

构建巯基-Ce(IV)盐氧化还原引发体系实现丙烯腈 在硅胶微粒表面的高效接枝聚合*

王晓华 高保娇** 王明娟 房晓琳

(中北大学化工系 太原 030051)

摘 要 使用偶联剂 γ -巯丙基三甲氧基硅烷(MPMS, KH-590), 对微米级硅胶微粒进行了表面化学改性, 将巯基引入硅胶微粒表面(SiO_2 -MPMS), 构成巯基-Ce(IV)盐氧化-还原引发体系, 探索研究了丙烯腈在硅胶微粒表面的引发接枝聚合, 制得了高接枝度(30 g/100g)的接枝微粒 SiO_2 -MPMS-g-PAN. 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 -MPMS-g-PAN 进行了表征. 在此基础上, 重点研究了主要因素对巯基-Ce(IV)盐体系引发 AN 接枝聚合的影响. 研究表明, 类似于羟基-Ce(IV)盐体系, 巯基-Ce(IV)盐体系也可以有效地引发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“grafting through”接枝聚合法相比, 铈盐引发的接枝聚合, 由于活性位点居于载体表面, 故具有高的接枝度, 是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 -MPMS-g-PAN, 本研究体系适宜的酸浓度为 0.25 mol/L; Ce(IV)盐浓度为 5.0×10^{-3} mol/L; 接枝聚合宜在 50℃ 下进行.

关键词 巯基, 铈盐氧化-还原引发体系, 表面引发接枝, 丙烯腈, 硅胶

将功能大分子接枝于无机微粒表面, 将功能大分子的功能性与无机微粒的优良机械性能、热与化学稳定性相结合, 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、光学活性、对金属离子的螯合性能及可分散性等, 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、新型吸附材料及塑料的增强增韧等众多科学研究与实际应用领域^[1~6]. 聚丙烯腈(PAN)是一种性能优良且成本较低的聚合物, 除用于制备合成纤维、塑料薄膜以及碳纤维等外, 在功能高分子材料领域, PAN 也有着重要的应用价值. PAN 经化学改性后可制得多种功能大分子, 比如, PAN 与羟胺反应, 腈基可转变为偕胺肟基团, 制得具有重大应用价值的偕胺肟型螯合树脂及螯合纤维^[7~10]. 因此, 将 PAN 接枝于无机微粒表面, 再将接枝 PAN 进行功能化改性, 可望制得具有重要功能的复合微粒材料. 采用化学接枝法在固体微粒表面接枝大分子的方法, 可基本分为“接枝到”(grafting to)法与“接出”(grafting from)法^[11,12]. 前者是通过聚

合物的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^[13]或引发基团^[14])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(称为表面引发接枝法, “surface-initiated grafting”), 由于引发物种位于微粒表面, 故接枝聚合的效率更高^[15,16](此法也包括表面引发的各种活性聚合^[17,18]). 但是, 在固体微粒表面引入引发基团往往是比较困难的.

Ce(IV)具有强氧化性, 铈盐对多种类型的有机化合物均可发生氧化作用, 故可构成氧化-还原型引发体系. 当铈盐与羟基化合物相遇时, 会先与羟基形成络合物, 然后发生单电子转移, 络合物歧化分解产生自由基^[19], 人们将此特点应用于含羟基聚合物微球表面的接枝聚合^[20,21]. 显然, 该法也属表面引发接枝聚合, 不仅接枝聚合温度低, 速度快, 而且由于单体的聚合反应仅以接枝聚

* 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.1105.2012.11155

合的形式存在,大大提高了接枝聚合的整体效率^[22]。

巯基的性质类似于羟基,而且在一定程度上巯基比羟基具有更强的化学活性。故本文通过分子设计,设法将巯基引入硅胶微粒表面,构成巯基-Ce(IV)盐氧化还原引发体系,探索丙烯腈(AN)表面引发接枝聚合的可行性。结果发现,巯基-Ce(IV)盐氧化还原引发体系同样可以在硅胶微粒表面产生自由基,有效地引发丙烯腈(AN)的接枝聚合,制得高接枝度(30 g/100g)的复合微粒 SiO₂-MPMS-g-PAN。本文较深入地研究了在巯基-铈盐体系引发作用下,单体 AN 在硅胶微粒表面接枝聚合的过程与机理。关于以 Ce(IV)盐为氧化剂的表面引发接枝聚合,文献中报道的多为羟基-Ce(IV)盐体系^[19,23],而巯基-Ce(IV)盐体系作用下的表面引发接枝聚合,尚鲜见报道。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,而且为制备高接枝度的聚合物/无机复合微粒提供了新的参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅胶(100-160目,青岛海洋化工有限公司),试剂级; γ -巯丙基三甲氧基硅烷(MPMS,商品名 KH-590,曲阜市万达化工有限公司),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;丙烯腈(AN,天津市福晨化学试剂厂),分析纯,使用前经减压蒸馏提纯;2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN,天津市大茂化学试剂厂),分析纯;硫酸铈铵(天津市福晨化学试剂厂),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 使用含巯基的 MPMS 对硅胶进行表面改性

