

文章编号: 1673-3851 (2011) 04-0495-06

介孔材料 SBA-15 的改性及其对茉莉香精的吸附和缓释性能

李莎^{a,b}, 冯新星^a, 刘今强^{a,b}

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘要: 以硅烷偶联剂 KH-570 对介孔材料 SBA-15 进行表面改性, 通过粒径分析、TEM、FTIR、TG 以及紫外-可见分光光度法等方法, 表征和研究了 SBA-15 改性后的结构形态及其对茉莉香精的吸附性能。结果表明: 经过硅烷偶联剂改性后的 SBA-15, 分散性和亲油性都有了较大的提高, 其在乙醇中对茉莉香精的装载量由改性前的 64.95% 提高到改性后的 85.42%, 且缓释性能良好。

关键词: 介孔材料 SBA-15; 偶联剂改性; 茉莉香精; 吸附和缓释

中图分类号: TS195.5 **文献标识码:** A

0 引言

有序介孔氧化硅材料自 1992 年成功合成以来, 在大分子吸附、催化反应、存储药物、运输药物中作为一种新型控缓释载体材料, 具有较广泛的应用。介孔材料 SBA-15 因其具有无毒、比表面积和孔容巨大、孔道排列有序、孔径分布狭窄、水热稳定性高、生物兼容性好、制备中的结构调变技术成熟等特点成为药物控缓释领域^[1]的研究热点之一, 越来越受到重视。SBA-15 作为缓释载体, 在纺织品功能性整理方面的应用是一个新的研究领域。

芳香整理是织物功能性整理中具有较长历史的工艺, 其技术关键在于采取一定手段使香精固相化后附着在织物表面并具有缓释或定时释放功能。目前, 芳香整理剂制备方法主要是微胶囊法和环糊精法^[2-3], 利用介孔材料制备用于芳香整理的复合材料的研究还鲜有报道。

SBA-15 材料表面富含羟基, 有较高的亲水性, 不利于对疏水性香精分子的吸附, 限制了装载量。

为了提高 SBA-15 对香精的装载能力, 本文采用偶联剂 KH-570, 在无水条件下, 对 SBA-15 进行改性^[4-7], 并研究各改性条件对茉莉香精的装载量的影响, 及改性前后的缓释性能。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

实验材料: γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH-570), 无水乙醇, 甲苯, 浓盐酸, 三嵌段共聚物 P123(PEO-PPO-PEO), 正硅酸乙酯(TEOS), D₅(十甲基环五硅氧烷), 以上试剂皆为分析纯; 茉莉香精(上海科岛香精香料有限公司提供); 实验用水均为去离子水。

主要实验仪器: DHG-9410A 电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司), DSHZ-300A 旋转式恒温震荡器(太仓市实验设备厂), SHB-III A 循环水式多用真空泵(苏州市大隆仪器仪表有限公司), Anke

TDL80-2B 飞鸽牌系列离心机(上海安亭科学仪器厂),KQ-250DB 数控超声波清洗器(成都一科仪器设备有限公司),Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪(沈阳斯瑞达仪器有限公司),Lambda 紫外-可见分光光度计(perkinElmer),Pyris1 热重分析仪(北京中西化玻仪器有限公司),Philip CM200 型透射电子显微镜,LB-550 型动态光散射粒度分析仪(日本 HORIBA 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 SBA-15 的制备

采用文献[8]的方法制备 SBA-15,取三嵌段共聚物(P123)8.02 g 溶解于 200 mL 去离子水中,再加入浓盐酸 40 mL,于 40℃ 下搅拌均匀,缓慢滴加 17 g TEOS,继续搅拌 24 h,装入反应釜,于烘箱 100℃ 下晶化 24 h,产物抽滤,洗涤,干燥,550℃ 焙烧 5 h,得到 SBA-15 粉体。

1.2.2 SBA-15 的改性

称量 1 g 于 400℃ 下活化 5 h 的 SBA-15,置于 250 mL 圆底烧瓶中,再加入一定量的甲苯和 KH-570,共同超声分散 10 min,于 80℃^[9] 下加热回流。反应一段时间后,停止加热,冷却、抽滤,再加入无水乙醇并于 13 000 r/min 高速离心机中离心 10 min,洗涤、干燥,得到改性的 SBA-15。

