

# SBA-16 接枝 $\gamma$ -氨基丙基-3-乙氧基硅烷的研究

戴浩, 田啊林, 黄雪莉\*, 刘娜, 高歌

(新疆煤炭洁净转化与化工过程重点实验室, 新疆大学化学化工学院, 新疆乌鲁木齐 830046)

**摘要:**介孔二氧化硅 SBA-16 接枝含氨基的有机硅烷偶联剂 APTES 对于固载药物、吸附生物物质及催化反应具有重要的意义。研究了 SBA-16 接枝  $\gamma$ -氨基丙基-3-乙氧基硅烷(APTES)的最佳反应条件。将 SBA-16 高温活化后,在甲苯、异丙醇、乙腈及二甲基亚砜 4 种不同极性的反应介质中接枝 APTES,通过 XPS、FTIR、BET 等手段表征了接枝前后的样品。结果表明,低极性反应介质中 APTES 接枝效果优于高极性反应介质,极性越小越有利于硅烷化反应。在 4 种反应介质中,甲苯为最佳反应溶剂。在低极性甲苯溶剂中,通过单因素实验和正交实验分析法确定 SBA-16 的质量为 1 g, APTES 用量为 1 mL,反应温度为 80℃,反应时间为 8 h 时,其相对接枝率达到最大。

**关键词:**SBA-16; 硅烷偶联剂; 接枝; 反应介质; APTES

**中图分类号:**TQ264.1+7

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)07-0145-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.034

## Study on grafting 3-aminopropyl triethoxy silane onto SBA-16

DAI Hao, TIAN A-lin, HUANG Xue-li\*, LIU Na, GAO Ge

(College of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

**Abstract:** Grafting (3-aminopropyl) triethoxy silane (APTES) onto mesoporous silica SBA-16 is of great significance for supporting medicines, biomass adsorption and catalytic reaction. The optimal reaction conditions for grafting APTES onto SBA-16 are studied. After being activated at high temperature, SBA-16 is grafted with APTES by using toluene, isopropyl alcohol, acetonitrile and dimethyl sulfoxide as reaction media respectively, and then the grafted SBA-16 samples and the pure SBA-16 samples both are verified by XPS, FTIR, EDS and BET. The results show that low-polar reaction medium is more beneficial than high-polar one for grafting APTES onto SBA-16. Toluene is the best reaction medium. In toluene solvent, by means of single factor and orthogonal experiment, it is demonstrated that the relative grafting rate reaches the maximum when the specimen contains 1 g of SBA-16, 1 mL of APTES, and the reaction temperature and time are 80℃ and 8 h respectively.

**Key words:** SBA-16; silane; graft; reaction medium; APTES

介孔分子筛由于在结构和性能上介于无定形和具有晶体结构的无机多孔材料之间,特别是具备一些其他多孔材料所没有的优异性质<sup>[1]</sup>,如具有高度有序的孔道结构,较大的比表面积、孔径,因此在催化、分离以及其他领域中具有广泛的应用前景<sup>[2]</sup>。SBA-16 介孔分子筛与有机基体复合的相容性差,常用的弥补方法是在有机溶剂中进行表面修饰<sup>[3-4]</sup>, $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)是一种典型的硅烷偶联剂,经过 APTES 修饰的 SBA-16 可以通过表面的活性氨基与多种有机、无机分子发生反应,从而大幅度扩展和提高 SBA-16 的应用性能。

APTES 在酸性条件下很难水解,所以较难通过水解共沉淀法合成氨基杂化的 SBA-16 介孔分子筛<sup>[5]</sup>,只能利用后接枝的方法。目前,对 APTES 修饰介孔 SBA-16 分子筛大多属于广泛的、定性的和经验性的方法,如王鹏等<sup>[6]</sup>通过 APTES 修饰 SBA-16 后,用于苯甲硫醚的选择性催化氧化;史晶金等<sup>[7]</sup>将 APTES 修饰后的 SBA-16 用于吸附二氧化碳;Moritz 等<sup>[8]</sup>通过 APTES 修饰 SBA-16 后,用于植

物生长素的吸附;Ma 等<sup>[9]</sup>将 APTES 负载于 SBA-16 上,并用于水溶性差药物的载体。在 APTES 修饰 SBA-16 的过程中,关于接枝率和反应条件的研究尚未见详细报道。因此,笔者以甲苯为反应介质,探讨了反应温度、反应时间和 APTES 用量对 SBA-16 上硅烷接枝反应的影响,确定最佳反应条件,为拓展 SBA-16 的应用领域打下基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品

