

Jeffamine 聚醚胺改性合成介孔及超微孔氧化硅微球

刘春艳^{*,1,2} 龚彩云¹ 周冬雪¹ 王 菁¹ 刘家硕³ 刘照斌¹

(¹ 辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

(² 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116024)

(³ 大连理工大学附属高中, 大连 116024)

摘要: 通过对 Jeffamine ED2003 进行硬脂酸接枝, 获得了一种在水溶液中能够进行自组装的新型聚醚胺高分子表面活性剂, 命名为 ED2003-fa-18。以 ED2003-fa-18 聚醚胺高分子表面活性剂为模板, 以正硅酸乙酯(TEOS)为无机硅源, 在酸性条件下水热合成了介孔及超微孔氧化硅微球。利用粉末 X 射线衍射(XRD)、N₂ 物理吸附、红外光谱(IR)、核磁共振波谱(¹H NMR)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)等方法对合成样品进行了表征。研究表明, 通过改变合成体系中表面活性剂的浓度, 可控合成出了有序的介孔及超微孔氧化硅材料。当 ED2003-fa-18 的浓度为 1wt% 时, 合成的材料为介孔氧化硅, 样品的最可几孔径约为 2.2 nm。当 ED2003-fa-18 的浓度从 3wt% 增加到 7wt% 时, 样品的最可几孔径从 1.98 nm 减小到 1.94 nm, 得到的样品为超微孔氧化硅材料。样品的比表面积在 500 m²·g⁻¹ 左右, 孔体积在 0.3 cm³·g⁻¹ 左右。由 SEM 照片可知, 所合成的介孔及超微孔氧化硅材料均为由 20~30 nm 的球形纳米颗粒进一步团聚形成的 2~4 μm 的紧密堆积的实心微球。

关键词: Jeffamine 聚醚胺; 改性; 介孔氧化硅; 超微孔氧化硅; 微球

中图分类号: O613.72; O643.43

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)05-0954-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.139

Modified Jeffamine Molecular Tools for Ordered Mesoporous and Super-Microporous Silica Microsphere Particles

LIU Chun-Yan^{*,1,2} GONG Cai-Yun¹ ZHOU Dong-Xue¹ WANG Jing¹ LIU Jia-Shuo³ LIU Zhao-Bin¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

(² State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

(³ The High School Attached to Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract: A low toxicity and biodegradable polymeric templating route to ordered mesoporous and super-microporous silica materials is reported. By grafting stearic acid on Jeffamine ED2003 (H₂N-(PO)_l(EO)_m(PO)_n-NH₂, $l+n=6$, $m=39$), a polyether amide polymeric surfactant was obtained, which has the ability of self-assembly in aqueous solution, named ED2003-fa-18. Using ED2003-fa-18 as a template, tetraethyl orthosilicate (TEOS) as inorganic silicon source, the ordered mesoporous and super-microporous silica microspheres were hydrothermally synthesized under acidic conditions at mild temperature. The resulting materials were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), nitrogen sorption, infrared spectroscopy (IR), ¹H NMR, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The influence of the templating concentration on the pore size and morphologies of the resulting materials has been investigated. The results show that the well-ordered mesoporous and super-microporous silica materials have been successfully synthesized. As the templating concentration (from 1wt% to 7wt%) increased, the pore diameter decreased obviously from mesoporous range to supermicroporous

收稿日期: 2014-12-23。收修改稿日期: 2015-02-05。

大连理工大学精细化工国家重点实验室开放课题基金(No.KF1309)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lcybeauty@163.com

range. SEM photographs show that the as-synthesized silica materials were spherical nanoparticles of 20~30 nm, and these nanoparticles further agglomerated and formed a densely packed microspheres of 2~4 μm . In addition, ordered pore structures can be observed by the transmission electron microscopy (TEM).

