

酯化硅胶的物理结构和表面性质的研究

沈 钟* 邵长生 陈丽特 赵翠云 孙载坚

(江苏化工学院有机化工系,常州, 213016)

本文利用正庚醇或正辛醇与硅胶表面羟基反应制备了酯化硅胶。测定了酯化硅胶的物理结构、水蒸气吸附等温线、润湿热、差热分析和红外光谱。结果表明: (1)所有酯化硅胶的真密度(d_T)、比表面(S)和比孔体积(V)均减少,而表观密度(d_A)增加,但平均孔半径(\bar{r})变化不大; (2)酯化硅胶是憎水的,其对水蒸气吸附,以及对水和环己烷的润湿热均显著减少; (3)酯化硅胶的表面酯基在空气中于 235—350°C 破坏; (4)酯化反应是可逆的,硅胶表面酯基在水中大约可水解 41—47%。

硅胶或二氧化硅填料表面的有机化或憎水化改性一直是人们感兴趣的课题。表面改性的研究不仅能探索表面反应的某些基本规律,还能改变或改善固体的吸附性能和在介质中的润湿性和分散能力。这对它们在工业上的实际应用具有重要意义。60 年代初沈钟^[1]曾研究过甲基化硅胶的制备和吸附性能。近年来许多作者又研究了不同硅胶的甲基化^[2]、苯基化^[3]、氟化^[4]及其对硅胶物理结构、表面性质和热稳定性的影响。关于酯化硅胶的制备、吸附性能和酯化反应的动力学行为已有不少报道^[5]。但关于酯化对硅胶孔结构和表面性质的影响报道很少。本文主要考察用正庚醇或正辛醇处理硅胶对硅胶孔结构、水蒸气吸附量和润湿热的影响,并通过 IR 和 DTA 的测定结果来说明酯化效果以及酯化硅胶的热稳定性和水解稳定性。

实 验

仪器与试剂 BC-1 型表面积测定仪(旅顺仪表元件厂);表观密度计(自制);岛津 IR-460 红外分光光度计;CRY-1 型差热分析仪(上海天平仪器厂)。正庚醇(上海试剂一厂,实验试剂);正辛醇(化学纯);粗孔硅胶(上海硅胶厂,块状),经硝酸纯制后于 150°C 烘烤 4h, 500°C 烘烤 2h 后备用;丙酮和环己烷均为分析纯。全部有机试剂使用前均经分子筛脱水。

硅胶的酯化 在蒸馏烧瓶中加入 90 g 硅胶,再加入 140 mL 庚醇或辛醇,回流约 4h,此过程中控制冷却水流量,使反应产生的水汽连续地从冷凝柱顶端溢出。反应完成后待混合物冷却,然后分出硅胶,并在索氏提取器中用丙酮提取 8h,最后将酯化硅胶于 130°C 烘烤 3h 后备用。

物理结构和水蒸气吸附量的测定 样品的物理结构包括真密度(d_T)、表观密度(d_A)、比孔体积(V)、比表面(S)以及平均孔半径(\bar{r})的测定和计算方法详见文献[6]。本文中 d_T 的测定用环己烷作置换介质。水蒸气吸附等温线的测定用“饱和盐溶液”法^[7]。

润湿热的测定方法见文献[1]。酯化硅胶的热稳定性和水解稳定性通过 IR、DTA 和有关物化性能来确定。IR 的测定用 KBr 压片,中速扫描,DTA 的测定以空气为介质, α -Al₂O₃ 为参比物,升温速率为 10°C/min。

结果与讨论

硅胶和醇的酯化反应 Ballard等^[2a]曾研究过几种无定形SiO₂和不同醇的酯化反应条件,并由产物中含碳量的分析确定硅胶表面的酯化程度. Iler^[5c]指出,对于直链醇覆盖1nm²的SiO₂表面大约需要3个酯基,且完全覆盖了酯基的表面将不再从苯溶液中吸附甲基红分子. 本试验通过IR的测定证实(见图1): 硅胶无论用庚醇或辛醇酯化后,在IR图上均出现两个Si—O—C吸收峰(1000—1100cm⁻¹, 强; ~2958cm⁻¹, 弱), 而Si—OH中的Si—O伸展振动吸收峰(~970cm⁻¹)则明显减弱或消失. 通常酯化皆为醇分子和硅胶表面自由羟基反应,因此羟基峰强度应有明显变化,但图中未见此种变化,这可能是由于本文所用硅胶含有大量缔合羟基(~3400cm⁻¹)和少量吸附在羟基上的水分子(3400—3500cm⁻¹),它们掩盖了自由羟基峰(~3750cm⁻¹)的变化.

