

氯甲基聚苯乙烯/硅胶复合微粒的制备与表征^{*}

戚昌盛 高保娇^{**} 刘 青

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 采用“接出(grafting from)”方式,在溶液聚合体系中将苯乙烯(St)接枝聚合在微米级硅胶表面,制备了接枝微粒 PSt/SiO_2 。使用新型氯甲基化试剂 1,4-二氯甲氧基丁烷,对接枝在硅胶表面的聚苯乙烯进行了氯甲基化(CM)反应,制得了氯甲基聚苯乙烯/硅胶(CMPS/SiO_2)复合微粒。采用热重分析(TG)测定了 PSt/SiO_2 的接枝度,并使用扫描电子显微镜(SEM)观察了其形貌。通过红外光谱法(FIR)与傅尔哈德分析法表征了 CMPS/SiO_2 的化学结构与组成。重点考察了各种因素对 PSt/SiO_2 氯甲基化反应过程的影响规律。研究结果表明, CMPS/SiO_2 的制备不仅具有绿色环保的特点,而且反应容易控制。反应时间、溶剂种类与用量、催化剂种类与用量及氯甲基化试剂的用量等因素均会对该复合微粒的制备产生影响,如影响 CMPS/SiO_2 的氯甲基化程度。抑制或促进已接枝的 PSt 大分子链之间通过 Friedel-Crafts 反应发生交联。若选用 SnCl_4 为催化剂,以 CH_2Cl_2 为溶剂,在室温下反应 10 h 左右,可制得氯含量接近 16 wt% (以接枝的 PSt 为基准计算)的 CMPS/SiO_2 。

关键词 聚苯乙烯, 硅胶, 1,4-二氯甲氧基丁烷, 接枝聚合, 氯甲基化反应

氯甲基化的聚苯乙烯交联微球即氯球是许多功能高分子微球的前驱体。以氯球为前驱体,通过进一步的大分子反应可制备多种功能高分子微球,在众多科技领域都具有广阔的应用前景。比如可制备离子交换树脂、螯合树脂及吸附树脂^[1~3];可合成催化剂载体用于有机合成与组合化学体系^[4,5];可制备功能高分子微球用于生物大分子固定化、分离、纯化及色谱固定相^[6~8];可制备高分子试剂^[9]用于有机合成等。目前,无论是实验室还是工业生产中,为实现聚苯乙烯的氯甲基化,仍在具有严重致癌毒性的氯甲醚作为氯甲基化试剂,针对这一问题,本课题组在前期的研究工作中,制备了新型氯甲基化试剂——1,4-二氯甲氧基丁烷,并进行了聚苯乙烯氯甲基化反应的研究^[10],为开拓氯球制备新方法提供了有价值的参考。

近年来,随着科学技术的迅速发展,聚合物/无机复合微粒材料备受关注。采用聚合物对无机纳米及微米粒子进行表面改性,由于相互之间显著的性能互补、互促效应,可制得高性能的聚合物/无机杂化微粒,尤其是在无机微粒表面接枝聚合物,使聚合物化学键联于无机微粒表面,可赋予微粒许多新的特性,如化学活性、生物活性、光敏性、

两亲性、对金属离子的螯合性等^[11~15]。本文采用“接出(grafting from)”^[16]的方式将苯乙烯(St)接枝聚合在微米级硅胶表面,制备了接枝微粒 PSt/SiO_2 ,继而以环境友好型氯甲基化试剂 1,4-二氯甲氧基丁烷对接枝的聚苯乙烯实施了氯甲基化反应,将 PSt 转变为氯甲基聚苯乙烯(CMPS),制得了表面接枝氯甲基聚苯乙烯的硅胶微粒,即复合微粒 CMPS/SiO_2 (亦可称为复合型氯球)。该复合型微粒既具有氯球的可化学修饰性,又具有 SiO_2 微粒优良的机械性能与热稳定性。可以预料,在使用氯球的诸研究领域与工业行业,复合型氯球 CMPS/SiO_2 不但可代替氯球的作用,而且由于具有优良的机械性能与热性能,将显现出更好的使用性能。本文对接枝微粒 PSt/SiO_2 的氯甲基化反应过程进行了较为深入的研究,考察了各种因素的影响规律,使复合微粒 CMPS/SiO_2 既具有高的氯甲基化程度,又能避免由 Friedel-Crafts 反应引起的交联反应,使接枝在硅胶微粒表面的氯甲基聚苯乙烯大分子链保持非交联形式,这将有利于后续进一步的功能化改性。本研究结果对于制备高性能功能高分子微球具有一定的理论参考价值,类似的研究尚鲜见文献报道。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅胶(青岛海洋化工有限公司), 120~160 目, 试剂级; γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(3-methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPS, 商品名 KH-570, 南京创世化工助剂有限公司), 分析纯; 甲烷磺酸(北京金龙化学试剂有限公司), 化学纯; 苯乙烯(St, 天津市登丰化学试剂厂), 分析纯, 使用前减压蒸馏提纯; 偶氮二异丁腈(AIBN, 上海化学试剂厂)分析纯; 1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB)自制^[10] 其他试剂均为市售分析纯试剂。

