第 33 卷第 6 期
2017 年 6 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.33 No.6
977-984

三维有序大孔杂化 SiO_2 的制备、表征及应用

赵 斌[1] 黄 艳[2] 张 旭[1] 王小梅*,[1]

([1]河北工业大学化工学院,天津 300130)

([2]核工业理化工程研究院,天津 300180)

摘要:将有机–无机杂化功能材料与有序大孔材料独特的有序开孔结构相结合,在制备的三维有序大孔二氧化硅(3DOM SiO_2)孔壁上可控接枝带有功能基团的聚合物链段,制备 3DOM 杂化材料。采用表面引发原子转移自由基(SI-ATRP)接枝技术在 3DOM SiO_2 孔壁上可控接枝聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)链段,讨论了接枝条件对接枝量及接枝链段分子量的影响,并利用 FT-IR、SEM、TGA、GPC 等对接枝过程进行了表征。PGMA 接枝链段上环氧基团可进一步与亲核试剂(二乙醇胺,浓硫酸和二乙烯三胺)发生开环反应,得到一系列带有不同官能团的具有较高接枝密度的功能杂化多孔材料,同时,利用该种材料对水中的水杨酸进行了吸附实验,吸附结果表明经二乙烯三胺开环后得到的功能化多孔材料对水杨酸具有很高的吸附量。

关键词:三维有序大孔材料;功能化;表面引发原子转移自由基接枝聚合;吸附;水杨酸

中图分类号:O632;O613.7 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4861(2017)06-0977-08

DOI:10.11862/CJIC.2017.130

Three-Dimensionally Ordered Hybrid Macroporous SiO_2: Preparation, Characterization and Application

ZHAO Bin[1] HUANG Yan[2] ZHANG Xu[1] WANG Xiao-Mei*,[1]

([1]*Department of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin* 300130, *China*)

([2]*Institute of Physical and Chemical Engineering of Nuclear Industry, Tianjin* 300130, *China*)

Abstract: Three-dimensionally ordered macroporous SiO_2 (3DOM SiO_2) with pore size of 250 nm was fabricated using the polystyrene colloidal crystal as template. The poly (glycidyl methacrylate) (PGMA) chains were grafted from the pore wall of 3DOM SiO_2 by surface-initiated atom transfer radical polymerization technique (SI-ATRP). SEM micrographs indicated that the hybrid 3DOM materials were arranged in highly ordered fashion. TGA and GPC results revealed the grafted amount/molecular weight could be controlled by simply changing the SI-ATRP reaction time. Moreover, epoxy groups which introduced onto the pore wall of 3DOM SiO_2 were carried out ring-opening reaction by nucleophile reagent. Subsequently, the epoxy groups were opened via further reactions. 3DOM hybrid SiO_2 with different functional groups were prepared, which were confirmed by FT-IR. Furthermore, the 3DOM hybrid SiO_2 functionalized with different functional groups were used as a adsorbent to removal salicylic acid from water. 3DOM SiO_2-g-PGMA-DETA gained by ring-opening reaction of diethylenetriamine presented high adsorption capacity.

Keywords: 3DOM materials; functionalization; hybrid; surface-initiated atom transfer radical polymerization; adsorpation; salicylic acid

收稿日期:2016-12-05。收修改稿日期:2017-04-20。

国家自然科学基金(No.51573038,51403049)、河北省自然科学基金(No.E2016202261,E2017202036)和河北省教育厅重点基金(No.ZD20131031)资助项目。

*通信联系人。E-mail:xmwang@hebut.edu.cn

三维有序大孔(three-dimensionlly ordered macroporous,3DOM) 材料由于其独特的孔结构以及孔径可控性[1],近几年在光子晶体[2-4]、传感器及可控释放材料[5-6]、吸附与分离媒体[7-10]、负载催化[11-14]以及电极材料[15-16]等领域的应用得到了广泛研究。3DOM 较大的孔容积和独特的孔道结构提供了其在孔壁键接功能性聚合物的有效平台。

SiO_2 材料由于其具有优良的化学/物理稳定性、生物相容性、亲水性,迄今为止,以二氧化硅为基材的多孔纳米材料得到了广泛关注,尤其以多孔纳米二氧化硅微球、有序介孔分子筛为代表。但由于其自身的化学惰性需对制备的材料进行表面修饰,利用在多孔纳米二氧化硅微球或有序介孔分子筛表面引入有机功能基团而发展的有机–无机杂化材料得到了广泛的研究和应用。例如,An 等[17]首先利用硅烷偶联剂在多孔纳米二氧化硅(平均孔径 6 nm,比表面积 350 $m^2\cdot g^{-1}$)中引入双键,然后通过自由基接枝聚合在材料中引入聚甲基丙烯酸聚合物刷,该杂化材料可有效的吸附工业废水中的酚类有机物质。然而,这些材料有限的孔径(微孔或介孔,小于 50 nm)和孔结构(孔与孔之间的连通性较差,如多孔纳米二氧化硅)限定了在孔道内很难引入相对较长的功能性聚合物刷,聚合物主要分布于无机材料表面,而导致材料相互粘连团聚[17]。

