

偶联剂 N- β -(氨基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷 对多孔陶瓷的表面改性

王伟宸 刘 伟*

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 用偶联剂 N- β -(氨基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷(AEAPTS)对网状多孔陶瓷表面改性,改性陶瓷用于辣根过氧化物酶的固定化。采用 X 射线能谱法对改性后的陶瓷表面元素进行了分析,结果表明 AEAPTS 向陶瓷表面引入了氨基;对陶瓷表面改性的研究结果表明,最适工艺条件为活化陶瓷的盐酸浓度 2.5 mol/L,改性剂 AEAPTS 质量分数 15.0%,温度 70 °C, pH 为 4.5,反应时间 3.5 h。在此条件下,1 g 陶瓷与改性剂的最大结合量为 2.13 g。

关键词: 多孔陶瓷; 表面改性; 硅烷偶联剂; X 射线能谱法

中图分类号: TQ316.6

引 言

辣根过氧化物酶在废水处理方面有着重要的应用,但游离酶不能重复利用,增加了成本,因此需要对其进行固定化。用于固定辣根过氧化物酶的载体种类很多,如玻璃珠^[1]、分子筛^[2]等,但这些载体比表面积小,限制了其在处理多种废水方面的应用。由于网状多孔陶瓷有良好的化学稳定性,较高的机械强度,且比表面积大,成本低,水的流动阻力小,因此陶瓷作为固定辣根过氧化物酶的载体是适合的^[3]。但陶瓷与酶的直接结合能力差,需要向陶瓷表面引入基团对其进行表面改性。

向陶瓷表面引入氨基,以戊二醛为交联剂,戊二醛分子结构两端的醛基分别与改性剂和酶结构中所含的氨基缩合,达到固定化的目的。为使酶固定化率较高,则应提高陶瓷表面的氨基含量^[4]。以往研究曾采用偶联剂 γ -氨丙基三甲氧基硅烷(APT-MS)^[4]、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)^[1]等对载体改性后用于固定化酶,这些改性剂多为单氨基化合物。N- β -(氨基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷(AEAPTS)是一种多氨基化合物,用这种化合物改性的载体所固定的酶较以往改性载体固定的酶更多^[5],但用其改性多孔陶瓷后固定辣根过氧化物酶还未见

报道。

鉴于此,本文采用 AEAPTS 为陶瓷表面改性剂,并验证陶瓷与改性剂是否发生反应,在此基础上研究陶瓷表面改性的最适工艺条件。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

网状多孔陶瓷,高岭土烧制;N- β -(氨基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷,98%,湖北德邦化工新材料有限公司;其余试剂均为分析纯。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市英峪予华仪器厂;GENESIS60 S-4700 透射电镜,美国 Edax 公司。

1.2 陶瓷的改性过程

一定质量的陶瓷放入一定浓度的盐酸中,在 90 °C 水浴中活化 2 h,取出后用蒸馏水漂洗 5 ~ 10 次,在 100 °C 烘箱中干燥至少 4 h,冷却至室温,放入干燥器中保存备用。

以体积比 1:1 配制 50 mL 乙醇-水混合溶液,向其中滴加醋酸缓冲液调节 pH 值至 3.0 ~ 5.5,加入 AEAPTS,将活化后的陶瓷放至改性液中,置于水浴锅中振荡,经一定时间反应后,依次用无水乙醇和蒸馏水清洗 4 ~ 5 次,在 100 °C 烘箱中干燥 4 h,冷却至室温,放入干燥器中保存备用。

1.3 改性剂消耗量的测定

将改性后的陶瓷从改性液中取出,对剩余溶液采用滴定分析的方法测得其中改性剂的质量。改性

收稿日期: 2009-05-19

第一作者: 男,1985 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: Liuw@mail.buct.edu.cn

剂结构中含氨基,可与盐酸反应,因此用盐酸滴定的方法可测定改性剂的量,所用指示剂为百里酚蓝指示剂^[6]。取 20 mL 改性液,用 2 mol/L 的盐酸滴至体系由淡黄色或淡黄绿色变为粉红色,根据公式(1)计算消耗 AEAPTS 的质量 m 。

$$m = M \frac{c \times (V - V_0) \times 10^{-3}}{2.55} \quad (1)$$

式(1)中, m 为消耗 AEAPTS 的质量,g; c 为盐酸溶液的浓度,mol/L; V, V_0 分别为测定和空白耗用盐酸溶液的体积,mL; M 为 AEAPTS 的摩尔质量,g/mol。