瑞士 Perkin-Elmer1700 型傅立叶红外光谱仪; 湖南长沙仪器厂 WGR-1 氧弹式量热计; 英国 LEO 公司的 438VP 型扫描电子显微镜(SEM); 德国耐驰公司 STA449 型热重分析仪。

1.2 接枝微粒 PSt/SiO₂ 的制备与表征

1.2.1 用含双键的偶联剂 KH-570 对硅胶表面进行改性 首先进行硅胶的活化处理^[17]。取 30 g 硅胶置于 150 mL 浓度为 5% 的甲烷磺酸水溶液中, 温度控制在 102℃, 搅拌活化 4 h 在乙醇溶剂中加入活化后的硅胶 30 g 与 30 mL 的 KH-570, 并加入少量水, 在 50℃ 下反应 24 h, 抽滤, 洗涤, 真空干燥, 制得经 KH-570 表面改性的硅胶(MPS-SiO₂)。使用 KBrO₃-KBr 法测得 MPS-SiO₂ 表面的 MPS 含量为 2.07 mmol/g。

1.2.2 接枝微粒 PSt/SiO₂ 的制备与表征 在文献[17]中, 本课题组曾采用溶液聚合与分散聚合两种体系, 以“接出”方式, 进行了在硅胶表面接枝聚苯乙烯的研究, 重点比较了两种体系中的接枝聚合规律。按照文献[17]中所述步骤, 采用溶液聚合体系制备接枝微粒 PSt/SiO₂, 典型的过程为, 在装有电动搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口烧瓶中加入一定量的甲苯、MPS-SiO₂ 和苯乙烯, 以 AIBN 为引发剂, 氮气保护下恒温(80℃)搅拌反应 7 h。反应结束后, 产物微粒在索氏抽提器中用甲苯抽提 20h, 以除去物理吸附在产物表面的聚合物, 将产物真空干燥后, 即得接枝微粒 PSt/SiO₂。采用热失重法测定接枝微粒 PSt/SiO₂ 的接枝率(wt%), 在本研究中使用的 PSt/SiO₂, 其接枝度为 21.40 wt% ;测定其红外光谱, 表征化学结构; 使用扫描电镜, 观察形貌变化。

1.3 复合微粒(CMPS/SiO₂)的制备与表征

在装有电动搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口烧瓶中加入一定量的接枝微粒 PSt/SiO₂, 加入适量溶剂使复合微粒充分溶胀后, 再加入一定量的氯甲基化试剂 BCMB 与适量的 Lewis 酸催化剂, 室温下反应。反应结束后, 用稀盐酸处理产物混合液, 以除去催化剂。抽滤, 用 1,4-二氧六环多次洗涤产物, 再用蒸馏水洗涤, 直至滤液中不含氯离子, 真空干燥, 即得复合微粒 CMPS/SiO₂。使用氧弹燃烧法对 CMPS/SiO₂ 的样品先进行燃烧处理^[15], 使样品中的氯元素充分转变为氯根离子, 然后用佛尔哈德法测定样品的氯含量, 再以接枝的 PSt 为基准, 计算氯含量(wt%)。采用 KBr 压片法, 测定 CMPS/SiO₂ 的红外光谱。

1.4 考察各种因素对制备复合微粒 CMPS/SiO₂ 的影响

在改变溶剂的种类与用量、催化剂的种类与用量及氯甲基化试剂用量等条件下, 按 1.3 节所述步骤进行实验, 系统地考察上述诸因素对接枝微粒 PSt/SiO₂ 氯甲基化反应的影响规律, 从而确定制备复合微粒 CMPS/SiO₂ 的适宜反应条件。

2 结果与讨论

2.1 PSt/SiO₂ 和 CMPS/SiO₂ 两种微粒的制备过程

硅胶微粒经活化后, 表面产生了大量硅羟基, 使用含双键的偶联剂 KH-570, 使之与硅羟基反应, 得到表面化学改性的微粒的 MPS-SiO₂。在引发剂作用下, 苯乙烯以“接出”的方式在硅胶微粒表面发生接枝聚合, 形成接枝微粒 PSt/SiO₂。制备 PSt/SiO₂ 的反应过程示于图 1。在接枝聚合过程中, 引发剂可以首先引发 MPS 的双键产生单体自由基, 也可以首先引发单体 St 产生单体自由基, 因此, 接枝聚合物大分子链的结构有两种基本的情形, 如图 1 所示。

