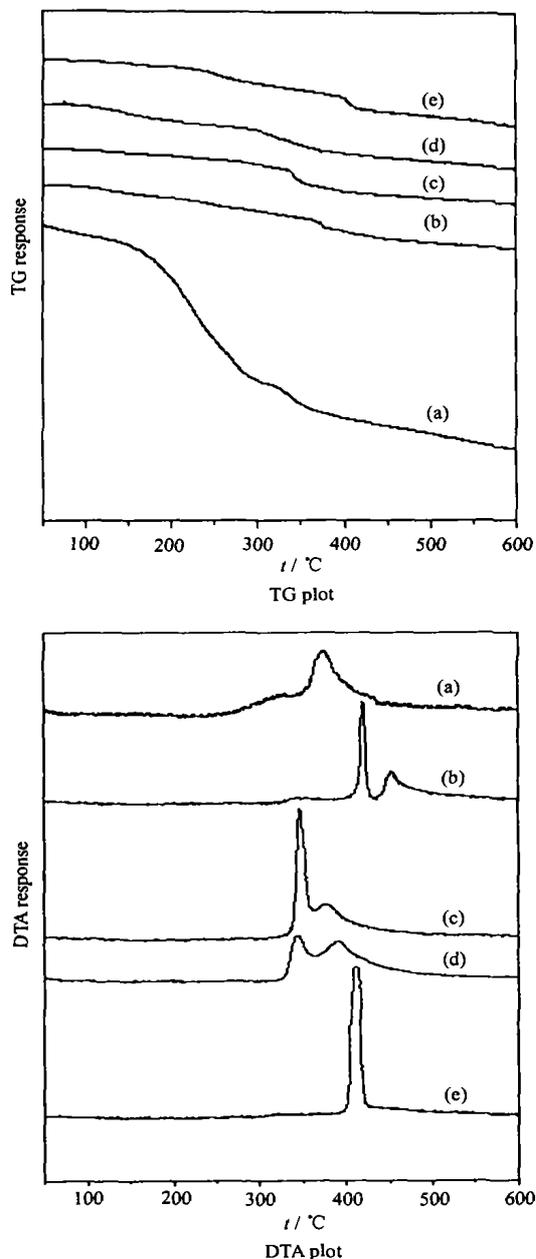


图 3 硅甲基接枝改性 MCM-48 的 TG 和 DTA 曲线

Fig. 3 TG and DTA plots of silylated MCM-48

- (a) uncalcined MCM-48
 (b) 0h + 18h silylated MCM-48
 (c) 12h + 18h silylated MCM-48
 (d) 24h + 18h silylated MCM-48
 (e) 36h + 18h silylated MCM-48

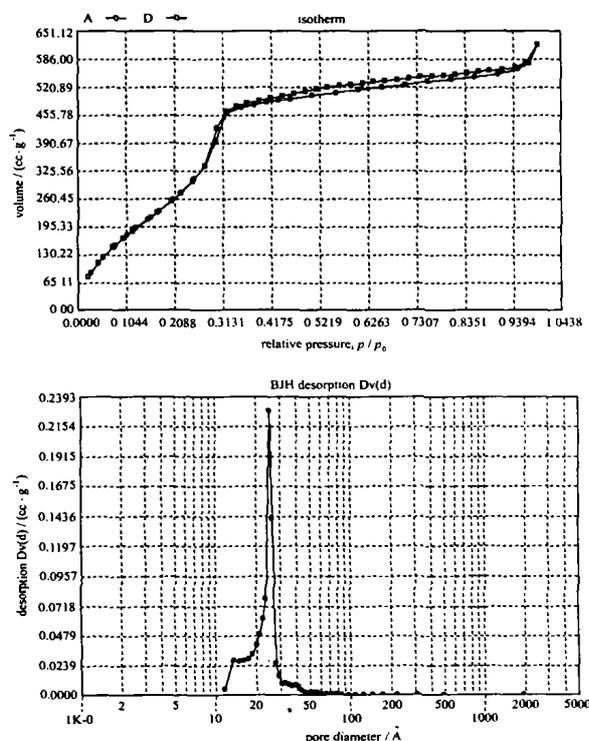
锐单峰, 可归属为甲基燃烧峰, 这表明这一条件下硅甲基接枝改性反应进行得较充分。