首先使用甲烷磺酸对硅胶进行活化处理。取 30 g 的硅胶微粒置于 150 mL 浓度为 5% 的甲烷磺酸水溶液中,在 90℃ 搅拌活化 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。然后将 2.5 g 活化硅胶加入到 125 mL 甲苯溶剂中,并加入 2.5 mL 的偶联剂 γ -巯丙基三甲氧基硅

烷,在 110℃ 下反应 12 h,结束反应后,抽滤,产物微粒先用甲苯洗涤数次,之后再用乙醇反复洗涤,真空干燥,即制得表面含有巯基的改性硅胶微粒 SiO₂-MPMS。采用碘量法测定 SiO₂-MPMS 表面的巯基含量,本研究制备并使用的改性微粒,其表面的巯基含量为 1.80 mmol/g。

1.3 丙烯腈的表面引发接枝聚合及产物微粒的表征

1.3.1 丙烯腈的接枝聚合

在溶液聚合体系中实施 AN 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 1.5 g 的改性微粒 SiO₂-MPMS,再加入 50 mL DMF 和 4.2 mL 单体 AN,通氮气 30 min,以排除体系中的空气,将体系的温度升至 50℃,然后加入 20 mL 溶有 0.234 g 硫酸铈铵与 0.5 mL 浓硫酸的水溶液(因此反应溶剂为混合溶剂,体积比为 DMF:H₂O=5:2),恒温搅拌下进行接枝聚合反应。反应结束后,抽滤,分离出产物微粒,再在索氏抽提器中用 DMF 和甲醇的混合溶剂抽提 24 h,以除去物理吸附在微粒表面的聚合物,然后真空干燥至恒重,即得接枝微粒 SiO₂-MPMS-g-PAN。

1.3.2 接枝微粒 SiO₂-MPMS-g-PAN 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球的红外光谱,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 SiO₂-MPMS-g-PAN 表面聚丙烯腈 PAN 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中硫酸的浓度、引发剂硫酸铈铵的浓度、反应温度,考察硫酸浓度、引发剂浓度、及温度诸主要因素对接枝聚合反应的影响,从而探索接枝聚合机理。

2 结果与讨论

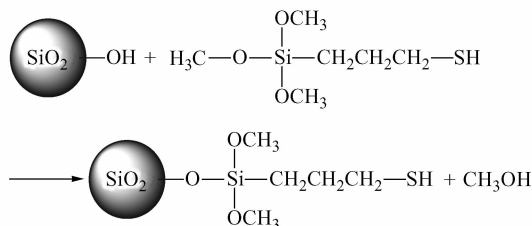
2.1 在巯基改性的硅胶微粒表面铈盐引发 AN 接枝聚合的反应过程

采用偶联剂 MPMS 对硅胶微粒进行表面改性,将巯基引入硅胶微粒表面(类似于其它硅烷偶联剂在硅胶微粒表面的改性反应^[24]);在含有硫酸铈铵和单体 AN 的溶液中,具有强氧化性铈离子 Ce⁴⁺,类似于同羟基之间的络合作用^[19],铈

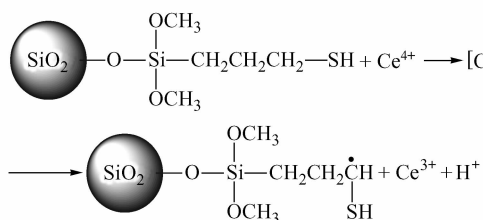
离子 Ce^{4+} 会首先与硅胶微球表面的巯基发生络合作用;然后发生单电子转移的氧化过程,络合物 $[C]$ 歧化分解,在硅胶微粒表面产生自由基,从

而引发 AN 的表面接枝聚合,最终制得接枝微粒 SiO_2 -MPMS-*g*-PAN,表面引发接枝聚合的反应过程如示意式 1 所示.