对改性后清洗陶瓷的乙醇进行分析,如果其中仍含有改性剂,则将其倒回剩余溶液中,通过多次实验测定,得到清洗 5 次之后,乙醇溶液中改性剂的量只有 0.02 g,可以基本忽略不计,则可认为 5 次清洗倒回后未与陶瓷结合的改性剂全部存在于改性后剩余溶液中。

由于每次实验所用陶瓷的质量并不完全相同,所以采用单位质量陶瓷消耗改性剂的质量评价改性效果,即 AEAPTS 消耗量,其单位为 g/g。

1.4 改性陶瓷表面元素分析

在常温、真空条件下,采用 GENESIS60 s-4700 透射电镜观察改性陶瓷表面,用 X 射线能谱法(EDS 法)对改性前后的陶瓷进行表面元素分析,得到陶瓷表面各种元素的相对含量(质量分数 w 和原子个数分数 x)^[7]。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷表面改性验证

为证明陶瓷表面得到改性,通过透射电镜观察陶瓷表面并用 EDS 法对改性前后陶瓷进行能谱表征,对其表面元素进行分析,得到改性前后陶瓷表面元素的相对含量对比如表 1 所示。

由表 1 可以看出,改性前陶瓷表面的 N 元素含量约为 1.08%,改性后陶瓷表面的 N 元素含量增加为 5.10%,由 N 元素的含量变化可知,改性后 N 元素含量增加为未改性陶瓷的 4.7 倍,可知陶瓷表面增加了大量 N 元素的含量,陶瓷表面接入了一 NH₂,改性效果较显著。由于陶瓷本身含有大量的 Si 元素,因此陶瓷表面 Si 元素的相对含量在改性后会下降,其相对含量由改性前的 26.82% 降为改性后的 14.48%。

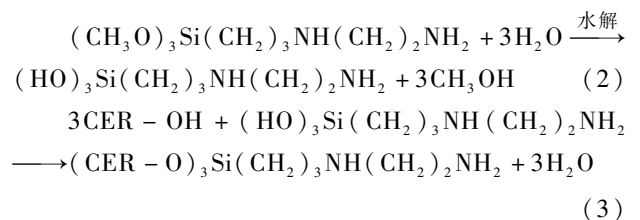
在改性溶液中,AEAPTS 先发生水解反应生成硅氧烷醇,硅氧烷醇与陶瓷表面的硅羟基作用向陶

表 1 改性前后陶瓷表面元素相对含量对比

Table 1 Surface element compositions by weight fraction and mole fraction of the ceramic materials before and after modification

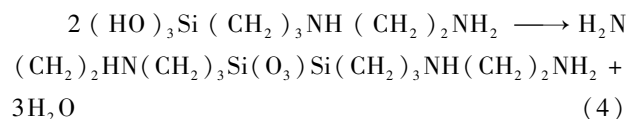
元素	$w/\%$		$x/\%$	
	改性前	改性后	改性前	改性后
C	6.28	19.33	10.22	27.01
N	1.08	5.10	1.51	6.11
O	42.94	46.90	52.45	49.19
Mg	7.36	2.55	5.92	1.76
Al	15.52	11.24	11.24	6.99
Si	26.82	14.48	18.66	8.65

瓷表面引入氨基,方程式为



反应式(3)中,CER 表示陶瓷。

值得注意的是,在一定条件下,AEAPTS 水解后的硅氧烷醇可自身缩合^[8],缩合产物不含能与陶瓷结合的硅羟基,陶瓷表面得不到改性,氨基含量不增加,此反应为陶瓷改性的副反应,即



通过 EDS 分析可知,改性剂与陶瓷得到结合,且改性剂与陶瓷结合量越大,则陶瓷上的氨基也越多,因此可以用改性剂与陶瓷的反应量来评价改性效果。开始加入的改性剂与剩余溶液中改性剂质量之差即与陶瓷结合的改性剂的量。即使有改性剂发生副反应,从反应式(4)也可以看出,其氨基仍然存在于溶液中,因此,用改性剂的消耗量来评价改性效果是可行的。