使用氯甲基化试剂 BCMB, 在 Lewis 酸催化剂作用下, 对接枝在硅胶表面的聚苯乙烯实施氯甲基化反应, 从而制得复合微粒 CMPS/SiO₂, 制备过程如图 2 所示。

氯甲基是一种很活泼的基团, 且 Lewis 酸催化剂也是 Friedel-Crafts 反应催化剂, 故伴随着接枝聚苯乙烯氯甲基化反应的进行, 大分子链之间会发生 Friedel-Crafts 反应, 从而得以交联, 如图 3

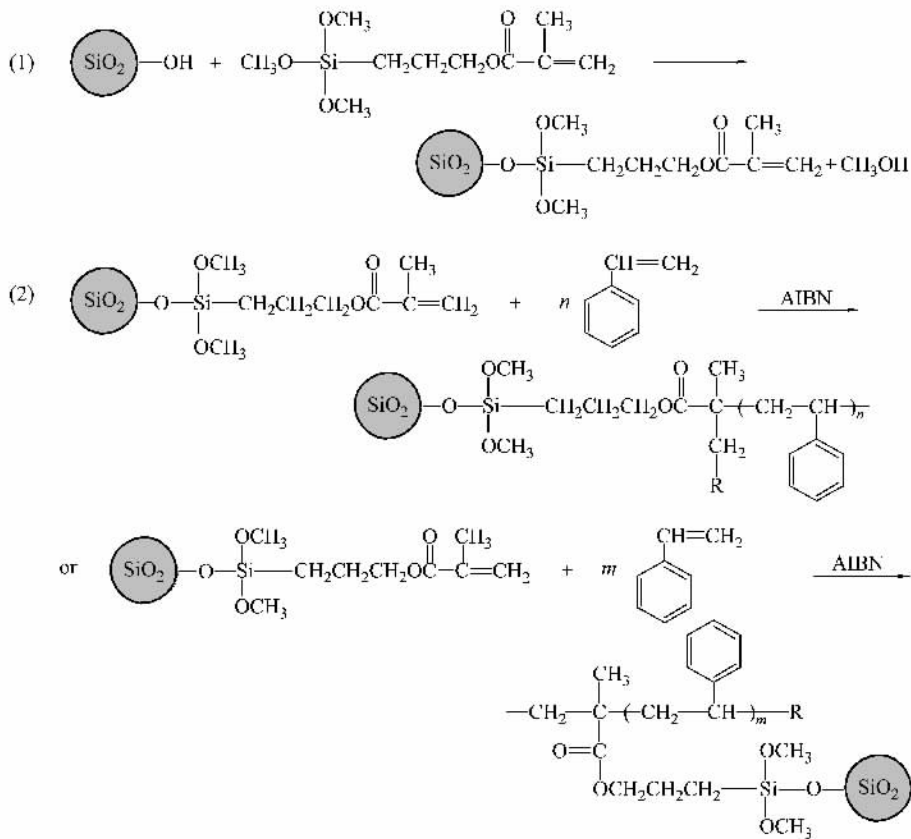


Fig. 1 Schematic illustration of preparing process for PSi/SiO₂ (R = (CH₃)₂(CN)C—)

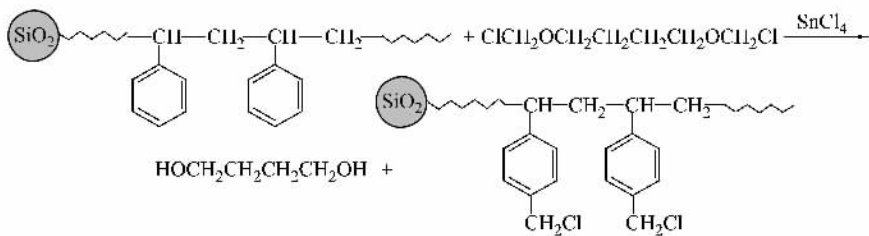


Fig. 2 Schematic illustration of preparing process of CMPS/SiO₂

所示.在交联反应中 HCl 被脱除,因此该交联反应是失氯的反应过程.随着 PSi 苯环 4 号位不断被氯甲基化,大分子链之间的 Friedel-Crafts 交联反应发生的几率也越来越大.交联反应不但使接枝聚苯乙烯的氯甲基化程度降低,而且在大分子链之间形成交联桥,将会影响复合微粒 CMPS/SiO₂

后续的功能化反应,因此在复合微粒 CMPS/SiO₂ 的制备过程中需要控制反应条件,尽量避免交联反应的发生.