三嵌段式聚醚 F127 及  $\gamma$ -氨基丙基-3-乙氧基硅烷(APTES),麦克林试剂有限公司生产;正硅酸乙酯(TEOS),天津市永晟精细化工有限公司生产;盐酸,四川西陇化工有限公司生产;正丁醇、乙腈,天津市致远化学试剂有限公司生产;甲苯、异丙醇,天津市永晟精细化工有限公司生产;二甲基亚砜、无水乙醇,天津市欧博凯化学试剂有限公司生产;高纯氮气。

### 1.2 SBA-16 的合成

SBA-16 的制备参照文献[10]中所述的方法进

收稿日期:2017-01-04

作者简介:戴浩(1990-),男,硕士生,研究方向为化工过程开发,574093381@qq.com;黄雪莉(1965-),女,博士,教授,研究方向为化工过程开发,通讯联系人,xuelih@163.com。

行。称取 4.0 g 三嵌段式聚醚 F127 溶于 190 g 去离子水中,加入 8.3 g 质量分数为 37% 的浓盐酸,溶解后加入 12.0 g 正丁醇,45℃ 下搅拌 1 h 后,缓慢滴加 20.0 g TEOS,继续搅拌 24 h。将上述反应液转移到自压反应釜内,于 100℃ 晶化 24 h,将得到的反应产物抽滤,洗涤,烘干。最后以 1℃/min 的速率升温至 550℃,空气氛围下煅烧 6 h,得到的白色粉末即为 SBA-16。

### 1.3 SBA-16 的硅烷接枝反应

将 SBA-16 原粉置于去离子水中,100℃ 下回流加热 6 h 后,过滤,120℃ 下真空干燥 12 h 进行活化。准确称取一定量活化后的 SBA-16 于两颈瓶中,加入 50 mL 溶剂,于室温下超声分散 10 min 后加入一定量的 APTES,在氮气保护下,于设定好的油浴温度下,搅拌,回流反应。反应结束后,过滤,分别用甲苯和无水乙醇洗涤,置于 100℃ 下真空干燥 12 h,得到改性 SBA-16 白色粉末。

### 1.4 样品分析与表征

对于改性前后的 SBA-16 用 FTIR 分析官能团,定性分析表面接枝改性的情况;利用 XRD 分析物相,扫描角度为 0.6~5°;利用 JW-BK 型孔结构比表面积测试仪分析孔径与比表面积;利用 XPS 分析元素组成和原子状态;利用 EDS 分析元素质量分数;利用煅烧的方法测定 APTES 改性 SBA-16 的相对接枝率<sup>[11-13]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应介质对 APTES 改性 SBA-16 的影响

介孔材料 SBA-16 的改性原理如图 1 所示。有机硅烷 APTES 中的 EtO—Si 集团与 SBA-16 内表面的 Si—OH 集团缩合,形成 Si—O—Si 键,从而使 SBA-16 孔道表面形成具有反应活性的一NH<sub>2</sub> 基团。

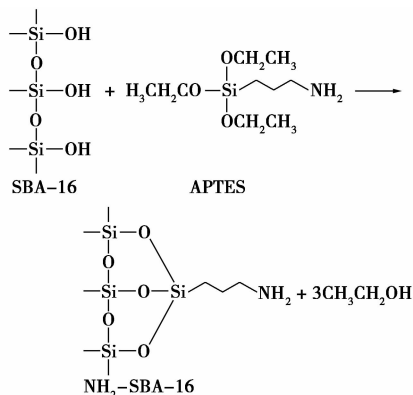
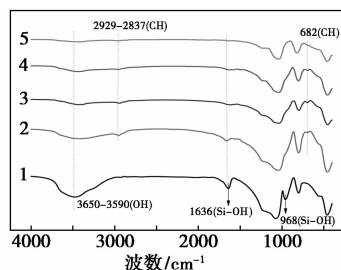


