

硅胶表面季铵功能化接枝过程的 ^{29}Si CP/MS NMR 和 XPS 法研究

李辉波, 叶国安, 林灿生, 苏哲, 王孝荣,
宋凤丽, 赵兴红, 刘占元

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

摘要: 本工作采用 ^{29}Si CP/MS NMR 和 XPS 测试方法对硅胶表面接枝季铵功能基团的过程和机理进行了分析。XPS 光谱分析结果表明, 硅基季铵化产品的 XPS 谱中含有 Si、O、C、N 元素, 并出现了以 R_4N^+ 形式存在的 401.26 eV 结合能峰, 表明硅胶表面已被季铵化。TGA-DTA 分析其接枝率为 0.46 mmol/g, 同时, 本工作采用 ^{29}Si CP/MS NMR 法对接枝机理进行探索研究, 得出了接枝的可能反应途径和产品分子结构。

关键词: 季铵盐; 硅基; ^{29}Si CP/MS NMR; XPS

中图分类号: O615.11 文献标志码: A 文章编号: 1000-6931 (2010) S0-0085-06

Determination of Synthesis of Silica-Based Quaternary Ammonium Material Using ^{29}Si CP/MS NMR and XPS

LI Hui-bo, YE Guo-an, LIN Can-sheng, SU Zhe, WANG Xiao-rong,
SONG Feng-li, ZHAO Xing-hong, LIU Zhan-yuan

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-26, Beijing 102413, China)

Abstract: The synthesis of silica-based quaternary ammonium material was investigated by using ^{29}Si CP/MS NMR and XPS. The XPS wide scan spectra dominate by the C 1s and N 1s, except for Si 2s, 2p and O 1s, the N 1s core-level spectrum is curve-fitted with peak signals about 401.26 eV, attributable to the R_4N^+ , which indicates quaternary ammonium is bonded onto surface of silica gel. The grafting yield is about 0.46 mmol/g by TGA-DTA analysis. Forming mechanism of grafting was investigated by ^{29}Si MAS/CP, the structural and reaction route were obtained.

Key word: quaternary ammonium salt; silica-based; ^{29}Si CP/MS NMR; XPS

多孔硅胶是一种非晶体物质, 表面具有丰富的表面硅羟基, 硅胶作为分离材料有其突出优点, 尤其是机械强度高、辐照稳定性好^[1-2], 但只有羟基单一功能团, 且不同类型的硅胶产

品性能差别较大^[3]。根据实际应用的需求, 利用硅胶表面羟基, 将一些具有特定功能的基团接枝在硅胶表面, 进行孔内外表面修饰, 获得多种具有特殊分离功能的新型材料, 是当代分

离材料科学研究的热点和前沿课题之一。

在核燃料后处理工艺中,常采用季铵盐萃取剂或强碱性季铵型阴离子交换树脂用于硝酸体系中Np、Pu、Ru和Tc等元素的分离和测定,其应用缺点是:铵盐萃取剂易形成三相和乳化,使分相困难;强碱性季铵型阴离子交换树脂的骨架为有机聚合物,其耐辐照性能较差^[4-6]。本工作结合离子交换、硅胶和季铵盐功能基团的优点,通过物理、化学的方法,将功能团单体接枝在硅胶内外表面,使其表面季铵盐功能化,制备出新型的硅基季铵化分离材料SiR₄N,此材料在应用中,即可避免三相的形成和乳化,又具有离子交换的分离高效性和良好的选择性等优点,在核燃料后处理流程中的元素分离和分析工艺中具有良好的应用前景^[7-10]。本工作主要采用²⁹Si CP/MS NMR和XPS分析测试方法对其接枝过程和机理进行分析和探讨。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器设备

氯甲基三甲氧基硅烷(chloromethyltrimethoxysilane, CMTMS), ACROS ORGANICS; 多孔硅胶, 比表面积为 450 m²/g, 平均孔径为 1.1×10⁻² mm, 粒度为 0.015~0.025 cm, 自研制; 浓硝酸、二甲苯、甲苯、三正辛胺(TOA)、二氧六环及浓盐酸等试剂均为分析纯。

