

苯基化硅胶的物理结构和表面性质的研究

沈 钟* 陈丽特 邵长生 徐建平 沈春银 孙载坚

(江苏化工学院有机化工系, 常州)

本文利用苯基三氯硅烷和硅胶表面羟基反应制备了苯基化硅胶。测定了苯基化硅胶的物理结构、水蒸气吸附等温线、润湿热、差热分析(DTA)和红外光谱(IR)。结果表明,所有苯基化硅胶的真密度(d_T)、比表面(S)和比孔体积(V)均减少,而表观密度(d_A)增加,但苯基化对不同硅胶的平均孔半径(\bar{r})有不同的影响;苯基化硅胶对水蒸气吸附,对水、苯和环己烷的润湿热均显著减少;苯基化硅胶的热稳定性大于甲基化硅胶,甲基化硅胶的表面是高度憎水的,但苯基化硅胶的憎水性则很弱。

甲基化硅胶的制备、吸附性能、物理结构、表面性质和热稳定性的研究已有较多报道^[1-6],而对于苯基化硅胶的研究报道不多^[7-9]。Berg 等^[8]曾研究过不同苯基氯硅烷和硅胶表面羟基的反应规律,吉林应用化学所^[9]也初步考察过用六苯基二硅氮烷等处理的硅胶对硅胶表面性质和色谱流出曲线的影响。本文主要考察以苯基三氯硅烷处理的硅胶对硅胶孔结构、水蒸气吸附和润湿性能的影响,并通过 IR 和 DTA 的结果说明表面处理效果和苯基化硅胶的热稳定性。同时还结合以往的工作,对比了苯基化硅胶和甲基化硅胶的某些理化性质。这对憎水性 SiO_2 (包括白炭黑)的研制和实际应用具有重要意义。对其它氧化物的表面改性也有参考价值。

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)。苯基三氯硅烷(南京造漆厂提供,纯度>98%)。粗孔及细孔硅胶(上海硅胶厂,于 150°C 烘烤 4 h 后使用)。环己烷和苯均为分析纯,使用前经分子筛脱水。

硅胶的苯基化 在数个磨口瓶中各称入一定量的粗、细孔硅胶,再倒入经计量的苯基三氯硅烷(PTOS)的环己烷溶液(PTOS 对粗、细孔硅胶的重量比分别为 2:10 和 3:10),加盖摇匀后置于 25±0.2°C 的恒温箱中,分别令其反应 1、2、3、6 天。各样品达到规定的反应时间后倾去浸泡液,并用环己烷洗涤样品,然后在空气中晾干,再于 150°C 烘烤 2 h,备用。

物理结构和水蒸气吸附量的测定 样品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})的测定和计算方法见文献[10]。但本文中 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采用“饱和盐溶液”法^[11]。

润湿热的测定方法见文献[1]。IR 测定用 KBr 压片,中速扫描。差热分析以空气为介质,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物,升温速率为 20°C/min。

结果与讨论

硅胶与 PTCS 的反应 Unger 等^[7]通过反应前后硅胶表面羟基浓度的分析,认为硅胶和 PTCS 反应时,每一个 PTCS 分子可以和两个 OH 基作用并生成苯基氯硅氧烷基($-\text{OSiPh}(\text{Cl})\text{O}-$). 本文通过 IR 的测定(图 1)证实,无论粗孔或细孔硅胶经苯基化后,在 IR 图上均出现一个弱的芳环振动吸收峰($\sim 1430\text{ cm}^{-1}$)和两个明显的 Si—O 伸展振动吸收峰(742 和 701 cm^{-1}). 由于苯基化硅胶上总保留相当数量的羟基^[7],因此在 $3300\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ 处仍保留 OH 吸收峰.

苯基化硅胶的物理结构 经不同时间苯基化的粗孔和细孔硅胶的物理结构数据列于表 1.