图 1 SBA-16 接枝 APTES 反应原理

将经过活化后的 SBA-16 分别置于甲苯、异丙醇、乙腈、二甲基亚砜反应介质中进行硅烷化反应。

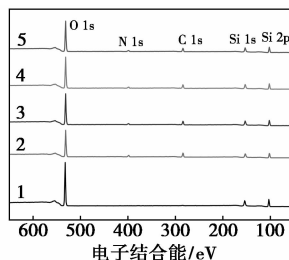
反应前后样品的 FTIR 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,与 SBA-16 原样谱线 1 相比,其他 4 条曲线在 2 929~2 837 cm<sup>-1</sup> 出现的特征吸收峰为 C—H 的伸缩振动峰,在 682 cm<sup>-1</sup> 出现的吸收峰为 C—H 的弯曲振动峰,表明 APTES 已成功嫁接到 SBA-16 上。同样,在谱线 1 上 968、1 636、3 650~3 590 cm<sup>-1</sup> 处 Si—OH、—OH 的特征吸收峰明显减弱<sup>[14-15]</sup>,表明 APTES 已成功嫁接到 SBA-16 上。



1—原样 SBA-16;2—甲苯;3—异丙醇;4—乙腈;5—二甲基亚砜

图 2 SBA-16 在不同反应介质中接枝 APTES 前后样品的 FTIR 谱图

在这 4 种反应介质中,APTES 改性前后的 SBA-16 的 XPS 谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出,在 103 eV 处有 1 个很强的峰,这是 Si—O—Si 键中硅的电子结合能,是由 APTES 中的乙氧基与 SBA-16 表面的硅羟基反应形成。同样,4 种不同反应介质中硅烷化反应后样品在 283、400 eV 处峰分别是一CH<sub>2</sub>、—NH<sub>2</sub> 中 C1s 和 N1s 的电子结合能,根据 N1s 峰的相对强度可以估算 SBA-16 载体上 APTES 的接枝率,如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着反应介质极性的增加,硅烷化反应后样品的含



1—原样 SBA-16;2—甲苯;3—异丙醇;4—乙腈;5—二甲基亚砜

图 3 SBA-16 在不同反应介质中接枝 APTES 前后样品的 XPS 谱图

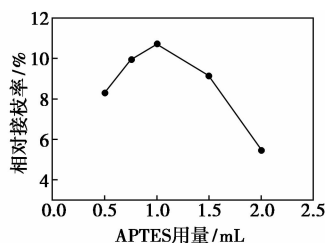
表 1 SBA-16 在不同反应介质中接枝 APTES 后样品的含 N 质量分数

序号	硅烷化反应介质及极性	w(N)/%
1	甲苯(2.4)	6.59
2	异丙醇(4.3)	4.67
3	乙腈(6.2)	4.54
4	二甲基亚砜(7.2)	4.53

氮的质量分数减小,即 APTES 的接枝率递减。这是因为反应介质极性越大,其介电常数越大,溶质溶剂化程度增大,接枝反应所需要克服的能垒也越大,反应也越发困难。在后续实验中,采用甲苯作反应介质。

## 2.2 不同反应条件对 APTES 改性 SBA-16 的影响

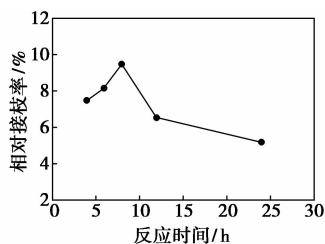
甲苯作反应介质时,在不同反应条件下,SBA-16 的相对接枝率可以通过煅烧前后的质量损失来计算,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,APTES 质量对 SBA-16 的相对接枝率  $\eta$  影响较大。当 SBA-16 的质量为 1.0 g,反应时间为 8 h,反应温度为 80℃时,随着 APTES 用量的增大,SBA-16 的相对接枝率  $\eta$  逐渐增大;当 APTES 的用量为 1.0 mL 时, $\eta$  达到最大;当 APTES 的用量进一步加大时, $\eta$  开始下降,这是由于反应过程中产生乙醇,使大量的 APTES 醇解,发生自身聚合反应,与主反应竞争加强,从而导致 SBA-16 的相对接枝率下降。



注:反应温度为 80℃;反应时间为 8 h;SBA-16 质量为 1 g。

图 4 APTES 用量对 SBA-16 相对接枝率的影响

反应时间对 SBA-16 的相对接枝率  $\eta$  的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,当 SBA-16 的质量为 1.0 g,溶剂甲苯用量为 50.0 mL,APTES 的用量为 1.0 mL 时,随着反应时间的增大,SBA-16 的相对接枝率  $\eta$  也先增大;当反应时间为 8 h 时,SBA-16 的接枝率达到最大;随着反应时间的继续增加,SBA-16 的接枝率反而下降,这是由于搅拌时间过长,SBA-16 上未完全接枝或者已经接枝但不够稳定的 APTES 分子,在受到外力作用后,由于共价键的断裂而从 SBA-16 表面脱落所致。