制备具有功能性的 3DOM SiO_2 及应用已有文献报道,邬泉周等[9]以聚苯乙烯胶晶为模板,3-氨基–丙基–三乙氧基硅烷和正硅酸乙酯为前驱物, 合成了 3DOM SiO_2-NH_2, 其对 Cr(Ⅵ)离子的最大吸附量达到了 4.31 $mmol\cdot g^{-1}$。尹强等[18]以杂多酸 $H_3PW_{12}O_{40}$(PW_{12})与正硅酸乙酯(TEOS)混合溶胶,采用胶晶模板法结合煅烧去除模板工艺,成功地制备了物质的量之比在 1/10~1/40 之间的 3DOM PW_{12}-SiO_2 催化剂。研究表明,PW_{12} 含量较低的样品,大孔结构三维规整性完好,对 1-十二烯烷基化反应的催化活性远高于纯 PW_{12},并且有良好的重复使用性能,使用 4 次后仍保持新鲜催化剂活性的 78%。已报道的 3DOM SiO_2 多以混合溶胶为前驱物制备具有功能化的 3DOM SiO_2 这种方法一方面引入到孔壁的功能基团量无法控制;另一方面,功能凝胶含量的变化会对最终有序孔结构产生影响[18]。三维有序大孔材料由于其相互联通的孔道以及规整的结构,因此在传质方面具有独特的优势[19],然而 3DOM 材料由于其较大的孔径而使其比表面积相对于微孔或介孔材料来说较小,而相互连通的较大孔径给引入带有更多功能基团的功能性聚合物链段带来了可能。

基于以上论述,我们设想在 3DOM SiO_2 孔壁通过“活性可控” 的表面引发原子转移接枝聚合(SI-ATRP)方法,可控的将带有功能基团的聚合物链段“接枝于(graft from)”3DOM 二氧化硅孔壁,这种 3DOM 聚合物/二氧化硅材料兼具二氧化硅良好的抗溶剂性、热稳定性、生物相容性和亲水性兼具聚合物刷的功能性,通过改变引入的聚合物功能基团的种类及数量, 利用 3DOM 材料的结构特点可使该种有机–无机杂化材料在吸附分离、催化负载领域提供新的先进功能材料。同时,本研究通过开环反应在接枝聚合物链段引入不同功能基团,测定了其对水杨酸的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试 剂

苯乙烯(St)和烯酸缩水甘油酯(GMA), 分析纯(≥98%),天津市福晨化学试剂厂,使用前减压蒸馏;十二烷基磺酸钠(SDS),分析纯,天津国药集团;过硫酸钾(KPS),分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂厂,重结晶后使用;碳酸氢钠($NaHCO_3$),分析纯,天津市文达稀贵化学试剂厂;无水乙醇,分析纯,天津风船化学试剂有限公司;浓盐酸(HCl),分析纯,天津市化学试剂三厂;正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;γ-氨丙基三乙氧基硅烷(APTS),分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;2-溴异丁酰溴,Alfa Aesar;乙二醇胺(DEA)和二乙烯三胺(DETA),分析纯,天津市化学试剂研究所;氨水($NH_3\cdot H_2O$)分析纯,天津市福晨化学试剂厂;氯化亚铜(CuCl),上海振兴化学品有限公司,根据文献[20]进行纯化。*N*,*N*,*N*′,*N*′,*N*′-五甲基二乙基三胺(≥98%,PMDETA),东京华成工业株式会社,直接使用。

1.2 聚苯乙烯胶体晶模板的制备

平均粒径在 200 nm 左右的聚苯乙烯微球根据文献[21]制备,将所得乳浊液移出自然沉降,溶剂室温下自然挥发尽,得到 PS 胶体晶模板。

1.3 3DOM SiO_2 的制备

取 8.4 mL 正硅酸乙酯、1.5 mL 盐酸、2.7 mL 水和 10 mL 无水乙醇加入带有磁子的三口瓶中,在 60 ℃水浴中冷凝回流 1 h,制得二氧化硅溶胶。在抽滤的条件下,将硅溶胶缓慢的滴加到 PS 模板上,让溶胶渗入 PS 模板内,再用乙醇清洗 PS 模板,将 PS 模板表面的硅溶胶冲洗掉。然后将填充好的 PS-SiO_2 放入 60 ℃的烘箱,进行凝胶化,1 h 后再进行第二次填充,如此反复 4 次。最后将填充后的 PS-SiO_2 在程序升温、通空气的条件下,以 4 $℃\cdot min^{-1}$ 的速度缓慢升温至 300 ℃,恒温 5 h,再以同样的速度升温至 570 ℃,恒温 5 h,冷却后即得到三维有序大孔二氧化硅(3DOM SiO_2)。

1.4　偶联剂[3-(2-溴异丁酰基)丙基]-三乙氧基硅烷(BITS)的合成

BITS 根据文献[22]合成。

1.5　3DOM SiO_2-Br 的制备

将充分干燥后的 0.05 g 3DOM SiO_2 置于三口瓶中，依次加入 0.1 g BITS,60 mL 乙醇,1.5 mL 氨水,2 mL 水,在机械搅拌的条件下,60 ℃冷凝回流 48 h。反应后的产物用无水乙醇清洗 4 次,每次 30 min,再用无水乙醇抽提 12 h，放入 60 ℃烘箱抽真空干燥 8 h,得到 3DOM SiO_2-Br。