由表 1 数据可见,无论粗孔或细孔硅胶,苯基化后 d_t 、 V 和 S 均有不同程度的降低,但 d_a 增加. 此结果基本上和甲基化硅胶一致^[9]. 产生此结果的原因同样是由于硅胶苯基化后所产生的较大的苯基氯硅氧烷基(包括部分缩合物)对某些微孔的堵塞作用所致. 这种堵塞作用对细孔硅胶尤为突出,故细孔硅胶的 V 和 S 的下降率皆明显大于粗孔硅胶. 关于 \bar{r} , 粗孔硅胶苯基化后略有上升,而细孔硅胶则略有降低,这主要是由于前者 S 的下降率超过 V 的下降率,故由 $\bar{r}=2V/S$ 计算的平均孔半径变大,而后者则相反. 所有苯基化硅胶,从物理结构的数据看,在本实验条件下,反应一天后基本上达到平衡,各项数据变化不大,某些数据稍有波动,可能是由于覆盖了不同量的 PTCS 自缩物所致.

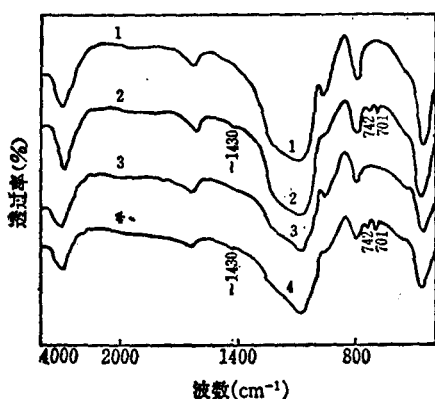


图 1 硅胶的红外光谱图

1—粗孔硅胶; 2—苯基化粗孔硅胶;
3—细孔硅胶; 4—苯基化细孔硅胶

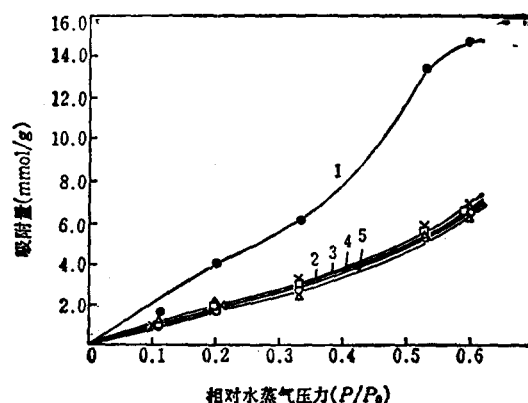


图 2 细孔硅胶的水蒸气吸附等温线 ($25 \pm 0.2^\circ\text{C}$)

1—细孔硅胶(未苯基化); 曲线 2—5 均为苯基化
细孔硅胶, 分别反应 1 天, 2 天, 3 天, 6 天

苯基化硅胶的水蒸气吸附 苯基化硅胶(包括不同处理时间的样品)对水蒸气吸附的等温线(见图 2). 由此可见,所有苯基化硅胶的水蒸气吸附量都明显低于未苯基化的样品. 这显然是由于其 S 和 V 均小的缘故. 尽管苯基的极性小于羟基,但苯环有 π 电子,而且硅胶表面的苯基氯硅氧烷基上的氯又可因水解(体系中难免有微量水存在),而部分转变为羟基,这意味着苯基化硅胶的表面仍会有相当大的亲水性. 不同处理时间的苯基化硅胶,其吸水等温线几乎完全重合,这同样说明用 PTCS 处理硅胶反应一天便可达到平衡.

苯基化硅胶的润湿热 苯基化硅胶(包括不同处理时间的样品)对水、苯和环己烷的润湿热数据列于表 2 中. 由表 2 可见,所有细孔硅胶(包括未苯基化和苯基化样品)无论对水、苯或

表 1 苯基化硅胶的物理结构数据

| 物 理 结 构 | 粗孔硅胶苯基化时间(天) | | | | | 细孔硅胶苯基化时间(天) | | | | |
|----------------------------|--------------|------|------|------|------|--------------|------|------|------|------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 6 | 0 | 1 | 2 | 3 | 6 |
| $d_T(\text{g/mL})$ | 2.11 | 1.99 | 1.98 | 2.00 | 1.99 | 2.02 | 1.89 | 1.94 | 1.96 | 1.94 |
| $d_A(\text{g/mL})$ | 0.79 | 0.80 | 0.83 | 0.82 | 0.82 | 1.23 | 1.46 | 1.45 | 1.46 | 1.44 |
| $V(\text{mL/g})$ | 0.79 | 0.75 | 0.70 | 0.71 | 0.72 | 0.32 | 0.16 | 0.17 | 0.18 | 0.18 |
| $S^*(\text{m}^2/\text{g})$ | 375 | 312 | 315 | 300 | 321 | 605 | 391 | 390 | 393 | 383 |
| $\bar{r}(\text{\AA})$ | 42.2 | 47.9 | 44.4 | 47.0 | 44.7 | 10.5 | 8.2 | 8.7 | 9.2 | 9.4 |