2.2 改性影响因素正交分析

为探索改性最佳条件,对改性所涉及到的几个因素进行正交试验,分析其中影响较大的因素。选取陶瓷活化所用盐酸的浓度(A)、AEAPTS 质量分数(B)、改性 pH(C)、改性温度(D)以及改性时间(E)5 个条件进行正交试验。依据以往陶瓷^[9]和其他载体^[1]改性的研究确定正交试验各因素的水平。盐酸浓度分别取 0,0.8,4,6.4,8 mol/L 5 个水平,

AEAPTS 质量分数分别取 3.25%、6.25%、7.25%、8.75%、10.0% 5 个水平, pH 分别取 3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 5 个水平, 温度分别取 70、75、80、85、90 °C 5 个水平, 时间分别取 1、2、3、4、5 h 5 个水平。考察目标为单位质量陶瓷消耗改性剂的质量, 结果如表 2 所示。

表 2 陶瓷改性影响因素正交分析

Table 2 Orthogonal test of factors influencing modification

序号	因素				
	A	B	C	D	E
k1	0.77	0.374	0.92	0.908	0.972
k2	0.88	0.69	0.974	0.96	0.844
k3	1.30	0.97	1.022	0.988	0.776
k4	0.76	1.06	0.772	1.022	0.99
k5	0.782	1.398	0.804	0.614	0.91
R	0.54	1.024	0.25	0.408	0.214
优水平	A3	B5	C3	D4	E4

根据极差 R 的大小, 5 个因素对陶瓷改性的影响大小依次为 AEAPTS 质量分数、盐酸浓度、温度、pH、时间, 按此顺序逐个考察单因素对陶瓷改性效果的影响。

2.3 改性工艺条件的确定

2.3.1 AEAPTS 质量分数

用浓度为 4 mol/L 的盐酸溶液活化陶瓷, 在 pH 为 4.0, 温度 85 °C, 改性时间 4 h 的条件下, 用不同质量分数的 AEAPTS 溶液分别对陶瓷进行改性, 结果如图 1 所示。

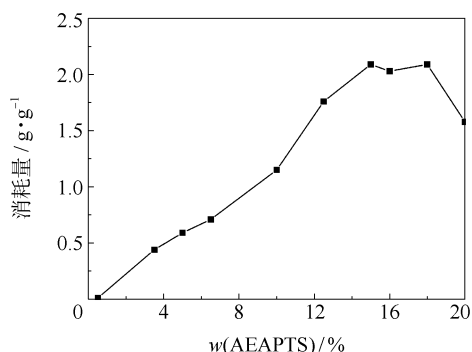


图 1 AEAPTS 质量分数对 AEAPTS 消耗量的影响

Fig. 1 Effect of AEAPTS mass fraction on AEAPTS consumption

由图 1 可以看出, AEAPTS 消耗量随 AEAPTS 质量分数增大而增大, 当 AEAPTS 质量分数为 15.0% 时, AEAPTS 消耗量不再增加。这是因为

AEAPTS 质量分数较低时, 改性反应占主导地位, AEAPTS 可与陶瓷上的较多硅羟基结合, 但当其质量分数达到一定值以后, 硅氧烷醇的缩合反应会上升到主导地位, 从而导致 AEAPTS 的改性作用会迅速降低, 甚至失去改性作用, 因此选择 AEAPTS 质量分数的最适宜值为 15.0%。

2.3.2 盐酸浓度

在 AEAPTS 质量分数为 15.0%, pH 为 4.0, 温度 85 °C, 改性时间 4 h 的条件下, 改变活化陶瓷所需盐酸的浓度对陶瓷进行改性, 结果如图 2 所示。

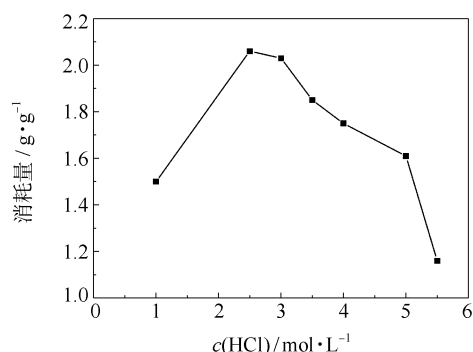


图 2 盐酸的浓度对 AEAPTS 消耗量的影响

Fig. 2 Effect of HCl concentration on AEAPTS consumption

在盐酸浓度为 1.0 mol/L 时, AEAPTS 消耗量较小。盐酸浓度为 2.5 mol/L 时, AEAPTS 消耗量达到最大值, 随着盐酸浓度的增加, 其值逐渐降低。因为在陶瓷中具有胶凝性的水化硅酸钙、水化铝酸钙。在加热条件下受到强酸作用后, 水化硅酸钙凝胶发生羟基化反应, 陶瓷表面的羟基和酸性中心的数量增加^[9], 这有益于陶瓷的改性反应。但是随着盐酸浓度的增加, 水化硅酸钙的大量反应降低了陶瓷的强度, 并且破坏了陶瓷的内部孔隙结构, 使与陶瓷结合的改性剂的量大大降低。因此选择活化盐酸的最适浓度为 2.5 mol/L。