酯化硅胶的物理化学性质

酯化硅胶的物理结构

酯化硅胶的物理结构数据列于表1. 表1中同时列出了酯化硅胶于500°C热处理4h后其物理结构数据的变化. 由表1数据可见: 硅胶无论用庚醇或辛醇酯化后,其 d_T 、 V 和 S 均显著降低,但 d_A 增大. 此结果与硅胶的甲基化^[2b]、苯基化^[3c]一致. 产生此结果的原因同样是由于硅胶酯化后所产生的庚氧基或辛氧基对某些微孔的堵塞作用所致. 这再次证明我们所提出的孔堵塞观点的正确性. 关于 \bar{r} ,总的说变化不大,但其变化规律要由 S 和 V 的相对下降率来决定.

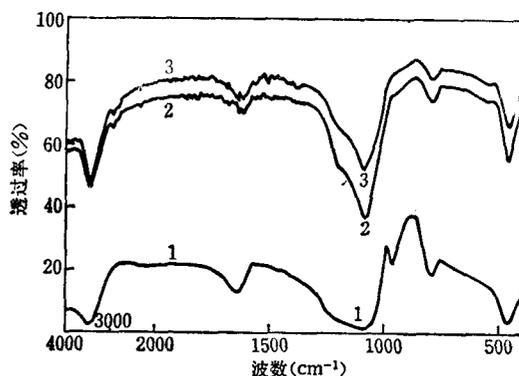


图1 酯化硅胶的IR图

1—硅胶原样; 2—庚醇酯化硅胶; 3—辛醇酯化硅胶

表1 酯化硅胶的物理结构数据

物理结构参数	硅胶原样	庚醇酯化硅胶	辛醇酯化硅胶	庚醇酯化硅胶 (500°C 热处理)	辛醇酯化硅胶 (500°C 热处理)
d_T (g/mL)	2.11	1.71	1.82	2.14*	2.14*
d_A (g/mL)	0.84	0.96	0.92	0.82	0.82
V (mL/g)	0.72	0.46	0.54	0.75	0.75
S (m ² /g)	457	318	308	454	444
\bar{r} ($\times 10^{-10}$ m)	31.4	28.9	35.6	32.3	33.8

* 此数据是以苯为介质测定的.

酯化硅胶的水蒸气吸附量 酯化硅胶的水蒸气吸附等温线示于图2中. 由图2可见: 硅胶无论用庚醇或辛醇酯化后,其水蒸气吸附量均明显降低. 这不仅是因为酯化硅胶的比表面和表面羟基浓度较小,且酯基有较大的空间障碍,而其极性又远小于羟基,故酯化硅胶的水蒸气吸附量很小.

酯化硅胶的润湿热 酯化硅胶对水和环己烷的润湿热数据列于表2. 表2中同时列出了酯化硅胶于500°C热处理后其润湿热数据的变化. 由于酯化样品和硅胶原样的比表面相差较大,为考察表面性质对润湿热的影响,表2中用单位面积的润湿热(J/m²)表征.

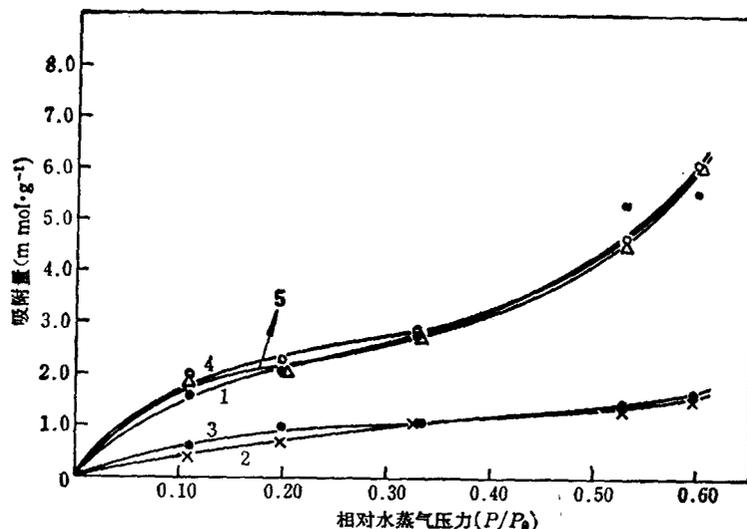


图2 酯化硅胶的水蒸气吸附等温线(25±0.2°C)