从 TG 曲线可以看出, 与未焙烧 MCM-48 相比, 硅甲基接枝改性 MCM-48 内有机相含量较少, 失重

不明显。从热失重率(表 2)可以看出, 相对于未焙烧 MCM-48, 改性样品的失重率较低, 模板剂在一定程度上被脱除。0h + 18h、12h + 18h 和 24h + 18h 改性样品的失重率依次减小, 表明原未焙烧 MCM-48 孔道内的模板剂逐步被脱除。36h + 18h 样品的失重率稍大于其它反应条件下所得样品的失重率, 这是由反应充分、更多的硅甲基官能团被引入、有机成分增加引起的。以上变化趋势与有机元素分析结果一致。

2.2 硅甲基接枝改性 MCM-48 的孔结构

图 4 为 36h + 18h 硅甲基接枝改性 MCM-48 的低温氮吸-脱附等温线和孔径分布图, 为了便于对比, 图 5 示出了焙烧 MCM-48 的吸-脱附等温线和孔径分布图。硅甲基接枝改性 MCM-48 和焙烧 MCM-48 的等温线形状相似, 为典型的 IV 型等温线, 表明硅甲基接枝改性 MCM-48 仍具有介孔结构。从

图 4 36h + 18h 硅甲基接枝改性 MCM-48 的低温 N₂ 吸-脱附等温线及孔径分布图Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of silylated MCM-48

Note: Volume: adsorbed volume of nitrogen on the surface of 36h + 18h silylated MCM-48

p : actual gas pressure of nitrogen

p_0 : saturated gas pressure of nitrogen at 77K

表 2 硅甲基接枝改性 MCM-48 的热失重率

Table 2 TG Results of Silylated MCM-48

	uncalcined MCM-48	0h + 18h silylated MCM-48	12h + 18h silylated MCM-48	24h + 18h silylated MCM-48	36h + 18h silylated MCM-48
weight loss / % (200 ~ 500°C)	52.15	12.28	11.09	9.36	12.62