Key words: Jeffamine polyetheramine; modification; mesoporous silica; super-microporous silica; microsphere

超微孔(super-microporous)分子筛一般是指其孔径介于微孔(孔径小于 1 nm)和介孔(孔径 2~50 nm)临界区间,即在 1.0~2.0 nm 范围内的分子筛材料^[1-2]。微孔沸石分子筛、介孔分子筛等多孔材料已经广泛的应用于石油化工、工业催化、吸附分离、环境保护、医药载体和主客体化学等领域。但微孔沸石分子筛较小的孔径(<1.2 nm)限制了其在大分子催化反应上的进一步应用;而介孔分子筛材料的孔径对于大多数动力学尺寸小于 2.0 nm 的催化反应产物很难显示其择形催化的优越性,因此孔径尺寸在 1.0~2.0 nm 范围之间的超微孔分子筛成为解决上述问题的理想材料。尽管超微孔分子筛的研究尚处于起步阶段,国内外对于此类分子筛的研究报道相对较少^[3-9],但它在科学研究和工业应用方面具有重要的潜在意义。与微孔、介孔分子筛相比,它更适用于分子择形催化、分子分离、药物传递、气体吸附和色谱、传感器、化妆品、光子液晶制造及医学诊断等领域。

近年来,具有特殊形貌的多孔氧化硅的合成已成为该领域最为热门的课题之一。具有特殊形貌的多孔氧化硅材料与其特殊用途具有紧密的联系,尤其是用于浆态床催化反应或者色谱分离等时,需要使用一定尺寸的球形分子筛。Tian 和高峰等采用共表面活性剂法,分别制备了粒径大小在 0.4 和 1 μm 的 SBA-15 介孔微球,并以此为液相色谱柱填料,对极性与非极性生物大分子的分离效果都高于商品 C-18 柱的效果^[10-11]。但有些介孔氧化硅为中空球且由于机械强度较差限制了其应用^[12],因此,合成紧密堆积的多孔氧化硅微球更具有实用价值。

在纳米材料的合成方面,人们一直在探索使用新型模板剂合成出性能更优、更新奇的产品。Jeffamine 聚醚胺是 Huntsman 公司开发的系列产品,由于具有无毒、成本低、可生物降解的特点引起了人们的关注。近年来,利用 Jeffamine T 系列和 M 系列表面活性剂做模板剂合成介孔氧化硅已有报道^[13-16],研究了表面活性剂链长以及反应温度对介孔孔径及结构的影响,但并没有对介孔氧化硅的宏观形貌进行研究。本文通过对 Jeffamine 家族的 ED 系

列产品 Jeffamine ED2003 进行脂肪酸接枝改性,获得的新型聚醚酰胺高分子表面活性剂 ED2003-fa-18 的表面活性大大增加了,在较低的水溶液浓度下 ED2003-fa-18 分子就能聚集形成稳定的胶束。以新型聚醚酰胺高分子表面活性剂 ED2003-fa-18 的有序分子聚集体为模板可控合成出了有序介孔及超微孔氧化硅微球,重点考察了模板剂浓度对氧化硅孔径和形貌的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

硬脂酸($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, 分析纯,国药集团化学试剂有限公司),Jeffamine ED2003($\text{H}_2\text{N}-(\text{PO})_l(\text{EO})_m(\text{PO})_n-\text{NH}_2$, $l+n=6$, $m=39$, Sigma-Aldrich 公司),盐酸(HCl , 分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司),正硅酸乙酯(TEOS , 分析纯,西陇化工股份有限公司),去离子水,实验室自制。

1.2 聚醚酰胺高分子表面活性剂 ED2003-fa-18 的合成

通过对 Jeffamine ED2003 进行接枝修饰,获得了新型的聚醚酰胺高分子表面活性剂。典型的合成步骤为:于三口瓶内加入硬脂酸和 Jeffamine ED2003(物质的量之比为 2.1:1),在 N_2 氛围中加热,待样品融化后,开启电动搅拌,逐渐升温至 180 $^\circ\text{C}$,反应 7 h,得到棕色液态产物。产物冷却到室温得到深褐色固体,记为 ED2003-fa-18。产物未经处理,直接用于氧化硅产品的合成。

1.3 氧化硅的制备

将一定量的 ED2003-fa-18 溶于 30 mL, $\text{pH}=1$ 的盐酸溶液中,30 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴搅拌,使其完全溶解,形成均一稳定的溶液后,在强力搅拌下逐滴加入正硅酸乙酯(TEOS) 1.739 g,最终混合体系中 ED2003-fa-18 的浓度为 1wt%~7wt%。继续强烈搅拌 6 h 后,将混合液移入不锈钢反应釜中,35 $^\circ\text{C}$ 晶化 3 d。固体产物经冷却、过滤、洗涤、室温下干燥 24 h 得到原粉。将原粉放入马弗炉,由室温升至 550 $^\circ\text{C}$,焙烧 5 h,脱去有机模板剂,得焙烧样品。