1.2.3 改性 SBA-15 的表征

a)外观形貌分析:光学显微镜观察表观形貌和 LB-550 型动态光散射粒度分析仪测试粒度及粒度分布。

b)透射电镜分析:采用 Philip CM200 型透射电子显微镜对样品进行超高分辨率图像的观察,LaB₆ 灯丝,加速电压为 200 kV。

c)FTIR 分析:采用 Nicolet 5700 傅里叶红外光谱分析仪对样品进行红外光谱扫描,KBr 压片法,反射角 45° 扫描次数 32 次,分辨率 4 cm⁻¹。

d)TG 分析:采用美国 PE 公司 Pyris Diamond 热重分析仪测定样品的热学性能,N₂ 为保护气,通气速率为 20.0 mL/min,升温范围 0~750℃,升温速率 20 °C/min,样品质量为 3~5 mg。

e)分散性考察:目测方法观察粉体在不同极性溶剂中的分散情况,并作出评价。

1.2.4 SBA-15 吸附性能的测定

a)茉莉香精标准曲线的测定

精称质量为 0.100 g 的茉莉香精到 10 mL 量瓶中,用无水乙醇稀释到刻度,再用微量进样器分别移取 0.010、0.020、0.030、0.040、0.050、0.060 mL 的母液,分别加无水乙醇定容至 10 mL,配制一系列不同质量浓度的标准溶液。测定溶液在最大吸收波长 283.0 nm 处的吸光度 A,绘制香精浓度与吸光度 A 关系的标准曲线。

b)SBA-15 对茉莉香精装载量的测定

量取 5 mL 体积分数为 55% 的茉莉香精溶液于 25 mL 烧杯中,再加入 0.10 g SBA-15 粉末,超声处理 10 min(室温,功率 250 W),使粉末分散均匀,再在恒温振荡器上振荡 2 h(45℃,120 r/min),倾于砂芯漏斗中抽滤,去离子水洗涤后再抽滤,自然干燥。

精称上述所制得的 SBA-15/香精复合材料缓释制剂(固体)0.020 g,用无水乙醇提取,超声 10 min,3 600 r/min 离心 3 次,每次 10 min,收集合并提取液,用无水乙醇稀释至 50 mL,再稀释 4 倍,测定其吸光度 A,由标准曲线计算出吸收浓度 C,并计算其装载量(Q):

$$m_1 = C \times 50 \times 4 / 1\,000 \text{ (g)}$$

$$Q = m_1 / 0.020 - m_1 \text{ (g/g)}$$

式中:C 为溶液中香精的浓度,g/L; m_1 为复合材料中装载的香精质量,g;0.020 为称取的复合材料总质量,g。

由上述方法得到茉莉香精的标准曲线为: $y = 24.546x - 0.0049, R^2 = 0.9999$ 。该方程的置信度达到 99.99% 以上,满足实验精度要求,可知茉莉香精在低浓度下,其浓度与吸光度 A 之间有良好的线性关系。

1.2.5 SBA-15/香精复合材料缓释性的测定

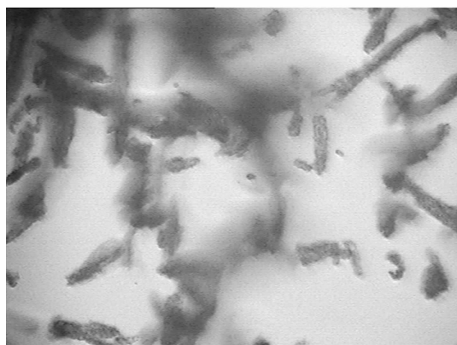
制备一定量的 SBA-15/香精复合材料缓释制剂,于室温下暴露于空气中,通过装载量测定法,计算不同暴露时间下的装载量,得到缓释性曲线。

2 结果与讨论

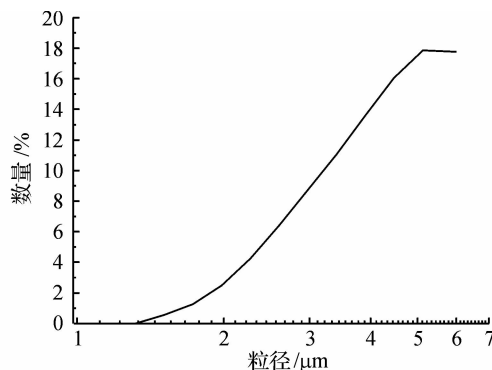
2.1 SBA-15 的制备及改性

在光学显微镜下观察按 1.2.1 中方法制得的 SBA-15 粉末,由图 1(a)可知,该介孔材料大小较为均匀,分散性较好,表面粗糙。

由图 1(b)可知,动态激光粒径测试仪测得粒径分布于 $4\ \mu\text{m}$ 左右。



(a) SBA-15粉末的显微镜图(400倍)