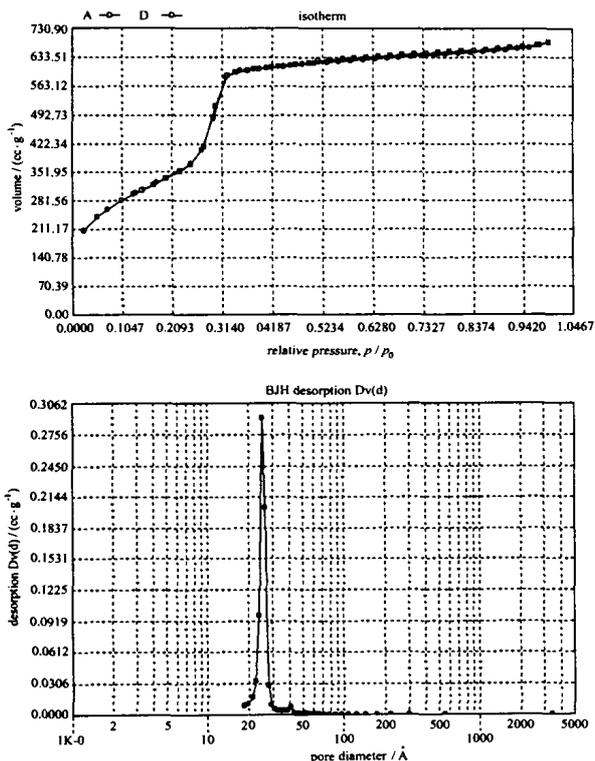


图 5 焙烧 MCM-48 的低温 N₂ 吸 - 脱附等温线及孔径分布

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of calcined MCM-48

Note: Volume: adsorbed volume of nitrogen on the surface of calcined MCM-48

p: actual gas pressure of nitrogen

p₀: saturated gas pressure of nitrogen at 77K

36h + 18h 硅甲基接枝改性 MCM-48 的孔径分布图可以看出, 36h + 18h 硅甲基接枝改性 MCM-48 具有较窄的孔径分布。表 3 列出了硅甲基接枝改性 MCM-48 和焙烧 MCM-48 的孔体积和比表面积数据。从表 3 数据可以看出, 硅甲基接枝改性 MCM-48 的介孔孔体积、总孔体积和比表面积相对于焙烧 MCM-48 都略有降低, 二者最可几孔径接近, 均为

表 3 硅甲基接枝改性 MCM-48 的孔体积和比表面积

Table 3 Pore Volume and Surface Area of Silylated MCM-48

samples	total pore volume / (cc · g ⁻¹)	mesopore volume / (cc · g ⁻¹)	surface area / (m ² · g ⁻¹)	pore diameter / (Å)
calcined MCM-48	1.2850	0.6262	1203	25
silylated MCM-48	0.9592	0.5393	1172	25

25Å。低温 N₂ 吸 - 脱附及孔径分析结果充分证明硅甲基接枝改性 MCM-48 具有 MCM-48 特征的纳米尺寸孔道、大的比表面积和高的介孔孔体积。

2.3 硅甲基接枝改性 MCM-48 的长程结构

图 6 为硅甲基接枝改性 24h + 18h、36h + 18h 的 MCM-48 的 XRD 谱图, 为了对比, 同时列出了焙烧 MCM-48 的 XRD 谱图。从图中可以看出, 硅甲基接枝改性 MCM-48 保持了原 MCM-48 的特征衍射峰, 三甲基氯硅烷与 MCM-48 表面羟基反应所产生的 HCl 在无水环境下没有破坏 MCM-48 的骨架结构。