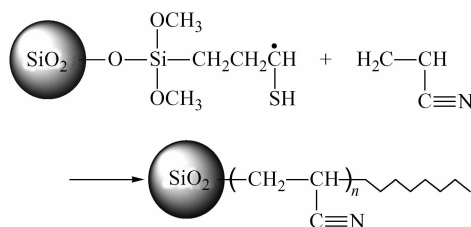
(1) Surface modification of silica gel particles with coupling agent MPMS



(2) Production of free radical on surfaces of modified particle MPMS



(3) Surface-initiated graft polymerization of AN on silica gel particles



Scheme 1 Reaction process of graft polymerization of AN on MPMS modified particles

2.2 接枝微粒 SiO_2 -MPMS-*g*-PAN 的表征

2.2.1 接枝微粒 SiO_2 -MPMS-*g*-PAN 的红外光谱

图 1 给出了硅胶微粒、改性微粒 SiO_2 -MPMS 与接枝微粒 SiO_2 -MPMS-*g*-PAN 的红外光谱图(左侧为局部放大图).与 SiO_2 的红外光谱相比,在改性微粒 SiO_2 -MPMS 的红外谱图中, 3440 cm^{-1} 附近与硅羟基相关的吸收峰,已大为减弱,与此同时在 2566 cm^{-1} 处出现了巯基 S—H 键的伸缩振动吸收峰,在 2920 cm^{-1} 处出现了 C—H 键的不对称伸缩振动吸收峰,表明偶联剂 MPMS 与硅羟基发生了反应,已键合在硅胶微粒表面.在接枝微粒 SiO_2 -MPMS-*g*-PAN 的红外谱图中,于 2250 cm^{-1} 处出现了腈基的特征振动吸收,充分表明接枝微粒 SiO_2 -MPMS-*g*-PAN 的形成.需要指出的是,受 SiO_2 强吸收背景的影响,两种微粒的诸特征吸收都显得较弱.

2.2.2 接枝微粒 SiO_2 -MPMS-*g*-PAN 的形貌

图 2 分别给出了 SiO_2 微粒与接枝微粒 SiO_2 -

MPMS-*g*-PAN 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丙烯腈的填补包覆作用所致.

2.2.3 接枝微粒的热失重谱图

图 3 为改性微粒 SiO_2 -MPMS 与接枝微粒 SiO_2 -MPMS-*g*-PAN 的热失重谱图.采用无机微粒接枝聚合物体系热失重谱线的一般方法^[25,26]对图 3 进行分析,由图可以看出,改性微粒 SiO_2 -MPMS 与接枝微粒 SiO_2 -MPMS-*g*-PAN 均在 130°C 附近明显分解失重(之前为吸附水的挥发失重),改性微粒于 730°C 分解完毕,失重 10.16%,相应于偶联剂 MPMS 的键合量(与碘量法测定结果吻合);接枝微粒于 740°C 分解完毕,失重 33.27%;因此,所分析的接枝微粒 SiO_2 -MPMS-*g*-PAN 样品,其 PAN 接枝度为 23.11 g/100g.