(b) SBA-15粒径分布图

图1 SBA-15粉末外观形貌和粒径分布

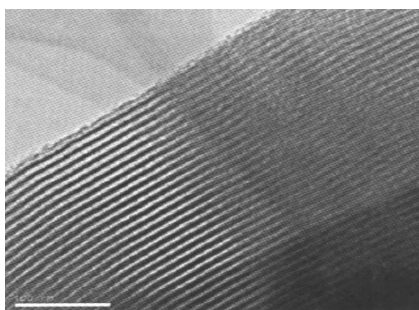
硅烷偶联剂的一般结构式为 Y-R-SiX_3 , 分子结构中含有化学性质不同的 2 个基团^[10]。X 基是亲无机物的基团,易水解为羟基后与无机物表面起化学反应;Y 基是亲有机物的基团,与有机物相结合,能与合成树脂或其他聚合物发生化学反应或生成氢键溶于其中。因此硅烷偶联剂具有“分子桥”的作用,用以改善无机物与有机物之间的界面作用,如物理性能、电性能、热性能和光性能等,是目前应用范围最广的偶联剂之一^[11]。硅烷偶联剂 KH-570 作为一种亲油性改性材料,在改性方面^[12]具有较广泛的应用,本实验选用该改性剂对 SBA-15 进行表面改性。

改性的最佳条件的确定,主要由其对茉莉香精的吸附性能决定,因此各改性条件的确定见 2.3。

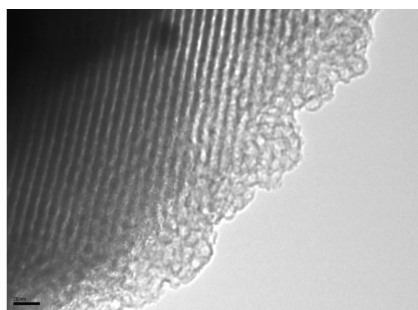
2.2 SBA-15 的表征

2.2.1 透射电镜分析

图 2 为 SBA-15 经过改性前后的透射电镜图。图 2(a)为未经任何处理的 SBA-15,可以看出,该材料具有明显的长呈有序排列的介孔孔道结构;图 2(b)为改性后的 SBA-15,经 KH-570 改性后,SBA-15 的有序结构并没有发生改变。由于 SBA-15 具有较好的水热稳定性,改性前后 SBA-15 六方结构基本没有变化,说明该改性条件不会造成 SBA-15 孔径的坍塌,从而不对装载能力造成影响。



(a) 改性前的SBA-15



(b) 改性后的SBA-15

图2 改性前后的 TEM 图

2.2.2 FTIR 分析

按照 1.2.2 所述方法,将 KH-570 与 SBA-15 质量比为 1 : 1 的甲苯溶液,在 80°C 下磁力搅拌加热回流 12 h,对 SBA-15 进行改性,对其进行 FTIR 表征,结果如图 3 所示。

