

构建芳叔胺-BPO 氧化还原引发体系实现苯乙烯 在硅胶微粒表面的高效接枝聚合*

张妍妍 高保娇** 顾来沅 赵兴龙

(中北大学化工系 太原 030051)

摘要 首先使用偶联剂 γ -氨丙基三甲氧基硅烷 (AMPS) 对微米级硅胶微粒进行了表面改性, 制得表面带有伯胺基的改性微粒 SiO_2 -AMPS, 接着使 4-(二乙氨基)水杨醛 (DEAS) 与微球 SiO_2 -AMPS 发生席夫碱反应, 制得表面含有芳叔胺基的改性微粒 SiO_2 -DEAS. 使改性微粒 SiO_2 -DEAS 表面的芳叔胺基团与溶液中的 BPO 构成氧化-还原引发体系, 实现了油性单体苯乙烯 (St) 在硅胶微粒表面的引发接枝聚合, 制得了高接枝度 (27 g/100g) 的接枝微粒 SiO_2 -DEAS-g-PSt. 采用红外光谱 (FTIR)、扫描电镜 (SEM) 及热重分析 (TGA) 等方法对接枝微粒 SiO_2 -DEAS-g-PSt 进行了表征. 在此基础上, 重点研究了主要因素对芳叔胺-BPO 体系引发 St 接枝聚合的影响. 研究表明, 与在固体微粒表面引入可聚合双键的“穿过接枝” (grafting through) 法相比, 芳叔胺-BPO 体系引发的接枝聚合, 由于活性位点位于载体表面, 故具有高的接枝度, 是油性单体的一种高效率的表面引发接枝法. 为制得高接枝度的接枝微粒 SiO_2 -DEAS-g-PSt, 适宜的温度为 50℃, 适宜的 BPO 用量为单体的 3 wt% 左右, 适宜的单体浓度为 10 wt%.

关键词 聚苯乙烯, 氧化-还原引发体系, 芳叔胺, 表面引发接枝, 硅胶

将功能大分子接枝于无机微粒表面, 使功能大分子的功能性与无机微粒优良的物理化学性能相结合, 是目前制备功能性复合微粒的重要途径. 在无机微粒 (微米级及纳米级) 表面接枝功能大分子, 可以赋予粒子许多新的特性, 如吸附性能、化学活性、生物活性、生物相容性、光学活性及可分散性等, 可广泛应用于色谱固定相、非均相催化、酶的固定化、生物大分子的分离、高性能吸附材料、传感器构建以及塑料的增强增韧等众多科学研究与实际应用领域^[1-7]. 聚苯乙烯 (PSt) 不仅价格较为低廉、具有一定的力学性能与热稳定性, 更重要的是 PSt 是一种具有良好的可化学修饰性的聚合物, 是众多功能高分子材料的前驱体. 将聚苯乙烯接枝于无机微粒表面, 再将接枝聚苯乙烯进行功能化改性, 可制得多种功能性复合微粒材料^[8-12].

采用化学接枝法在固体微粒表面接枝大分子的方法, 可分为“接枝到” (grafting onto) 法与“接出” (grafting from) 法^[13,14]. 前者是通过聚合物端基官能团与微粒材料表面活性基团之间的化学反

应, 将聚合物偶合接枝到微粒表面, 故又被称为“偶合接枝” (coupling graft) 法; 后者则是通过在微粒材料表面引入可以聚合的活性位点 (或可聚合双键^[15] 或引发基团^[16]) 使单体从微粒表面开始发生聚合, 实现接枝聚合. “接出”法具有接枝度高的优点, 故被广泛应用. 在“接出”法中, 若在固体微粒表面引入引发基团, 称为“表面引发接枝” (surface-initiated grafting) 法, 由于引发物种位于微粒表面, 故接枝聚合的效率更高^[17,18] (此法也包括表面引发的各种活性聚合^[19,20], 只不过反应条件比较严格). 但是, 在固体微粒表面引入引发基团往往是比较困难的.

在固体微粒表面若存在有脂肪胺基, 可以构成胺基-过硫酸盐氧化还原引发体系, 引发水溶性单体在水溶液体系中进行表面引发接枝聚合^[21-24]. 对于油性单体, 能否也可形成类似的氧化还原引发体系, 使之在固体微粒表面得以表面引发接枝聚合. 针对这个问题, 本文通过分子设计, 设法将芳叔胺基团引入微米级硅胶微粒表面, 构成芳叔胺基-过氧化苯甲酰 (BPO) 氧化还原引

* 2011-05-17 收稿, 2011-08-31 修稿; 山西省自然科学基金 (基金号 201002100843) 资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: gaobaojiao@126.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11157

发体系,在硅胶微粒表面产生自由基,实现了苯乙烯(St)的表面引发接枝聚合,制得了高接枝度(27 g/100g)的复合微粒 SiO_2 -DEAS-g-PSt,并较深入地研究了在芳叔胺基-BPO 体系引发作用下,油溶性单体 St 在硅胶微粒表面接枝聚合的过程与机理. 芳叔胺基-BPO 氧化还原引发体系所引发的油溶性单体的接枝聚合,尚鲜有文献报道. 本文的研究结果不仅在表面引发接枝聚合方面具有明显的科学意义,而且对于制备高接枝度的非水溶聚合物/无机复合微粒,提供了有价值的参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅胶(120-160 目,青岛海洋化工有限公司),试剂级; γ -氨丙基三甲氧基硅烷(AMPS,商品名 KH-540,应城市德邦化工新材料有限公司),分析纯; γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS,商品名 KH-570,南京曙光化工集团有限公司),分析纯;4-(二乙氨基)水杨醛(DEAS,上海浩深贸易有限公司),试剂级;苯乙烯(St,天津市天力化学试剂有限公司),分析纯,使用前经减压蒸馏提纯;过氧化苯甲酰(BPO,上海中利化工厂),分析纯;其它所用试剂均为市售分析纯试剂.