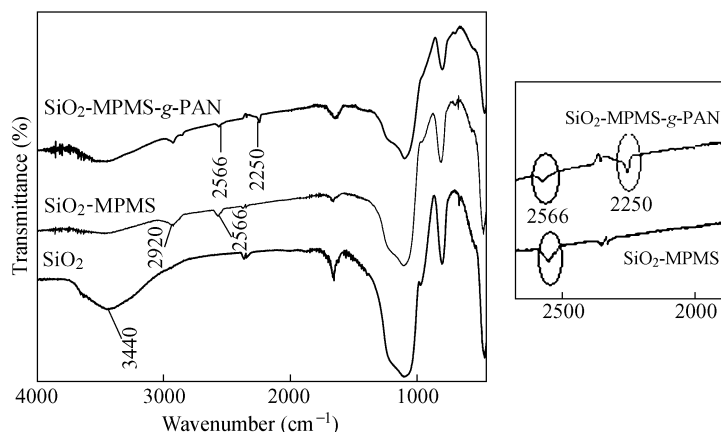
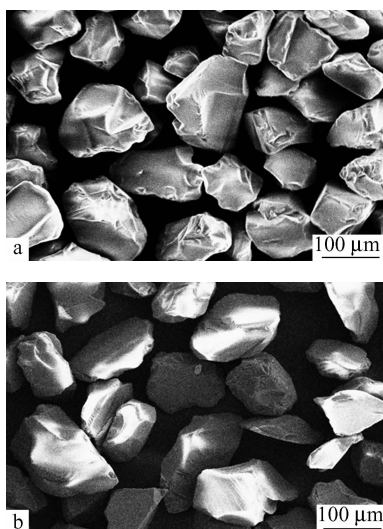
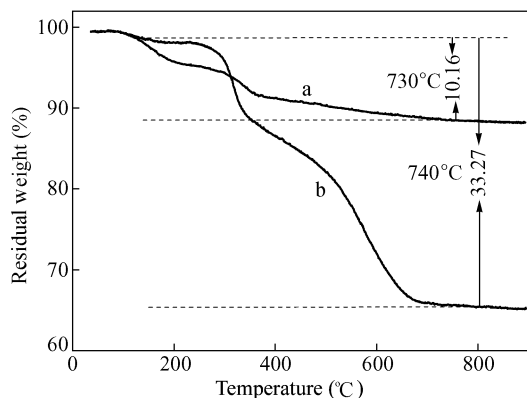


Fig. 1 Infrared spectra of three kinds of particles

Fig. 2 TEM photographs of SiO₂ (a) and SiO₂-MPMS-g-PAN (b)Fig. 3 TGA curves of (a) SiO₂-MPMS particles and (b) SiO₂-MPMS-g-PAN particles

2.3 巯基-铈盐体系表面引发接枝聚合的高接枝度特点

为进行比较,本研究也使用偶联剂 KH-570,

即 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS), 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 1.80 mmol/g 的改性微粒 SiO₂-MPS,按文献[24]的方法与反应条件,以 ABIN 为引发剂进行了 AN 的接枝聚合,制备了接枝微粒 SiO₂-MPMS-g-PAN(这是人们常用的一种接枝聚合方式);与此同时,采用偶联剂键合量相近(1.80 mmol/g)的改性微粒 SiO₂-MPMS(表面带有巯基),依本研究的新方法并在适宜反应条件下进行了 AN 的接枝聚合,制备了接枝微粒 SiO₂-MPMS-g-PAN. 图 4 给出了 2 种体系中 PAN 接枝度随时间的变化曲线.

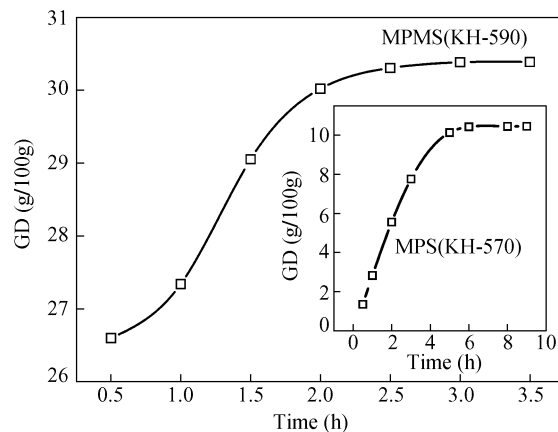


Fig. 4 Variation curves of PAN grafting degree with time for two systems

MPS system: temperature, 70°C; AN concentration, 10%; used amount of AIBN, 8.7×10^{-3} mol/L; MPMS system: temperature, 50°C; AN concentration, 7%; used amount of cerium(IV) salt, 5×10^{-3} mol/L

从图 4 中可以清楚地发现,以偶联剂键合量相同的两种改性微粒 SiO₂-MPS 与 SiO₂-MPMS 为

基质,分别采用 2 种不同的表面接枝聚合体系实施 AN 的接枝聚合时,所制备的接枝微粒 PAN 的接枝度具有显著的差别. 以 SiO_2 -MPMS 为基质时,在较低的温度(50°C)与较短的时间(3 h)内, SiO_2 -MPMS-*g*-PAN 的接枝度高达 $30\text{ g}/100\text{g}$;但以 SiO_2 -MPS 为基质时,在较高的温度(70°C)与较长的时间(6 h)内, SiO_2 -MPS-*g*-PAN 的接枝度仅有 $10\text{ g}/100\text{g}$,充分显示了氧化还原表面引发接枝聚合合法高接枝度的特点.