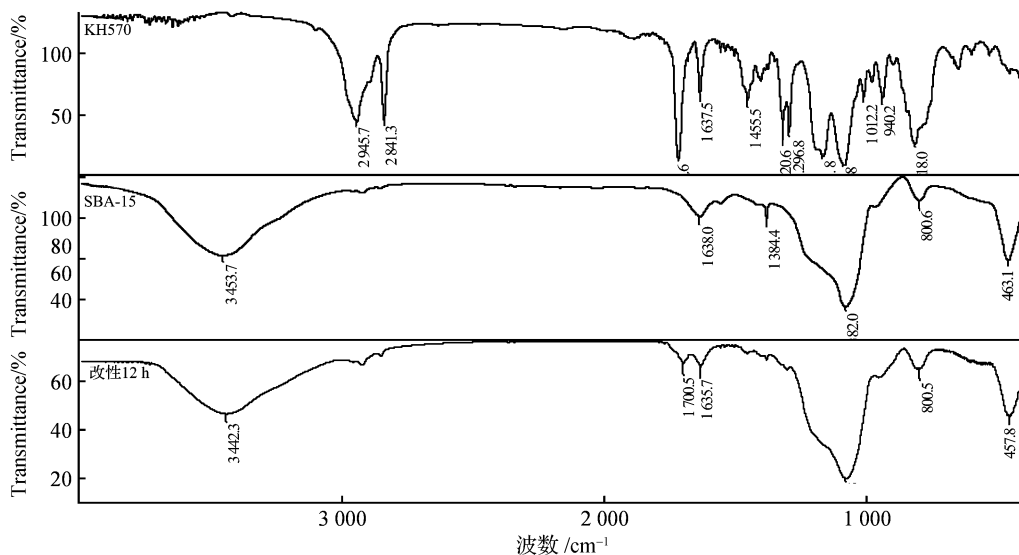


图3 改性前后 SBA-15 与纯 KH-570 的红外光谱图

由图3可知,改性前后的 SBA-15 样品在 1083 cm^{-1} 处都有极强的宽吸收峰,对应为 SiO_2 中 Si-O-Si 的伸缩振动峰,说明 SBA-15 的主要结构未因改性而发生改变。与未改性的 SBA-15 比较,经 KH-570 改性后的 SBA-15 在 1720 cm^{-1} 出现了明显的 KH-570 中 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3$ 的不饱和酯的羰基的特征吸收峰,说明偶联剂分子已成功地连接到 SBA-15 分子上。

2.2.3 TG 分析

SBA-15 改性前后的热重分析谱图如图4所示。

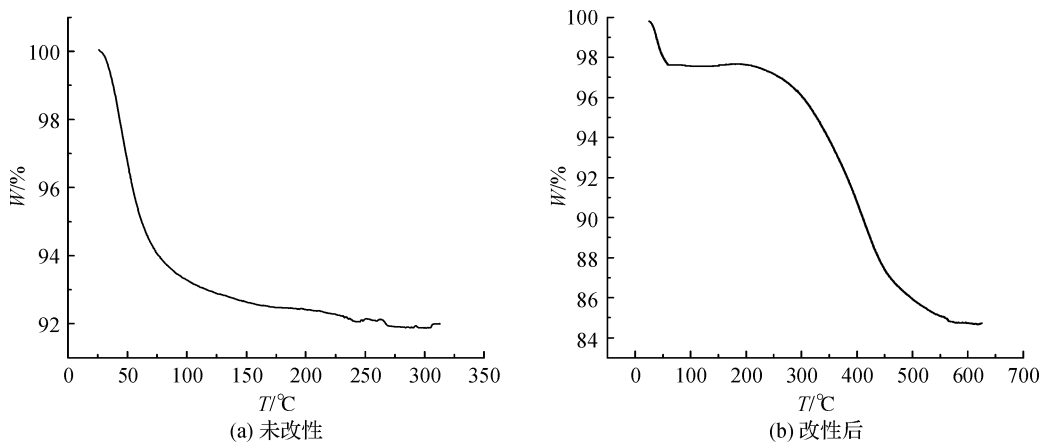


图4 改性前后 SBA-15 的 TG 谱图

由图4(a)可知,在低于 100°C 的升温过程中,未改性的 SBA-15 失重很快,约为 $7\%\sim 8\%$,并随温度升高,失重逐渐趋于平缓,其原因是未改性 SBA-15 的介孔结构和残留 Si-OH 结构容易吸附和结合空气中的水分,其中大量的吸附水分在低温下也能蒸发,导致重量迅速降低; 100°C 后蒸发的主要是与 Si-OH 结合的水,蒸发需要较高能量,因此,失重速度下降; 250°C 以后,水分完全蒸发,重量不再变化。而图4(b)显示,低于 100°C 的升温过程中,改性 SBA-15 的失重很小,说明改性后 SBA-15 对水的吸附量很低;在 $200\sim 450^\circ\text{C}$ 的升温过程中,以吸附形式存在的 KH-570 被首先煅烧分解,失重显著增大,约为 10.66% ; 450°C 后,失重仍然继续,但趋缓慢,这部分重量显然是由于与 Si-OH 反应结合的 KH-570 被煅烧分解所致。 570°C 以后,因 KH-570 完全分解,重量基本不再变化。

2.2.4 SBA-15 在溶剂中的分散状况

改性后的 SBA-15 在各溶剂中的分散状况如表1所示。

由表 1 可知,在极性依次由大变小的水、无水乙醇、D5 三种溶剂里,未改性的 SBA-15 在三种的溶剂中的分散性都很差,而改性后的 SBA-15 的分散性同比有较大程度提高,且随着溶剂极性的减弱,其分散性也越来越好。改性后的 SBA-15 的分散性得到改善后,疏水性也有所提高,由于相似相容,从而利于疏水性的茉莉香精的吸附。