1700 型傅立叶红外光谱仪(FTIR,美国 Perkin-Elmer 公司);438VP 型扫描电子显微镜(SEM,英国 LEO 公司);STA449 型热重分析仪(德国耐驰公司),空气气氛,升温速度为 10 K/min.

1.2 表面含芳叔胺基的硅胶微粒的制备

1.2.1 使用偶联剂 AMPS 表面改性硅胶微粒

首先对硅胶进行活化处理方法是取 30 g 的硅胶置于 150 mL 浓度为 5% 的甲烷磺酸水溶液中,在 90℃ 搅拌条件下活化 8 h,活化后的硅胶用蒸馏水反复洗涤至中性,抽滤,真空干燥. 将 10 g 活化硅胶加入到 100 mL 水溶剂中,并加入 10 mL 的偶联剂 AMPS,在 50℃ 下反应 24 h,抽滤后的产物用乙醇反复洗涤,真空干燥,即制得表面含伯胺基的改性硅胶微粒 SiO_2 -AMPS. 采用热失重法与酸碱滴定法(测定伯胺基)2 种方法,测定微粒 SiO_2 -AMPS 表面的 AMPS 键合量,两种方法测定结果十分吻合,本研究使用的改性微粒 SiO_2 -AMPS,其

表面 AMPS 的键合量为 1.50 mmol/g.

1.2.2 席夫碱反应制备表面含芳叔胺基的改性硅胶微粒

将 10 g 改性微粒 SiO_2 -AMPS 与 10 g DEAS 加入到 100 mL 乙醇中,使 SiO_2 -AMPS 微粒表面的伯胺基与 DEAS 的醛基之间的席夫碱反应,在回流温度下进行 12 h. 结束反应后,抽滤,分离出产物微粒,用乙醇反复洗涤,真空干燥,即得表面含芳叔胺基的改性微粒 SiO_2 -DEAS. 采用热失重法测定改性微粒 SiO_2 -DEAS 的失重程度,结合改性微粒 SiO_2 -AMPS 的失重数据,得到改性微粒 SiO_2 -DEAS 表面 DEAS 的键合量为 0.90 mmol/g. KBr 压片法测定改性微粒 SiO_2 -DEAS 的红外光谱,表征其化学结构.