2.3.3 温度

在 AEAPTS 质量分数为 15.0%, 活化的盐酸浓度为 2.5 mol/L, pH 为 4.0, 改性时间 4 h 的条件下, 改变温度对陶瓷进行改性, 探索温度的变化对改性效果的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 改性温度较低时, AEAPTS 消耗量随温度升高而增大, 在 70 °C 时达到最大值 2.09 g/g, 此后, AEAPTS 消耗量随温度升高反而减小。这是因为温度过高, AEAPTS 会发生自身的缩合反应使改性反应无法进行, 温度过低不利于 Si—O 键的形成。因此选择改性的最适温度为 70 °C。

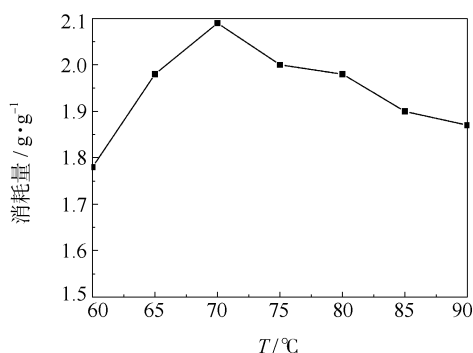


图 3 温度对 AEAPTS 消耗量的影响

Fig. 3 Effect of temperature on AEAPTS consumption

2.3.4 pH

在 AEAPTS 质量分数为 15.0%, 活化的盐酸浓度为 2.5 mol/L, 温度 70 °C, 改性时间 4 h 的条件下, 改变溶液的 pH 对陶瓷进行改性, 探索 pH 的改变对改性效果的影响, 结果如图 4 所示。

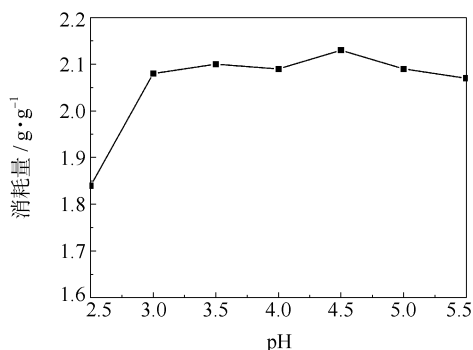


图 4 pH 对 AEAPTS 消耗量的影响

Fig. 4 Effect of pH on AEAPTS consumption

图 4 显示了 AEAPTS 消耗量在 pH 值为 3.0 ~ 5.5 之间大致相等, 由于 AEAPTS 在酸性条件下易水解^[10], 而更易与陶瓷结合, 因此改性在酸性条件下进行。但在 pH 值低于 3.0 时, 水解产物不稳定, AEAPTS 消耗量较低, 改性效果差, 所以选择最适宜的 pH 值为 4.5。

2.3.5 时间

在 AEAPTS 质量分数为 15.0%, 活化的盐酸浓度为 2.5 mol/L, 温度 70 °C, pH 为 4.5 的条件下, 改变改性时间对陶瓷进行改性, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 反应时间对 AEAPTS 消耗量的影响不大。改性时间小于 3.5 h 时, AEAPTS 消耗量随改性时间的增加而增大, 当改性时间达到 3.5 h 时, AEAPTS 消耗量达到最大, 之后随时间增加反而减小。这是因为时间过短, AEAPTS 消耗量与陶瓷的结合不充分, 而时间过长硅氧烷醇缩合反应占主导

