

热处理对苯基化硅胶物理结构 和表面性质的影响*

沈 钟 陈丽特 邵长生
沈春银** 徐建平** 孙载坚

摘 要

本文利用苯基三氯硅烷分子和硅胶表面羟基反应制备了苯基化硅胶。测定了苯基化硅胶在不同热处理温度下的物理结构数据、水蒸气吸附量和润湿热,并用差热分析研究了若干苯基化硅胶的热稳定性。结果表明:上述诸性质随热处理温度升高而不连续地变化着,即实验数据常有两个转折点,在150℃有一最小值,在500~600℃有最大值。这分别是由于亲水硅胶表面羟基的苯基化作用以及苯基化硅胶的有机化层的破坏所致。

甲基化硅胶的制备、吸附性能、物理结构和热稳定性的研究已有较多报道^[1-6],而苯基化硅胶的研究报道则很少。Unger 和 Berg 等^[7-8]曾研究过不同苯基氯硅烷分子和硅胶表面羟基反应的规律性。吉林应化所^[9]也初步考察过用六苯基二硅烷烷等处理硅胶对硅胶表面性质和色谱流出曲线的影响。但关于热处理对苯基化硅胶物理结构和表面性质的较系统研究未见报道。本文主要考察热处理对苯基化硅胶的孔结构、水蒸气吸附量和润湿热的影响,并通过差热分析的结果说明苯基化硅胶的热稳定性,同时也讨论了苯基化层破坏前后理化性质变化的原因。

实 验 部 分

(一) 仪器与试剂

BC-1 型表面积测定仪(旅顺仪表元件厂);表观察密度计(自制);空气恒温箱(25±0.2℃);CRY-1 型差热分析仪(上海天平仪器厂)。粗孔和细孔硅胶(上海硅胶厂,原样经150℃烘烤4h 后备用);苯基三氯硅烷(南京造漆厂提供,纯度>98%);环己烷及苯均为分析纯,使

*江苏省科委应用基础研究项目。

**本院高分子材料专业1988年应届毕业生。

用前经分子筛脱水。

(二) 实验方法

1. 苯基化硅胶的制备 在两个磨口瓶中各称入一定量的粗、细孔硅胶、再倒入苯基三氯硅烷 (PTCS) 的环己烷溶液 (PTCS 对粗、细孔硅胶的重量比分别为 2:10 和 3:10), 盖盖并摇匀后令其在 25℃ 反应 72 h, 然后倾去浸泡液, 用环己烷洗涤样品, 并在空气中晾干后再于 150℃ 烘烤 4 h 后备用。

2. 苯基化硅胶的热处理 将苯基化硅胶分为数份, 分别置于马福炉中热处理, 当样品升温至规定的温度 (分别为 150、500、600、700℃) 后再保持 2h。

3. 物理结构、水蒸气吸附量和润湿热的测定 样品的物理结构包括真密度 (d_T)、表观密度 (d_A)、比表面 (S)、比孔体积 (V) 以及平均孔半径 (\bar{r}) 的测定和计算方法详见文献 [10]。但本文中 d_T 的测定用环己烷作介质。水蒸气吸附量的测定用“饱和盐溶液”法 [11]。润湿热的测定方法见文献 [1]。

4 差热分析 差热分析 (DTA) 的测定以空气为介质, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物, 升温速率为 20℃/mm。

结果与讨论

(一) 热处理对苯基化硅胶物理结构的影响

热处理对苯基化粗孔和细孔硅胶物理结构的影响分别示于表 1 和表 2 中。作为对比, 同时测定了原亲水硅胶的物理结构数据。

由表 1 和表 2 数据可见, 无论粗孔或细孔硅胶, 苯基化后均发生如下变化: (1) 在 150℃

表 1 不同温度下热处理的苯基化粗孔硅胶的物理结构

物理结构 热处理 温度, °C	d_T (g/ml)	d_A (g/ml)	S (m ² /g)	V (ml/g)	\bar{r} (Å)
亲水硅胶(对照)	2.11	0.79	375	0.792	42.2
150	2.00	0.83	300	0.705	47.0
500	2.16	0.80	358	0.787	44.0
600	2.19	0.79	388	0.809	41.7
700	2.19	0.80	317	0.793	50.1

表 2 不同温度下热处理的苯基化细孔硅胶的物理结构

物理结构 热处理 温度, °C	d_T (g/ml)	d_A (g/ml)	S (m ² /g)	V (ml/g)	\bar{r} (Å)
亲水硅胶(对照)	2.11	1.23	605	0.339	11.2
150	1.96	1.46	393	0.175	8.9
500	2.08	1.37	491	0.249	10.1
600	2.18	1.36	527	0.277	10.5
700	2.19	1.37	449	0.273	12.2