1.3 苯乙烯的表面引发接枝聚合及产物微粒的表征

1.3.1 苯乙烯的接枝聚合

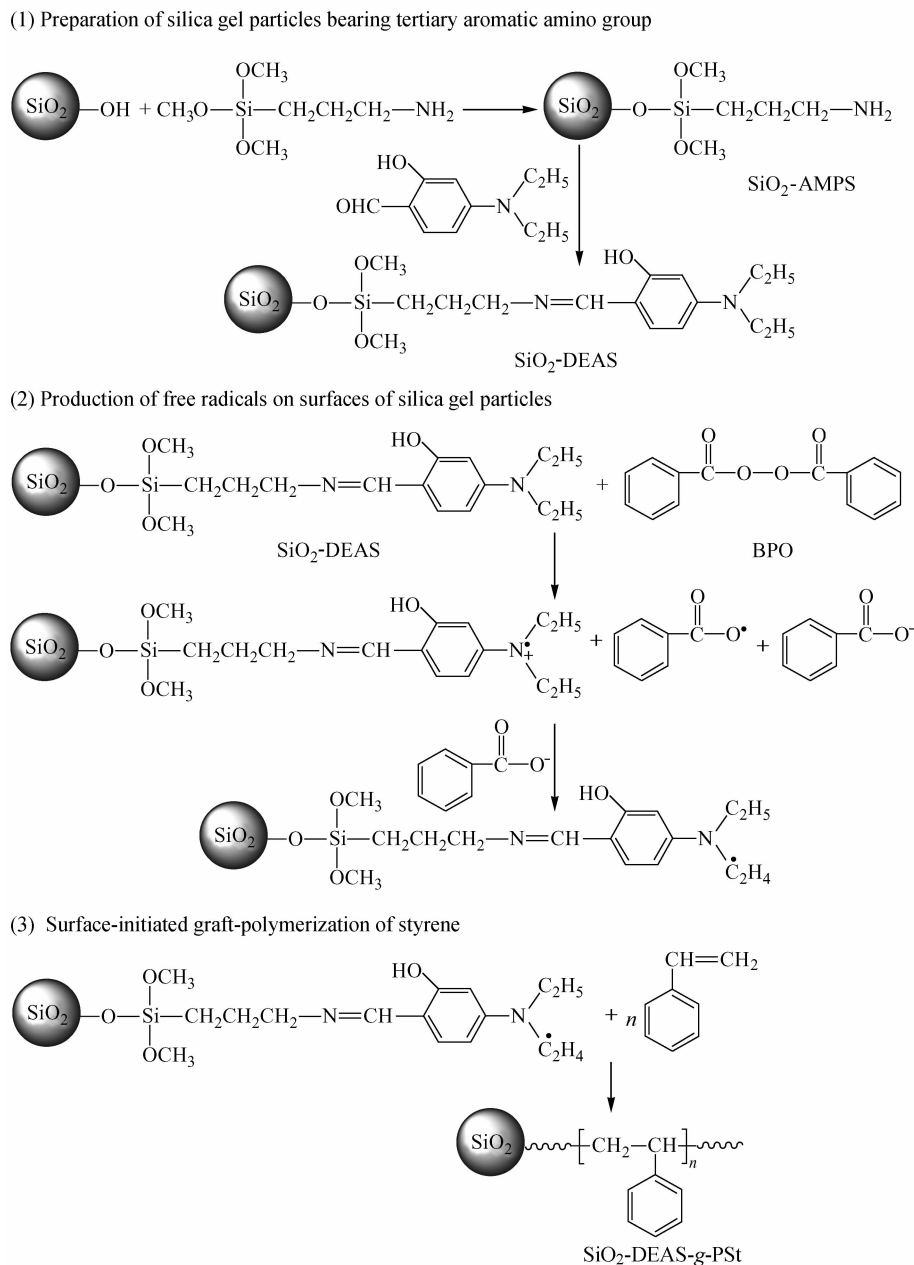
在溶液聚合体系中实施单体 St 在硅胶表面的接枝聚合. 在装有电动搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口烧瓶中加入 1 g 的改性微粒 SiO_2 -DEAS,再加入 135 mL DMF 和 15.7 mL 单体 St,通氮气 30 min,以排除体系中的空气,然后将体系的温度升至 50℃,加入 0.4242 g 引发剂 BPO,恒温并在搅拌条件下进行接枝聚合反应. 反应结束后,抽滤,将产物微粒在索氏抽提器中用甲苯抽提 24 h,以除去物理吸附在微粒表面的聚合物,然后进行真空干燥,即得到接枝微粒 SiO_2 -DEAS-g-PSt.

1.3.2 接枝微粒 SiO_2 -DEAS-g-PSt 的表征

采用溴化钾压片法分别测定接枝前和接枝后硅胶微粒的红外光谱(FTIR),以表征与确认接枝微粒的化学结构;使用扫描电子显微镜(SEM),观察接枝微粒的形貌;采用热重法(TGA)测定接枝微粒 SiO_2 -DEAS-g-PSt 的失重程度,结合改性微粒 SiO_2 -DEAS 的失重数据,测定接枝微粒 SiO_2 -DEAS-g-PSt 表面聚苯乙烯 PSt 的接枝度(grafting degree, GD, g/100g).

1.3.3 考察各种因素对接枝聚合的影响

固定其它反应条件,分别系列地改变接枝聚合体系的主要反应条件,以考察它们对接枝聚合反应的影响,从而探索芳叔胺基-BPO 体系所引发的油溶性单体接枝聚合的机理. 所考察的因素包括反应时间、反应温度、引发剂用量及单体浓度.

Scheme 1 Reaction process of graft polymerization of St on SiO₂-DEAS particles

2 结果与讨论

2.1 芳叔胺基-BPO 体系引发 St 在硅胶微粒表面接枝聚合的反应过程

本文先用偶联剂 AMPS 对硅胶微粒进行表面改性,将伯胺基引入硅胶微粒表面,制得改性微粒 SiO₂-AMPS,然后使之与 4-(二乙氨基)水杨醛 (DEAS) 发生席夫碱反应,制得表面含有芳叔胺基的改性微粒 SiO₂-DEAS; 改性微粒 SiO₂-DEAS 表面的芳叔胺基与 DMF 溶液中的 BPO 构成氧化-还原引发体系,在硅胶微粒表面产生自由

基^[25-27]; 溶液中单体 St 被引发,进行表面接枝聚合,最终制得接枝微粒 SiO₂-DEAS-g-PS. 在芳叔胺基-BPO 引发体系作用下,单体 St 表面引发接枝聚合的反应过程如图式 1 所示.

2.2 接枝微粒 SiO₂-DEAS-g-PS 的表征

2.2.1 接枝微粒的红外光谱

图 1 给出了 4 种微粒 (SiO₂、SiO₂-AMPS、SiO₂-DEAS 和 SiO₂-DEAS-g-PS) 的红外光谱图.

