

硅胶聚胺复合材料的合成及应用

范忠雷 刘大壮*

(郑州大学化工学院 郑州 450002)

摘 要 在分析硅胶表面结构的基础上, 讨论了硅胶聚胺复合材料的各种合成方法。与传统的离子交换树脂相比, 用新工艺路线合成的硅胶聚胺复合材料性能优异, 是一种具有广阔工业应用价值的功能材料。

关键词 硅胶 合成 硅胶聚胺复合材料 应用

Advance in the Synthesis and Application of Polyamine-silica Composite Materials

Fan Zhonglei, Liu Dazhuang

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002)

Abstract The synthetic methods of the polyamine-silica composite materials are reviewed on the basis of the surface structure of silica gel. The polyamine-silica composite materials synthesized by the new technology have not only good physico-chemical properties, but also the good prospects of industrial application, in comparison with ion exchange resins.

Key words Silica gel, Synthesis, Polyamine-silica composite material, Application

硅胶是一种硅酸凝胶, 具有大的比表面积, 优良的机械稳定性、热稳定性和动力学特性, 已广泛用于高效液相色谱的刚性担体、干燥剂以及无机填料等领域^[1,2]。但是, 硅胶自身也存在着明显的缺陷, 如硅胶表面由于存在大量的硅醇基团, 会造成色谱峰拖尾; 在极限 pH 溶液中, 硅胶有明显的溶解现象, 性能不稳定。为此, 对硅胶表面改性的研究一直是一个令人十分感兴趣的课题。

硅胶聚胺复合材料就是利用特定的方法, 使聚胺有机分子以共价键的方式负载在硅胶表面, 形成具有特殊结构和功能的新型材料。用这种方法合成的硅胶聚胺复合材料与离子交换树脂相比具有很多优点, 如耐酸碱性、使用周期长、成本低等^[3]。本文的目的就是分别从硅胶表面结构、硅胶聚胺复合材料的合成方法以及应用等方面对这一领域进行简要介绍。

1 硅胶表面结构

在色谱和工业水处理领域中, 无定形硅胶已得到了广泛的应用, 它具有多孔的无定形结构, 不产生任何 X 射线衍射^[1,4]。硅胶的表面存在着硅醇基团(Si-OH)和暴露的硅氧烷键(Si-O-Si)。硅醇基团是强吸附的极性基团, 而硅氧烷键是疏水基团。硅氧烷键上的 δ 键被 $d_{\pi}-p_{\pi}$ 作用而加强, 氧原子上的孤对电子参与 π 作用, 不能参与给体与受体间的相互作用, 不能形成氢键。Scott 和

范忠雷 男, 29 岁, 博士生, 现从事环保新材料的研究。*联系人

2002-09-30 收稿, 2003-03-05 修回

Kucera 证实硅氧烷基团几乎不吸附极性溶剂分子。然而, 由于硅氧烷键的疏水作用性, 可以吸附某些非极性溶剂分子。对硅胶改性而言, 硅醇基比硅氧烷基重要得多。硅醇基可以孤立、成对(双生)和缔合(连位)等不同的方式存在于硅胶表面(见图 1)。最近研究表明, 不仅两个或两个以上的缔合硅醇基团可以形成键合对, 甚至成对硅醇基团也可以形成键合对。

硅胶表面的结构可以通过许多方法进行测定。一般情况下, 随着比表面积的增加, 硅胶表面上硅醇基团的浓度略有降低。通常硅醇含量的测定方法有同位素交换法、滴定法、光谱法和烷基铝法等。Nawrock^[1]报道了用同位素交换法测定硅胶表面的硅醇基浓度是 $8.0 \pm 1.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, 而且这个数值常常被视为硅胶的物理化学常数。硅醇基团具有明显的酸性, 测定的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值是 7.1。通过对硅胶表面的结构分析, 可知硅胶表面硅醇基的类型、浓度和表面分布都会影响所制备键合相的性能, 而硅胶的预处理则可以改变表面硅醇类型的分布, 提高表面的缔合硅醇的含量, 改善硅胶表面键合相的性能。