2.2 两种微粒的表征

2.2.1 红外光谱 图 4 为接枝微粒 PSi/SiO₂ 与其氯甲基化产物 CMPS/SiO₂ 的红外光谱图.

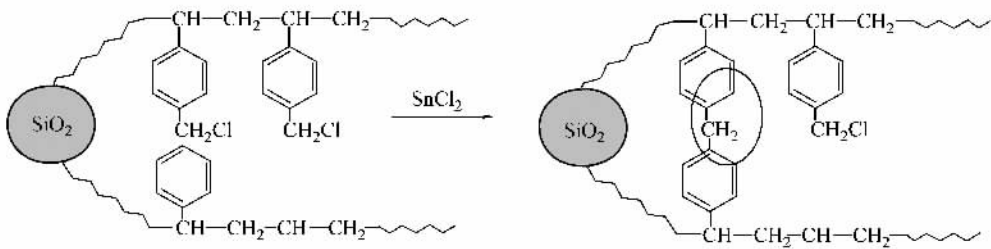


Fig. 3 Schematic illustration of Friedel-Crafts crosslinking reaction between grafted PSi chains

在接枝微粒 PSt/SiO_2 的红外光谱中,聚苯乙烯的特征吸收峰为苯环的特征吸收峰 3028 cm^{-1} (苯环上 C-H 键的伸缩振动); $2926, 2852\text{ cm}^{-1}$ (主链上 C-H 和 CH_2 的伸缩振动); 1580 cm^{-1} (苯环的骨架振动); $1499, 1450\text{ cm}^{-1}$ (苯环上 C-H 键的面内及面外弯曲振动); $818, 728\text{ cm}^{-1}$ (苯环一元取代后 C-H 键面外弯曲振动); 818 cm^{-1} (对位二取代苯环上两个相邻氢原子的面外弯曲振动)。经氯甲基化反应后,复合微粒 CMPS/SiO_2 的吸收峰发生了明显变化,图中出现了 $728, 1423\text{ cm}^{-1}$ 两个新峰,且对位二取代苯的特征峰 818 cm^{-1} 有较大幅度的加强。其中 $728, 1423\text{ cm}^{-1}$ 是 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的

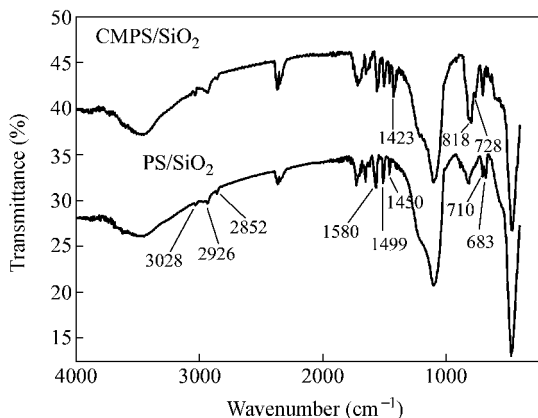
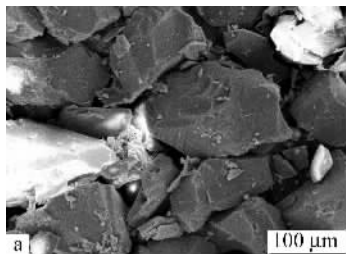


Fig. 4 FTIR spectra of PSt/SiO_2 and CMPS/SiO_2

2.2.3 形貌分析 图 6 分别给出了 SiO_2 微粒 (a) 与接枝微粒 PSt/SiO_2 (b) 的扫描电镜照片。从图中看到,接枝前 SiO_2 颗粒表面粗糙破碎,凹凸不



特征吸收峰,前者为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中的 C-Cl 键的伸缩振动吸收峰,后者为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中的 C-H 键的面内弯曲振动峰。红外光谱分析表明,接枝聚苯乙烯苯环上的 4 号位 H 已被 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 取代,即已制得了接枝有氯甲基化聚苯乙烯的复合微粒 CMPS/SiO_2 。

2.2.2 热重分析 图 5 给出接枝微粒 PSt/SiO_2 某一样品的热失重谱图。从图中看到,该接枝微粒 PSt/SiO_2 在 396.8°C 开始发生明显热分解,到 465.0°C 热分解基本结束,失重率为 17.30% ,表明该接枝微粒的接枝度为 $17.30\text{ wt}\%$ 。按相同的方法测得其它样品的接枝度。