与 SiO₂ 的红外光谱相比,在改性微粒 SiO₂-AMPS 的谱图中,3440 cm⁻¹ 附近与硅羟基相关 (与缔合态硅羟基以及吸附水相关) 的吸收峰,已

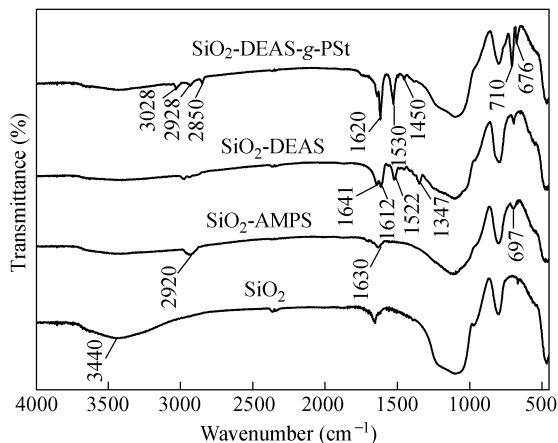


Fig. 1 IR spectra of four kinds of particles

大为减弱. 与此同时出现了 3 个新峰: 1630 cm^{-1} 处出现了伯胺基 N—H 键的变形振动吸收峰; 697 cm^{-1} 处出现了伯胺基 N—H 键的弯曲振动吸收峰; 3350 cm^{-1} 附近伯胺基 N—H 键的伸缩振动吸收峰与 3440 cm^{-1} 处减弱了的硅羟基的宽峰相互交叠, 形成了以 3400 cm^{-1} 为中心的一个宽峰, 同时在 2920 cm^{-1} 处出现了 C—H 键的不对称伸缩振动吸收峰. 上述谱峰数据的变化表明, 偶联剂 AMPS 与硅羟基发生了反应, 已键合在硅胶微粒表面.

在改性微粒 SiO_2 -DEAS 的谱图中, 上述键合 AMPS 的诸伯胺基的特征吸收已大为减弱, 与此同时在 1641 cm^{-1} 处出现了 C=N 的伸缩振动吸收峰, 在 1347 cm^{-1} 处出现了与芳环碳相连的 C—N 伸缩振动吸收峰, 且在 1522 和 1612 cm^{-1} 处出现了苯环的骨架伸缩振动吸收峰, 上述谱峰数据的变化充分证实 DEAS 已与改性微粒 SiO_2 -AMPS 表面的伯胺基发生了席夫碱反应, DEAS 已键合在硅胶微粒表面, 形成了表面带有芳叔胺基的改性微粒 SiO_2 -DEAS. 在接枝微粒 SiO_2 -DEAS-g-PSt 的谱图中, 显示出聚苯乙烯的诸特征吸收峰, 比如于 1620 、 1530 及 1450 cm^{-1} 等处的聚苯乙烯苯环骨架振动吸收, 以及 2928 cm^{-1} 等处主链上亚甲基的伸缩振动吸收. 需要指出的是, 受 SiO_2 强吸收背景的影响, 改性微粒与接枝微粒的诸特征吸收都显得很弱.

2.2.2 接枝微粒的形貌

图 2 分别给出了 SiO_2 微粒与接枝微粒 SiO_2 -DEAS-g-PSt 的扫描电镜照片. 从图 2(a) 中看到, 接枝前 SiO_2 颗粒表面比较粗糙, 凹凸不平; 而从图 2(b) 中看到, 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的填补包覆作用所致.

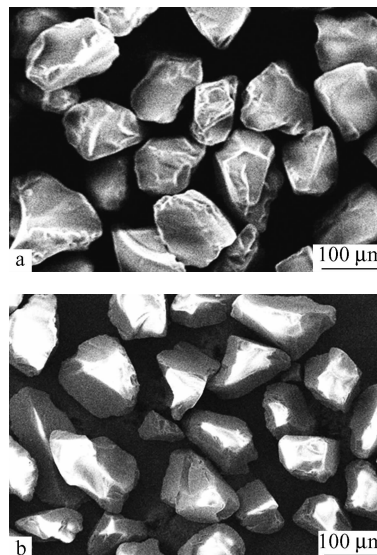


Fig. 2 SEM photographs of (a) SiO_2 and (b) SiO_2 -DEAS-g-PSt

2.2.3 接枝微粒的热失重谱图

图 3 为改性微粒 SiO_2 -DEAS 与接枝微粒 SiO_2 -DEAS-g-PSt 的热失重谱图.

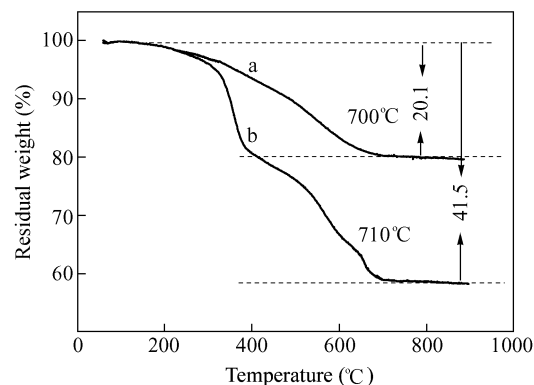


Fig. 3 TGA curves of (a) SiO_2 -DEAS particles and (b) SiO_2 -DEAS-g-PSt particles

采用无机微粒接枝聚合物体系热失重谱线的一般方法^[28,29]对图 3 进行分析, 由图可以看出, 改性微粒 SiO_2 -DEAS 与接枝微粒 SiO_2 -DEAS-g-PSt 均在 150°C 附近明显分解失重(之前为吸附水的挥发失重), 改性微粒 SiO_2 -DEAS 于 700°C 分解完毕, 失重 20.1%, 相应于偶联剂 AMPS 与芳叔胺化试剂 DEAS 的总量; 接枝微粒 SiO_2 -DEAS-g-PSt 于 710°C 分解完毕, 失重 41.5%; 因此, 所分析的接枝微粒 SiO_2 -DEAS-g-PSt 样品, 表面 PSt 的接枝度为 21.4 g/100g.