由高分辨 TEM 照片 (图 7) 可以明显观察到硅甲基接枝改性 MCM-48 具有规则的纳米尺寸孔道和孔壁结构 ([111] 晶面)。

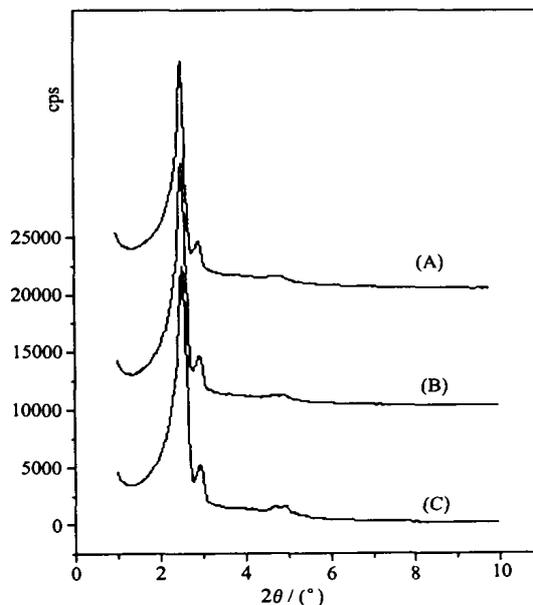


图 6 硅甲基接枝改性 MCM-48 的 XRD

Fig. 6 Powder XRD patterns of silylated MCM-48

(A) 24h + 18h silylated MCM-48

(B) 36h + 18h silylated MCM-48

(C) calcined MCM-48

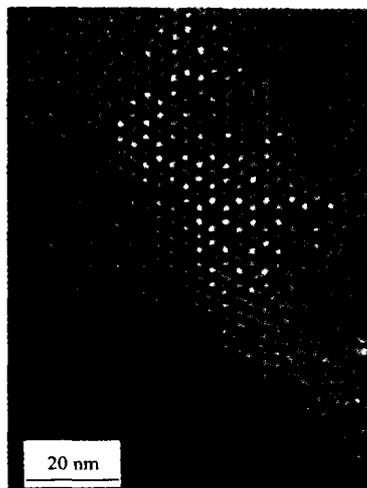


图 7 硅甲基接枝改性 MCM-48 的 TEM 照片

Fig. 7 TEM micrograph of 36h + 18h silylated MCM-48

2.4 硅甲基接枝改性 MCM-48 的表面性质

图 8 为硅甲基接枝改性 MCM-48 和焙烧 MCM-48 的水蒸气吸-脱附等温线。二者的吸附曲线均为 IV 型等温线，脱附曲线与吸附曲线之间存在明显的滞后环。由焙烧 MCM-48 的水蒸气吸-脱附等温线可以看出，由于焙烧 MCM-48 表面羟基具有亲水性，吸附水蒸气在单纯减小相对蒸汽压（横坐标）的情况下，无法完全脱除，脱附曲线与吸附曲线无法重合，因此滞后环未闭合，呈现出表面亲水性的特征滞后环，这时脱附曲线与吸附曲线的吸附量（纵坐标）差值只有通过升高温度才能完全消除。硅甲基接枝改性 MCM-48 的水蒸气吸-脱附曲线滞后环闭合，减小相对蒸汽压，水蒸气能从其表面上完全脱除，即相对于焙烧 MCM-48，水与硅甲基接枝改性 MCM-48 表面的亲和性下降。如表 4 所示，焙烧 MCM-48 对水的最大吸附量远大于硅甲基接枝改性 MCM-48，说明硅甲基接枝改性使 MCM-48 的表面亲水性大大降低。

从硅甲基接枝改性 MCM-48 和焙烧 MCM-48 的异丙醇蒸汽吸-脱附等温线（示于图 9）可以看出，焙烧 MCM-48 的滞后环从水蒸气吸-脱附等温线的开环转变为异丙醇蒸汽吸-脱附等温线的闭环，表明异丙醇与焙烧 MCM-48 的亲和性低于水与焙烧

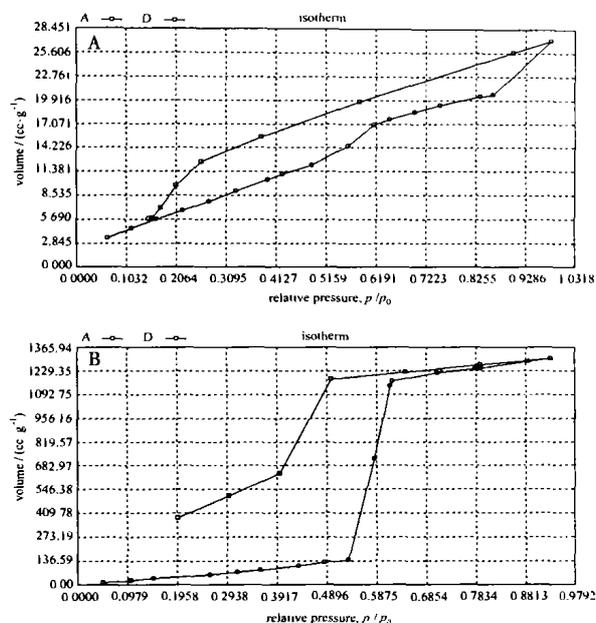


图 8 硅甲基接枝改性 MCM-48(A) 和焙烧 MCM-48(B) 的水蒸气吸-脱附等温线

Fig. 8 Water vapor adsorption-desorption isotherm of 36h + 18h silylated MCM-48 (A) and calcined MCM-48 (B)

Note: Volume: adsorbed volume of water vapor on the surface of 36h + 18h silylated MCM-48 (A) and calcined MCM-48 (B)

p : actual water vapor pressure

p_0 : saturated water vapor pressure at 283K(A) and 288K(B)