当以 SiO_2 -MPMS 为基质时,硅胶微粒表面的巯基与溶液中的铈盐构成氧化-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 SiO_2 -MPS 为基质时,溶液中的 AIBN 首先热分解产生自由基,然后引发溶液中的单体形成单体自由基再进一步形成聚合物自由基,只有当这三种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,接枝聚合的速率是较慢的,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. 此法虽也属“接出”法,又称为“grafting through”法^[27],是常被人们采用的接枝聚合方式,但显然,其接枝效率远不如“表面引发接枝聚合”高.

同时,从图 4 中还可以看到,无论采用哪种接枝聚合体系,在开始阶段,接枝度随反应时间的增加而增大;但当反应进行到一定时间后,接枝度几乎不再变化,显示出了接枝聚合过程的共同规律. 产生这一现象的原因是当接枝聚合进行到一定程度时,在硅胶表面形成了缠绕交迭的聚合物层,形成了阻隔层,即形成了动力学位垒,阻碍单体向微粒表面的活性位点扩散,使接枝聚合几乎处于停顿状态^[28,29],故接枝度不再随时间发生变化. 显然,对于本研究的表面引发接枝聚合体系,有效的接枝聚合时间为 3 h.

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 5 为接枝聚合 3 h 时,PAN 接枝度随温度的变化曲线.

从图 5 中看到,在较低温时,接枝度随温度的上升而增大,在 50°C 时达到最高值,然后随温度的上升接枝度反而下降. 升高温度,链引发与链增长的速率被加快,故在较低温范围,接枝度随温度

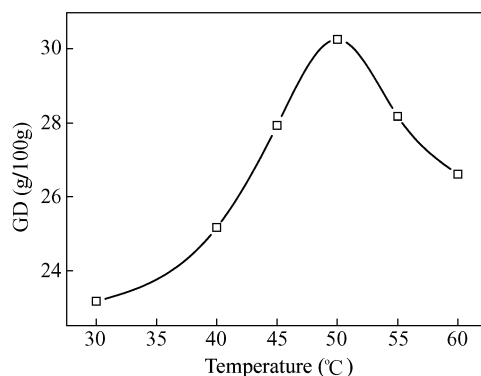


Fig. 5 Effect of reaction temperature on grafting degree

Cerium (IV) salt concentration: $5.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$;
Reaction time: 3 h; H^+ concentration: 0.25 mol/L ;
AN concentration: 0.86 mol/L

升高增大;但是,随着温度的升高,链转移与链终止反应的速率也在加快^[19],当温度超过 50°C 后,可能由于链转移与链终止反应的速率太快,导致接枝聚合的总速率反而随温度升高而减慢,致使接枝度降低. 另外,当反应温度过高时,接枝聚合反应的速率过快,在较短的时间内 ($< 3\text{ h}$),微粒表面就会形成缠绕交迭的接枝聚合物层,过早形成的动力学位垒^[29],阻碍接枝聚合的进行,这也可能是温度过高时相同反应时间内 (3 h) 接枝度降低的原因之一. 显然,在本接枝聚合体系中,制得高接枝度 SiO_2 -MPMS-*g*-PAN 微粒的适宜温度为 50°C .

2.4.2 铈盐浓度的影响

固定其它反应条件,改变硫酸铈铵的浓度进行 AN 的接枝聚合,图 6 显示出了接枝微粒 SiO_2 -MPMS-*g*-PAN 的接枝度 (接枝聚合 3 h) 与引发剂