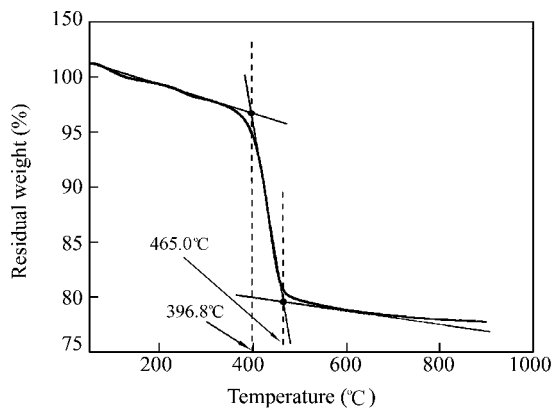


Fig. 5 TG curve of PSt/SiO_2 sample

平,接枝后 SiO_2 颗粒表面明显变得较为光滑,这是由于接枝在硅胶表面的聚苯乙烯聚合物层的填补包覆作用所致。

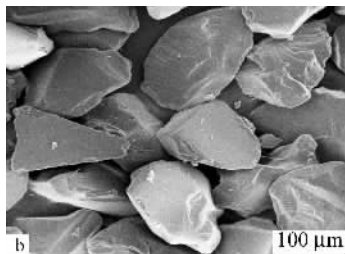


Fig. 6 TEM photographs of SiO_2 (a) and PSt/SiO_2 (b)

2.3 各种因素对接枝微粒 PSt/SiO_2 氯甲基化反应的影响

2.3.1 适宜溶剂的选择 分别选取二氯甲烷、氯仿和四氯化碳等 3 种溶剂,以 SnCl_4 为催化剂对接枝微粒 PSt/SiO_2 进行了氯甲基化反应,图 7 给出了 3 种反应体系中 PSt/SiO_2 的氯含量(以接枝的 PSt 为基准)随时间的变化曲线。

从图 7 中可以看出,氯含量随时间呈先上升后下降的变化规律,使氯含量-时间曲线产生了最高点。在反应开始阶段,氯含量随时间增长而迅速提高,当反应时间达到 8 h 左右,氯含量开始呈现下降的趋势,这是分子间明显发生 Friedel-Crafts 交联反应的信号。在反应开始阶段,氯甲基化试剂 BCMB 的浓度较高,接枝 PSt 大分子链上大量

的苯环被氯甲基化,反应速率很快,氯含量迅速提高.随着 PSt 氯甲基化程度的提高,接枝大分子链之间的 Friedel-Crafts 交联反应逐渐变得易于进行,如前所述,这种 Friedel-Crafts 交联反应是失氯的过程,故反应进行到一定时间(8 h)后, Friedel-Crafts 交联反应的失氯过程可能开始显现,使氯含量开始下降.显然,最高点处即为明显发生分子链之间交联反应的时间.因此,为获得既具有高的氯甲基化程度、又未明显发生交联的复合微粒 CMPS/SiO₂,需要有效地控制反应时间.

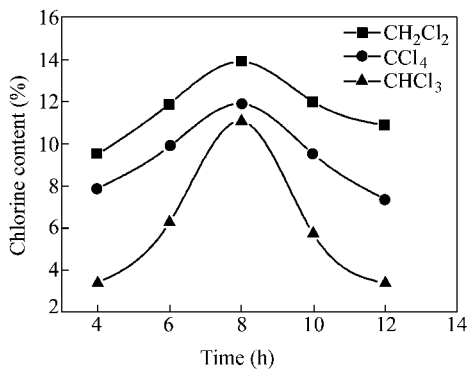


图 7 Varying of chlorine content with time using different solvents
Added amount of BCMB and PS/SiO₂: 13 mL and 3 g; Solvent volume 30 mL; Catalyst SnCl₄, 1.3 mL; Temperature 25°C

图 7 中还显示,在相同的反应条件下使用不同的溶剂,接枝微粒 PSt/SiO₂ 氯甲基化的效果不同,二氯甲烷的效果明显好于四氯化碳与氯仿,这与线型聚苯乙烯氯甲基化的规律有所不同^[15].按溶度参数来衡量,四氯化碳($17.6 \text{ J}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$)与聚苯乙烯溶度参数($17.8 \text{ J}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$)最为接近,对于聚苯乙烯,四氯化碳是更良的溶剂,接枝聚苯乙烯在其中的溶胀程度应该最好,反应活性位点应更容易暴露,氯甲基化反应应该能更充分进行.但实验结果却是以二氯甲烷为溶剂时最佳,这是否与产物氯甲基聚苯乙烯的极性与 CH₂Cl₂ 更为接近有关,使得接枝的大分子链随着反应进行变得更为伸展,氯甲基化反应更容易进行,这个问题需要进一步探讨.