蠕动泵, BT01-YZ1515, 天津市协达电子有限公司; NOVA 2000 全自动比表面和孔径分布分析仪, 英国马尔文仪器有限公司; TGA-DTA-DSC 同步测定仪, TA 公司, 美国; Avance AV400MHz 核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; X射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), 英国 Kratos (现属日本 Shimadzu 公司) 公司, 仪器型号为 Axis Ultra; 常规仪器: 温度计、三口烧瓶、恒温油浴、搅拌器、冷凝管、布氏漏斗、索氏抽提器等。

1.2 接枝路线

硅基季铵化接枝反应路线示于图 1。

1.3 实验方法

1) 硅胶预处理

称取 20 g 硅胶于烧瓶中, 并加入 1 mol/L 硝酸溶液, 将烧瓶放入超声波清洗容器中恒温

60 °C 条件下清洗 6 h 后, 倒入布氏漏斗中依次用去离子水冲洗至中性、丙酮洗涤 3 次, 并在 150 °C 下烘干约 10 h, 封袋保存于干燥器中。

2) 硅胶水合

称量 10 g 上述预处理的硅胶于反应器中, 利用空气中的水气自然水合, 每隔 1 h 称重 1 次, 当硅胶质量达到实验设定值时, 迅速加入二甲苯, 用于接枝反应。

3) 硅胶表面烷基化

上述水合硅胶和二甲苯在室温下搅拌混合 15 min, 再加入 CMTMS, 恒温(80 °C) 搅拌回流反应 6 h, 反应结束后放入索氏提取器中, 用二甲苯抽滤 24 h, 然后转入布氏漏斗, 依次用甲醇、丙酮洗涤 3 次, 50 °C 真空干燥 24 h, 得到硅胶烷基化中间体, 封袋保存于干燥器中。

4) 季铵化反应

称取 4 g 上述硅胶烷基化中间体, 加入 24 mL 二氧六环浸泡 24 h, 然后加入三正辛胺, 室温搅拌反应 48 h, 反应结束后过滤, 并依次用二氧六环、2 mol/L NaOH 溶液洗涤, 最后用去离子水反复洗涤至无氯离子, 50 °C 减压干燥 48 h 获得季铵化接枝产品。

1.4 分析与表征

接枝过程中各样品表面结构及组成采用 XPS 和 ²⁹Si CP/MS NMR 测定; 产品的热重物理性能用 TGA-DTA-DSC 同步测定仪测定。

2 结果与讨论

2.1 接枝过程中产物的 XPS 表面分析

XPS 是利用 X 射线源作为激发源, 在与样品表面原子相互作用后, 将原子内壳层电子激发电离, 通过分析样品发射出来的光电子能量, 以检测样品成分及结构的信息, 是实现分析样品化学成分目的的一种表面分析技术。X 射线光电子谱的峰宽很小, 它不仅反映所研究物质的化学成分, 还可以反映出相应元素所处的键合状态, 绝对灵敏度很高, 是一种超微量分析技术。

图 2 示出原始硅胶的 XPS 谱。原始硅胶只含 Si、O 两种元素, 其中, 结合能 103、153 eV 处分别为 Si 的 2p 和 2s 吸收峰, 533、985 eV 分别处为 O 的 1s 和 OKLL 吸收峰。