2.3 芳叔胺-BPO 表面引发接枝聚合体系的高接枝度特点

2.3.1 与“穿过”法相比较

在前述的“接出”法中,如果先在微粒材料表面引入可聚合双键,然后再实施单体的接枝聚合,又称为“穿过”法(grafting through)^[17]. 只要使偶联剂 MPS 与无机微粒表面的羟基反应,即可将可聚合双键引入无机微粒表面,方便地进行接枝聚合,制备聚合物/无机复合微粒,这是被人们经常采用的接枝聚合方法^[30,31]. 为进行比较,本研究用偶联剂 MPS 改性硅胶微粒,制得改性微粒 SiO₂-MPS(表面带有可聚合双键). 采用偶联剂键合量约为 0.95 mmol/g 的改性微粒 SiO₂-MPS,按文献[32]的方法与反应条件,以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂进行了 St 的接枝聚合,制备了接枝微粒 SiO₂-DEAS-g-PSt;与此同时也采用 DEAS 键合量相近(0.90 mmol/g)的改性微粒 SiO₂-DEAS(表面带有芳叔胺基团),依本研究的新方法并在适宜反应条件下进行了 St 的接枝聚合,制备了接枝微粒 SiO₂-DEAS-g-PSt. 图 4 给出了两种体系中 PSt 接枝度随时间的变化曲线.

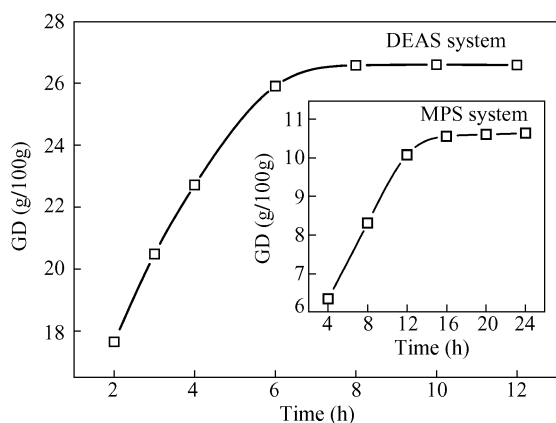


Fig. 4 Variation curves of PSt grafting degree with time for two systems

MPS system: temperature, 75°C; St concentration, 10%; used amount of BPO, 1.5%

DEAS system: temperature, 50°C; St concentration, 10%; used amount of BPO, 3.0%

从图 4 中可以清楚地发现,上述 2 种接枝聚合体系中,虽然改性微粒 SiO₂-MPS 表面偶联剂 MPS 的键合量,与改性微粒 SiO₂-DEAS 表面还原性组分 DEAS 的键合量几乎相同,但所制备的接枝微粒 SiO₂-DEAS-g-PSt 的接枝度却具有显著的差别. 以 SiO₂-DEAS 为基质时,在较低的温度

(50°C)与较短的时间(8 h)内,PSt 的接枝度高达 27 g/100g;但以 SiO₂-MPS 为基质时,在较高的温度(75°C)与较长的时间(16 h)内,PSt 的接枝度仅有 10 g/100g,充分显示了表面接枝聚合法高接枝度的特点.

当以 SiO₂-DEAS 为基质时,硅胶微粒表面的芳叔胺基团与溶液中的 BPO 构成氧化-还原引发体系,在硅胶微粒表面产生大量自由基,在短时间内,微粒表面就会形成大量接枝的聚合物链,导致高的接枝度. 但是,当以 SiO₂-MPS 为基质时,溶液中的过氧化苯甲酰首先热分解产生引发剂自由基,然后引发溶液中的单体形成单体自由基,可再进一步形成聚合物自由基. 只有当溶液中的自由基扩散至硅胶微粒表面时,才能使 MPS 分子中的双键发生加成聚合反应,形成接枝聚合物链. 显然,接枝聚合的速率较慢,在一定时间内,微粒表面形成的接枝聚合物链的数目是有限的,导致了低的接枝度.“穿过”法虽也属“接出”法,但其接枝效率远不如“表面引发接枝聚合法”高.

2.3.2 与脂肪胺-BPO 体系相比较

如前所述,在制备改性微粒 SiO₂-DEAS 时,首先使用偶联剂 KH-540 对硅胶微粒进行了表面改性,将伯胺基引入硅胶微粒表面,制得改性微粒 SiO₂-AMPS. 本研究以微粒 SiO₂-AMPS 为基质,使微粒表面的脂肪胺基与溶液中的 BPO 构成氧化-还原引发体系,考察了脂肪胺-BPO 体系引发单体 St 接枝聚合的效果,并与芳叔胺-BPO 表面引发接枝聚合体系进行了比较. 图 5 给出了 2 种胺基体系依本研究的新方法,适宜反应条件下 PSt 接枝度随时间的变化曲线.