1.4 表征

FT-IR 测试是在德国 Bruker AXS 公司 TENSOR 27 型傅利叶变换红外光谱仪上进行的, 测试范围 $4\,000\sim500\text{ cm}^{-1}$, 采用液膜涂层法。核磁共振波谱 (^1H NMR) 在 Bruker AC-80 型核磁共振仪上测定, CDCl_3 作溶剂。XRD 图是在德国 Bruker AXS 公司的 D8 Advance 型粉末 X 射线衍射仪上以 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154\,18\text{ nm}$) 为辐射源, 在室温下测得, 管电压 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描速率 $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描步长 0.02° , 扫描区间 $0.5^\circ\sim8^\circ$ 。样品的 N_2 物理吸附-脱附等温线在 77 K 通过 Autosorb-1 MP 型自动物理吸附仪测定, 用 BET 和 BJH 方法分别计算样品的比表面积和孔径分布。样品的宏观形貌和尺寸大小利用日本 SU-8081 型扫描电子显微镜观察。样品的孔道结构用高分辨的透射电子显微镜 (JEM-2010 型) 观察。

2 结果与讨论

2.1 新型模板 ED2003-fa-18 的结构分析

通过红外光谱和氢的核磁共振检测了 Jeffamine ED2003 接枝修饰后产物 ED2003-fa-18 的结构。图 1 为 IR 谱图, 由图可知: 在 $3\,326\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收峰归属于 N-H 伸缩振动; $1\,663\text{ cm}^{-1}$ 处为 C=O 伸缩振动吸收峰(酰胺 I 吸收带)。通常 -COOH 中的 C=O 的伸缩振动吸收峰位于 $1\,720\sim1\,706\text{ cm}^{-1}$ 处, 而 -CONH 中

C=O 的伸缩振动吸收峰位于 $1\,680\sim1\,630\text{ cm}^{-1}$, 说明硬脂酸已经完全转化合成为产物。在 $1\,537\text{ cm}^{-1}$ 处的 N-H 面内弯曲振动吸收峰(酰胺 II 吸收带), 也说明合成产物中存在酰胺基团。此外还有 720 cm^{-1} 处为亚甲基 $((\text{CH}_2)_n, n\geq 4)$ 平面摇摆振动吸收峰, 表明硬脂酸的烷基链已经接枝到 Jeffamine ED2003 上了。

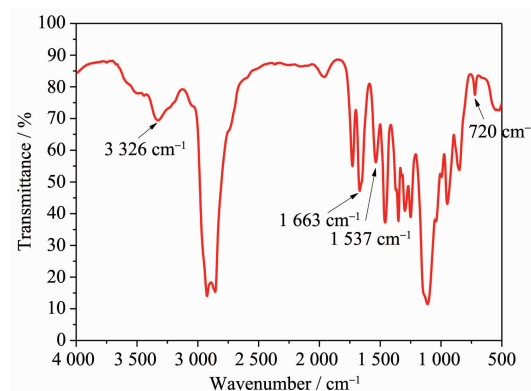


图 1 ED2003-fa-18 的红外谱图

Fig.1 IR spectrum of ED2003-fa-18

图 2 为 ED2003-fa-18 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}-\text{HN}-(\text{PO})_l(\text{EO})_m(\text{PO})_n-\text{NH}-\text{COC}_{17}\text{H}_{35}$, $l+n=6, m=39$) 的 ^1H NMR 谱图。 δ : a 0.83 (t, 6H, CH_3-CH_2 , $J=5.6\text{ Hz}$); g+f $1.06\sim1.1$ (m, 21H, CH_3-CH); b $1.20\sim1.23$ (m, 56H, CH_2 烷基链); c 1.55 (m, 4H, 与 CO 相连的 β 位 CH_2); d 2.08 (t, 4H, 与 CO 相连的 α 位 CH_2 , $J=6.12\text{ Hz}$); h+i+j 3.6 (m, 170H,