图 3 示出 O 1s 吸收峰经计算软件拟合后的相关信息。拟合后结果显示，原始硅胶所含 O 元素大致存在两种状态 (O 1s-a 和 O 1s-b)，结

合能分别为 532.6 和 534.31 eV，它们的峰面积之比约为 2 : 1，表明硅胶表面存在不同形式的硅羟基^[7]。

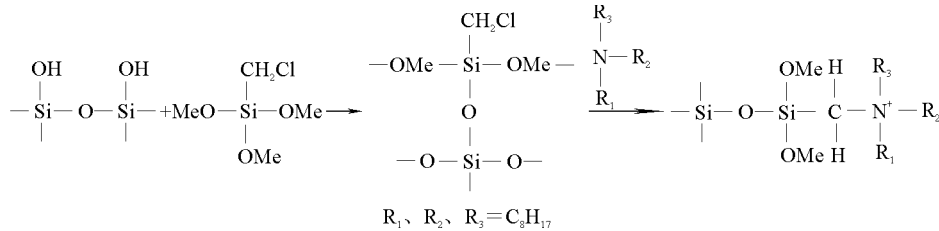


图 1 硅基季铵化接枝反应路线

Fig. 1 Scheme of synthesis route for silica-based quaternary ammonium material

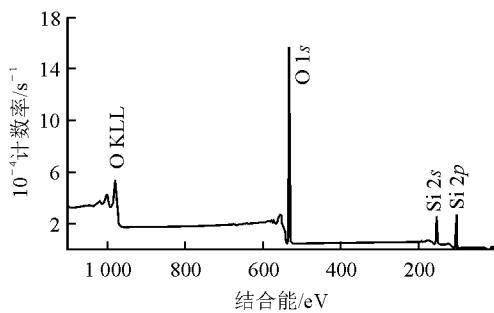


图 2 原始硅胶的 XPS 谱

Fig. 2 XPS spectrum of silica gel

图 4 示出接枝 CMTMS 单体后产物的 XPS 谱。与原始硅胶的 XPS 谱比较，谱图除了含有 Si、O 元素外，增加了 C、Cl 元素，其中，结合能 290 eV 处为 C 的 1s 吸收峰，270 和 200 eV 处分别为 Cl 的 2s、2p 吸收峰。

吸收峰，与原始硅胶的 O 1s 拟合吸收峰相比，接枝 CMTMS 后产物的 534 eV 的吸收峰消失，出现 531 eV 吸收峰，表明 534 eV 处的 O 元素参加化学反应。

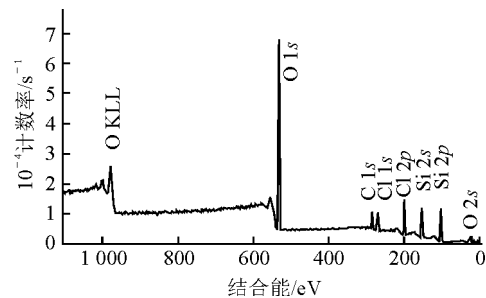


图 4 接枝 CMTMS 后产物的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectrum of CMTMS grafted on silica gel

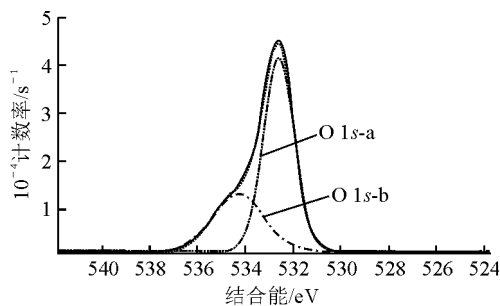


图 3 原始硅胶 O 元素的拟合吸收峰

Fig. 3 Peak signals of O 1s core-level spectra of silica gel

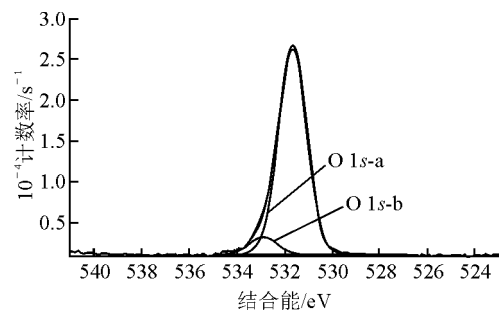


图 5 接枝 CMTMS 后产物 O 元素的拟合吸收峰

Fig. 5 Peak signals of O 1s core-level spectra of CMTMS grafted on silica gel

图 5 示出接枝 CMTMS 后产物的 O 1s 拟合

季铵化接枝后产物的 XPS 光谱 (图 6) 结果显示，产物除了含有 Si、O、C 元素外，Cl

元素消失,同时增加了N元素,其中,结合能400 eV处为N的1s吸收峰。

图7示出季铵化接枝后产物的N元素拟合吸收峰。从图7可看出,N元素存在两种状态,结合能分别为399.21和401.26 eV,峰面积之比约为1:9。根据分析,在401.26 eV处的N元素以 R_4N^+ 形式存在,而399.21 eV处的N元素以 R_3N 形式存在,结果显示硅胶表面已被季铵化,同时也表明在合成过程中洗涤不彻底,硅胶内外表面还残留少量的叔胺基团。