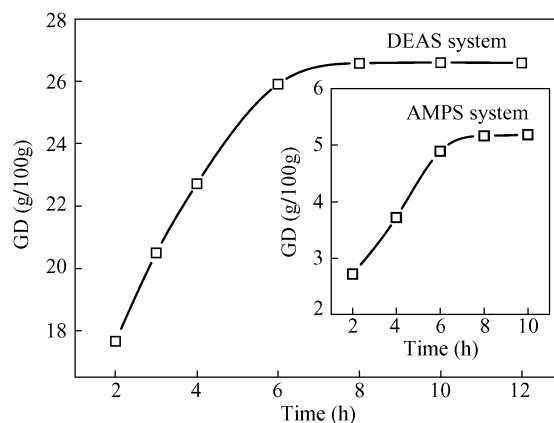


Fig. 5 Variation Curves of PSt grafting degree with time for two kinds of amino group-containing systems

图 5 中清楚地显示,当以微粒 SiO_2 -AMPS 为基质时,苯乙烯接枝聚合的效果很差,反应 8 h, PSt 的接枝度仅为 5 g/100g,其效果仅为芳叔胺-BPO 体系的 1/5. 芳叔胺-有机过氧化二酰组成的氧化还原体系,活化能较低,这是由芳叔胺基团的化学结构所决定的,是油性单体聚合常被使用的引发体系^[25,26],在本研究中将其用于油性单体的表面引发接枝聚合,也得到了好的结果. 而脂肪胺-有机过氧化二酰体系,可能由于氧化还原引发的活化能高,脂肪胺-BPO 不能构成有效的氧化-还原引发体系,故以 SiO_2 -AMPS 为基质时,聚苯乙烯接枝度很低.

2.4 主要因素对表面引发接枝聚合的影响

2.4.1 温度的影响

固定其它条件,改变接枝聚合温度进行接枝聚合,图 6 为接枝聚合 8 h 时, PSt 接枝度随温度的变化曲线. 从图 6 可以看到,接枝度随着接枝聚合温度的升高呈现先增大后下降的变化规律,温度为 50℃ 时,具有最大的接枝度 (26.65 g/100g). 产生这一现象的原因是:硅胶微粒表面的芳叔胺基与 BPO 构成的氧化-还原引发体系,其产生自由基的氧化-还原反应具有一定的活化能,在较低温度时,随着温度的升高,氧化-还原引发反应速率加快,接枝聚合反应的总速率加大,当温度升至 50℃ 时,氧化-还原引发反应速率很大,微粒表面产生大量自由基,使接枝度达到最大值;超过 50℃ 后,溶液中 BPO 的热分解速率加大,参与氧化-还原引发反应的 BPO 分子数目减少,表面引发接枝聚合的速率减慢,相同时间内的接枝度降低.

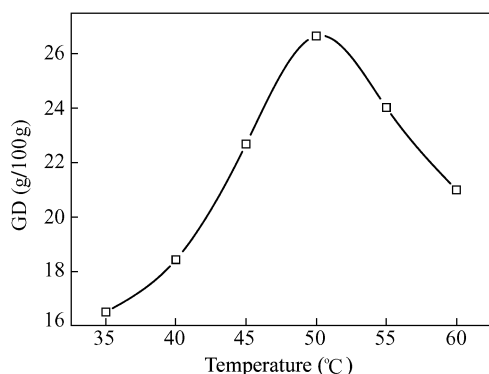


Fig. 6 Effect of temperature on grafting degree
St concentration: 10%; Used amount of BPO: 3.0%;
Reaction time: 8 h

2.4.2 溶液中引发剂用量的影响

固定其它条件,改变溶液中 BPO 的用量(单体质量的百分数)进行接枝聚合,图 7 为接枝聚合 8 h 时, PSt 接枝度随 BPO 用量的变化曲线.

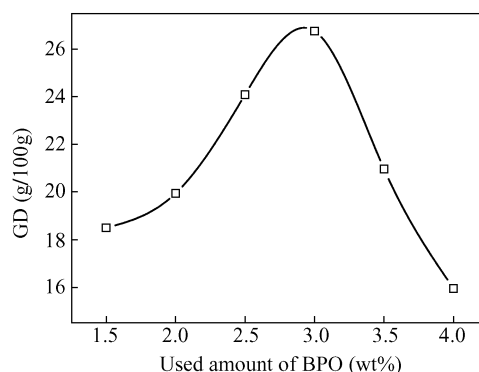


Fig. 7 Effect of used amount of BPO on grafting degree
Reaction temperature: 50°C; St concentration: 10%; Reaction time: 8 h

从图 7 可以看到,接枝度随着溶液中引发剂用量的增大呈现先增高后下降的变化规律,对于图 7 所显示的研究体系, BPO 用量为 3.0% 时,具有最大的接枝度 (26.75 g/100g). 其原因是溶液中引发剂用量较低时,微粒表面氧化-还原引发反应的速率较小,随着引发剂用量的增大,氧化-还原引发反应速率加快,即微粒表面产生自由基的速率加大,使接枝聚合反应加快. 当溶液中引发剂质量分数增大到 3.0% 时,可能因接枝聚合反应太快,导致短时间内在硅胶表面形成了致密的聚合物阻隔层,即在短时间内形成接枝聚合的位垒^[33,34],阻止接枝聚合继续进行,致使 8 h 中的接枝度降低;此时,溶液中 BPO 的质量分数越大,形成阻隔层的时间越短,相同时间内的接枝度就越低.