热处理, d_T 降低, d_A 增加。此结果是可以理解的, 因为硅胶苯基化后表面羟基被大的苯基氯硅氧烷基所取代^[7]。此时硅胶骨架的体积和重量均增大, 但由于体积增加率大于重量增加率, 故 d_T 减少。又由于苯基化后, 样品的颗粒体积未变, 而重量增加, 故 d_A 增大。当热处理温度为 500~600 或 700℃, 此时 d_T 增大, d_A 减小, 且二者的数值又分别接近于原亲水硅胶的水平(细孔硅胶的数据略有增加, 下面讨论), 这表明在此温度范围内, 硅胶表面的苯基化层已严重破坏, 样品在一定程度上又转变为亲水硅胶。这种结论可由 DTA 的结果(见图 1)得到证实。由图 1 可见, 无论苯基化粗孔或细孔硅胶, 在 DTA 图上均出现明显的放热峰, 峰的起始拐点温度为 520℃, 顶点温度为 600℃, 终点温度为 650℃, 此结果与 Iler^[12] 介绍的基本一致。这些数据充分说明在硅胶表面上的苯基化层于 520℃ 开始破坏, 至 650℃ 将彻底破坏。本试验中苯基化细孔硅胶于 700℃ 热处理 d_A 又明显大于原亲水硅胶, 这可能是由于硅胶骨架收缩的结果。因为细孔硅胶(特别是未经酸纯制者)的热稳定性较低^[13]。(2) 在 150℃ 热处理, S 和 V 均降低, 这同样是由于较大的苯基氯硅氧烷基(包括部分 P TCS 的缩合物)在微孔中产生的位阻或堵塞作用所致。当温度升高至 500~600℃, S 和 V 又逐渐增大, 这显然是由于有机化基团遭到破坏, 致使被堵塞的微孔重新暴露。当温度更高(700℃)时, 可能由于骨架收缩而致 S 和 V 再次减小。此处苯基化细孔硅胶的下降率更为显著, 这也是因为细孔硅胶的热稳定性较差。(3) 苯基化作用对 \bar{r} 的影响, 在粗、细孔硅胶上的表现规律不同: 粗孔硅胶苯基化使 \bar{r} 增大, 细孔硅胶则使 \bar{r} 减小。产生这种现象的原因可能是由于在这两种硅胶中 S 和 V 的变化率不同。看来, 要阐明细节还需做更多的工作。但有一点彼此是一致的, 即温度升至 500~600 或 700℃, \bar{r} 又和原亲水硅胶的数据相近。

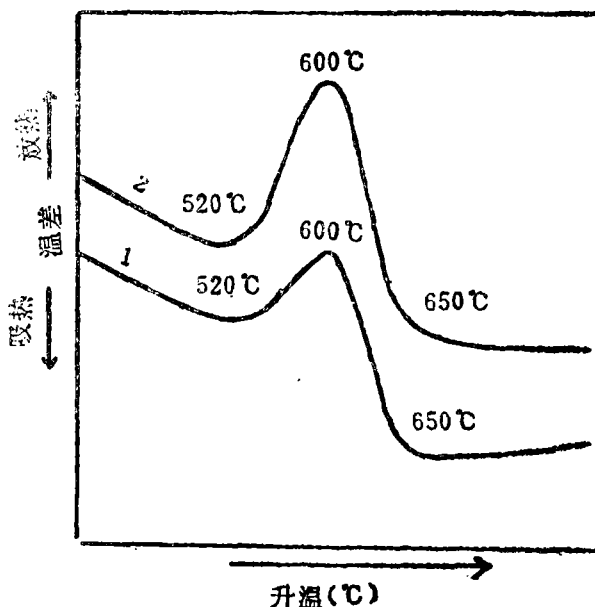


图 1 苯基化硅胶的差热曲线
1. 苯基化粗孔硅胶 2. 苯基化细孔硅胶

(二) 热处理对苯基化硅胶水蒸气吸附量的影响

不同温度热处理对苯基化粗孔和细孔硅胶水蒸气吸附量的影响列于表 3 中。

由表 3 可见: (1) 无论粗孔或细孔硅胶经苯基化后, 在低温(150℃)下热处理, 在低压到中压范围内, 其水蒸气吸附量皆明显低于原亲水硅胶, 这是因为硅胶表面羟基因苯基化而大量损失, 而苯基的极性又低于羟基, 故水蒸气吸附量显著减少。随热处理温度升高(例如 500~600℃), 苯基化层逐渐破坏, 并产生新的表面羟基, 于是水蒸气吸附量又增大。但温度更高时(例如 700℃)表面羟基浓度又减小, 故吸附量再次降低。(2) 所有细孔硅胶(包括原样和热处理的苯基化样品)在低压到中压范围内, 其水蒸气吸附量均明显高于各对应的粗孔硅胶, 这显然是因为细孔硅胶有较高的比表面^[13]。