MCM-48 的亲油性，可从其表面上完全脱除。表 4 显示，硅甲基接枝改性 MCM-48 对异丙醇的吸附量大于对水的吸附量，而焙烧 MCM-48 对异丙醇的吸附量小于对水的吸附量。由于异丙醇的极性小于水的极性，因此，以上变化趋势表明，硅甲基接枝改性大大提高了 MCM-48 的表面亲油性。

3 结论

(1) 红外和有机元素分析以及热分析的结果表明，原未焙烧 MCM-48 孔内的模板剂 CTAB 可被脱除，同时，三甲基氯硅烷与表面羟基反应，硅甲基官能团被接枝到 MCM-48 的内外表面。

表 4 水蒸气与异丙醇蒸汽的吸附量

Table 4 Adsorbed Volumes of Water and Isopropanol Vapors

adsorbents	surface area $/(m^2 \cdot g^{-1})$	maximal volume of adsorbed water vapor		maximal volume of adsorbed isopropanol vapor	
		$/(cc \cdot g^{-1})$	$/(cc \cdot m^{-2})$	$/(cc \cdot g^{-1})$	$/(cc \cdot m^{-2})$
calcined MCM-48	1203	1301	1.08	321	0.267
36h + 18h silylated MCM-48	1172	25.7	2.19×10^{-2}	251	0.214

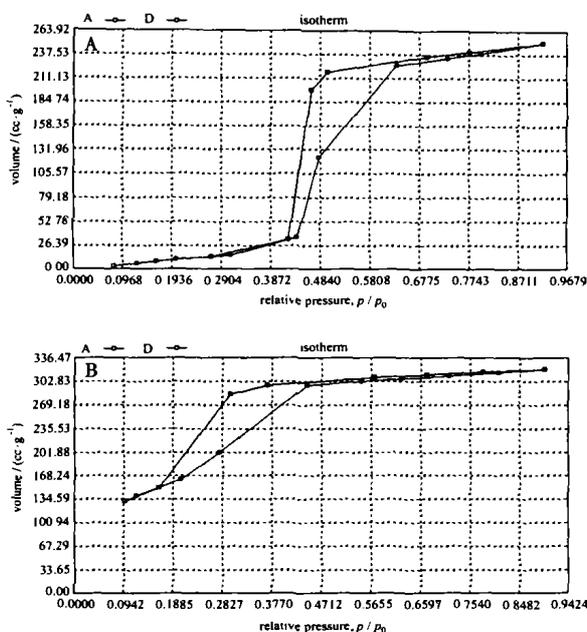


图 9 硅甲基接枝改性 MCM-48(A)和焙烧 MCM-48(B)的异丙醇蒸汽吸-脱附等温线

Fig. 9 Isopropanol vapor adsorption-desorption isotherm of 36h + 18h silylated MCM-48 (A) and calcined MCM-48 (B)

Note: Volume: adsorbed volume of water vapor on the surface of 36h + 18h silylated MCM-48 (A) and calcined MCM-48 (B)

p : actual water vapor pressure

p_0 : saturated water vapor pressure at 289K(A and B)

(2) XRD、TEM 和低温氮吸-脱附实验结果表明, 硅甲基接枝改性 MCM-48 保持了原 MCM-48 的长程有序结构, 并具有分布较窄的孔径、较高的介孔体积和大的比表面积。