另外,从图 7 中也看出,接枝聚合体系中 BPO 的用量是比较高的 (1.5% ~ 3.0%),这可能与芳叔胺-BPO 氧化-还原引发体系的引发效率偏低有关^[27].

2.4.3 单体浓度的影响

固定其它条件,改变溶液中单体浓度(溶液的质量百分数)进行接枝聚合,图 8 为接枝聚合 8 h 时, PSt 接枝度随单体浓度的变化曲线.

从图 8 可以看到,接枝度随着溶液中单体浓度的增大呈现先增高后下降的变化规律,当单体 St 的浓度为 10% 时,具有最大的接枝度 (26.78 g/100g). 其原因是随着单体浓度的增大,接枝聚合

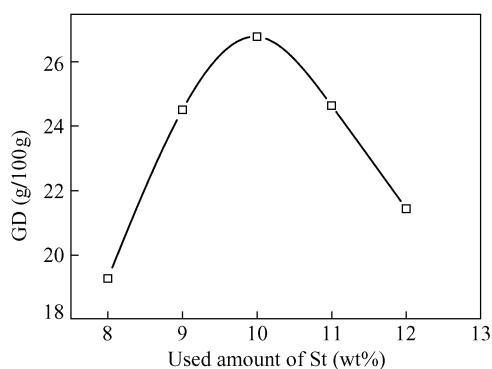


Fig. 8 Effect of monomer concentration on grafting degree
Temperature: 50°C; Used amount of BPO: 3.0%; Reaction time: 8 h

速率加快,当单体浓度增大到 10% 时,可能因接枝聚合反应的速率太快,导致短时间内在硅胶表面就会形成致密的聚合物阻隔层,即在短时间内形成接枝聚合的位垒^[33,34],阻止接枝聚合继续进行,致使 8 h 中的接枝度降低;此时,溶液中单体的浓度越大,形成阻隔层的时间越短,相同时间内的接枝度就越低。

另外,从图 8 中也看出,为得到高的 PSt 接枝度,接枝聚合体系中所需要的单体 St 浓度是比较

高的(8% ~ 10%),这也是芳叔胺-BPO 氧化-还原体系引发效率不高的一种反映。

3 结论

通过分子设计,在硅胶微粒表面引入芳叔胺基团,与溶液中的 BPO 构成氧化-还原引发体系,实施了苯乙烯的表面引发接枝聚合,制得了高接枝度的接枝微粒 SiO₂-DEAS-g-PSt. 实验结果表明,芳叔胺-BPO 体系可以有效地引发油溶性乙烯基单体在固体微粒表面接枝聚合. 与在固体微粒表面引入可聚合双键的“穿过接枝聚合法”相比,芳叔胺-BPO 体系引发的表面接枝聚合,由于活性位点位于载体表面,因此具有高接枝聚合度的特点,是一种高效率的表面引发接枝法. 若温度过高,将加快溶液中 BPO 的分解,使参与表面引发反应的 BPO 减少,导致接枝度减小,适宜的反应温度为 50°C. 在表面引发接枝聚合过程中,微粒表面所形成的聚合物阻隔层,阻碍接枝聚合的进行. 引发剂用量过大,或单体浓度过高,均使微粒表面过早地形成致密的聚合物层,使接枝度降低. 适宜的引发剂用量约为单体质量的 3.0%,适宜的单体质量分数为 10% 左右。

REFERENCES

- Zhu Yi (朱毅), Ni Caihua (倪才华), Shao Dan (邵丹), Jiang Xiang (蒋翔). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2007, (8): 765 ~ 769
- Helminen J, Paatero E. *React Funct Polym*, 2006, 66: 1021 ~ 1032
- Lei L, Liu X, Li Y F, Cui Y J, Yang Y, Qin G R. *Mater Chem Phys*, 2011, 125: 866 ~ 871
- Chen Guo (陈国), Deng Wei (邓伟), Wang Manyi (王满意), Zhang Qingwu (张庆武), Kan Chengyou (阚成友). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2010, (6): 753 ~ 758
- Panahi H A, Morshedani J, Mehmandost N, Moniri E, Galaev I Y. *J Chromatogr A*, 2010, 121: 5165 ~ 5172
- Zong S Z, Cao Y, Zhou Y M, Ju H G. *Biosens Bioelectron*, 2007, 22: 1776 ~ 1782
- Hayashida K, Tanaka H, Watanabe O. *Polymer*, 2009, 50: 6228 ~ 6234
- Bachmann S, Wang H Y, Albert K, Partch R J. *Colloid Interface Sci*, 2007, 309: 169 ~ 175
- Gao B J, Qi C S, Liu Q. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 4159 ~ 4165
- Morales G, Grieken van R, Martín A, Martínez F. *Chem Eng J*, 2010, 161: 388 ~ 396
- Lei H, Bu N J, Chen R L, Hao P, Neng S M, Tu X F, Yuen K. *Thin Solid Films*, 2010, 518: 3792 ~ 3796
- Jainae K, Sanuwong K, Nuangjammong J, Sukpirom N, Unob F. *Chem Eng J*, 2010, 160: 586 ~ 593
- Wang Y M, Wang Y J, Lu X B. *Polymer*, 2008, 49: 474 ~ 480
- Parnell A J, Martin S J, Dang C C, Geoghegan M, Jones R A L, Crook C J, Howse J R, Ryan A J. *Polymer*, 2009, 50: 1005 ~ 1014
- Bialk M, Prucker O, Rühle J. *Colloids Surf, A*, 2002, 198-200: 543 ~ 549
- Voronov A, Shafranska O. *Polymer*, 2003, 44: 277 ~ 281
- Chinthamanipeta P S, Kobukata S, Nakata H, Shipp D A. *Polymer*, 2008, 49: 5636 ~ 5642
- Mallik A K, Takafuji M, Ihara H. *Eur Polym J*, 2009, 45: 1811 ~ 1819
- Morinaga T, Ohkura M, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T. *Macromolecules*, 2007, 40: 1159 ~ 1164
- Fu G D, Shang Z H, Hong L, Kang E T, Neoh K G. *Macromolecules*, 2005, 38: 7867 ~ 7871
- Fu G Q, Li H Y, Yu H F, Liu L, Yuan Z, He B L. *React Funct Polym*, 2006, 66: 239 ~ 246