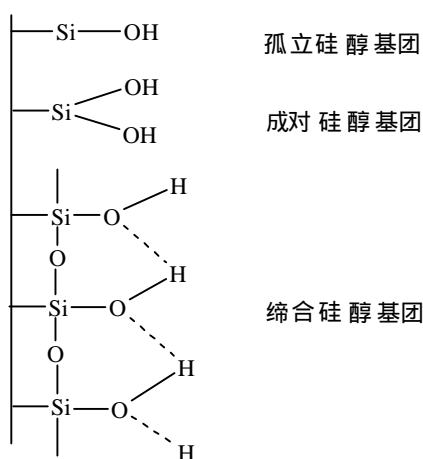


图 1 硅胶表面上硅醇基团类型
Fig.1 Silanol groups on silica surface

2 硅胶聚胺复合材料的合成方法

2.1 传统的合成方法

硅胶聚胺复合材料传统的合成方法是, 首先用含有螯合基团的有机分子与具有反应基团的硅烷反应, 得到胺基硅烷中间体, 再经水解得到含有硅醇的衍生物, 随后所得衍生物在氢键力的作用下与硅胶表面的硅醇基团键合, 经脱水反应而形成共价键^[5](图 2A 和 B)。在水解步骤中, 水的存在(不管是加入到硅胶表面的, 还是硅胶吸附大气中的水)将促使胺基硅烷生成均聚物, 增加分子的立体效应, 使得此聚合物不是在硅胶表面生成均匀的单分子聚合层, 而只是一种物理沉积。反应中很多硅醇没有参加缩合反应, 造成硅醇基团在硅胶表面大量残留。文献[5]报道了这种硅胶复合材料的有机氯硅烷覆盖率一般低于 50%。用这种方法合成的硅胶聚胺复合材料在再生操作时, 硅胶表面残留的硅醇基团将和碱洗液发生反应, 引起硅胶崩解, 缩短了硅胶聚胺复合材料的使用寿命。

