

硅胶表面上聚酰胺 胺的合成及其对 Fe(III) 的吸附

吕继平 刘再满* 缪利杰

(兰州交通大学化学与生物工程学院 兰州 730070)

摘 要 用硅烷偶联剂对硅胶表面进行氨基功能化, 利用氨基与丙烯酸甲酯发生的 Michael 加成反应和乙二胺与酯进行的交换反应在硅胶表面合成了聚酰胺 胺树状大分子 (PAMAM-SG)。利用红外光谱对 PAMAM-SG 的结构进行了表征。研究了溶液 pH 值、浓度和温度对 PAMAM-SG 吸附 Fe(III) 的影响。结果表明, 溶液的最佳 pH 值为 3.0~6.0, 吸附速率随时间的增加而逐渐降低, 随温度的升高显著升高; 在 40 °C 时具有较好的吸附性能, 吸附 3 h 后均达到了完全吸附, 吸附量达 55.85 mg/g。吸附容量随浓度的增大而增加直至平衡。各代 PAMAM-SG 的吸附量依次为 2.0 G > 1.0 G > 1.5 G > 0.5 G > 0 G。

关键词 硅胶; 聚酰胺 胺; 合成; 吸附

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)02-0229-04

硅胶的吸附特性取决于其表面的硅羟基, 直接使用硅胶作为吸附剂分离富集金属离子的选择性较差, 须对硅胶进行表面改性^[1~3]。聚酰胺 胺 (PAMAM) 树状大分子具有规整结构, 呈单分散性, 有很好的溶解性, 内层有空腔。PAMAM 分子中所含的胺基官能团 (伯胺、叔胺、酰胺等) 的数目随着分子代数增加以几何级数增加, 因此在水溶液中, PAMAM 分子可作为金属离子的大容量络合剂^[4,5]。

Jar 等^[6]首次多孔硅胶表面接枝了聚酰胺 胺大分子 (PAMAM-SG), 用于回收烯烃加氢醛化反应中催化剂铑的回收效果较好, 使用周期达 1 800 h。Qi 等^[7]合成了 0~4.0 G PAMAM-SG 并研究了其对 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 、 Ag^{+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Hg^{2+} 的吸附性能。但是这种 PAMAM-SG 往往接枝不完全, 且反应时间过长, 而且未见影响其吸附性能各种因素的研究报道。本文利用水解缩合法制备了表面具有氨基的硅胶, 然后与丙烯酸甲酯进行 Michael 加成反应, 再利用乙二胺与硅胶表面的丙烯酸甲酯进行酯加成反应, 得到了表面具有不同支化代数 PAMAM 的硅胶; 全面探索了 0~2.0 G PAMAM-SG 对水溶液中 Fe^{3+} 的吸附作用, 研究了溶液的 pH 值、浓度和吸附温度对平衡吸附的影响, 并比较了各代产物的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

正硅酸乙酯; γ -氨丙基三甲氧基硅烷, 用前减压蒸馏; 丙烯酸甲酯, 用前减压蒸馏; 乙二胺, 用前减压蒸馏; 三氯化铁, 以上试剂均为分析纯; 实验用水为去离子水。

THZ-82 型恒温振荡仪 (江苏太仓医疗器械厂); SPH-3C 型精密 pH 计 (上海日岛科学仪器有限公司); 752 型分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司); Nicolet NEXUS 670 型红外光谱仪 (美国 Thermo 公司); Gmbh Vario EL 型元素分析仪 (德国 ELEMENTAR 公司)。

1.2 PAMAM-SG 的合成

1.2.1 γ -氨丙基键合硅胶 (SG-NH₂) 的合成 参照文献 [8,9] 方法, 将 150 mL 0.01 mol/L NaOH 加入到三口烧瓶中, 添加 3.8 mL 经减压蒸馏处理的 γ -氨丙基三甲氧基硅烷, 搅拌下滴加 31.2 mL 正硅酸乙酯, 50 °C 回流 10 h 再于 70 °C 回流 10 h。冷却后抽滤, 产物用甲醇洗涤 3 次。60 °C 真空干燥 24 h 在干燥器中冷却备用。

2007-02-08 收稿, 2007-08-08 修回

兰州交通大学 "青蓝" 人才工程资助项目 (QL05-21A)

通讯联系人: 刘再满, 男, 博士, 副教授; E-mail: liuzm@mail.lzjtu.cn; 研究方向: 功能高分子材料

1.2.2 0.5G PAMAM-SG的制备 将一定量的 SG-NH₂加入到三口烧瓶中,以甲醇为溶剂,在 N₂气保护下,滴加过量的丙烯酸甲酯,在 50℃搅拌回流反应 24 h 产物经冷却、抽滤、甲醇洗涤,然后在 60℃下真空干燥 24 h即得 0.5G PAMAM-SG