- 22 Sun T, Xu P X, Liu Q, Xue J, Xie W M. *Eur Polym J*, 2003, 39:189 ~ 192
- 23 Bayramoğlu G, Ekici G, Beşirli N, Arica M Y. *Colloids Surf, A*, 2007, 310:68 ~ 77
- 24 Bayramoğlu G, Yllmaz M, Şenel A Ü, Arica M Y. *Biochem Eng J*, 2008, 40:262 ~ 274
- 25 Walling C, Indictor N. *J Am Chem Soc*, 1958, 80:5814 ~ 5818
- 26 Feng Xinde(冯新德), Qiu Kunyuan(丘坤元). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 2005, (4):23 ~ 34
- 27 Feng Xinde(冯新德). *Synthesis Chemistry of Polymers(高分子合成化学)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1981. 118 ~ 121
- 28 Tang E, Cheng G X, Ma X L. *Powder Technol*, 2006, 161:209 ~ 214
- 29 Ngo V G, Bressy C, Leroux C, Margaillan A. *Polymer*, 2009, 50:3095 ~ 3102
- 30 Sideridou I D, Karabela M M. *Dent Mater*, 2009, 25:1315 ~ 1324
- 31 Demirel G B, Şaykara T. *Appl Surf Sci*, 2009, 255:6571 ~ 6576
- 32 Qi Changsheng(戚昌盛), Gao Baojiao(高保娇), Liu Qing(刘青). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (3):209 ~ 215
- 33 Hayashi S, Fujiki K, Tsubokawa N. *React Funct Polym*, 2000, 46:193 ~ 201
- 34 Bialk M, Prucker O, Rühle J. *Colloids Surf, A*, 2002, 198-200:543 ~ 549

CONSTRUCTING ARYL TERTIARY AMINE-BPO REDOX INITIATION SYSTEM TO REALIZE HIGHLY EFFECTIVE GRAFT-POLYMERIZATION OF STYRENE ON SILICA GEL PARTICLES

Yan-yan Zhang, Bao-jiao Gao, Lai-yuan Gu, Xing-long Zhao

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

Abstract Micro-sized silica gel particles were first surface-modified with coupling agent γ -aminopropyltrimethoxysilane (AMPS) for obtaining the modified particles SiO_2 -AMPS, on which primary amino groups were chemically attached. Subsequently, the Schiff base reaction between SiO_2 -AMPS particles and 4-(diethylamino) salicylaldehyde (DEAS) was allowed to be carried out, resulting in the modified particles SiO_2 -DEAS, on which aryl tertiary amine moieties were bonded. So a redox initiation system was constituted with the aryl tertiary amine moieties on the surfaces of SiO_2 -DEAS particles and benzoyl peroxide (BPO) in a solution, and the “surface-initiated grafting” of styrene (St) was realized, and the grafted particles SiO_2 -DEAS-*g*-PSt with a high grafting degree of 27 g/100g were prepared. The grafted particles SiO_2 -DEAS-*g*-PSt were characterized by FTIR, SEM and TGA. In this work, the effects of some factors on the graft-polymerization of styrene were mainly investigated. The experimental results show that the graft-polymerization initiated by aryl tertiary amine-BPO system has the character of high grafting degree because of the lying of active sites on the surfaces of the support particles as compared with the method of “grafting through”, in which the polymerizable double bonds are first introduced onto the surfaces of the solid particles. For those oil-soluble monomers, this is a surface-initiated grafting method with a high efficiency. In order to prepare the grafted particles SiO_2 -DEAS-*g*-PSt with a high grafting degree, 50°C should be selected as a suitable reaction temperature, a amount of BPO with 3 wt% of the monomer mass should be selected as an appropriate used amount of BPO in the solution, and the applicable monomer concentration is 10 wt% of the solution mass.

Keywords Polystyrene, Redox initiation system, Aryl tertiary amine, Surface-initiated grafting, Silica gel