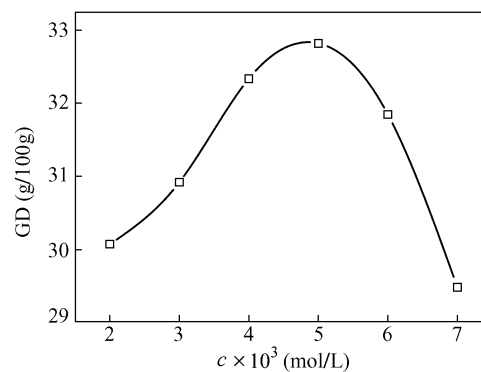


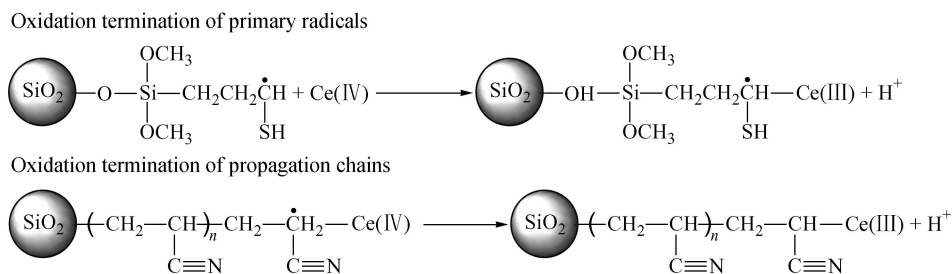
Fig. 6 Grafting degree of PAN on SiO_2 -MPMS-*g*-PAN as a function of cerium (IV) salt concentration

H^+ concentration 0.25 mol/L ; Reaction time: 3 h; Reaction temperature, 50°C ; AN concentration: 0.86 mol/L

硫酸铈铵浓度的关系曲线。

从图 6 中可以发现,随着硫酸铈铵的浓度的增加,PAN 的接枝度呈现先增大后减小的变化规律,当硫酸铈铵的浓度为 5.0×10^{-3} mol/L 时,接枝度曲线上达到 32.82 g/100g 的最大值。当铈盐浓度较小时,随着引发剂浓度的增大,微粒表面产生的初级自由基数目增多,促进接枝聚合,故 PAN 的接枝度增大。但是,在铈盐引发的接枝聚

合的体系中,其链终止方式为“氧化终止”,且体系中的初级自由基也会发生“氧化终止”而失活^[19,30],如示意式 2 所示。当铈盐浓度过大时,接枝聚合链氧化终止被加速,初级自由基的氧化终止被加剧,两种因素均会阻碍接枝聚合的进行,故出现了 PAN 的接枝度随铈盐浓度增大而降低的现象。对于本研究体系,适宜的铈盐浓度为 5.0×10^{-3} mol/L。



Scheme 2 Illustration of “oxidation termination” mechanism

2.4.3 酸度的影响

如前所述,本研究使用的溶剂为水与 DMF 的混合溶剂。 Ce^{4+} 离子具有强水解性,为抑制其水解,接枝聚合反应须在酸性介质中进行。固定其它反应条件,系列地改变硫酸的浓度,进行了接枝聚合反应,图 7 给出了接枝微粒 $\text{SiO}_2\text{-MPMS-g-PAN}$ 表面 PAN 接枝度与硫酸浓度(表示为 H^+ 离子浓度)的关系曲线。

从图 7 中可以看出,随着 H^+ 浓度的增加,接枝度呈现先增大后减小的变化规律,当 H^+ 浓度为 0.25 mol/L 时,接枝度出现最大值。在一定的 H^+ 离子浓度范围内,酸的浓度越大,对 Ce^{4+} 离子水解的抑制性越强,氧化性物种 Ce^{4+} 的浓度就越高,接枝聚合反应将不断被促进,故接枝度随酸浓度增大而提高;但是,在 Ce^{4+} 与改性微粒 $\text{SiO}_2\text{-MPMS}$ 表面的巯基相互作用从而产生初级自由基的引发步骤中,会产生 H^+ 离子(见示意式 2、3),过大的 H^+ 浓度将会抑制此步骤,从而抑制引发步骤的进行,使初级自由基数目减少,故过大的硫

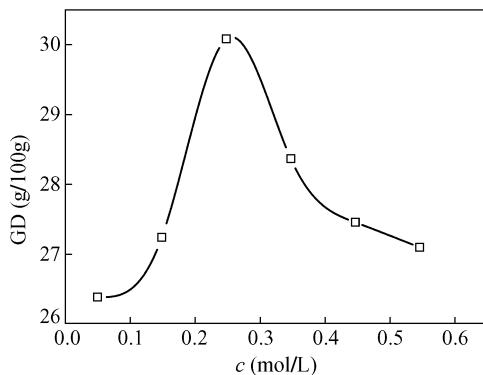
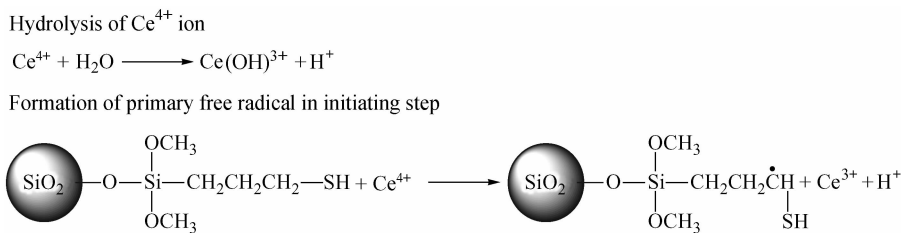