1●—硅胶原样; 2×—庚醇酯化硅胶; 3○—正辛醇酯化硅胶; 4○—庚醇酯化硅胶(500°C 热处理); 5△—正辛醇酯化硅胶(500°C 热处理)

表2 酯化硅胶的润湿热(J/m²)

润湿液体	硅胶原样	庚醇酯化硅胶	辛醇酯化硅胶	庚醇酯化硅胶 (500°C 热处理)	辛醇酯化硅胶 (500°C 热处理)
水*	0.147	0.023	0.035	0.149	0.162
环己烷	0.081	0.092	0.070	0.083	0.085

* 水中混有 20% 乙醇, 以适当提高样品在水中的分散能力。

由表 2 可见, 硅胶原样(极性固体)对水的润湿热明显大于环己烷, 而酯化硅胶(极性很小)对环己烷的润湿热又远大于水。这符合“极性固体在极性液体中的润湿热较大, 在非极性液体中的润湿热较小, 而非极性固体的润湿热则与此相反”的一般规律, 与我们最近在硅烷化活性炭上的研究结果也相当一致^[8]。另外, 无论硅胶原样或酯化硅胶在环己烷(典型的非极性液体)中的润湿热彼此相近(平均为 0.081±0.01 J/m²), 这与文献[8a]的规律一致。但润湿热若以 J/g 表示, 则硅胶原样对环己烷的润湿热(37.2 J/g)又远大于庚醇或辛醇酯化硅胶对环己烷的润湿热(分别为 29.0 和 21.0 J/g), 这表明酯基的空间位阻对润湿热有主要影响。

酯化硅胶的稳定性 酯化硅胶不仅是彩色橡胶的补强性填料, 也是一种重要的化学键合相色谱担体。因此研究其热稳定性和水解稳定性具有重要意义。

为考察酯化硅胶表面酯基的热稳定性和水解稳定性, 本试验测定了样品在 500°C 热处理 2h 或经水解后的 IR 和 DTA 曲线, 也测定了它们的物理化学性质, 包括孔结构、水蒸气吸附量和润湿热数据。试验表明: 无论庚醇或辛醇酯化硅胶于 500°C 处理后, 硅酯基被破坏, 并产生新的硅羟基, 于是在 IR 图上波数为 ~970 cm⁻¹ 的峰再次出现, 而 ~2958 cm⁻¹ 的峰则明显减弱或接近消失(对比图 1 和图 3 中的曲线 1、2)。在表 3 的 DTA 数据中, 庚醇和辛醇酯化硅胶放热峰的起始拐点温度分别为 250 和 235°C, 终点温度均为 350°C, 这表明这两种硅胶的酯基分别在 250 和 235°C 开始破坏, 在 350°C 彻底破坏。尽管酯基的破坏(氧化)过程有待进一步探讨, 但酯化样品于 500°C 热处理后不再产生放热峰, 这再次说明酯基已被破坏, 并转变为

普通亲水硅胶,故样品的物理结构、水蒸气吸附等温线和润湿热数据均大致恢复到原硅胶的水平(分别见表1、图2和表2数据)。

对于硅胶上不同有机基团的热稳定性,对比前文^[2a, 3c]可以作出如下结论:苯基化硅胶 > 甲基化硅胶 > 酯化硅胶。

已经证明,硅胶的酯化反应是可逆的,故酯化硅胶在水中浸泡可以适当水解并产生部分新的硅羟基和相应的醇^[5a],于是IR图(见图3曲线3)中又出现波数为 $\sim 970\text{cm}^{-1}$ 的峰,而 $\sim 2958\text{cm}^{-1}$ 的峰仍有一定程度的保留。

关于酯化硅胶的水解稳定性,本试验通过DTA数据也证明:硅酯基只能部分水解,故DTA图中仍然产生放热峰,但峰面积明显减小。当样品重量相同时,经水解后庚醇和辛醇酯化硅胶的峰面积较原酯化样品分别约减少41和47%,这表明大约有一半的酯基可以水解掉。此外,经水解后样品的起始拐点温度和顶点温度均高于对应的未经水解的酯化样品(见表3数据),这可能是因为酯基水解时,首先是表面上的酯基反应,而孔内部的某些酯基因较难水解而得以保留,故其热稳定性较高。