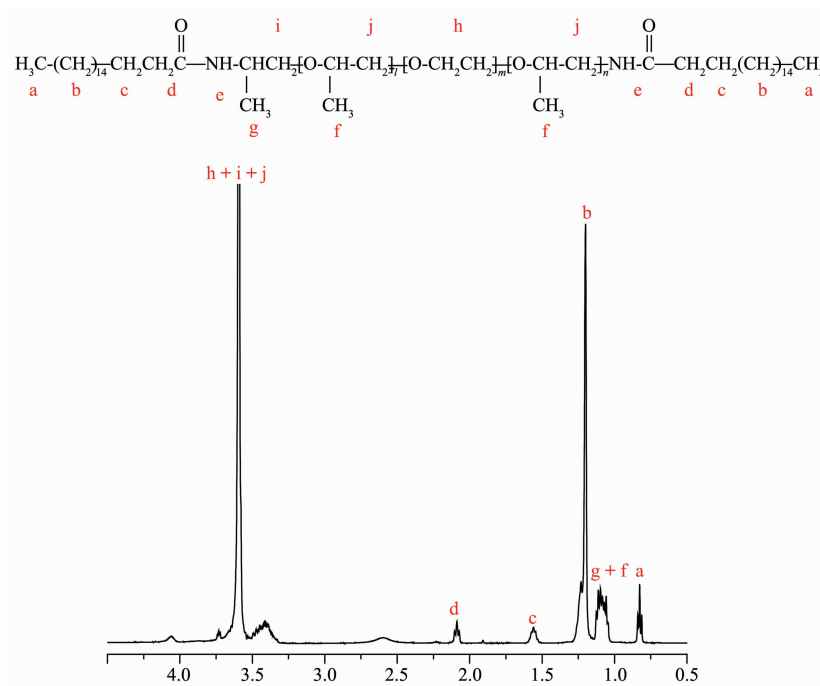


图 2 ED2003-fa-18 的 ^1H NMR 谱图

Fig.2 ^1H NMR spectrum of ED2003-fa-18

CH₂O)。

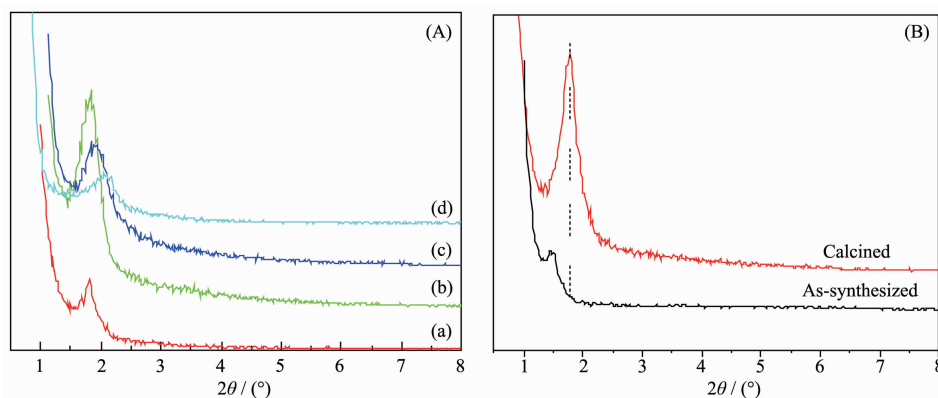
2.2 氧化硅微球的合成与表征

2.2.1 小角 XRD 分析

由于 Jeffamine ED2003(H₂N-(PO)_l(EO)_m(PO)_n-NH₂, $l+n=6, m=39$)分子结构中的 EO 亲水单元远大于 PO 疏水单元, 导致 Jeffamine ED2003 的分子在水溶液中不能形成胶束, 因此, 以 Jeffamine ED2003 为模板剂合成不出来有序的介孔材料。但通过接枝硬脂酸到 Jeffamine ED2003 上对其结构进行修饰改性, 增加了它的疏水性, 修饰后获得的新型聚醚酰胺高分子表面活性剂 ED2003-fa-18 的表面活性大大增加, 在较低的水溶液浓度下 ED2003-fa-18 分子就能聚集形成稳定的胶束, 以其聚集体为模板通过调节反应条件可以合成出介孔及超微孔氧化硅材料。