表 1 改性前后 SBA-15 在溶剂中的分散状况

试样	分散剂	分散情况
未改性样	水	大部分快速沉入水中,大颗粒
改性样	水	大部分漂浮于水中,颗粒细而均匀少量沉淀
未改性样	无水乙醇	完全沉入水中,颗粒状
改性样	无水乙醇	均一透明状
未改性样	D5	大部分快速沉入水中,颗粒状
改性样	D5	粉末分散均匀,体系略混浊

2.3 SBA-15 改性条件对茉莉香精吸附性能的影响

由偶联剂的特性决定,采用 KH-570 作为改性剂,其用量和改性时间的优化如下。

2.3.1 改性剂用量的影响

方法同 1.2.2,选 SBA-15 对 KH-570 的质量比分别为 1:5、1:3、1:1,得到三种改性的 SBA-15。各改性 SBA-15 的茉莉香精装载量如图 5。在一定范围内,KH-570:SBA-15 质量比减小,装载量增大。KH-570 用量过多时,易吸附于 SBA-15 内部,同时 KH-570 之间也会发生自缩合,使得改性 SBA-15 孔径减少^[13]。当用量比为 1:1 时,装载量最大,达 69.6%,因此,最佳改性剂用量比为 1:1。

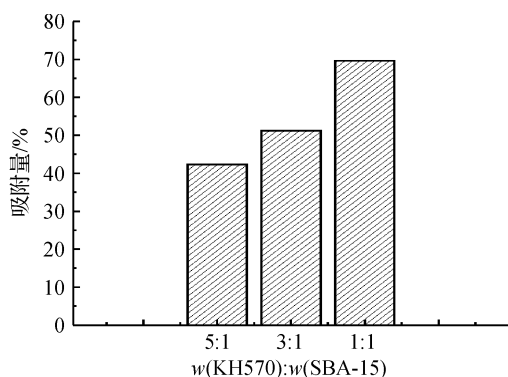


图 5 改性剂用量对茉莉香精吸附性能的影响

2.3.2 改性时间的影响

通过改变 KH-570 对 SBA-15 改性时间,考察改性后的 SBA-15 对茉莉香精的装载,并测定其装载量大小,装载量越大,吸附性能越好,结果如表 2。

由表 2 可知,改性 SBA-15 有利于茉莉香精装载量的提高,但改性时间延长为 24 h 后,装载量反而略有下降。这可能是因为改性过长,KH-570 在 SBA-15 介孔孔道内发生自缩合,使得 SBA-15 孔径变小。因为茉莉香精能通过物理吸附和弱相互作用,吸附在 SBA-15 表面和孔道内表面,但由于孔径变小,使得能进入孔道内的茉莉香精分子数目减小,导致装载量下降。因此最佳改性时间为 12 h。

表 2 改性时间对茉莉香精吸附性能的影响

香精	装载量/%		
	未改性	改性 12 h	改性 24 h
茉莉	63.38	73.34	63.08

2.4 改性前后 SBA-15/茉莉香精复合材料的缓释性能

在空气中暴露,每隔 2 d 用 1.2.4 中(b)方法测试其吸光度并计算其装载量,绘制其缓释曲线,见图 6。

由图 6 可知,未改性 SBA-15/香精复合材料在空气中暴露 11 d 后其装载量开始明显下降,而改性的 SBA-15/香精复合材料在自然状态下暴露 20 d 内装载量只略有下降,且下降速率较缓。其原因是未改性 SBA-15 材料表面残留较多的羟基,有较高的亲水性,不利于对疏水性香精分子的吸附,限制了装载量,且在缓释的过程中,由于香精与 SBA-15 之间的作用力较弱,使茉莉香精的挥发性较强,缓释性较差。通过改性,在 SBA-15 表面引入亲油疏水基,从而使得改性 SBA-15 具有与香精相似相容的特性,提高了香精装载量和缓释性。此外,改性的 SBA-15 与茉莉香精通过弱的作用力结合后较为稳定,因此改性 SBA-15/香精复合材料具有良好的缓释性和长久的持香效果。