(3) 水蒸气吸-脱附实验和异丙醇吸-脱附实验结果表明, 相对于焙烧 MCM-48, 硅甲基接枝改性 MCM-48 的表面亲水性大大降低, 表面亲油性得到提高。

参 考 文 献

- [1] Wen Jianye, Wilkes G. L. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1667.
- [2] Novak M. B. *Adv. Mater.*, **1993**, *5*(6), 422.
- [3] Matsuyama Hiroyoshi, Young F. J. *J. Mater. Res.*, **14**(8), 3389.
- [4] Curliss B. D. *Polym. Prepr.*, **2000**, *41*(1), 523.
- [5] Mountz A. D., Reuschle A. D., Storey F. R., Mauritz A. K. *Polym. Prepr.*, **1999**, *40*(2), 892.
- [6] Dietsche F., Thomann Y., Thomann R., Mülhaupt R. *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**, *75*, 396.
- [7] Dietsche F., Mülhaupt R. *Polymer Bulletin*, **1999**, *43*, 395.
- [8] Lee J. Y., Baljon R. C. A., Loring F. R. *J. of Chem. Phys.*, **1999**, *111*(21), 9754.
- [9] Huang Xingyu, Lewis S., Brittain J. W., Vaia A. R. *Polymer Preprints*, **2000**, *41*(1), 589.
- [10] Krishnamoorti R., Vaia A. R., Giannelis P. E. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1728.
- [11] Giannelis P. E. *Adv. Mater.*, **1996**, *8*(1), 29.
- [12] Giannelis E. P., Chen H., Demeter J., Manias E. *Polym. Prepr.*, **1999**, *40*(2), 91.
- [13] Shi Hengzhen, Lan Tie, Pinnavaia T. J. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1584.
- [14] CN 1187506A
- [15] Heinemann J., Reichert P., Thomann R., Mülhaupt R. *Polym. Prepr.*, **1999**, *40*(2), 788.
- [16] Frisch H. L., Maaref S., Xue Y., Beaucage G., Pu Z., Mark J. E. *J. of Polym. Sci. : Part A: Polymer Chemistry*, **1996**, *34*, 673.
- [17] Frisch L. H., Mark E. J. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1735.
- [18] O'Brien S., Tudor J., Maschmeyer T., O'Hare D. *Chem. Commun.*, **1997**, 1905.
- [19] Moller K., Bein T., Fischer X. R. *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 665.
- [20] Wu Chun-Guey, Bein T. *Science*, **1994**, *264*, 1757.
- [21] He Jing, Duan Xue, Evans D. G. *J. Porous Mater.*, **2002**, *9*, 49.
- [22] Antochshuk V., Jaroniec M. *Chem. Commun.*, **1999**, 2373.
- [23] Dai Sheng, Shin Yongsoon, Burleigh M. C., Lin Jar-Shyong, Barnes C. E., Xue Ziling *Adv. Mater.*, **1999**, *11*(14), 1226.
- [24] Macquarrie J. D., Jackson B. D., Mdoe E. G. J., Clark H. J. *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 539.
- [25] Ryoo R., Jun S., Kim J. M., Kim M. J. *Chem. Commun.*, **1997**, 2225.
- [26] Liu Chun-Jing, Li Shou-Gui, Pan Wen-Qin, Che Chi-Ming *Chem. Commun.*, **1997**, 65.
- [27] CAI Qiang(蔡 强), WEI Chang-Ping(魏长平), XU Yong-Yi(许永宜), PANG Wen-Qin(庞文琴), ZENG Kai-Ji(甄开吉) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1999**, *20*, 344.

Structure and Surface Properties of Silylated MCM-48

YANG Jia HE Jing DUAN Xue* Evans D. G.

(*Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Trimethylsilyl grafted MCM-48 was prepared using TMCS (trimethylchlorosilane) and uncalcined MCM-48. The results suggest that CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) can be extracted from the channels of MCM-48, and TMCS can react with hydroxyl groups on the surface of MCM-48, making the three dimensional mesopores of MCM-48 open and accessible to the polymer. Trimethylsilyl groups are anchored on the surface of MCM-48, and the resulted silylated MCM-48 material has long range ordered structure, narrow pore-size distribution, high surface area and large mesopore volume. Compared with calcined MCM-48, the organophilic property of silylated MCM-48 is enhanced, and its hydrophilic property is decreased.

Keywords: MCM-48 silylation surface organophilic/hydrophilic property