图 3 为氧化硅材料的 XRD 图。由图 3(A) 不同浓度 ED2003-fa-18 合成的氧化硅材料的 XRD 图可知, 样品在 $2\theta=1.5^\circ\sim 2.0^\circ$ 均有一个尖的特征衍射峰, 表明合成的氧化硅具有长程有序的孔道结构。当模板剂 ED2003-fa-18 浓度为 3wt% 时, 所得样品的衍射峰最强, 说明该样品的长程有序性最好, 随着表面活性剂 ED2003-fa-18 浓度的继续增大, 衍射峰强度逐渐降低, 并且向高角度偏移。

图 3(B) 是模板剂 ED2003-fa-18 浓度为 3wt% 时, 所得样品焙烧前后的 XRD 图。由图可知, 样品在焙烧前后都具有清晰可变的衍射峰。样品经高温焙烧后, 衍射峰明显增强, 表明所得样品具有很高的热稳定性和长程有序的孔道; 衍射峰向高角度移动, 是由于样品煅烧后孔道收缩造成的。



(A) XRD patterns of the calcined samples from different concentration of templating agent, (a) 1wt% of ED2003-fa-18, (b) 3wt% of ED2003-fa-18, (c) 5wt% of ED2003-fa-18, (d) 7wt% of ED2003-fa-18; (B) XRD patterns of the calcined and as-synthesized samples from 3wt% of ED2003-fa-18

图 3 氧化硅材料的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the calcined samples

2.2.2 红外光谱(IR)分析

图 4 为当 ED2003-fa-18 的浓度为 3wt% 时所合成样品焙烧前后的红外光谱图。由图可以看出, 未焙烧样品在 2 918 和 2 851 cm⁻¹ 附近出现窄而强的吸收峰, 可归属为表面活性剂中 CH₂ 的反对称伸缩振动及对称伸缩振动, 在 720 cm⁻¹ 附近的吸收峰归属为亚甲基((CH₂)_n, $n\geq 4$)的平面摇摆振动, 这些吸收峰在焙烧后的样品中均未出现。焙烧后的样品在 1 083 cm⁻¹ 及 807 cm⁻¹ 附近的吸收峰分别归属为硅氧四面体中 Si-O 键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 3 440 cm⁻¹ 附近的吸收峰为孔道表面 Si-OH 的振动吸收, 表明分子筛的孔道表面存在羟基基团。焙烧后样品的红外特征吸收峰与无定形二氧化硅的特征吸收峰相似。这些特征峰说明焙烧后样品中的