2.2 传统方法的改进

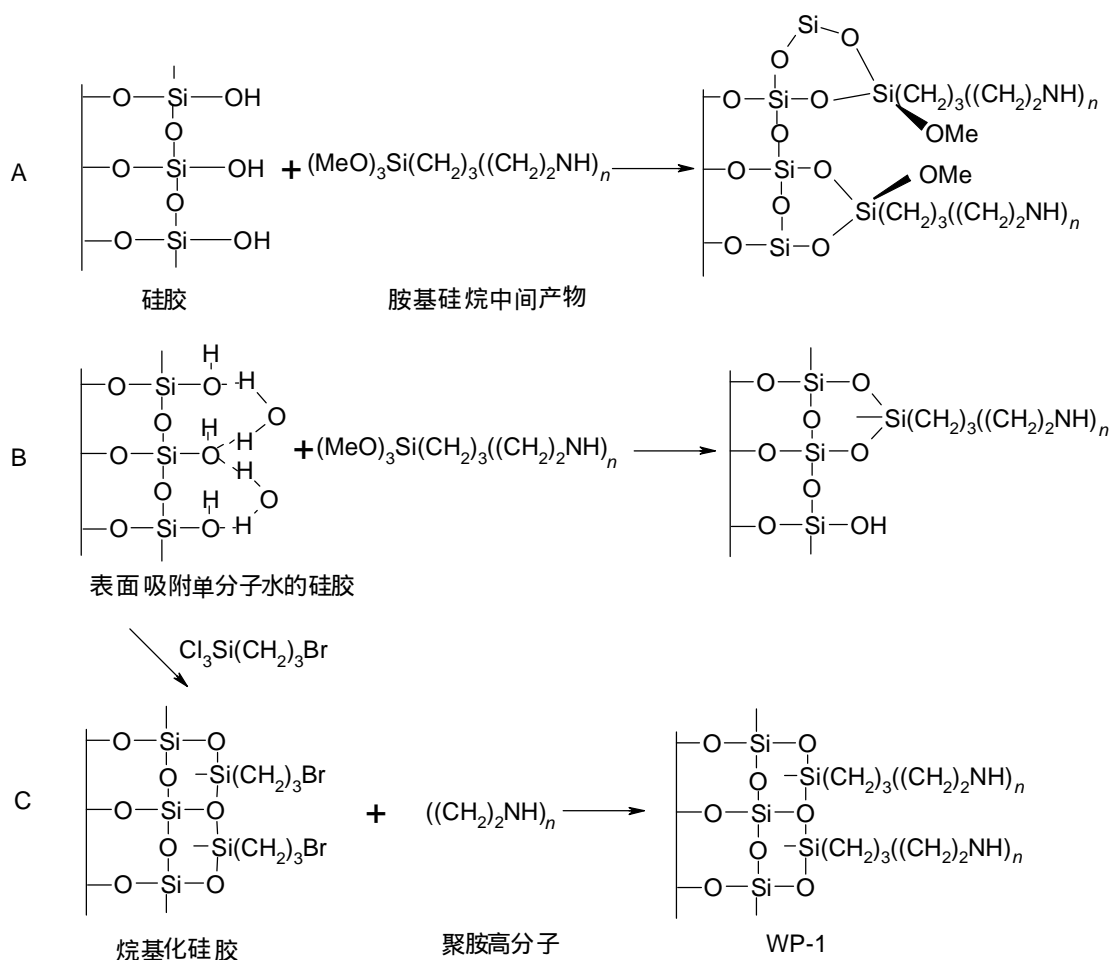


图2 Ramsden 法(A)、水合改进的 Ramsden 法(B)和 WP-1 材料 (C) 的合成路线简图

Fig.2 Syntheses of (A) Ramsden Method, (B) hydration+Ramsden Method, (C) WP-1

由于传统方法合成的硅胶聚胺复合材料的表面还残存大量的硅醇基团, 使得复合材料在应用中存在耐酸碱性能差, 使用寿命短等问题。为了对上述缺点进行改进, 人们进一步作了许多工作。主要工作有: (1) 包覆技术: 包覆技术^[1,4,6]是借助沉积、聚合和交联方法, 使聚合物共价或吸附在硅胶表面上, 屏蔽硅胶表面残留的硅醇基活性, 扩大了流动相 pH 的应用范围。Delacour 等^[6]用聚乙烯亚胺涂覆在硅胶的表面, 然后再进行交联制备硅胶聚胺复合材料。经涂敷和固化制备的固定相, 其硅胶核稳定, pH 应用范围宽, 收缩膨胀很小, 残留硅醇基活性被抑制。但是, 涂覆的聚合层必须很薄, 否则会影响传质, 这在技术上较难。另外, 在特定条件下, 聚合层也会溶解流失。(2) 活性自由基聚合: Wirth 等^[7]用活性聚合的方法把烯丙基胺接枝聚合在硅胶表面, 制备了具有自组装特性的有机膜, 并且具有窄分子量分布的硅胶聚胺复合材料。尽管用这种方法制备的硅胶聚胺复合材料具有优良的耐酸碱性能, 但是反应过程中产生了大量的共聚物, 接枝效率较低是其最大的缺点。(3) 合成路线的改进: 在传统合成方法的基础上, Fischer 等^[5]和 Rosenberg 等^[8,9]提出了一种新的合成路线。首先用酸清洗硅胶表面, 随后湿润硅胶, 使硅胶表面覆盖单分子水膜。然后在适量水存在下, 用短链的锚定剂($\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$)与硅胶表面作用。此