地位, 使基团活性降低。选择最适宜的改性时间为 3.5 h。在优化了的改性条件下, 1 g 陶瓷最多能与 2.13 g AEAPTS 结合。

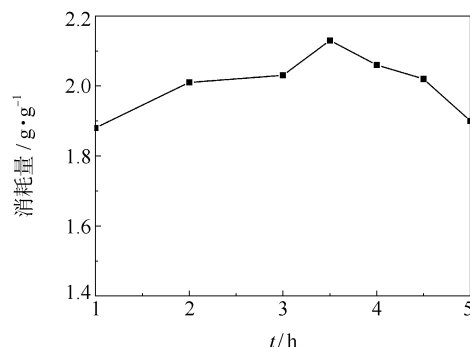


图 5 时间对 AEAPTS 消耗量的影响

Fig. 5 Effect of time on AEAPTS consumption

3 结论

采用 N- β -(氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷对陶瓷表面改性, 引入了酶固定化所需的氨基。用 2.5 mol/L 的盐酸对陶瓷进行活化, 最佳改性条件为 AEAPTS 质量分数为 15.0%、温度为 70 °C、pH 为 4.5、改性时间为 3.5 h。在此条件下 1 g 陶瓷与 AEAPTS 的最大结合量为 2.13 g。

参考文献:

- [1] Gómez J L, Bódalo A, Gómez E, et al. Immobilization of peroxidases on glass beads: An improved alternative for phenol removal[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, 39(5): 1016 - 1022.
- [2] Carvalho R H, Lemos F, Cabral J M S, et al. Influence of the presence of NaY zeolite on the activity of horseradish peroxidase in the oxidation of phenol[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2007, 44(2): 39 - 47.
- [3] Kovalenko G A, Komova O V, Simakov A V, et al. Macrostructured carbonized ceramics as adsorbents for immobilization of glucoamylase[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 182/183(1): 73 - 80.
- [4] Oh C, Lee J H, Lee Y G, et al. New approach to the immobilization of glucose oxidase on non-porous silica microspheres functionalized by (3-aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS)[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2006, 53(2): 225 - 232.
- [5] Szymańska K, Bryjak J, Mrowiec-Białoń J, et al. Application and properties of siliceous mesostructured cellular foams as enzymes carriers to obtain efficient biocatalysts

- [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 99 (1/2): 167 - 175.
- [6] 李德亮, 徐翔民, 张晟卯, 等. 盐酸法测定 γ -氨丙基三乙氧基硅烷及其修饰的纳米二氧化硅表面氨基[J]. *分析科学学报*, 2007, 23(3): 323 - 326.
- Li D L, Xu X M, Zhang S M, et al. Determination of γ -Aminopropyltriethoxysilane coupling agent and amino on surface of modified SiO_2 nanomaterials using hydrochloric acid[J]. *Journal of Analytical Science*, 2007, 23(3): 323 - 326. (in Chinese)
- [7] Damia C, Sarda S, Deydier E, et al. Study of two hydroxyapatite/poly (alkoxysilane) implant coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201(6): 3008 - 3015.
- [8] 黄磊, 程振民. 微孔陶瓷固定化酶载体的合成[J]. *化工学报*, 2006, 57(4): 912 - 918.
- Huang L, Cheng Z M. Fabrication of microporous ceramic supports for enzyme immobilization[J]. *CIESC Journal*, 2006, 57(4): 912 - 918. (in Chinese)
- [9] 刘从华, 高雄厚, 张忠东, 等. 改性高岭土性能研究(I): 酸性和催化活性[J]. *石油炼制与化工*, 1999, 30(4): 32 - 38.
- Liu C H, Gao X H, Zhang Z D, et al. Study on the performance of modified kaolin (I): Acidity and catalytic activity[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 1999, 30(4): 32 - 38. (in Chinese)
- [10] Dafinov A, Garcia-Valls R, Font J. Modification of ceramic membranes by alcohol adsorption[J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 196(1): 69 - 77.

Surface modification of ceramics with the coupling agent N - β -aminoethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilane

WANG WeiChen LIU Wei

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The surface of reticulated porous ceramics to be used for immobilization of enzymes was modified by the coupling agent N - β -aminoethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilane (AEAPTS). Energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS) showed that AEAPTS had been successfully grafted on the surface of the ceramics. The surface of the ceramics was bound to the amino-group of AEAPTS. The results indicated that the optimum conditions for grafting were as follows: concentration of hydrochloric acid used for activation of 2.5 mol/L, mass fraction of AEAPTS of 15.0%, pH of 4.5, temperature of 70 °C, and reaction time of 3.5 h. Under these conditions, 1 g of ceramics could be linked to the maximum amount of of coupling agent, namely 2.13 g.

Key words: porous ceramics; surface modification; silane coupling agent; X-ray energy spectrum