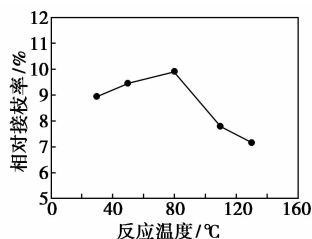


注:反应温度为 80℃;APTES 用量为 1 mL;SBA-16 质量为 1 g。

图 5 反应时间对 SBA-16 相对接枝率的影响

反应温度对 SBA-16 的相对接枝率的影响如图

6 所示。由图 6 可以看出,当 SBA-16 质量为 1.0 g, APTES 用量为 1.0 mL,反应时间为 8 h 时,反应温度从 30℃ 升温到 80℃,SBA-16 的接枝率亦增加,这是因为温度升高,分子间的热运动加剧,增加了 APTES 分子与 SBA-16 表面硅羟基的碰撞几率。然而,当温度继续升高时,SBA-16 接枝率反而下降,这是因为当温度过高时,分子热运动过于激烈,这是由于 APTES 分子之间发生缩合反应,从而与主反应形成竞争,导致 SBA-16 的接枝率下降。



注:反应时间为 8 h;SBA-16 质量为 1 g;APTES 用量为 1 mL。

图 6 反应温度对 SBA-16 相对接枝率的影响

## 2.3 反应条件的优化

为了探索在以甲苯作为反应介质时的最佳反应条件,通过正交实验进行优化,各因素水平如表 2 所示。

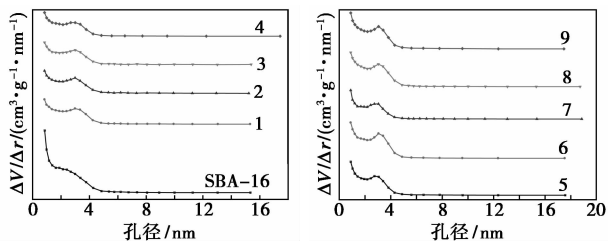
表 2 水平因素表

因素水平	A	B	C
	反应时间/h	反应温度/°C	APTES 用量/mL
水平一	4	50	0.5
水平二	8	80	1.0
水平三	12	110	2.0

正交实验方案及结果如表 3 所示。由表 3 可以

表 3 正交试验方案及结果的直观分析

序号	A	B	C	评定指标
	时间/h	温度/°C	APTES 用量/mL	相对接枝率/%
1	4	50	0.5	7.808
2	4	80	1.0	9.271
3	4	110	2.0	6.303
4	8	50	1.0	8.842
5	8	80	2.0	10.250
6	8	110	0.5	6.310
7	12	50	2.0	7.397
8	12	80	0.5	6.332
9	12	110	1.0	9.178
$K_1$	23.38	24.05	20.45	
$K_2$	25.40	25.84	27.29	
$K_3$	22.92	21.79	23.94	
$k_1$	7.794	8.016	6.817	
$k_2$	8.467	8.614	9.097	
$k_3$	7.636	7.264	7.983	
$R$	0.831	1.350	2.280	



(a) 原样与样品 1~4 (b) 样品 5~9

图 7 SBA-16 在不同反应条件下接枝 APTES 前后样品的孔径分布

看出,各因素影响顺序为 C>B>A, APTES 用量对 SBA-16 的接枝率影响最大;最佳反应条件为 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>,此时,SBA-16 的相对接枝率达到最大。

不同反应条件下,SBA-16 接枝 APTES 后样品的孔径分布如图 7 所示。由图 7 可以看出,所得样品的孔径分布范围较窄。理化性质如表 4 所示。由表 4 可以看出,APTES 修饰后的 SBA-16 样品,由于有机官能团接枝到 SBA-16 的内表面,占据了孔道的内部空间,从而导致 BET 比表面积、平均孔径、孔体积都有不同程度的减小。随着反应温度、反应时间和 APTES 用量的增加,C 和 N 的质量分数也相应增加,但当温度为 110℃,反应时间为 12 h,APTES 用量为 2 mL 时,C 和 N 的质量分数反而减小,说明温度过高,反应时间过长,APTES 用量过剩也会影响 SBA-16 的相对接枝率,这与 2.2 中所述的实验结果相符。