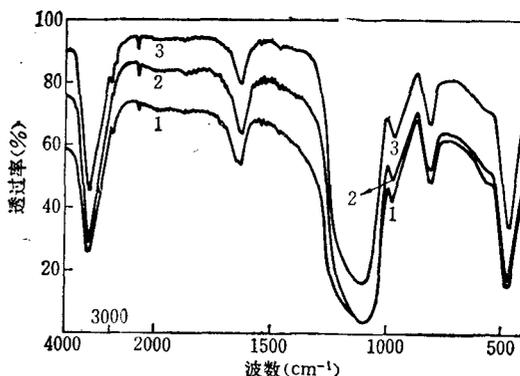


图3 经热处理或水解后酯化硅胶的IR图

1—庚醇酯化硅胶(500°C 热处理); 2—辛醇酯化硅胶(500°C 热处理); 3—庚醇酯化硅胶(水解一个月)

表3 酯化硅胶的差热分析数据*(°C)

放热峰各点温度	硅胶原样	庚醇酯化硅胶	辛醇酯化硅胶	庚醇酯化硅胶(500°C 热处理)	辛醇酯化硅胶(500°C 热处理)	庚醇酯化硅胶(水解)	辛醇酯化硅胶(水解)
起始拐点温度	走基线,	250	235			255	250
顶点温度	不出峰	276	270	不出峰	不出峰	290	285
终点温度		350	350			340	340

* DTA的升温上限约为700°C。酯化硅胶的水解时间为3天。

参 考 文 献

- [1] 沈 钟, 化学通报, 1961, 4, 51.
- [2] (a) Tsutsumi, K.; Takahashi, H., *Colloid & Polymer Science*, 1985, 263, 506.
(b) 沈 钟, 邵长生, 陈丽特, 许秋华, 浦惠玲, 安徽大学学报(胶体与界面化学专辑), 1987, 1, 43.
(c) 赵振国, 邵长生, 覃守风, 林 尧, 林振银, 顾惕人, 高等学校化学学报, 1987, 8, 1017.
(d) 沈 钟, 邵长生, 陈丽特, 浦惠玲, 许秋华, 高等学校化学学报, 1989, 10, 968.
- [3] (a) Berg, K.; Unger, K.; *Kolloid -Z. U. Z., Polymer*, 1971, 246, 682.
(b) 沈 钟, 陈丽特, 邵长生, 沈春银, 徐建平, 孙载坚, 江苏化工学院学报, 1989, 1(3), 1.
(c) 沈 钟, 陈丽特, 邵长生, 徐建平, 沈春银, 孙载坚, 化学学报, 1990, 48, 846.
- [4] 陈丽特, 冯为林, 沈 钟, 江苏化工学院学报, 1989, 1, 1.
- [5] (a) Ballard, C. C.; Broge, E. C.; Iler, R. K.; John, D. S. St.; McWhorter, J. R., *J. Phys. Chem.*, 1961, 65, 20.
(b) 吉林应用化学研究所, 石油化工, 1976, 5, 280.
(c) Iler, R. K., "The Chemistry of Silica", Wiley-Interscience, New York, 1979, p. 573; p. 689.
- [6] 沈 钟, 梁忠民, 药学报, 1984, 19, 842.
- [7] Gore, A. Y.; Banker, G. S., *J. Pharm. Sci.*, 1979, 68, 197.
- [8] (a) Adamson, A. W. 著, "表面的物理化学", 上册, 顾惕人译, 科学出版社, 北京, 1984, 第348页。
(b) 赵振国, 沈 钟, 陈丽特, 邵长生, 高等学校化学学报, 1989, 10, 1119.

Studies on the Physical Structure and Surface Properties of Esterified Silica Gels

Shen, Zhong* Shao, Chang-Sheng Chen, Li-Te
Zhao, Cui-Yun Sun, Zai-Jian

(Department of Organic Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Chemical Technology, Changzhou, 213016)

Abstract

The esterified silica gel has been prepared by the reaction between the surface hydroxyl groups of silica gel and *n*-heptanol or *n*-octanol. The physical structure, water vapor adsorption isotherms, heat of wetting, DTA and IR for esterified silica gel were determined. The results indicate: (1) for all esterified silica gels d_T , S and V are all decreased, and d_A is increased, but \bar{r} suffers only a small change; (2) the esterified silica gel is hydrophobic, it shows a remarkable decrease in water vapor adsorption, and in heat of wetting for water and cyclohexane; (3) the surface ester groups of esterified silica gel are destroyed at 235—350°C in air; (4) the esterification reaction is reversible and the surface ester groups of silica gels were hydrolyzed in water by about 41—47%.