• 测细孔硅胶的比表面时,曾将样品研细并通过 200 目筛。

表 2 苯基化硅胶的润湿热(J/g)

| 介 质 | 粗孔硅胶苯基化时间(天) | | | | | 细孔硅胶苯基化时间(天) | | | | |
|-----|--------------|------|------|------|------|--------------|------|------|------|------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 6 | 0 | 1 | 2 | 3 | 6 |
| 水 | 65.3 | 44.4 | 50.2 | 44.8 | 49.8 | 84.9 | 56.1 | 61.9 | 59.0 | 59.0 |
| 苯 | 51.8 | 43.4 | 36.9 | 42.7 | 45.6 | 56.1 | 49.4 | 48.5 | 51.9 | 54.0 |
| 环己烷 | 36.4 | 30.5 | 28.5 | 28.0 | 27.2 | 43.3 | 31.9 | 31.0 | 29.5 | 33.1 |

环己烷的润湿热均在不同程度上大于对应的粗孔硅胶的润湿热,这显然是由于前者具有较大的比表面(见表 1 数据)。无论粗孔或细孔硅胶苯基化后,对水、苯或环己烷的润湿热明显低于未苯基化样品,因为硅胶苯基化合,不仅比表面减少,而且表面羟基浓度降低,故润湿热降低。无论粗孔或细孔硅胶(包括未苯基化和苯基化样品),其对水、苯和环己烷润湿热大小的顺序为:水>苯>环己烷。此种结果不难理解,因为对未苯基化的硅胶说,其表面为极性的羟基所覆盖,故对水分子有很强的氢键作用力,因此润湿热很大。苯分子的偶极矩虽为零,但有一定程度的不饱和性,有给出 π 电子的倾向,而硅胶表面羟基有接受电子的趋势,故两者之间除范氏力外,还有一定程度的氢键力^[10],因此润湿热也相当大。环己烷是典型的非极性分子,无 π 电子,与硅胶的作用力最弱,相对说润湿热也最小。同理,苯基化硅胶对上述各液体的润湿热也有相同的顺序。无论粗孔或细孔硅胶,苯基化时间在 1—6 天内,总的说润湿热数据变化不太大,这再次表明用 PTCS 处理硅胶一天基本上可以达到平衡。

苯基化硅胶的热稳定性 为考察苯基化硅胶上有机基团的热稳定性,本试验测定了此种硅胶的差热曲线(差热分析图从略)。结果表明,无论苯基化粗孔或细孔硅胶,在差热图上均出现明显的放热峰,峰的起始拐点温度为 520°C,顶点温度为 600°C,终点温度为 650°C。此结果与 Iler^[13]介绍的大体一致。这些数据说明苯基化硅胶表面上的苯基氯硅氧烷基于 520°C 开始破坏,650°C 将彻底破坏。

苯基化硅胶和甲基化硅胶某些物化性质的比较

物理结构 甲基化硅胶的物理结构数据已见报道^[9]。如前所述,硅胶经苯基化后其物理结构的变化规律和甲基化硅胶大体一致。这是因为苯基氯硅氧烷基和三甲基硅氧烷基 $[-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$ 都是较大的有机基团,尽管它们在硅胶表面上的横截面积各文献报道^[5-7]有出入,但数量级一致,并都对某些微孔起“屏蔽”或堵塞作用。当然,由于硅烷化的具体条件不同,很难将它们结构变化的数据作定量比较。

水蒸气吸附和憎水性 为对比这两类硅胶的水蒸气吸附性能,本文在相同条件下测定了苯基化和甲基化硅胶的水蒸气吸附等温线(见图 3)。由图 3 可见,无论粗孔或细孔硅胶经硅