表 3 苯基化硅胶的水蒸气吸附量 (mmol/g)

样 品	相对水蒸气压力 (P/P_0)		
	0.20	0.33	0.60
粗 孔 硅 胶 (原样)	1.74	2.20	3.50
苯基化粗孔硅胶, 150℃	0.33	0.48	1.21
苯基化粗孔硅胶, 500℃	0.55	1.03	3.28
苯基化粗孔硅胶, 600℃	0.15	0.53	2.52
苯基化粗孔硅胶, 700℃	~0	0.16	1.88
细 孔 硅 胶 (原样)	3.50	5.14	16.55
苯基化细孔硅胶, 150℃	1.86	2.63	6.27
苯基化细孔硅胶, 500℃	1.76	3.02	9.27
苯基化细孔硅胶, 600℃	1.85	3.12	10.14
苯基化细孔硅胶, 700℃	0.26	1.33	8.49

(三) 热处理对苯基化硅胶润湿热的影响

不同的温度热处理对苯基化粗孔和细孔硅胶润湿热的影响列于表 4。

表 4 苯基化硅胶的润湿热 (J/g)

热处理 温度, °C	样 品 介 质	苯基化粗孔硅胶		苯基化细孔硅胶	
		水	环 己 烷	水	苯
	亲水硅胶 (对照, 150℃)	65.3	38.4	84.9	68.5
	150	44.8	27.9	59.0	51.9
	500	65.1	23.4	69.5	61.4
	600	56.9	26.5	61.5	45.9
	700	43.8	26.2	51.0	41.2

由表 4 可见: (1) 对亲水硅胶说, 细孔硅胶对水的润湿热大于粗孔硅胶。这是可以理解的, 因为细孔硅胶的比表面较大。对同种亲水硅胶说, 其对水的润湿热又大于对苯或环己烷的润湿热。这是因为硅胶表面羟基和水分子之间有很强的氢键作用, 故对水的润湿热很大, 而对苯只有范氏力和一定程度的氢键力^[14], 故润湿热较小。环己烷为典型的非极性分子, 和羟基间的作用力最弱, 因此润湿热最小。(2) 在 150℃ 热处理, 无论亲水粗孔或细孔硅胶, 其对各介质的润湿热均大于对应的苯基化硅胶, 这同样是由于硅胶苯基化后比表面和表面羟基浓度均降低, 故润湿热减小。但在 500~600℃ 热处理, 各苯基化硅胶对各介质的润湿热, 除环己烷无甚变化外, 一般说均升高, 这主要是因为此时苯基化层破坏, 产生新的羟基, 故润湿热又增大。若热处理温度更高 (700℃), 则润湿热再次降低, 这显然是由于这样高的温度又促使比表面和表面羟基浓度降低。这里要特别指出的是, 因热处理温度不同所得到的这些结果和上述水蒸气吸附以及物理结构变化的规律性相当一致, 即在这些数据中通常有两个转折点: 在 150℃ 有最小值, 在 500~600℃ 有最大值, 它们完整地反映了热处理对苯基化硅胶的孔结构和表面性质影响的一般规律。

参 考 文 献

- [1] 沈 钟. 化学通报, 1961; 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, 待发表
- [4] 赵振国, 邵长生, 覃守凤, 林 尧, 林振锐, 顾锡人. 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 & Polymer Science, 1985; 263: 506
- [7] Unger K. Berg k, Gallei E. kolloid-Z u Z Polymere, 1969; 234: 1108
- [8] Berg k, Unger k. kolloid-Z u Z Polymere, 1971; 246: 682
- [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] Iler R K. The Chemistry of Silica. New York: Wiley-Interscience, 1979: 699
- [13] 沈 钟. 化学学报, 1963; 29: 67
- [14] 李培森, 顾锡人. 武汉大学学报 (自然科学版), 1980; 4: 85

Effect of Heat Treatment on the Physical Structure and Surface Properties of Phenylated Silica Gels

Shen Zhong Chen Lite Shao Changsheng Shen Chunyin
Xu Jianping Sun Zaijian

ABSTRACT

The phenylated Silica gel has been prepared by the reaction between the Surface hydroxyl groups and phenyltrichlorosilane molecules. The data of physical structure, water vapor adsorption and heat of wetting have been determined at different temperatures of heat treatment, and the thermal stability of some phenylated Silica gel has been studied by DTA. The results show that the above mentioned properties change inconsecutively with increasing temperature of heat treatment, i.e. the experimental data exhibit two crippling points in general, one minimum at 150°C, and the other (maximum) at 500—600°C. This is due to the phenylation of surface hydroxyl groups of hydrophilic Silica gel and the destruction of organized layers of phenylated Silica gel respectively.