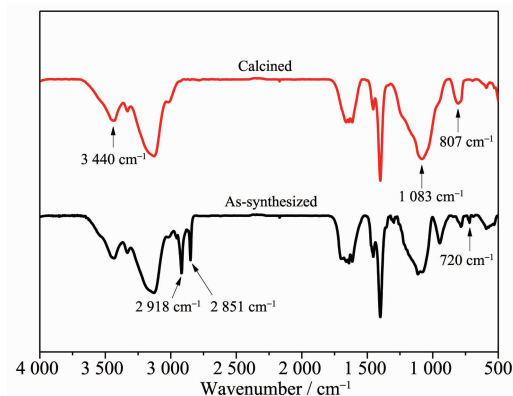


图 4 ED2003-fa-18 的浓度为 3wt% 时合成样品焙烧前后的 IR 谱图

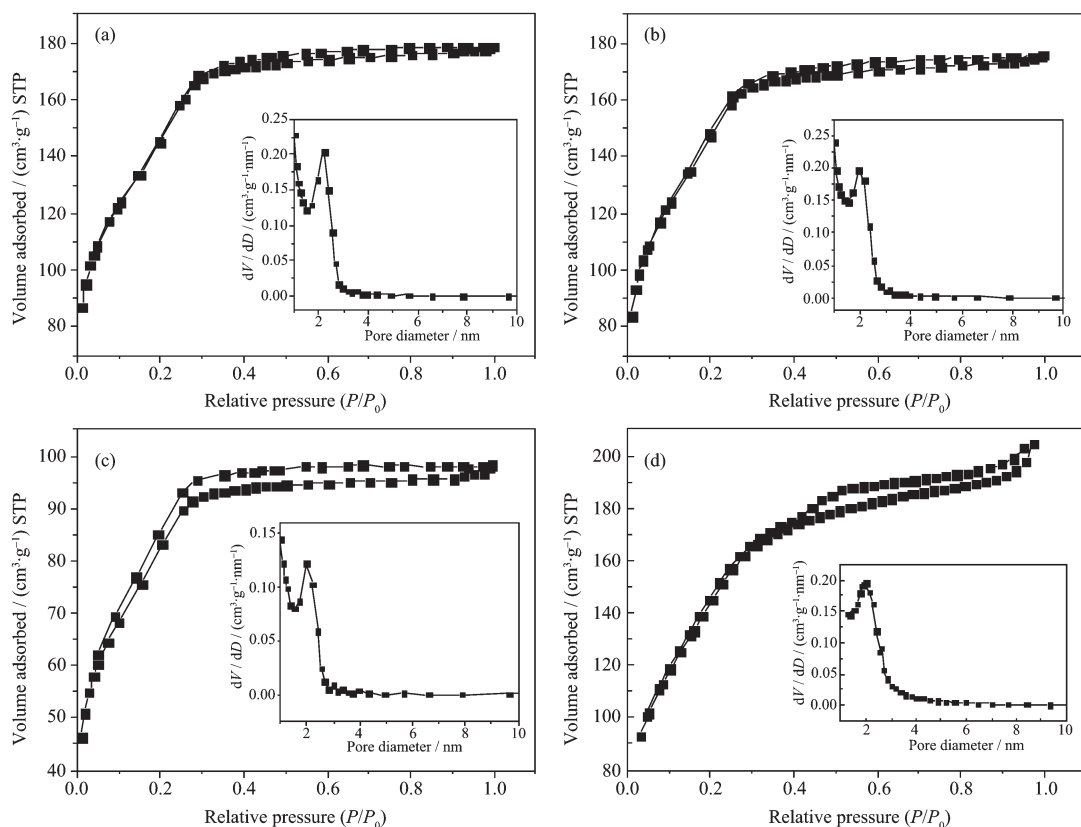
Fig.4 IR spectra of the calcined and as-synthesized samples formed from a 3wt% of ED2003-fa-18

有机物被除去了,保留的无机物骨架结构热稳定性良好。

2.2.3 N_2 物理吸附分析

图 5 为由不同浓度 ED2003-fa-18 合成的氧化硅分子筛的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。4 个样品的吸附-脱附曲线在 P/P_0 为 0.2~0.35 之间均存在明显的突跃,可以观察到明显的滞后环,属于类 IV 型曲线。在相对压力较低处,等温线出现了快速上升的趋势,表明在样品中存在一定量的微孔。4 个样品的吸附和脱附曲线闭合点均较低,正是样品中含有微孔导致的,因为微孔存在较强的吸附势。从孔径分布曲线可以看出孔径分布都非常狭窄,最可几孔径分布在 2 nm 左右。

通过 N_2 物理吸附-脱附曲线,利用 BET、BJH 方法计算各样品的比表面积、孔容和孔径,列于表 1。由表 1 可知,各样品的比表面积在 $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,孔容大约为 $0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。当 ED2003-fa-18 的浓度为 1wt% 时,合成的材料为介孔氧化硅,样品的最可几孔径约为 2.2 nm。当 ED2003-fa-18 的浓度从 3wt% 增加到 7wt% 时,样品的最可几孔径从 1.98 nm 减小到 1.94 nm,得到的样品为超微孔氧化硅材料。当模板剂 ED2003-fa-18 的浓度为 5wt% 时所得样品的 BET 比表面积和孔容都较小,从它的吸附-脱附曲线发现在相对压力低于 0.3 以下时,吸附和脱附曲线明显的不闭合,说明样品中存在的微孔含量较大。



(a) 1wt% of ED2003-fa-18, (b) 3wt% of ED2003-fa-18, (c) 5wt% of ED2003-fa-18, (d) 7wt% of ED2003-fa-18

图 5 以不同浓度的 ED2003-fa-18 为模板合成样品的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线

Fig.5 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of the resulting samples from different concentration of templating agent

表 1 焙烧样品的结构参数

Table 1 Structural parameters of the calcined samples

Sample	a	b	c	d
BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	520	535	408	525
Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.28	0.27	0.24	0.35
Pore diameter / nm	2.20	1.98	1.96	1.94