有机硅烷(锚定剂)和水合硅胶相互作用可生成整齐、均匀的自组装单分子聚合层(图 2C)。用这种方法合成的烷基化硅胶可使有机硅基团近乎完全地覆盖硅胶表面,覆盖率高达 94%,硅醇基团很少暴露在表面上,能显著地改善硅胶表面的稳定性。然后,再用胺基聚合物和这种具有高覆盖度的有机硅锚定剂反应,制得硅胶聚胺复合材料。此种硅胶聚胺复合材料由于在硅胶表面引入了聚胺高分子,不但有效地增加材料表面与重金属离子键合的配位数,而且也提供了一种容易调整聚合物的方法,适于特定金属离子的萃取。尤其是硅胶表面近乎完全的有机覆盖率,这极大地提高了复合材料的耐酸碱稳定性和抗水解能力。与前两种方法相比,这种方法收到了比较好的效果。

2.3 硅胶聚胺复合材料的化学修饰

硅胶聚胺复合材料是一种新型功能材料。由于大量胺基的引入,使得硅胶聚胺复合材料的键合相更容易用化学的方法进行修饰。最近,美国蒙大拿大学和 PSI 公司共同开发了一种专利产品——硅胶聚胺复合材料,这种材料由线性和支化的水溶性聚胺以共价键的形式结合在硅胶载体表面上,可用于清除水中的过渡金属离子。Fischer 等^[10]详细报道了一种聚乙烯亚胺与多孔硅胶以共价键形式结合而形成的复合材料 WP-1,聚乙烯亚胺的分子量为 1200,其中伯、仲、叔胺的比例分别为 1:2:1。WP-2 和 WP-3 是在 WP-1 的基础上通过化学修饰而形成的系列产品。WP-2 是一种在伯胺和仲胺基团上键合有羧酸官能团的复合材料。WP-3 是 WP-1 上含有硫化物配位体的材料,这种材料可以有效地除去饮用水中浓度极低的有毒金属离子,如:镉、汞和铅金属离子。用这种方法合成的硅胶聚胺复合材料中的高分子在硅胶表面形成了类似鱼网的结构,导致其在传质动力学上也具有显著优越性。Fukumoto 等^[11]讨论了此类键合相的几何选择保留和分离机制,其结构可以减小传质阻力,能克服传统键合相所存在的问题。

3 硅胶聚胺复合材料的应用

硅胶聚胺复合材料性能优异,在使用过程中性能稳定,已经在色谱柱技术、环境分析、催化剂等场合得到广泛的应用。但是,这些领域由于用量等因素的限制,使硅胶聚胺复合材料不容易进行大规模的应用。随着固相分离技术的发展和商业化,硅胶聚胺复合材料与离子交换树脂相比具有明显的优越性^[1,2],如:(1)硅胶键合相具有更高的化学稳定性和热稳定性;(2)由于功能基团的分散方式不同,硅胶复合材料比离子交换树脂具有更快的离子交换速率;(3)硅胶复合材料在使用过程中可以提供恒定的机械特性。而有机树脂功能基团的溶剂化作用,会引起有机树脂在操作循环中不断收缩和膨胀,导致树脂体积不断变化,造成操作条件异常;并且,有机树脂重复的收缩和膨胀也将造成颗粒的破裂和粉碎。此外,硅胶聚胺复合材料还有使用周期长、产品成本低等特点。显然,随着对金属离子回收的日益关注,使得硅胶聚胺复合材料的大规模生产和应用也成为了可能。

硅胶聚胺复合材料在污水处理方面具有广阔的应用前景。与聚苯乙烯离子交换树脂不同,具有刚性大孔结构的硅胶几乎是固定床装置的理想材料,其背压比传统包装材料的背压低的多,因此可具有更大的流速和操作流量。Rosenberg 研究组^[10]把硅胶聚胺复合材料(WP-1、WP-2 和 WP-3)用于伯克利铜矿污水处理,可以把矿坑废水中的铜、铝、锌等金属离子的浓度降低到允许排出量以下,回收的铜、锌溶液纯度高达 90%。Izatt 等^[12]利用硅胶复合材料固相分离技术,