1.2.3 1.0G PAMAM-SG的制备 将一定量的 0.5G PAMAM-SG加入到三口烧瓶中,以甲醇为溶剂,在 N₂气保护下,滴加过量的乙二胺,在 50℃搅拌回流反应 24 h 产物经冷却、抽滤、甲醇洗涤,然后 60℃下真空干燥 24 h即得 1.0G PAMAM-SG 重复 1.2.2节和 1.2.3节步骤可分别制备 1.5G和 2.0G PAMAM-SG

1.3 不同 pH值下 PAMAM-SG的吸附性能的测定

取 1.0 mmol/L的 FeCl₃水溶液 50 mL,用缓冲溶液调节到确定 pH值,加入 0.05 g PAMAM-SG于恒温振荡器中 30℃反应 24 h 然后过滤,取滤液 1.0 mL于 25 mL容量瓶中,加入 0.5 mL NH₄OH-HCl 1.0 mL邻菲罗啉、2.5 mL乙酸钠,稀释至刻度,用分光光度计测其吸光度。用差减法求出 PAMAM-SG对铁离子的吸附量(Q):

$$Q=(\xi-c)V/m$$

式中,Q为 PAMAM-SG在溶液平衡浓度为 c时的吸附量(mg/g),ξ和 c分别为溶液在吸附前后的质量浓度(mg/L),V为溶液的体积(mL),m为 PAMAM-SG的质量(g)。

1.4 PAMAM-SG对 Fe³⁺的吸附等温线

分别取浓度为 0.5、1.0、1.5、2.0和 2.5 mmol/L的 Fe³⁺溶液 50 mL,用缓冲溶液调节 pH=5.0 加入 PAMAM-SG 0.05 g于恒温振荡器中 30℃振荡 24 h冷却、过滤,用分光光度计测其滤液吸光度(A),然后用差减法求出对铁离子吸附量。

1.5 不同温度下 PAMAM-SG对 Fe³⁺吸附测定

取 1.0 mol/L50 mL FeCl₃溶液于,用缓冲溶液调节 pH=4.0 加入各代 PAMAM-SG 0.05 g分别于 20、30、40℃下反应 24 h 每隔一定时间取样,测其浓度的变化,然后用差减法求出对铁离子吸附量。

2 结果与讨论

2.1 PAMAM-SG表面氨基含量测定

利用元素分析测得 0G PAMAM-SG表面的氨基含量,以及按照文献[10],用酸碱滴定法测得 1.0G和 2.0G PAMAM-SG表面的氨基含量均列于表 1。表中可见,氨基已成功接枝到硅胶表面上,但由于立体位阻和副反应的影响^[4],接枝反应并不完全。

表 1 PAMAM-SG 表面氨基的含量
Table 1 Content of amino groups on the surface of the silica gel

PAMAM-SG	Theoretical value/(mmol·g ⁻¹)	Observed value/(mmol·g ⁻¹)
0 G	1 760	1 458
1.0 G	2 916	1 614
2.0 G	5 832	1 758

2.2 PAMAM-SG的红外表征

IR σ/cm⁻¹: (1)0G PAMAM-SG: 3 371、1 638 798(—NH₂), 1 097(Si—O); (2)0.5G PAMAM-SG: 1 738(—COOCH₃), 798(—NH₂), 1 098(Si—O); (3)1.0G PAMAM-SG: 3 370 1 635 798(—NH₂), 3 432和 1 549(—CONH), 1 098(Si—O); (4)1.5G PAMAM-SG: 1 732(—COOCH₃), 3 432和 1 553(—CONH), 1 099(Si—O); (5)2.0G PAMAM-SG: 3 370 1 637 798(—NH₂), 3 432和 1 553(—CONH), 1 099(Si—O)。

上述结果表明, 0G PAMAM-SG的红外谱图上有非常明显的氨基特征峰(1 638 cm⁻¹)和亚甲基的特征峰(2 952 cm⁻¹, 2 852 cm⁻¹处)出现; 0.5G 1.5G的谱图上有强烈的酯基特征峰(1 738 cm⁻¹),而对于 1.0G 2.0G接枝产物,红外谱图上有明显的酰胺特征峰(1 634 cm⁻¹, 1 549 cm⁻¹)和氨基特征峰(1 635 cm⁻¹)存在,且随反应代数的增加,基团特征峰强度增大。以上结果证实,硅胶表面上已接枝了