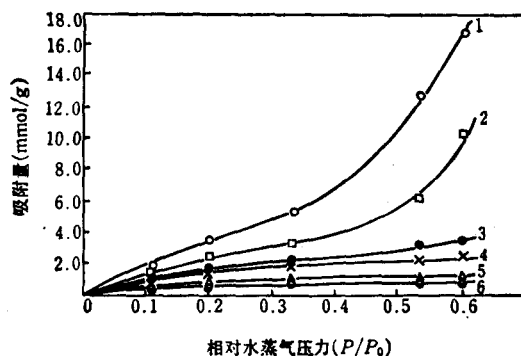


图3 苯基化和甲基化硅胶的水蒸气吸附等温线†(25±0.2°C)

1—细孔硅胶(未苯基化); 2—苯基化细孔硅胶; 3—粗孔硅胶(未苯基化); 4—苯基化粗孔硅胶;
5—甲基化细孔硅胶; 6—甲基化粗孔硅胶

烷化后,其水蒸气吸附量皆明显降低,但甲基化硅胶降低的幅度远大于苯基化硅胶。这表明甲基化硅胶具有很强的憎水性,表3的浮沉试验结果直接证明了这一点。

表3 各硅胶(粉状)在水中的浮沉试验结果

| 条 件 | 粗孔硅胶 | 苯基化粗孔硅胶 | 甲基化粗孔硅胶 | 细孔硅胶 | 苯基化细孔硅胶 | 甲基化细孔硅胶 |
|------|------|---------|---------|------|---------|---------|
| 刚置水中 | 逐渐下沉 | 少量下沉 | 全浮 | 立即下沉 | 大量下沉 | 微量下沉 |
| 搅拌后 | 全沉 | 微量漂浮 | 全浮 | 全沉 | 微量漂浮 | 全浮 |

热稳定性 为比较苯基化硅胶和甲基化硅胶的热稳定性,本试验在相同条件下测定了它们的差热曲线。结果表明:甲基化细孔硅胶所呈现的放热峰的起始拐点温度、顶点温度和终点温度分别为500、560和600°C,分别低于上述苯基化细孔硅胶的该三种温度(数据见前) 这表明苯基化硅胶的热稳定性较甲基化硅胶的要高些。这显然是因为苯环具有较高的热稳定性。本结果和以前的数据^[3]基本一致。

参 考 文 献

- [1] 沈 钟,化学通报,1981,4,51.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 赵振国,邵长生,覃守凤,林 尧,林振银,顾惕人,高等学校化学学报,1987,8,1017.
- [5] Blake, P.; Ralson, J., *Colloids and Surfaces*, 1985, 15, 101.
- [6] Tsutsumi, K.; Takahashi, H., *Colloid and Polymer Science*, 1985, 263, 506.
- [7] Unger, K.; Berg, K.; Galiei, E., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 1969, 234, 1108.
- [8] Berg, K.; Unger, K., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 1971, 246, 632.
- [9] 吉林应用化学研究所,石油化工,1976,5,280.
- [10] 沈 钟,梁忠民,药学报,1984,19,842.
- [11] Gore, A. Y.; Banker, G. S., *J. Pharm. Sci.*, 1979, 68, 197.
- [12] 李培森,顾惕人,武汉大学学报(自然科学版),1980,4,85.
- [13] Iler, R. K., "The Chemistry of Silica", Wiley-Interscience, New York, 1979, p 699.

† 此处苯基化硅胶的苯基化时间为3天。甲基化硅胶的制备方法见文献[3]。

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

Shen, Zhong* Chen, Li-Te Shao, Chang-Sheng Xu, Jian-Ping

Shen, Chun-Yin Sun, Zai-Jian

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

Abstract

The phenylated silica gel has been prepared by the reaction between the surface hydroxyl groups of silica gel and phenyl trichlorosilane. The physical structure, water vapor adsorption isotherms, heat of wetting, DTA and IR for phenylated silica gel were determined. The results indicate: For all phenylated silica gels the d_T , S and V are all decreased, and d_A is increased, but the phenylation has a different effect on \bar{r} for different silica gels. The phenylated silica gels show a remarkable decrease in water vapor adsorption, and in heat of wetting for water, benzene and cyclohexane. The thermal stability of phenylated silica gel is greater than that of methylated silica gel. The surface of methylated silica gel is highly hydrophobic, but the hydrophobicity of phenylated silica gel is very weak.