成功地清除了核电站的酸性废液中的 $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 和 Pb^{2+} 离子。文献显示, 在高浓度其它阳离子存在的情况下, 用不同的 SuperLig 系统可以有效地清除酸性废液中的 $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 和 Pb^{2+} 离子, 并且具有很高的选择性。

硅胶聚胺复合材料也可以在饮用水方面进行应用。Fischer 等^[10]报道了用硅胶聚胺复合材料 WP-3 处理含有痕量有毒重金属离子的饮用水, 结果表明 WP-3 能够有效地除去饮用水中痕量的铅、汞等重金属离子, 可以使渗滤液中的铅离子含量一直低于允许限 15ppb 以下。

硅胶聚胺复合材料在其它领域也得到了广泛的应用。由于硅胶载体不易提供细菌的生长环境, 操作系统更容易维持无菌条件, 因此硅胶聚胺复合材料更适宜在食品等具有严格卫生要求的行业使用。硅胶聚胺复合材料也可用在核电站、核武器生产厂等具有辐射污染的特殊场合^[13], 用硅胶聚胺复合材料处理其循环冷却水、废水则显示了相当优良的稳定性。此外, 杨林等^[14]报道了甲硅烷基化的 SiO_2 表面作为基底, 用含有氨基的有机分子在其表面上进行自组装, 反应生成均匀的氨端基单分子层。这种单分子层在非线性光学器件、粘结、仿生材料等方面有广泛的应用。

总之, 硅胶聚胺复合材料是一种新型的功能材料。根据特定目的, 在硅胶聚胺复合材料表面固载特定的功能基团或螯合剂, 赋予其更特殊的螯合功能, 可用于污水处理、饮用水脱除痕量重金属离子和选择性回收贵金属等领域。尤其是, 硅胶聚胺复合材料和固相吸附分离(SPS)技术相结合, 使得其有可能大规模地应用于水处理等领域。因此, 硅胶聚胺复合材料是一种极具开发价值和大规模应用的新型材料。

参考文献

- [1] J Nawrock. J. Chromatogr. A, 1997, 779: 29~71.
- [2] J F Biernat, P Konleczka, B J Tarbet et al. Separation and Purification Methods, 1994, 23(2): 77~348.
- [3] S T Beatty, R J Fischer, D L Hagers et al. Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38(11): 4402~4408.
- [4] 杨晓晔, 龙远德, 黄天宝. 合成化学, 2000, 8(1): 29~33.
- [5] S T Beatty, R J Fischer, E Rosenberg et al. Sep. Sci. Technol., 1999, 34(14), 2723~2739.
- [6] M L Delacour, E Gailliez, M Bacquet et al. J. Appl. Polym. Sci., 1999, 73: 899~906.
- [7] X Huang, M J Wirth. Macromolecules, 1999, 32: 1694~1696.
- [8] E Rosenberg, D Pang, R Gamble et al. USP: 5695882, 1997.
- [9] E Rosenberg, D Pang. USP: 5997748, 1999.
- [10] R J Fischer, D Pang, S T Beatty et al. Sep. Sci. Technol., 1999, 34(16), 3125~3137.
- [11] T Fukumoto, H Ihara, S Sakaki et al. J. Chromatography A, 1994, 672: 237.
- [12] R M Izatt, J S Bradshaw, R L Bruening. Pure & Appl. Chem., 1996, 68(6), 1237~1241.
- [13] R M Izatt, J S Bradshaw, R L Bruening et al. Pure & Appl. Chem., 1995, 67(7), 1069~1074.
- [14] 杨林, 马晓明, 张秀英等. 化学通报, 2002, 65(2), 101~106.