1.6　3DOM SiO_2-g-PGMA 的制备

下面所有的操作都是在无水无氧,氩气保护下进行的。将 0.2 g 的 3DOM SiO_2-Br 置于带支口的玻璃瓶中,并在 50 ℃下抽真空 2 h。另取 2 mL 单体 GMA,2 mL 溶剂 THF 和 0.06 mL 配体 PMDETA,0.030 2 g 催化剂 CuCl 在氩气保护下混合均匀。然后将此均相溶液快速注入到抽真空的小瓶中。50 ℃下磁力搅拌,反应 2~10 h。反应结束后,为了有效除去均聚物,用四氢呋喃和丙酮分别将产物清洗数次,然后在丙酮中抽提 24 h。最后在 50 ℃下真空干燥,最后得到一定接枝量的 3DOM SiO_2-g-PGMA。

1.7　3DOM SiO_2-g-PGMA 开环反应

称取一定量 3DOM SiO_2-g-PGMA 分别与二乙醇胺和二乙烯三胺反应,产物记为 3DOM SiO_2-g-PGMA-DEA 和 3DOM SiO_2-g-PGMA-DETA，同时将在 H_2SO_4 催化下开环引入羟基的产物记为 3DOM SiO_2-g-PGMA-OH。

1.8　表　征

红外光谱(FT-IR)采用 Bruker 公司 VECTOR-22 型傅利叶变换红外光谱仪,扫描范围为 4 000~400 cm^{-1}。扫描电镜(SEM)采用 FEI Nano SEM 450,将孔材料在低温下淬断,表面喷金后观察样品形貌。采用 TA 公司 SDT-Q600 热重分析仪，在 100 mL·min^{-1} 的空气氛围下,升温速率为 10 ℃·min^{-1},升温范围 40~800 ℃。接枝量计算依据热重分析结果,根据公式 **1** 和 **2**,计算出接枝聚合物的含量。

$$\frac{W_{3DOMSiO_2\text{-}Br}}{100-W_{3DOMSiO_2\text{-}Br}}=\frac{W_{3DOMSiO_2\text{-}g\text{-}PGMA}-X}{100-W_{3DOMSiO_2\text{-}g\text{-}PGMA}} \quad (1)$$

$$\Delta m=\frac{X}{1-X}\times 100\% \quad (2)$$

其中,X 是 PGMA 聚合物失重百分数;$W_{3DOMSiO_2\text{-}Br}$ 是 800 ℃下有机小分子(BITS 引发剂)失重百分数;$W_{3DOMSiO_2\text{-}g\text{-}PGMA}$ 是 800 ℃下有机物总失重百分数;Δm 是接枝量。

比表面积和孔容的测定根据文献[6]中方法:准确称量完全干燥的待测孔材料,将称取后的孔材料浸没于甲醇中,使甲醇完全充满于孔材料的大孔中,计算孔材料浸没甲醇前后的质量差值,即可得到浸入到孔材料大孔中的甲醇质量。分别根据公式 **3** 和公式 **5** 计算孔容 V_p(cm^3·g^{-1})和比表面积 S_b(m^2·g^{-1}),重复测量 5 次取平均值。

$$V_p=\frac{m_2-m_1}{\rho m_1} \quad (3)$$

其中,m_1、m_2 是浸入甲醇前后孔材料的质量(g);ρ 是甲醇的密度 (g·mL^{-1})。

$$h=r-\frac{\sqrt{4r^2-l^2}}{2} \quad (4)$$

$$S_b=\left(\frac{3\sqrt{4r^2-l^2}}{r}-5\right)\frac{3V_p}{r}\times 10^3 \quad (5)$$

其中,r 是大孔的半径 (nm);l 是大孔与大孔之间相连的“窗口”的直径(nm),h 为球冠高度(nm)。

聚合物相对分子质量及分子量分布的表征采用 PL 公司 GPC-220 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定。先将 3DOM SiO_2-g-PGMA 分散在乙醇中并在玻璃匀浆器中研磨,然后用质量分数为 1%的氢氟酸(HF)水溶液超声分散刻蚀 SiO_2 至完全。聚合物通过甲醇沉淀,离心分离,用蒸馏水洗至中性后,在 50 ℃真空下干燥,所得样品在 40 ℃条件下,以单分散 PS 为标样,四氢呋喃(THF)为淋洗剂进行测定。

水杨酸吸附性能测定:将 0.05 g 充分干燥的材料置于 100 mL 单口反应瓶内，加入 50 mL 一定质量浓度的水杨酸溶液，反应瓶置于 303 K 的恒温水浴中,搅拌吸附 24 h 以达到吸附平衡。平衡吸附量按公式(**6**)计算:

$$Q_e=\frac{(C_0-C_e)V}{W} \quad (6)$$

式中:Q_e 为平衡吸附量 (mg·g^{-1});C_0 为起始溶液浓度(mg·L^{-1});C_e 为平衡溶液浓度(mg·L^{-1});V 为吸附液体积(L);W 为干态材料重量(g)。