2.3.2 溶剂用量的影响 保持其它反应条件不变,改变 CH₂Cl₂ 的用量,对接枝微粒 PSt/SiO₂ 进行了氯甲基化反应,图 8 给出了溶剂用量不同时产物的氯含量随时间的变化曲线.从图 8 看到,对于 3 g 接枝微粒 PSt/SiO₂,当溶剂用量为 40 mL 时,产物的氯含量最高,且反应时间在 10 h 左右

出现最高值.当溶剂用量为 30 mL 时,产物的氯含量较低.溶剂的用量为 50 mL 时,氯含量也较低,且氯含量达到最高值的时间为 15 h 左右.当溶剂用量较少为 30 mL 时,接枝微粒表面的 PSt 大分子链得不到充分的溶胀,氯甲基化反应不能顺利进行,因此在相同反应时间内,微粒的氯含量较低.当溶剂用量增大为 40 mL 时, PSt 大分子链得到了充分的溶胀,变得更为扩展,可以使反应的活性位点得以充分暴露,有利于氯甲基化反应的进行,故在相同反应时间微粒的氯含量较高.当溶剂用量继续增大至 50 mL 时,虽然 PSt 大分子链得到了充分的溶胀,但由于溶剂量太大,导致氯甲基化试剂 BCMB 的浓度变得很小,稀释效应使反应速率减慢,导致在相同反应时间内微粒的氯含量又降了下来,故出现了图 8 中 3 条曲线位置上下交错的情况.从图 8 中还可以发现,溶剂的用量越大,曲线上出现最高点的时间越加延迟,即明显发生大分子链之间 Friedel-Crafts 交联反应的时间越推后,这是稀释效应的另一种表现.使用的溶剂量越大,接枝的 PSt 大分子链溶胀越充分,相互之间的距离越大,分子链之间的交联反应越难于进行,故导致明显发生交联反应的时间推后.由此看来,为获得既有高的氯含量,又未明显发生分子间交联的产物,需控制溶剂的用量.当溶剂用量适当时,反应 10 h 可制得氯含量近于 16% 的复合微粒 CMPS/SiO₂.

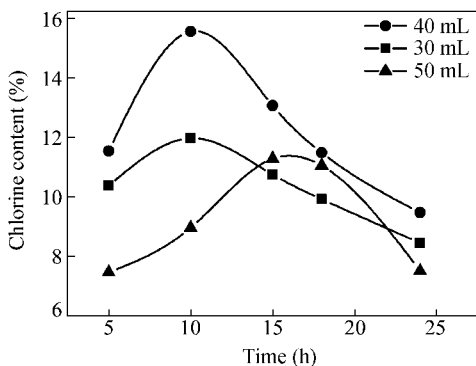


图 8 Effect of used amount of solvent on chloromethylation reaction of PSt/SiO₂

Added amount of BCMB and PS/SiO₂: 13 mL and 3 g; Catalyst: SnCl₄, 1.3 mL; Temperature 25°C

2.3.3 催化剂种类与用量的影响 分别采用 SnCl₄、TiCl₄ 及 ZnCl₂ 3 种 Lewis 酸催化剂,对接枝微粒 PSt/SiO₂ 进行了氯甲基化反应,图 9 给出了 3 种催化剂反应体系中氯含量随时间的变化.图 9

中显示,在相同的反应条件下,以 SnCl_4 为催化剂时,接枝 PSt 的氯甲基化程度较高,与文献[15]的研究结果相类似.这是由于在 3 种 Lewis 酸催化剂中, SnCl_4 的酸性最强,故催化活性最高,故本研究选择 SnCl_4 为适宜的催化剂.