Fig. 7 Grafting degree of PAN on $\text{SiO}_2\text{-MPMS-g-PAN}$ as a function of H^+ concentration
cerium (IV) salt concentration: 5.0×10^{-3} mol/L;
Reaction time: 3 h; Reaction temperature: 50°C ; AN concentration: 0.86 mol/L

酸浓度对接枝聚合反应是不利的^[19,30]。对于本研究体系,适宜的 H^+ 浓度为 0.25 mol/L。

从上述图 5 ~ 7 可以清楚地看到,本文所探索研究的巯基-Ce(IV)盐表面引发接枝聚合体系,



Scheme 3 Illustration of H^+ ion effect on inhibiting hydrolysis of Ce^{4+} ion and initiation step

与我们前期采用的羟基-Ce(IV)盐体系接枝聚合体系^[30,31]相比,似乎接枝聚合效率更高,可能与巯基具有更高的化学活性有关,尚需进行更深入的探讨研究。

3 结论

通过分子设计,使用偶联剂 KH-590 改性硅胶微粒,将巯基引入硅胶微粒表面,与溶液中的铈盐构成氧化-还原引发体系,实施了丙烯腈的表面引发接枝聚合,制得了高接枝度的接枝微粒 SiO₂-MPMS-*g*-PAN。实验结果证实,类似于羟基-Ce(IV)盐体系,巯基-Ce(IV)盐也可以有效地引发乙烯基单体在固体微粒表面接枝聚合。由于偶联

剂 KH-590 易得,故本研究为在无机微粒表面接枝大分子提供了一种新的有效方法。与在固体微粒表面引入可聚合双键的“grafting through”接枝聚合法相比,铈盐引发的接枝聚合,由于活性位点居于载体表面,聚合反应仅以接枝聚合的形式进行,因此具有高接枝聚合效率的特点,是一种高效率的表面引发接枝法。铈盐容易发生水解,故接枝反应须在酸性介质中进行。但是,根据铈盐引发的自由基聚合机理,酸浓度要适当,铈盐的浓度也要适当。接枝聚合过程中“动力学位垒”问题也应予以考虑,为制得高接枝度的产物,需选择适宜的反应温度。