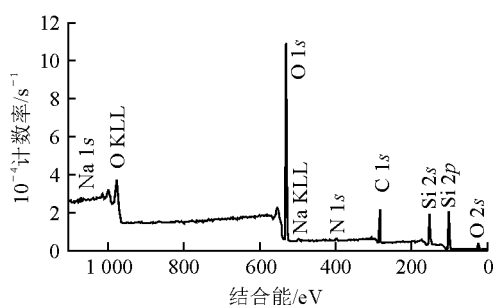


图6 季铵化接枝后产物的XPS光谱

Fig. 6 XPS spectrum of TOA grafted on silanized silica gel

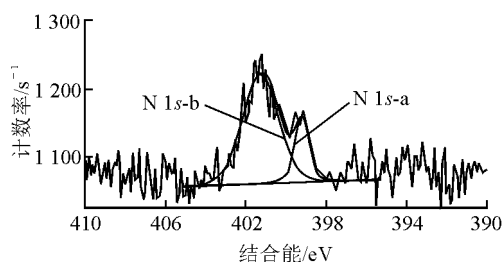


图7 季铵化接枝后产物的N元素的拟合吸收峰

Fig. 7 Peak signals of N 1s core-level spectra of TOA grafted on silanized silica gel

硅胶季铵化后产物的C元素的吸收峰(图8)显示,C元素存在两种状态,结合能分别为284.8和286.22 eV。其中,284.8 eV处的C元素以C—H形式存在,而286.22 eV处的C元素以C—N形式存在,结果进一步表明硅胶表面已成功季铵化接枝。

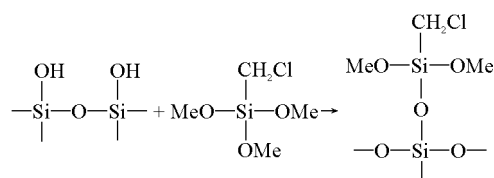
2.2 接枝机理探讨

CMTMS单体与硅胶表面羟基化学反应属于非均相反应,CMTMS单体的甲氧基易水解,同时释放甲醇,水解后形成的羟基在甲醇催化作用下与硅胶表面羟基发生缩合脱水反应。当

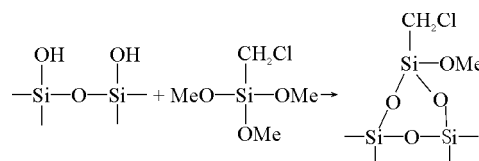
发生反应时,CMTMS单体向硅胶自由水界面移动,进一步增强其水解和聚合反应速度。经过烷基化反应后,硅胶表面覆盖了1层Si-CH₂Cl基团,即在无机物表面上覆盖了1层氯原子,称之为氯硅球,使亲水性很好的硅胶变为憎水性,有利于下一步的季铵化反应。在硅胶表面季铵化接枝反应过程中,硅胶烷基化是接枝的关键步骤,本工作采用²⁹Si MAS/CP核磁共振法探索其接枝机理。

根据理论分析,CMTMS单体与硅羟基化学反应可能有以下几个不同途径,反应式如下。

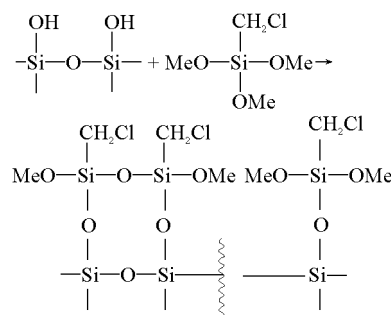
途径1:



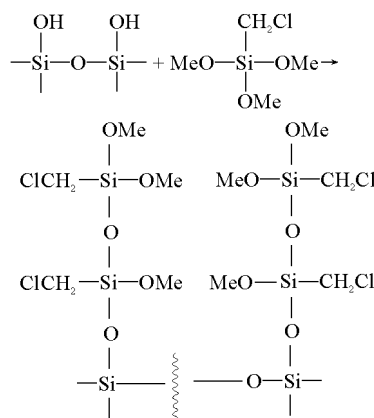
途径2:



途径3:



途径4:



根据理论分析计算, C 和 Cl 元素理论数量之比分别为 3 : 1 (途径 1)、2 : 1 (途径 2)、7 : 3 (途径 3) 和 5 : 4 (途径 4)。表 1 列出硅胶接枝 CMTMS 单体后产物的各元素含量。由表 1 可知, 接枝产物元素 C 和 Cl 数量之比接近 2 : 1, 所以, 反应可能按途径 2 或多种途径组合进行。