氨基。

2.3 溶液 pH 值对 PAMAM-SG 吸附性能的影响

图 1 为各代 PAMAM-SG 在不同 pH 值下对 Fe^{3+} 的吸附量。从图中可以看出, 各代 PAMAM-SG 在 pH 值为 1.0~2.0 的强酸性条件下对 Fe^{3+} 的吸附性能较差, 较好的吸附是在 pH 值为 3.0~6.0 的弱酸性溶液中。这可能是在强酸性条件下, 表面的氨基与酸发生反应, 导致表面氨基减少^[19]。达到吸附平衡时, 各代 PAMAM-SG 的吸附量依次为 2.0G>1.0G>1.5G>0.5G>0G 说明 PAMAM-SG 表面的氨基比酯基对 Fe^{3+} 的络合吸附能力高, 而且随着代数的增加, PAMAM-SG 表面官能团增加, 链间的空穴增大, 导致其络合吸附能力增强^[4-7]。

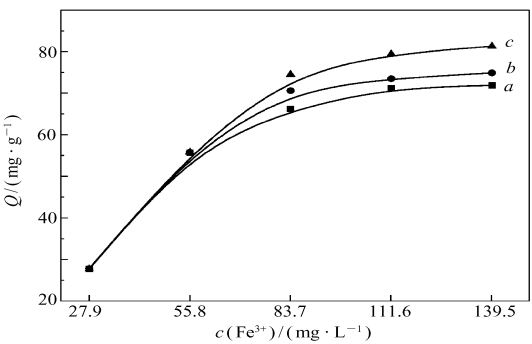
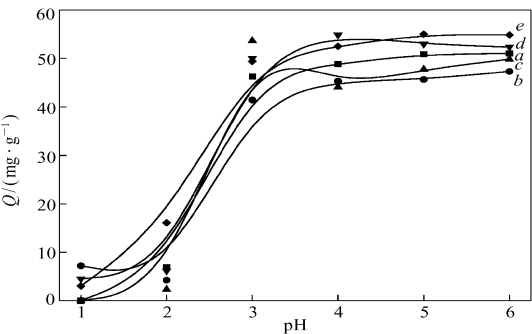


图 1 各代 PAMAM-SG 在不同 pH 下对 Fe^{3+} 的吸附量

Fig 1 Effect of pH on the adsorption capacity(Q) of PAMAM-SG for Fe^{3+}

PAMAM-SG/G: a 0 b 0.5 c 1.0 d 1.5 e 2.0

图 2 PAMAM-SG 对 Fe^{3+} 的吸附等温线

Fig 2 Adsorption isotherms of PAMAM-SG for Fe^{3+}

PAMAM-SG/G: a 0 b 1.0 c 1.5

2.4 PAMAM-SG 对 Fe^{3+} 的吸附等温线

吸附温度为 30℃ 时, Fe^{3+} 质量浓度对 PAMAM-SG 吸附性能的影响, 如图 2 所示。结果表明, 随着 Fe^{3+} 质量浓度的增大, PAMAM-SG 的吸附容量也逐渐增加。从曲线形状判断, 不同代数 PAMAM-SG 吸附均属于 Brunauer 型, 具有典型的 Langmuir 特征, 属于单分子层吸附。

2.5 不同温度下 PAMAM-SG 对 Fe^{3+} 的吸附

图 3 为不同温度下各代 PAMAM-SG 对 Fe^{3+} 的吸附。由图 3A 可知, 20℃ 时吸附速率随时间有较大的变化, 达到平衡吸附时, 0G 0.5G 1.0G 1.5G 2.0G 吸附量分别为 52.53 54.87 52.53 50.02 和 53.75 mg/g 吸附曲线变化较复杂。由图 3B 可知, 30℃ 时 1.5G 和 0.5G 的吸附速率开始增加较快, 后期逐渐减慢。这是因为在开始时, 对 Fe^{3+} 的吸附主要发生在 PAMAM-SG 的表面, 存在于表面的功能基