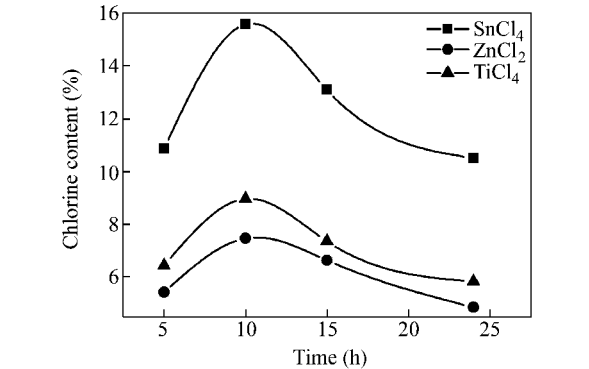


Fig. 9 Effect of catalyst kind on chloromethylation reaction of PSt/SiO_2
Solvent volume 40 mL ; Catalyst amount 1.3 mL ; Added amount of PSt/SiO_2 3 g ; Temperature 25℃

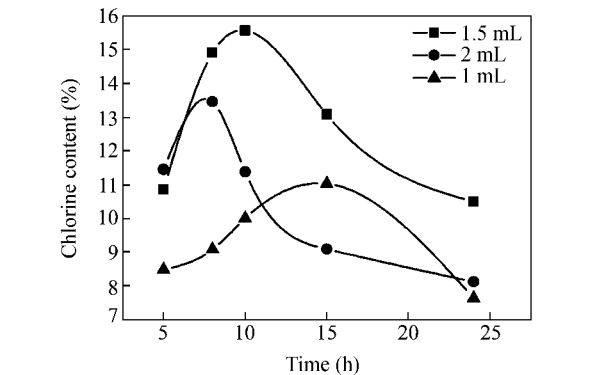


Fig. 10 Effect of used catalyst amount on chloromethylation reaction of PSt/SiO_2
Solvent volume 40 mL ; Catalyst SnCl_4 ; Added amount of PSt/SiO_2 : 3 g ; Temperature 25℃

以 SnCl_4 为催化剂,改变其用量,对接枝微粒 PSt/SiO_2 进行了氯甲基化反应,图 10 给出了催化剂用量不同时产物的氯含量随时间的变化曲线.从图中可以看到,在最高点左侧,基本的情形是催化剂用量越多,在相同反应时间内产物的氯含量越高,符合一般催化动力学的规律,即催化剂浓度越高,反应速度越快.从图中还可以发现,催化剂用量越大,曲线上出现最高点的时间越短,即明显

发生大分子链之间 Friedel-Crafts 交联反应的时间越提前.这是因为 Lewis 酸催化剂 SnCl_4 也是 Friedel-Crafts 反应的催化剂,因此 SnCl_4 用量越多,也越容易催化 Friedel-Crafts 交联反应.所以,为获得既有高的氯含量,又未明显发生分子间交联的产物,也需要有效控制催化剂的用量.在适宜的催化剂用量下,反应 10 h 可制得氯含量近于 16% 的复合微粒 CMPS/SiO_2 .

2.3.4 氯甲基化试剂用量的影响 本研究还考察了氯甲基化试剂的用量对氯甲基化反应的影响规律,图 11 给出了 BCMB 用量不同时产物的氯含量随时间的变化曲线.

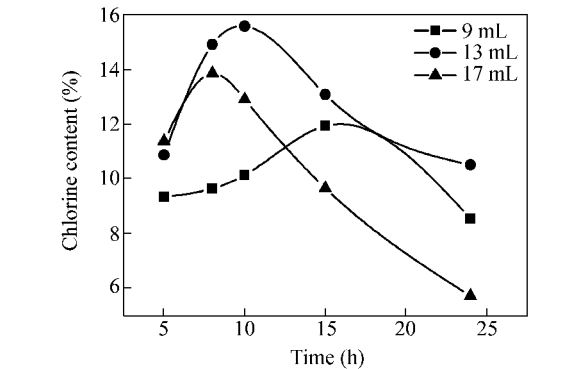


Fig. 11 Effect of BCMB amount on chloromethylation reaction of PSt/SiO_2
Solvent volume 30 mL ; Catalyst SnCl_4 , 13 mL ; Added amount of PSt/SiO_2 3 g ; Temperature 25℃

从图 11 可以看出,在最高点左侧,基本的情形是 BCMB 用量越大,在相同反应时间内产物的氯含量越高,符合一般动力学的规律,即反应物浓度越高,反应速度越快.从图中还可以发现,BCMB 用量越大,曲线上出现最高点的时间越短,即明显发生大分子链之间 Friedel-Crafts 交联反应的时间越提前.这是因为高的氯甲基化试剂浓度,导致快的反应速度,使接枝微粒 PSt/SiO_2 上的 PSt 大分子链在很短时间内产生了高的氯甲基化程度,使分子链之间的 Friedel-Crafts 交联反应在较短的时间内即可发生,因此达最高点的时间缩短.因此,为获得既有高的氯含量,又未明显发生分子间交联的产物,需要控制 BCMB 的用量.在适宜的 BCMB 用量下,反应 10 h 可制得氯含量近于 16% 的复合微粒 CMPS/SiO_2 .