表 4 不同反应条件下 SBA-16 接枝 APTES 前后样品的理化性质

样品编号	BET 比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm	孔体积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	w(C)/ %	w(N)/ %
SBA-16	800.7	3.598	0.5200	—	—
1	405.8	2.889	0.2931	3.909±0.257	2.384±0.487
2	376.2	3.014	0.2835	4.979±0.247	2.787±0.467
3	354.1	2.914	0.2580	5.530±0.253	3.190±0.475
4	359.8	2.825	0.2541	5.072±0.237	2.898±0.439
5	344.2	2.721	0.2341	5.511±0.243	3.223±0.464
6	423.8	2.907	0.3080	4.277±0.239	2.319±0.453
7	256.3	2.790	0.1788	6.082±0.455	2.877±0.757
8	418.4	2.883	0.3015	4.240±0.227	2.610±0.434
9	397.6	2.875	0.2858	4.683±0.304	2.170±0.524

### 3 结论

经预活化处理的 SBA-16 表面含有大量硅羟基,可与 APTES 进行硅烷化反应,制备出一种带氨基功能基团的有机-无机杂化介孔材料。在低极性

溶剂中有机硅烷的相对接枝量优于高极性溶剂,甲苯作为反应介质时,SBA-16 上 APTES 的相对接枝率最大,且维持较高的 BET 比表面积及较大的平均孔径。在甲苯反应介质中,SBA-16 的质量为 1 g,APTES 用量为 1 mL,反应温度为 80℃,反应时间为 8 h 时,其相对接枝率达到最大,但接枝后的比表面积、平均孔径、孔体积均有不同程度下降。

### 参考文献

- [1] 徐如人,庞文琴,于吉红,等.分子筛与多孔材料化学[M].北京:科学出版社,2004.
- [2] Rosen R.Tailoring the pore structure of SBA-16 silica molecular sieve through the use of copolymer blends and control of synthesis temperature and time[J].Journal of Physical Chemistry B,2004,108(108):11480-11489.
- [3] 乔冰,高晗,王亭杰,等.二氧化硅表面修饰硅烷偶联剂 APTS 的过程和机制[J].化工学报,2014,(7):2629-2637.
- [4] 王刚,颜峰,滕兆刚,等.二氧化硅表面的 APTS 修饰[J].化学进展,2006,18(2):239-245.
- [5] 王免玲,闫亮,赵睿,等.氨基丙基官能化 SBA-15 介孔分子筛的合成及催化性能的研究[J].分子催化,2005,19(1):1-6.
- [6] 王鹏,白诗扬,李博,等.氨基功能化介孔氧化硅纳米中空球负载乙酰丙酮钨钼催化苯甲硫醚选择性氧化反应[J].催化学报,2012,33(10):1689-1695.
- [7] 史晶金,刘亚敏,陈杰,等.氨基功能化 SBA-16 对 CO<sub>2</sub> 的动态吸附特性[J].物理化学学报,2010,26(11):3023-3029.
- [8] Moritz M,Geszke-Moritz M.Aminopropyl-modified mesoporous molecular sieves as efficient adsorbents for removal of auxins[J].Applied Surface Science,2015,331:415-426.
- [9] MałgorzataGeszke-Moritz,Michał Moritz.APTES-modified mesoporous silicas as the carriers for poorly water-soluble drug.Modeling of diflunisal adsorption and release[J].Applied Surface Science,2016,368:348-359.
- [10] Stevens W J J,Mertens M,Mullens S,et al.Formation mechanism of SBA-16 spheres and control of their dimensions[J].Microporous & Mesoporous Materials,2006,93(1/3):119-124.
- [11] Save M,Granvorka G,Bernard J,et al.Atom transfer radical polymerization of styrene and methyl methacrylate from mesoporous-ordered silica particles[J].Macromolecular Rapid Communications,2006,27(6):393-398.
- [12] Meer M A V,Narasimhan B,Shanks B H,et al.Effect of mesoporosity on thermal and mechanical properties of polystyrene/silica composites[J].Acs Applied Materials & Interfaces,2010,2(2):41-7.
- [13] 王绍辉,徐曼,罗潘,等.不同偶联剂对介孔分子筛 MCM-41 的表面修饰及对 MCM-41/环氧树脂性能的影响[J].复合材料学报,2016,33(2):249-258.
- [14] Stevens W J J,Mertens M,Mullens S,et al.Formation mechanism of SBA-16 spheres and control of their dimensions[J].Microporous & Mesoporous Materials,2006,93(1):119-124.
- [15] Yang J,Yang F,Miao X.Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials[J].Journal of Physical Chemistry B,2003,107(46):12650-12657. ■