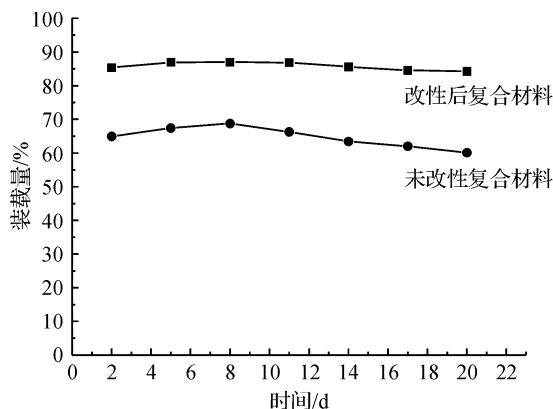


图 6 改性前后 SBA-15/茉莉香精复合材料在自然状态下的缓释性能

3 结 论

a) SBA-15 的最佳改性条件为: 甲苯为溶剂中, 80℃ 温度下, KH-570 与 SBA-15 质量比为 1 : 1, 反应时间 12 h。

b) FTIR、TG 和 TEM 谱图表明: 改性后的 SBA-15 接枝上了硅烷偶联剂 KH-570 羰基基团, 其表面部分极性基团(—OH) 被非极性基团取代, 亲油性和分散性均得到提高, 且改性不会造成 SBA-15 孔径的坍塌或堵塞, 有利于疏水性香精的装载。

c) 改性后 SBA-15/香精复合材料在乙醇中对茉莉香精的装载量由未改性的 64.95% 提高到 85.42%, 装载量有较大提高, 且缓释性良好。

参考文献:

- [1] 张海东. 药物在有序介孔氧化硅纳米孔道中组装与控释研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(8): 88-91.
- [2] 盛杰侦, 毛慧贤, 辛长征. 芳香整理[J]. 上海纺织科技, 2003, 31(6): 42-43.
- [3] 王韶辉. 织物芳香微胶囊整理效果研究[D]. 青岛: 青岛大学(纺织工程), 2008.
- [4] Teofil J, Andrzej K. Influence of silicon coupling agents on surface properties of precipitated silica[J]. Applied Surface Science, 2001, 172: 18-32.
- [5] Spange S. Silica surface modification by cationic polymerization and carbonium intermediates[J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25: 781-894.
- [6] 伍 林, 易德莲, 曹淑超, 等. 六甲基二硅胺烷改性纳米二氧化硅[J]. 武汉科技大学学报, 2005, 28(1): 32-34.
- [7] 刘 琪, 崔海信, 顾 微, 等. 硅烷偶联剂 KH-570 对纳米二氧化硅的表面改性研究[J]. 纳米科技, 2009, 6(3): 15-18.
- [8] Zhao D Y, Huo J L, Stucky G D, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. Science, 1998, 279: 548-552.
- [9] 付 新, 李军平, 赵 宁, 等. 氨基修饰的介孔分子筛对 CO₂ 的吸附性能[J]. 石油化工, 2008, 37(10): 1021-1025.
- [10] 邬继荣, 陈利民, 许文东. 新型硅烷偶联剂研究进展[J]. 化工生产与技术, 2009, 16(4): 48-50.
- [11] 辛 忠. 合成材料添加剂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 188.
- [12] 刘 琪, 崔海信, 顾 微, 等. 硅烷偶联剂 KH-570 对纳米二氧化硅的表面改性研究[J]. 纳米科技, 2009, 6(3): 15-18.
- [13] 杨 娜, 朱申敏, 张 荻. 氨基改性介孔二氧化硅的制备及其吸附性能研究[J]. 无机化学学报, 2007, 23(9): 1627-1630.

Surface Modification of the Mesoporous Silica and Its Properties of Absorption and Release for Jasmine Essence

LI Sha^{a,b}, FENG Xin-xing^a, LIU Jin-qiang^{a,b}

(Zhejiang Sci-Tech University, a. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Engineering Research Center for Eco-friendly Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Mesoporous SBA-15 is surface modified with the silicon coupling reagent KH-570. Structural morphology and adsorption properties for jasmine essence of modified SBA-15 are characterized and investigated by method of particle size analysis, TEM, FTIR, TG and UV spectrophotometer. The results indicate that the dispersibility and lipophilicity of modified SBA-15 are greatly improved, modified SBA-15 has a high loadage for jasmine essence in alcohol, which increases from previous 64.95% to 85.42%, and has the excellent release properties.

Key words: mesoporous SBA-15; coupling modification reagent; jasmine essence; adsorption and release properties

(责任编辑: 许惠儿)