图 9 示出原始硅胶的 ^{29}Si MAS/CP 核磁共振谱和结构。图 9 结果显示, 硅胶表面 Si 原子存在 3 个明显的尖峰, 分别代表硅胶结构中 Si 原子的不同存在状态, a 为硅氧烷基, b 为自由硅羟基, c 为双基型硅羟基。

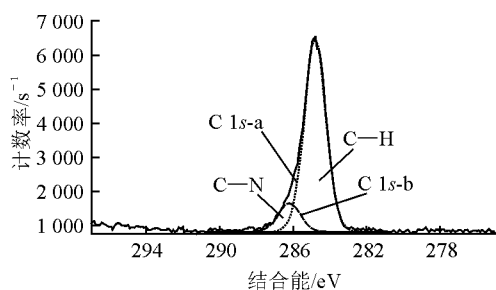


图 8 季铵化接枝后产物的 C 元素的拟合吸收峰
Fig. 8 Peak signals of C 1s core-level spectra of TOA grafted on silanized silica gel

表 1 硅胶接枝 CMTMS 单体后产物的各元素含量

元素	结合能/eV	原子个数含量/%
O 1s	531.62	47.48
C 1s	284.72	18.47
Si 2p	102.27	23.25
Cl 2p	199.27	10.80

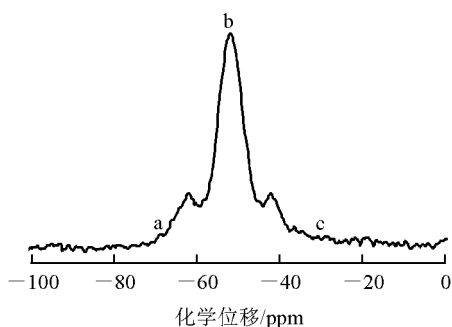


图 9 原始硅胶的 ^{29}Si MAS/CP 核磁共振谱
Fig. 9 ^{29}Si MAS/CP spectrum of silica gel

图 10 示出硅胶烷基化后产物的 ^{29}Si MAS/CP 核磁共振谱。与图 9 比较可看出, 硅胶烷基化后产物中出现了两个新的 Si 原子峰, 化学位移 σ_{Si} 分别为 30 和 20, 根据分析, 烷基化后产物的可能结构如图 10 所示, 两个新 Si 原子峰分别对应于 d 和 e, 故接枝反应可能同时按途径 1 和 2 进行。

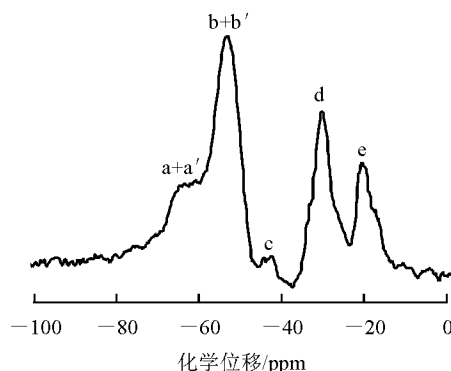


图 10 烷基化后产物的 ^{29}Si MAS/CP 核磁共振谱
Fig. 10 ^{29}Si MAS/CP spectrum of silanized silica gel

表 2 列出硅基季铵功能化后产物的 XPS 元素分析结果。表 2 结果显示, 接枝产物碳元素与氮元素个数之比接近于 25 : 1, 结合 ^{29}Si MAS/CP 核磁共振分析的结果, 可推测硅基季铵化分离材料的可能结构如图 11 (由于甲氧基遇水易水解, 故季铵化接枝产品经水洗涤后, 水解生成羟基) 所示。

表 2 硅基季铵功能化后产物的各元素含量

元素	结合能/eV	原子个数含量/%
O 1s	532.40	51.30
C 1s	284.80	24.89
Si 2p	103.10	22.52
N 1s	399.20	1.04

2.3 产物的热重分析

硅胶吸附水及表面接枝的有机链在由室温加热至 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 的过程中会逐渐分解、缩合或解离, 相应地出现样品的质量变化, 同时伴随相应的热量变化, 通过比较不同产物的热重-