2　结果与讨论

3DOM 材料相互连通的大孔和规整的结构给孔壁引入长链功能聚合物链段带来了可能。SI-ATRP 接枝聚合方法已经证实是一种在不同材料表面“接枝于”功能聚合物的有效方法[23]。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)是一种含环氧基团的烯类单体,环氧基团是活泼的功能基团,可与带有羧基、羟基及氨基等官能团的亲核试剂以及酸性条件下发生开环反应,因此可通

过进一步开环反应，将多种功能基团引入到接枝链中，从而可根据实际应用领域制备多种功能性材料。首先通过胶体晶模板法制备 3DOM SiO_2，进而通过硅烷偶联剂 BITS 在 3DOM SiO_2 孔壁引入 SI-ATRP 引发基团，最后通过 SI-ATRP 将 PGMA 接枝于 3DOM SiO_2 孔壁，制备过程如图 1 所示。

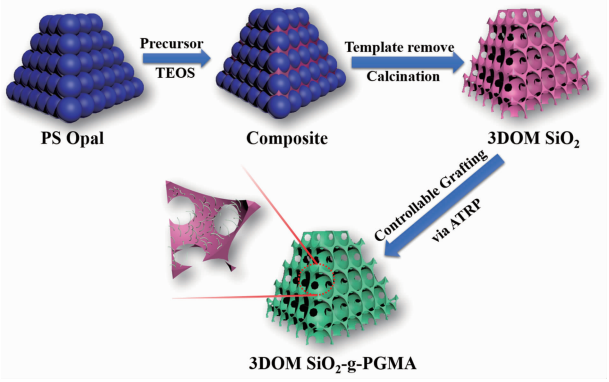


图 1 3DOM SiO_2-g-PGMA 制备路线

Fig.1 Synthetic route for 3DOM SiO_2-g-PGMA

2.1 红外分析

不同制备阶段材料的红外表征结果如图 2 所示，图 2 (a) 为 3DOM SiO_2，1 093 cm^{-1} 强而宽的吸收带是 Si-O-Si 反对称伸缩振动，808、467 cm^{-1} 处的峰为 Si-O 键对称伸缩振动和弯曲振动，3 449 cm^{-1} 处的宽峰是结构水-OH 反对称伸缩振动峰，1 634 cm^{-1} 附近的峰是水的 H-O-H 弯曲振动峰；与图 2(a)相比，图 2(b)中没有明显出现 BITS 的特征吸收峰，我们推测，应该是孔壁功能化的硅烷偶联剂较少，加之 SiO_2 红外谱峰很强，所以 BITS 的特征吸收峰不明显。但是 3 449 和 1 634 cm^{-1} 处-OH 特征峰强度明显减弱，说明二氧化硅表面的羟基量明显减少，在后面的分析中，通过元素分析，对 BITS 的含量进行进一步表征；图 2 (c)为 3DOM SiO_2-g-PGMA 的红外曲线，与图 2(a)相比，新出现的 1 731 cm^{-1} 是酯羰基特征峰，2 996 和 2 937 cm^{-1} 是碳氢键不对称和对称伸缩振动吸收峰，1 450 cm^{-1} 附近的两峰为碳氢键不对称和对称弯曲振动吸收峰，908 cm^{-1} 为环氧骨架特征吸收峰[24]。这充分表明 PGMA 已经被接枝到 3DOM SiO_2 上。

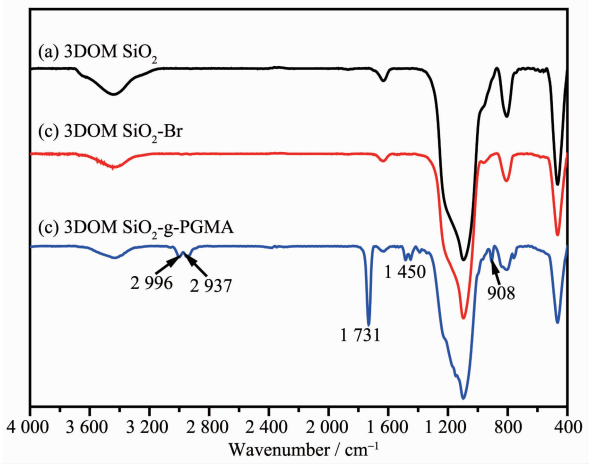


图 2 红外谱图：(a) 3DOM SiO_2; (b) 3DOM SiO_2-BITES; (c) 3DOM SiO_2-g-PGMA (接枝量为 56.78 %)

Fig.2 FT-IR spectra: (a) 3DOM SiO_2; (b) 3DOM SiO_2-BITES; (c) 3DOM SiO_2-g-PGMA (grafted amount is 56.78 %)

2.2 元素分析

由于红外谱图中不能明显看出 SiO_2-Br 中的羰基振动吸收峰，因此用元素分析仪测定了 N 元素的含量如表 1 所示，间接可以得出 BITES 改性二氧化硅中 Br 元素的含量。偶联剂氮和溴物质的量之比是 1:1，可以相应计算出含溴量是 0.50 mmol·g^{-1}。由此可以得出二氧化硅已经被 BITES 成功改性。