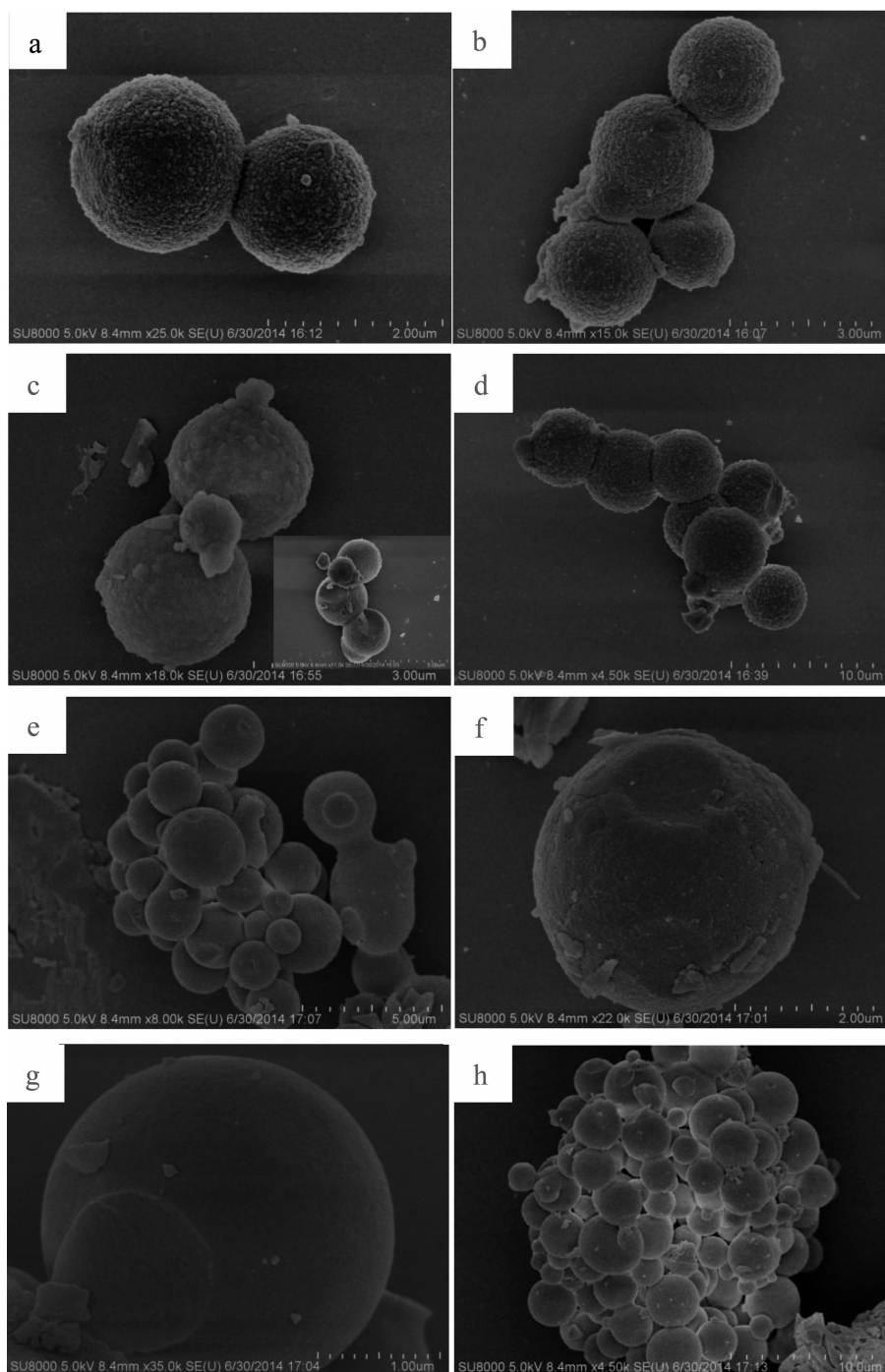
2.2.4 扫描电镜(SEM)分析

图6为由不同浓度ED2003-fa-18合成样品的扫描电镜图。由图可见,所有样品宏观上都呈现微球形貌,微球直径约为2~4 μm ,每一个微球又是由许多20~30 nm的纳米级小球组成,这些纳米级小球团聚形成了紧密堆积的实心微球(见图6c,插图为破

碎的微球)。随着模板剂用量的增加,形成微球的纳米小球逐渐变小,微球球面逐渐趋于平整。

2.2.5 透射电镜(TEM)分析

图7为当ED2003-fa-18的浓度为3wt%时所合成样品的透射电镜图。由图可以看出,样品具有明显的孔道结构,孔径介于1~2 nm之间,这与小角XRD



(a, b) 1wt% of ED2003-fa-18, (c, d) 3wt% of ED2003-fa-18, (e, f) 5wt% of ED2003-fa-18, (g, h) 7wt% of ED2003-fa-18