REFERENCES

- 1 Sun M, Qiu H D, Wang L C, Liu X, Jiang S X. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(18): 3904 ~ 3909
- 2 Gao B J, Kong D L, Zhang Y. *J Mol Catal A: Chem*, 2008, 286(1-2): 143 ~ 148
- 3 Kaneko Y, Imai Y, Shirai K, Yamauchi T, Tsubokawa N. *Colloids Surf, A*, 2006, 289(1-3): 212 ~ 218
- 4 Shao D D, Xu K K, Song X J, Hu J H, Yang W L, Wang C C. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 336(2): 526 ~ 532
- 5 Liu P, Wang T M. *J Hazard Mater*, 2007, 149(1): 75 ~ 79
- 6 El Harrak A, Carrot G, Oberdisse J, Jestin J, Boué F. *Polymer*, 2005, 46: 1095 ~ 1104
- 7 Saeed K, Haider S, Oh T J, Park S Y. *J Membr Sci*, 2008, 322(2): 400 ~ 405
- 8 Zhang S J, Chen S X, Zhang Q K, Li P Y, Yuan C. *React Funct Polym*, 2008, 68(4): 891 ~ 898
- 9 Das S, Pandey A K, Athawale A, Kumar V. *Desalination*, 2008, 232(1-3): 243 ~ 253
- 10 Nilchi A, Babalou A A, Rafiee R, Kalal H S. *React Funct Polym*, 2008, 68(12): 1665 ~ 1670
- 11 Revillon A, Leroux D. *React Funct Polym*, 1995, 26(1-3): 105 ~ 118
- 12 Espiard Ph, Guyot A. *Polymer*, 1995, 36(23): 4391 ~ 4395
- 13 Bialk M, Prucker O, Rühe J. *Colloids Surf, A*, 2002, 198-200: 543 ~ 549
- 14 Voronov A, Shafranska O. *Polymer*, 2003, 44(1): 277 ~ 281
- 15 Ueda J, Sato S, Tsunokawa A, Yamauchi T, Tsubokawa N. *Eur Polym J*, 2005, 41(2): 193 ~ 200
- 16 Tsubokawa N, Hayashi S, Nishimura J. *Prog Org Coat*, 2002, 44(1): 69 ~ 74
- 17 Munro N H, Hanton L R, Moratti S C, Robinson B H. *Carbohydr Polym*, 2009, 77(3): 496 ~ 505
- 18 Parnell A J, Martin S, Dang C C, Geoghegan M, Jones R A L, Crook C J, Howse J R, Ryan A J. *Polymer*, 2009, 50(4): 1005 ~ 1014
- 19 Yagci C, Yildiz U. *Eur Polym J*, 2005, 41(1): 177 ~ 184
- 20 Fanta G F, Felker F C, Shogren R L. *Carbohydr Polym*, 2004, 56(1): 77 ~ 84
- 21 Shantha K L, Harding D R K. *Carbohydr Polym*, 2002, 48(3): 247 ~ 253
- 22 Gaffar M A, El-Rafie S M, El-Tahlawy K F. *Carbohydr Polym*, 2004, 56(1): 387 ~ 396
- 23 Carrillo F, Defays B, Colom X. *Eur Polym J*, 2008, 44(12): 4020 ~ 4028
- 24 Gao Xuechao(高学超), Gao Baojiao(高保娇). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 2010, 27(3): 313 ~ 317
- 25 Tang E, Cheng G X, Ma X L. *Powder Technol*, 2006, 161(3): 209 ~ 214
- 26 Ngo V G, Bressy C, Leroux C, Margaillan A. *Polymer*, 2009, 50(14): 3095 ~ 3102
- 27 Chinthamanipeta P S, Kobukata S, Nakata H, Shipp D A. *Polymer*, 2008, 49(26): 5636 ~ 5642
- 28 Bialk M, Prucker O, Rühe J. *Colloids Surf, A*, 2002, 198-200: 543 ~ 549
- 29 Tsubokawa N, Hayashi S, Nishimura J. *Prog Org Coat*, 2002, 44(1): 69 ~ 74
- 30 Lu Jinhua(卢金华), Gao Baojiao(高保娇), Zhang Guohai(张国海). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (6): 540 ~ 545
- 31 Liu Suyu(刘苏宇), Gao Baojiao(高保娇), Fu Hongyan(付红艳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (6): 727 ~ 733

REALIZING HIGHLY EFFECTIVE GRAFT-POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE ON SURFACES OF SILICA GEL PARTICLES BY CONSTRUCTING MERCAPTO GROUP-CERIUM (IV) SALT REDOX INITIATION SYSTEM

Xiao-hua Wang, Bao-jiao Gao, Ming-juan Wang, Xiao-lin Fang

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

Abstract Micron-sized silica gel particles were chemically surface-modified with coupling agent KH-590, mercapto groups were introduced onto the surfaces of silica gel particles, and a redox initiation system of mercapto group-cerium (IV) salt was constructed. On this basis, the highly effective graft-polymerization of acrylonitrile on surfaces of silica gel particles was explored successfully, and the grafted particles SiO_2 -MPMS-*g*-PAN with a high grafting degree of 30 g/100g were obtained. The grafted particles SiO_2 -MPMS-*g*-PAN were characterized by FTIR, TGA and SEM methods. The effects of the main factors on the graft polymerization of AN were examined. The experimental results show that mercapto group-cerium (IV) salt system is similar to hydroxyl group-cerium (IV) salt system, and it can effectively initiate the vinyl monomers to be graft-polymerized on the surfaces of solid particles. As compared with the method of “grafting through”, the graft polymerization initiated by cerium (IV) salt has the character of high graft efficiency because the active sites lie on the surface of the support, and it is a highly effective method of “surface-initiated grafting”. In order to prepare the grafted particles SiO_2 -MPMS-*g*-PAN with high grafting degree in this system, the suitable H^+ concentration should be 0.25 mol/L, and the appropriate cerium (IV) salt concentration should be 5.0×10^{-3} mol/L. At the same time, the graft polymerization should be allowed to carry out at 50°C.

Keywords Mercapto group, Cerium (IV) salt, Redox initiation system, Surface-initiated grafting, Acrylonitrile, Silica gel