表 1 3DOM SiO_2-Br 元素分析结果

Table 1 Elemental analysis result of 3DOM SiO_2-Br

Sample	w_C / %	w_N / %	w_H / %
3DOM SiO_2-Br	2.84	0.71	0.45

2.3 形貌分析

通过扫描电镜对不同反应阶段的材料形貌进行表征。如图 3 所示，图 3(a)为直径 250 nm 的聚苯乙烯微球自组装得到的模版，可以看出，模版呈现面心立方结构，每一个球周围有 6 个小球围绕。图 3 (b)是 3DOM SiO_2 材料形态，图中可以看出材料孔结构保持高度长程有序性，并且孔径大小均一，此外由图中还可以看出每个大孔由 3 个“窗口”相连通，立体结构中每个大孔周围与 12 个小孔相连。这些“窗口”为物质在多孔材料内部的传输提供了方便，为多孔材料的功能化提供了可能，并且接入的聚合物链段不会堵塞通道。图 3(c)为接枝量为 56.78%的 3DOM SiO_2-g-PGMA 的多孔材料形貌，从图中可以看出，接枝后的多孔材料，其形态结构没有发生改变，孔结构依然保持均一有序。

2.4 接枝量与接枝聚合时间

就无机表面接枝聚合物的杂化材料而言，热重分析提供了一种分析接枝聚合物的有效方法。利用热重分析方法对接枝后的 3DOM SiO_2 进行了分析研究。图 4(a)~(f)分别是 3DOM SiO_2-Br 和不同接枝量 3DOM SiO_2-g-PGMA 质量分数对温度的关系曲线，由图中可看出接枝的 PGMA 的分解温度范围是 250~450 ℃，500 ℃之后，几乎不再有质量损失，只剩下 3DOM SiO_2

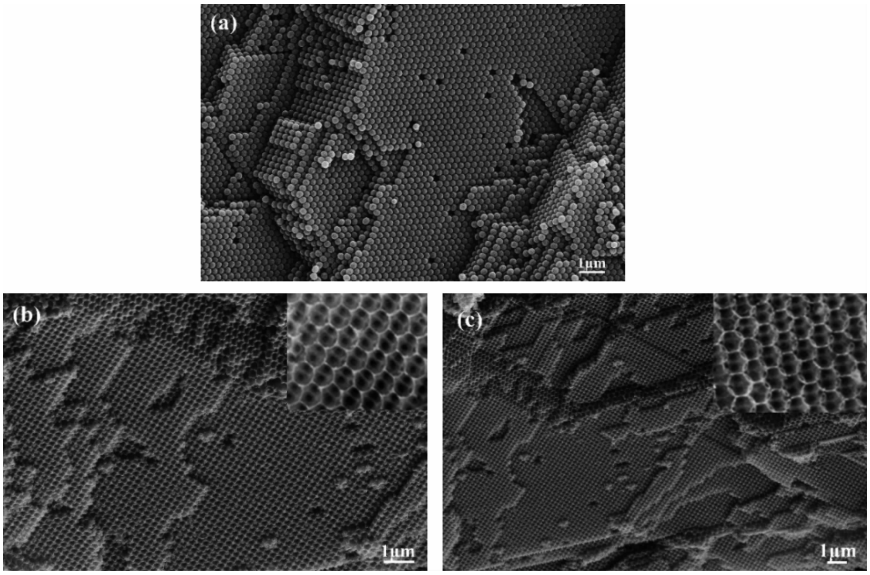


图 3　扫描电镜: (a) PS 胶体晶模板; (b) 3DOM SiO_2; (c) 3DOM SiO_2-g-PGMA (接枝量为 56.78%)

Fig.3　SEM images: (a) PS opal; (b) 3DOM SiO_2; (c) 3DOM SiO_2-g-PGMA (grafting amount is 56.78%)

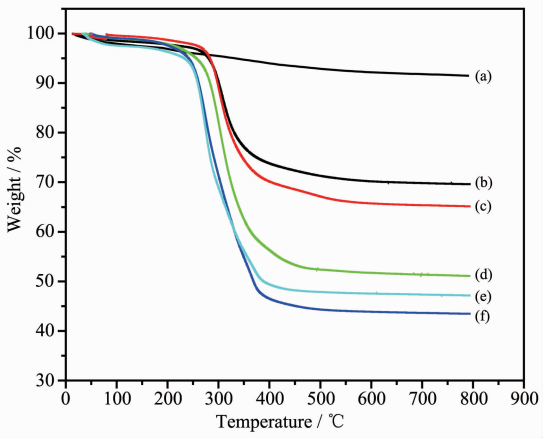


图 4　3DOM SiO_2-g-PGMA 杂化材料热重曲线图: (a)3DOM SiO_2-BITS; (b~f)接枝时间分别为 2、4、6、10、12 h 下, 3DOM SiO_2-g-PGMA 热重曲线

Fig.4　TGA curves of 3DOM SiO_2-g-PGMA hybrids: (a) 3DOM SiO_2-BITS (b~f) 3DOM SiO_2-g-PGMA at 2, 4, 6, 10, 12 h