REFERENCES

- 1 Hafez M A H, Kenawy I M M, Akl M A, Lashein R R. *Talanta*, 2001, 53: 749 ~ 760
- 2 Abdelaal M Y, Kenawy I M M, Hafez M A H. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77: 3044 ~ 3088
- 3 Kavakli C, Özvatani N, Tuncel S A, Salih B. *Anal Chim Acta*, 2002, 464: 313 ~ 322
- 4 Carre E L, Lewis N, Ribas C, Wells A. *Org Process Res and Dev*, 2000, 4: 606 ~ 610
- 5 Xu M C, Ou Z Z, Shi Z Q, Xu M Ch, Li H T, Yu S X, He B L. *React & Funct Polym*, 2001, 8: 85 ~ 95
- 6 Kedem M, Margel S. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2002, 40: 1342 ~ 1352
- 7 Khan A A, Abdelaal M Y, Ali M M, Abdel-Latif E H. *Polymer*, 1998, 40: 233 ~ 241
- 8 Jang B B, Lee K, Kwon W J, Suh J. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1999, 37: 3169 ~ 3177
- 9 Sophiamma P N, Sreekumar K. *React & Funct Polym*, 1997, 35: 169 ~ 177
- 10 Shen Yanling (申艳玲), Yang Yunfeng (杨云峰), Gao Baojiao (高保娇), Zhu Yong (朱勇). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, (6): 531 ~ 537
- 11 Ingall D K, Honeyman C H, Mercure J V, Bianconi P A, Kunz R R. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(15): 3607 ~ 3613
- 12 El Harrak A, Carrot G, Oberdisse J, Jestin J, Boué F. *Polymer*, 2005, 46(4): 1095 ~ 1104
- 13 Dkhissi A, Esteve A, Jeloica L, Esteve D, Djafari Rouhani M. *Chem Phys Lett*, 2004, 400: 353 ~ 356
- 14 Neoh K G, Tan K K, Goh P L, Huang S W, Kang E T, Tan K L. *Polymer*, 1999, 40(4): 887 ~ 893
- 15 Ding X, Zhao J, Liu Y, Zhang H, Wang Z. *Mater Lett*, 2004, 58: 3126 ~ 3130
- 16 Husseman M, Malmstrom E E, McNamara M. *Macromolecules*, 1999, 32: 1424 ~ 1431
- 17 Gao Baojiao (高保娇), Wang Ruixin (王蕊欣), Jiu Hongfang (酒红芳), Kong Delun (孔德伦). *J Appl Polym Sci*, 2006, 102: 5808 ~ 5817

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CHLOROMETHYLATED POLYSTYRENE-GRAFTED PARTICLES OF MICRON-SIZED SILICA GEL

QI Changsheng, GAO Baojiao, LIU Qing

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract The grafting polymerization of styrene on micron-sized silica gel particles was performed in solution polymerization system with the manner of “grafting from”, and grafting particles PSt/SiO_2 were obtained. Chloromethylation reaction for the polystyrene grafted on silica gel particle surfaces was allowed to be carried out by using a novel chloromethylation reagent, 1,4-bis(chloromethoxy)butane (BCMB), and chloromethylated polystyrene-grafted silica gel particles, CMPS/SiO_2 , were prepared and these composite particles also can be called as “composite-type chloro-sphere”. The grafting degree of PSt/SiO_2 was analyzed with thermogravimetric analysis (TG), and the morphology of PSt/SiO_2 particles was examined with scanning electron microscope (SEM). The chemical structure and composition of CMPS/SiO_2 particles were characterized using infrared spectrum (FTIR) and Volhard method. The effects of various factors on the chloromethylation reaction of PSt/SiO_2 were mainly examined. The experimental results show that the method for preparing the composite-type chloro-sphere CMPS/SiO_2 in this study not only is environmentally friendly, but also is easy to be controlled. Various factors, such as reaction time, solvents, catalysts and their used amount and the use level of BCMB will influence the preparation of the composite particle CMPS/SiO_2 greatly. The effects of these factors exhibit in two aspects: (1) they affect the chloromethylation degree of CMPS/SiO_2 ; (2) they inhibit or accelerate the Friedel-Crafts crosslinking reaction between polystyrene macromolecular chains grafted on the surfaces of silica gel particles. The CMPS/SiO_2 with about 16 wt% of chlorine content (based on the grafted polystyrene) can be prepared when the reaction was carried out at room temperature for about 8 h using CH_2Cl_2 as solvent and SnCl_4 as catalyst.

Keywords Styrene, Silica gel, 1,4-Bis(chloromethoxy)butane, Grafting polymerization, Chloromethylation reaction