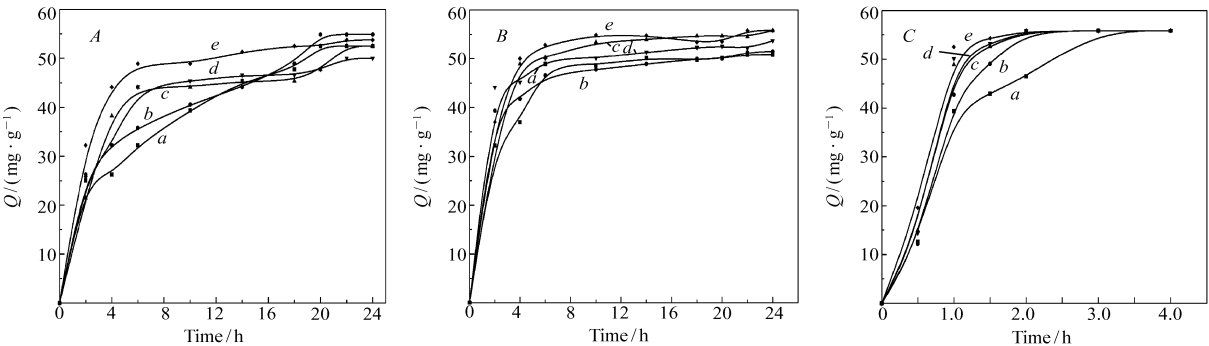


图 3 20℃ (A), 30℃ (B), 40℃ (C) 时各代 PAMAM-SG 对 Fe^{3+} 的吸附

Fig 3 Adsorption curves of PAMAM-SG for Fe^{3+} at (A) 20℃, (B) 30℃, (C) 40℃

PAMAM-SG/G: a 0 b 0.5 c 1.0 d 1.5 e 2.0

团可以快速的吸附金属离子,因而吸附较快;随着吸附过程的进行,表面的吸附趋于饱和,同时 Fe^{3+} 沿 PAMAM-SG 微孔向内部扩散的阻力也逐渐增加,吸附主要受扩散控制,吸附速率逐渐变慢;在吸附后期,吸附主要发生在内表面,吸附推动力越来越小,吸附已基本达到平衡^[10]。达到平衡吸附时, 0G 0.5G 1.0G 1.5G 2.0G 的吸附量分别为 52.80 51.49 55.8 53.66 和 55.80 mg/g。由图 3 C 可知, 40℃ 时各代的吸附速率依次为 2.0G > 1.0G > 1.5G > 0.5G > 0G。3 h 后均完全吸附,吸附量达到 55.85 mg/g。随温度的升高硅胶表面上的聚酰胺胺分子更加伸展,溶液中 Fe^{3+} 扩散速度明显增大,吸附阻力减小,导致 PAMAM-SG 的吸附速率明显增加。

参 考 文 献

- 1 Waksmundzka Hajnos M, Petruczynik A. *Liquid Chromatogr Relat J Technol J*, 1999 **22**(1): 51
- 2 Coutinho FM, B Neves M A F S D'Assis L Alves GM. *High Res Chromatogr J*, 1999 **22**(1): 63
- 3 Suzuki Y, Quina FH, Benhadi A, Williams RW, Culham M, Mohammadzai IU, Hinz WL. *Anal Chem J*, 2001 **73**(8): 1754
- 4 Liu P, Pu Q S, Su Z X. *Analyst J*, 2000 **125**: 147
- 5 Wu X Z, Liu P, Pu Q S, Sun Q Y, Su Z X. *Talanta J*, 2004 **62**: 918
- 6 Jan PK R, Yong Y, Abdelhamid S, Howard A. *Chem Mater J*, 2004 **16**: 4095
- 7 Qu R J, Niu Y Z, Sun C M, Ji C N, Wang C H, Cheng G X. *Microporous and Mesoporous Mater J*, 2006 **101**(10): 58
- 8 ZHANG Zhi-Sheng(张志胜), YANG Qi(杨屹). *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)* [J], 2006 **27**: 47
- 9 DENG Cai(邓彩), GONG Yao-Fa(龚跃法). *Chinese J Appl Chem(应用化学)* [J], 2004 **21**(10): 1024
- 10 XIE Fa-Zhi(谢发之). *Masteral Dissertation(硕士学位论文)*. Fuzhou(福州): Fuzhou University(福州大学), 2004

Synthesis of Dendrimer-like Polyamidoamine on Surface of Silica Gel and Its Adsorption for Fe(III) from Aqueous Solution

LIU Ji-Ping, LIU Zai-Man*, MIAO Li-Jie

(School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

Abstract Amino functional silica gel was synthesized by reacting silane coupling agent with silica gel. Then dendrimer-like polyamidoamine on the silica gel surface (PAMAM-SG) was prepared using Michael addition of the amino and methyl acrylate and ester exchange of ethylene diamine and the ester group. FTIR was used to characterize the structure of PAMAM-SG. The effects of solution pH, concentration and temperature on the adsorption capacity of PAMAM-SG for Fe(III) were studied. It was found that the optimum pH range for the adsorption was 3.0 ~ 6.0. The adsorption rate decreased with the increase of time, but increased remarkably with temperature. The adsorption was saturated in 3 h at 40 °C, and the adsorption capacity reached 55.85 mg/g. The adsorption capacity increased with the increase of concentration until it reached balance. The adsorption capacities for each generation of PAMAM-SG were in the order of 2.0 G > 1.0 G > 1.5 G > 0.5 G > 0 G.

Keywords silica gel; PAMAM; synthesis; adsorption