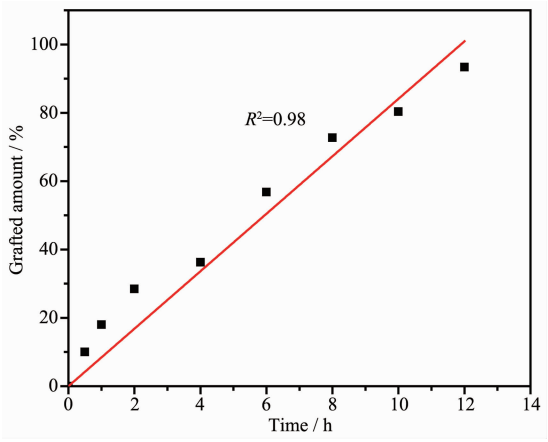


图 5　在 50 ℃下, PGMA 接枝量与接枝聚合时间的关系

Fig.5　Relationship between grafted amount and the graft polymerization time at 50 ℃

骨架。

另外通过公式(**1**)和(**2**)可计算得到不同时间(2,4,6,10,12 h)下的接枝量。根据热重分析数据可得到接枝量和接枝聚合反应时间的拟合关系图 (图 5 所示),从图 5 中可以看出,反应时间从 30 min 增长到 12 h,接枝量几乎随时间线性增加,通过控制接枝反应时间可以很好的控制接枝量,这说明整个聚合是可控的自由基反应,具有活性聚合的特征。

2.5　接枝链分子量及接枝密度

接枝聚合物的分子量大小和分布是接枝聚合的另一个重要的表征。利用 HF 将基体 3DOM SiO_2 去除,得到聚合物 PGMA,通过 GPC 测定对其分子量和分布,并利用公式 **7** 计算出接枝密度 β[28](单位面积接枝链数量),所得结果均列于表 2 中。

$$\beta=\frac{\Delta m N_A}{M_n S_b}\times 10^{-18} \qquad (7)$$

其中,N_A 为阿弗加德罗常数;M_n 为聚合物 PGMA 链段数均分子量;S_b 为 3DOM SiO_2 比表面积 (根据公式 **3**、**4**、**5** 计算,S_b=30 $m^2\cdot g^{-1}$)。

表 2 为聚合物接枝量,分子量,分子量分布和接枝密度的相关数据。从表 2 中可以看出聚合物分子量随反应时间的延长而增加。图 6 为聚合物分子量与接

表 2 通过 GPC 得到接枝链相关参数

Table 2 Results of grafting PGMA from 3DOM SiO_2 by means of GPC

t / h	Δm / %	M_n / (g·mol^{-1})	PDI*	β / (polymer chains·nm^{-2})
0.5	10	4 075	1.22	0.50
1	18	8 176	1.20	0.45
2	28.45	19 820	1.32	0.29
4	36.25	30 926	1.35	0.24
6	56.78	58 716	1.38	0.20

PDI*: (M_w/M_n) Polymer Dispersity Index.

枝时间反应关系图。从表 2 和图 6 中可以看到,聚合物相对分子质量与反应时间基本呈线性关系,且分子量分布保持在 1.2~1.38 之间,进一步说明整个聚合反应是可控的自由基反应,实现 GMA 的活性接枝聚合。并根据公式 **7** 计算出接枝密度,反应初始时接枝密度为 0.50 polymer chains·nm^{-2},由此可以看出,通过 SI-ATRP 方法可得到具有较高接枝密度的接枝层, 这对于进一步应用这种杂化多孔材料奠定了应用基础。此外,随着反应时间增加,接枝密度逐渐降低,可能是由于随着接枝链的增加而使接枝链活性末端位阻增加,分子量分布增大,导致计算结果降低。

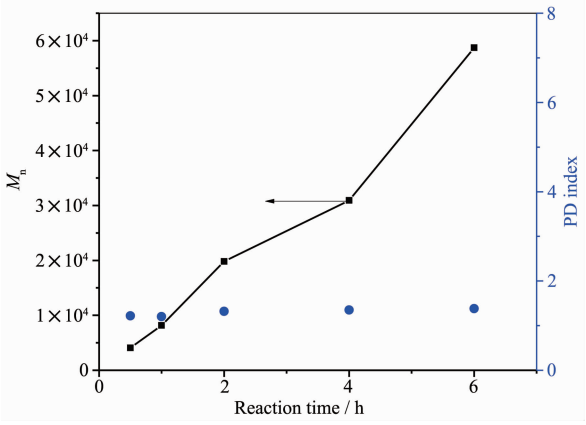


图 6 接枝聚合物分子量与聚合时间关系

Fig.6 Relationship between the M_n of PGMA layer on the pore wall of 3DOM SiO_2 and polymerization time

2.6 功能基团的引入及其吸附性能

本文利用一系列亲核试剂(二乙醇胺,浓硫酸和二乙烯三胺)对 3DOM SiO_2-g-PGMA 进行开环反应,以得到具有各种应用价值的化合物, 反应结构式如图 7 所示。

利用红外光谱对 3DOM SiO_2-g-PGMA 以及开环后得到的各步产物进行了表征,结果如图 8 所示。

图 8(a)为接枝 3DOM SiO_2-g-PGMA 红外谱图,其特征的环氧基团吸收峰在 908 cm^{-1};图 8(b)为 3DOM SiO_2-g-PGMA 与 DEA 发生开环反应后的红外谱图,与图 8(a)相比,908 cm^{-1} 处环氧基团的振动吸收峰消失了,而 3 400 cm^{-1} 的吸收峰明显加宽加强,这是二乙醇胺上的-OH 振动吸收峰, 且 1 450 cm^{-1} 出现的吸收峰意味着 PGMA 上的环氧基团与 DEA 上的-NH_2 发生开