图6 样品SEM电镜图片

Fig.6 SEM images of the resulting samples from different concentration of templating agent

粉末衍射图和 N_2 物理吸附的分析结果想吻合。

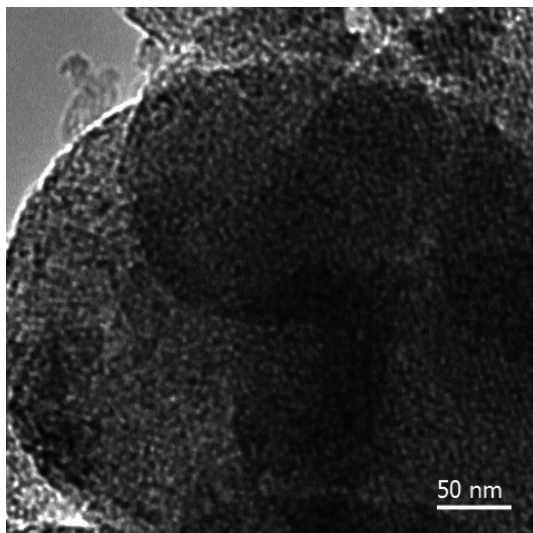


图 7 ED2003-fa-18 的浓度为 3wt% 时合成样品的 TEM 图

Fig.7 TEM image of the calcined sample formed from a 3wt% of ED2003-fa-18

3 结 论

通过对商品化的 Jeffamine 家族中的产品 Jeffamine ED2003 进行接枝修饰, 获得了一种新型的聚醚酰胺高分子表面活性剂 ED2003-fa-18。以 ED2003-fa-18 的胶束聚集体为模板, 成功合成了有序的介孔及超微孔氧化硅材料。随着合成体系中表面活性剂 ED2003-fa-18 浓度的增加, 合成样品的孔径从介孔范围逐渐减小到超微孔范围。从电镜分析可知, 所合成的介孔及超微孔氧化硅材料均具有由纳米级小球紧密堆积成微米级“实心球”的特殊形貌, 这使得该材料有望在浆态床催化反应或者色谱分离等方面得到扩展应用。

本合成方法成本低廉, 反应条件温和, 产品孔道有序性高, 为介孔及超微孔氧化硅在未来的大规模开发利用提供了一种新方法。

参考文献:

- [1] Bagshaw S A, Hayman A R. *Chem. Commun.*, **2000**(7):533-534
- [2] McInall M D, Scott J, Mercier L, et al. *Chem. Commun.*, **2001**(21):2282-2283
- [3] Guo X J, Hou W H, Ding W P, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**,**80**:269-274
- [4] Liu Y S, Lin H P, Mou C Y. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**,**76**:203-208
- [5] Zhou Y, Antonietti M. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**(3):544-550
- [6] Alexander K L Y, Falk H, Antony J W, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**148**:62-72
- [7] WEI Hao(魏昊), HAN Lu(韩路), SHI Lin(石琳), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2011**,**32**(3):503-507
- [8] LI Shang-Yu(李尚禹), WANG Run-Wei(王润伟), WAN Li-Feng(万利丰), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2008**,**29**(3):465-467
- [9] HU Wen-Bin(胡文斌), CUI Ying-De(崔英德), YIN Guo-Qiang(尹国强), et al. *CIESC J.*(化工学报), **2009**,**60**(8):2137-2140
- [10] Tian R, Sun J, Zhang H, et al. *Electrophoresis*, **2006**,**27**(4):742-748
- [11] GAO Feng(高峰), ZHAO Jian-Wei(赵建伟), SHUI Song(水松), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2002**,**23**(23):1494-1497
- [12] Lin H P, Cheng Y R, Mou C Y. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**:3772
- [13] Park I, Wang Z, Pinnavaia T J. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:383-386
- [14] Park I, Pinnavaia T J. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, **118**:239-244
- [15] Hossain K Z, Sayari A. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, **114**:387-394
- [16] May A, Pasc A, Stebe M J, et al. *Langmuir*, **2012**,**28**:9816-9824