差热 (TG-DTG) 曲线, 可以初步判断各反应过程中的接枝率。图 12 示出季胺化后接枝产物的 TG-DTG 曲线。由图 12 可见, 失重曲线变化较复杂, 主要原因是硅胶表面季胺化后, 有机链变长, 结构变得复杂, 在加热分解过程中, 有机链分解脱离可能是分阶段进行, 在 200~300 °C, 主要发生断链反应, 生成小分子物质, 同时部分会生成气体释放, 在 300~550 °C, 除继续发生断链反应, 绝大多数有机成分被分解解离, DTA 曲线在 300 和 500 °C 附近相应出现有机链分解失热峰。根据理论估算, 此阶段的接枝率约为 0.46 mmol/g。

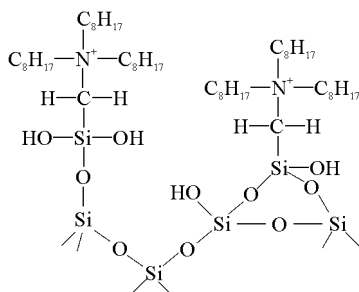


图 11 硅基季铵化产物的可能结构

Fig. 11 Structure of silica-based quaternary ammonium material

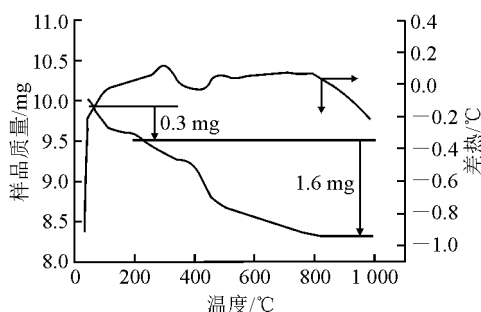


图 12 季铵化接枝后产物的 TG-DTG 曲线

Fig. 12 TG-DTG curves of silica-based quaternary ammonium material

3 小结

本工作通过 ^{29}Si CP/MS NMR 和 XPS 的分析测试方法对硅胶表面接枝季铵功能基团的过程和机理进行了分析, 分析结果显示, 硅胶表面季铵化接枝后, XPS 谱图中出现了 C、Si、O、N 元素和 401.26 eV 处以 R_4N^+ 形式存在的

N 元素吸收峰及 C—H、C—N 的吸收峰, 表明硅胶表明已完成了季铵化接枝, 并采用 ^{29}Si CP/MS NMR 法对接枝过程进行推测, 得出了产物的可能结构。

参考文献:

- [1] ILLER R K. The chemistry of silica[M]. New York: Wiley Interscience, 1979.
- [2] 李辉波, 王孝荣, 刘占元. 纳米孔径硅胶制备过程中模板剂脱除方法研究[J]. 原子能科学技术, 2008, 42 (增刊): 45-48.
LI Huibo, WANG Xiaorong, LIU Zhanyuan, et al. Removal of templates during preparation of nanoporous silica gel[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2008, 42(Suppl.): 45-48(in Chinese).
- [3] 戴志成, 刘洪章. 硅化合物的生产和应用[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1994: 181-210.
- [4] 孙素元. 萃取色层及其在放射化学中应用[J]. 原子能科学技术, 1979, 13 (4): 112-131.
- [5] 钱庭宝, 刘维琳. 离子交换树脂应用手册[M]. 天津: 南开大学出版社, 1989: 96-142.
- [6] 罗文宗, 张文青. 钷的分析化学[M]. 北京: 原子能出版社, 1991: 68-72.
- [7] GILPIN R K, BURKE M F. Role of trimethylsilanes and dimethylsilanes in tailoring chromatographic adsorbents[J]. Analytical Chemistry, 1973, 45(8): 1383-1389.
- [8] 李辉波, 叶国安, 王孝荣, 等. 硅基季铵化分离材料对 Pu(IV) 的吸附性能及机理研究[J]. 核化学与放射化学, 2010, 31 (4): 65-69.
LI Huibo, YE Guoan, WANG Xiaorong, et al. Adsorption performance and mechanism of Pu(IV) by silica-based quaternary ammonium material[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2010, 31(4): 65-69(in Chinese).
- [9] KIRKLAND J J, DESTEFANO J J. Controlled surface porosity supports with chemically bonded organic stationary phases for gas and liquid chromatography[J]. Journal of Chromatographic Science, 1970(8): 309-314.
- [10] CHOIL Seongho, HWANG Youngmi. Surface grafting of glycidyl methacrylate on silica gel and polyethylene beads[J]. Electrophoresis, 2003(24): 3181-3186.