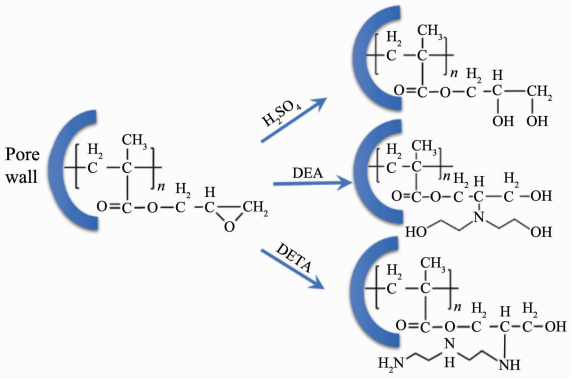


图 7 利用亲核试剂(二乙醇胺,浓硫酸和二乙烯三胺)对 3DOM SiO_2-g-PGMA 进行开环反应示意图

Fig.7 Chemical diagram describing the PGMA layers derivatization with a variety of nucleophilic molecules (DEA, H_2SO_4 and DETA)

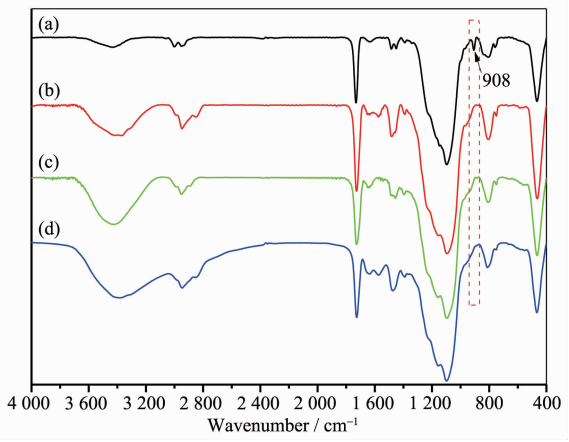
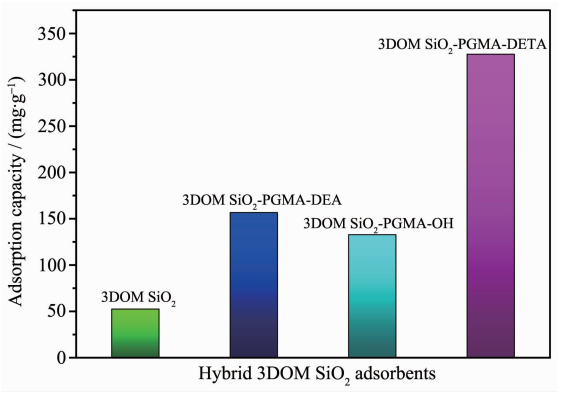


图 8 3DOM SiO_2-g-PGMA 开环红外谱图

Fig.8 FT-IR spectra of (a) 3DOM SiO_2-g-PGMA; (b) 3DOM SiO_2-g-PGMA-DEA; (c) 3DOM SiO_2-g-PGMA-H_2SO_4; (d) 3DOM SiO_2-g-PGMA-DETA

环反应[25];图 8(c)中 3DOM SiO_2-g-PGMA 在一定浓度 H_2SO_4 催化作用下发生开环反应后的红外谱图，与图 8(a)相比,908 cm^{-1} 处环氧基团的振动吸收峰同样消失了,且 3 450 cm^{-1} 的吸收峰明显加强,说明 PGMA 被 H_2SO_4 成功开环,且生成的产物含有-OH 官能团[26]。图 8(d)中 3DOM SiO_2-g-PGMA 与二乙烯三胺发生开环反应后的红外谱图,与图 8(a)相比,908 cm^{-1} 处环氧基团的振动吸收峰消失了,3 400 cm^{-1} 的吸收峰明显加宽加强,这是开环生成的-OH 振动吸收峰,且 1 450 cm^{-1} 出现的吸收峰表明 PGMA 上的环氧基团与 DETA 上的-NH_2 发生开环反应[27]。

通过在 3DOM SiO_2 孔壁接枝功能性聚合物得到的杂化多孔材料,将材料的功能性与 3DOM 结构优势相结合,利用 3DOM 开孔结构,同时孔径均一,结构有序而带来的内外物质交换的优势,并且二氧化硅材料自身的双亲性,使这种杂化材料在吸附分离以及负载催化方面具有广阔的应用前景。本研究测定了 3DOM SiO_2 以及引入不同基团杂化后的 3DOM SiO_2 在相同条件下对水杨酸的吸附容量，结果如图 9 所示。3DOM SiO_2 骨架、3DOM SiO_2-g-PGMA-DEA、3DOM SiO_2-g-PGMA-OH、3DOM SiO_2-g-PGMA-DETA 对水杨酸吸附容量分别为 52.4、156.6、132.7、327.6 mg·g^{-1}。其中 3DOM SiO_2 骨架、3DOM SiO_2-g-PGMA-DEA、3DOM SiO_2-g-PGMA-OH 主要是羟基与水杨酸之间形成的氢键吸附作用[28]。3DOM SiO_2-g-PGMA-DETA 中利用氨基与水杨酸分子中羧基的电荷吸附作用吸附水中的水杨酸,初步验证了其结构与性能的关系,同时说明电荷吸附作用高于氢键吸附作用,这可能与接枝链段在水溶液中的构象有关[7]。吸附结果同时可以看出,3DOM SiO_2-g-PGMA-DETA 对水杨酸的饱和吸附量高达 327.6 mg·g^{-1},充分说明了 3DOM 结构所带来的优势。



Grafting amount of PGMA is 93.4%; Adsorption condition: C_0= 500 mg·g^{-1}, T=303 K

图 9　杂化 3DOM SiO_2 吸附剂对水杨酸吸附性能

Fig.9　Adsorption of SA on hybrid 3DOM SiO_2

3　结　论

采用胶晶模板法制备了孔径约为 250 nm 的具有良好生物相容性以及亲水性的 3DOM SiO_2,并以此为基质,通过 SI-ATRP 反应接枝带有环氧基团的 PGMA 链段,随后通过多种亲核试剂的开环制备得到含有羟基、氨基的聚合物链段。通过红外光谱、热重分析以及高温凝胶色谱对杂化材料进行了表征。热重分析结果表明，通过调整反应时间可以控制 PGMA 接枝量,随着接枝聚合时间的延长,接枝量和接枝层厚度逐渐增大,基本呈线性增长;GPC 分析结果表明,PGMA 分子量随接枝时间呈线性增长，且分子量分布在 1.2~1.38 之间,符合 ATRP 反应机理,具备活性聚合特征,同时可得到具有较高接枝密度的接枝层；通过对 3DOM SiO_2-g-PGMA-DETA 吸附水杨酸的初步性能测试,其吸附容量高达327.6 mg·g^{-1}。

参考文献:

[1] Stein A, Wilson B E, Rudisill S G. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, **42**:2763-2803

[2] Demeyer P J, Vandendriessche S, Cleuvenbergen S V, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(6):3870-3878

[3] Jin F, Shi L T, Zheng M L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, **117**(118):9463-9468

[4] Huang J, Tao C A, An Q, et al. *Chem. Commun.*, **2010**,**46** (6):967-969

[5] Wang Z H, Tian Z W, Han D M, et al. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2016**,**8**(8):5466-5474

[6] Wang X M, Wang Q Q, Liu P G, et al. *Soft Matter*, **2012**,**8**: 8847-8853

[7] Zhang X, Li G H, Zhang H Q, et al. *Soft Matter*, **2013**,**9**: 6159-6166

[8] Sun Z K, Deng Y H, Wei J, et al. *Chem. Mater.*, **2011**,**23**(8): 2176-2184

[9] WU Zhou-Quan(邬泉周), HE Jian-Feng(何建峰), LI Yu-Guang(李玉光). *Chin. J. Appl. Chem.*(应用化学), **2009**,**3** (26):367-369

[10]LI Hong-Yu(李红玉), DENG Jing-Heng(邓景衡), LIAO Ju-Fang, et al. *Acta Sci. Nat. Univ. Sunyatseni*: *Nat. Sci.*(中山大学学报), **2008**,**2**(47):69-73

[11]Yang J, Deng J G, Xie S H, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**,**54**:900-910

[12]Arandiyan H, Dai H X, Ji K, et al. *ACS Catal.*, **2015**,**5**(3): 1781-1793

[13]Ha M N, Lu G, Liu Z F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**,**4**: 13155-13165

[14]Wei Y C, Liu J, Zhao Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**,**50**(10):2326-2329

[15]Xie J, Yao X H, Cheng Q M, et al. *Angew. Chem.*, **2015**,**127**: 1-6

[16]Zhang L L, Li S, Zhang J T, et al. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**: 1195-1202

[17]An F Q, Gao B J, Feng X Q. *Chem. Eng. J.*, **2009**,**153**(1/2/3):108-113

[18]YIN Qiang(尹强), LIAO Ju-Fang(廖菊芳), WANG Chong-Tai(王崇太), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2007**,**65**(19):2103-2108

[19]Katherine R P, Grant T E, Steffi S, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**,**45**:281-322

[20]Lei L, Liu X, Li Y L, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2011**,**125**: 866-871

[21]HUANG Zhi-Bin(黄志彬). *Thesis for the Master of Fujian Normal University*(福建师范大学硕士论文), **2012**.

[22]Wang C Z, Zhao S, Wei Y M. *Chin. J. Chem.*, **2012**,**30**: 2473-2482

[23]Matyjaszewski K, Xia J. *J. Chem. Rev.*, **2001**,**101**:2921-2990

[24]Zheng Y Q, Deng S B, Niu L, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**,**192**(3):1401-1408

[25]Audouin F, Blas H, Pasetto P, et al. *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**,**29**:914-921

[26]Gu J Y, Wang X M, Tian L, et al. *Langmuir*, **2015**,**31**:12530-12536

[27]Liu B, Jin Z G, Qu X Z, et al. *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**,**28**:322-328

[28]Wang X M, Wang Y N, Feng L, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**, **203**:251-258