

表面引发接枝聚合法制备接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 及其 8-羟基喹啉功能化转变研究*

房晓琳¹ 高保娇^{1**} 黄小卫² 张永奇² 顾来沅¹

(¹ 中北大学化学工程系 太原 030051) (² 北京有色金属研究总院 北京 100088)

摘 要 通过用表面引发接枝聚合和高分子反应制备 8-羟基喹啉型复合螯合微粒. 首先使用 γ -氨丙基三甲氧基硅烷 (AMPS) 对微米级硅胶微粒进行表面改性, 制得改性微粒 AMPS-SiO₂; 使改性微粒 AMPS-SiO₂ 表面的氨基与溶液中的过硫酸盐构成氧化-还原引发体系, 实施了甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 在硅胶微粒表面的高效引发接枝聚合, 制得了接枝微粒 PHEMA/SiO₂. 又以 5-氯甲基-8-羟基喹啉 (CHQ) 为试剂, 使接枝的 PHEMA 发生大分子反应, 实现了接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 的 8-羟基喹啉功能化转变, 制得了复合微粒 HQ-PHEMA/SiO₂. 采用多种手段对两种微粒进行了表征, 重点研究了氨基-过硫酸盐表面引发接枝体系的接枝聚合机理, 并研究了 CHQ 与接枝 PHEMA 的醇羟基之间取代反应的机理, 还初步考察了功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对重金属离子的螯合吸附性能. 研究表明, 氨基-过硫酸盐表面引发接枝聚合体系具有很高的引发活性, 在室温 (30℃) 即可制得高接枝密度 (40 g/100g) 的接枝微粒 PHEMA/SiO₂; CHQ 与接枝 PHEMA 的醇羟基之间的取代反应遵循 S_N1 的反应历程, 使用强极性溶剂有利于反应的进行. 微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对重金属离子呈现很强的螯合吸附能力, 是一种功能复合微粒.

关键词 甲基丙烯酸羟乙酯, 8-羟基喹啉, 表面引发接枝聚合, 亲核取代反应, 螯合吸附

螯合吸附材料 (包括螯合树脂), 是在固体基质表面键合有对金属离子具有螯合功能基团的固体 (微粒) 材料. 螯合功能基团有多种类型, 如 8-羟基喹啉型、亚胺乙酸型、Schiff 碱型、水杨酸型以及偕胺胍型等. 在这些类型的螯合基团中, 8-羟基喹啉是一种很强的螯合配基^[1-3], 比如, 它与 Fe³⁺ 离子及 Ga³⁺ 离子的配合常数分别高达为 10³⁸ 与 10⁴⁹^[4,5], 故 8-羟基喹啉型螯合吸附材料广泛应用于多个领域, 比如金属离子的分析检测、从水介质中去除重金属离子、贵金属离子的富集与回收 (固相萃取)、金属离子的分离与纯化以及传感器的构建等^[6-10]. 显然, 通过分子设计, 采用不同途径积极发展 8-羟基喹啉型螯合吸附材料, 具有明显的科学价值. 8-羟基喹啉型螯合吸附材料的各种制备方法具有共性, 那就是设法将 8-羟基喹啉 (HQ) 及其衍生物化学键合于固体微粒表面^[11,12]. 本研究先将甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 接枝聚合于微米级硅胶微粒表面, 形成接枝微粒 PHEMA/SiO₂, 以 5-氯甲基-8-羟基喹啉 (CHQ) 为试剂, 通过大分子反应 (亲核取代反应), 实现 HQ

在接枝大分子 PHEMA 侧链的键合, 从而制得含有高密度螯合配基 HQ 的 8-羟基喹啉型螯合微粒材料 HQ-PHEMA/SiO₂, CHQ 与接枝大分子 PHEMA 的羟基之间的亲核取代反应过程, 是本文重点研究的内容之一.

“接枝到” (grafting onto) 法与“接出” (grafting from) 法, 是在固体微粒表面接枝大分子的两种基本的化学接枝法^[13,14]. “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 (一般来说, 在固体微粒表面引入引发基团往往是比较困难的), 则称为“表面引发接枝”法 (surface-initiated grafting), 由于引发物种位于微粒表面, 故接枝聚合的效率远优于将可聚合双键引入固体微粒表面的“穿过” (grafting through) 法^[15,16]. 在我们前期的接枝聚合研究中, 针对水溶性单体, 曾探索与建立了一种高效易行的表面引发接枝法^[17]. 先采用含有氨基的偶联剂 γ -氨丙基三甲氧基硅烷 (AMPS) 对硅胶微粒进行表面改性, 然后使硅胶微粒表面的氨基与溶液中的过硫酸盐构成氧化-还原引发体系, 从

* 2012-04-16 收稿, 2012-05-31 修稿; 国家自然科学基金青年科学基金 (基金号 51104023) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: gaobaojiao@126.com

而实现了甲基丙烯酸(MAA)的高效接枝聚合(PMAA的接枝度为30 g/100g)。本研究仍采用该法,在水溶液体系中实施了HEMA的表面引发接枝聚合,制得了高接枝度的接枝微粒PHEMA/SiO₂,并进一步验证了该表面引发接枝聚合法的特点与接枝聚合机理,这是本文研究的另一重点内容。

总之,本研究通过接枝聚合与大分子反应两种反应过程,制备了功能复合微粒HQ-PHEMA/SiO₂,该微粒材料将8-羟基喹啉基团的强螯合特性与硅胶微粒的高比表面、优良的机械强度与热稳定性结合于一体,且其表面含有高密度的螯合基团HQ(由于HQ是键合于接枝大分子链节的侧基),因而是一种优良的复合型螯合吸附材料,在分析检测、环境保护、金属资源的再利用等科技领域,将具有潜在的科学价值,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(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;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA,天津化学试剂研究所),分析纯,使用前经减压蒸馏提纯;过硫酸铵(天津市大茂化学试剂),分析纯;5-氯甲基-8-羟基喹啉(CHQ),自制^[18];N,N-二甲基甲酰胺(DMF,天津市博迪化工有限公司),分析纯;二甲亚砜(DMSO,天津市瑞金特化学品有限公司),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);THZ-92C气浴恒温振荡器(上海博迅实业有限公司医疗设备厂);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 表面引发接枝法制备接枝微粒 PHEMA/SiO₂

1.2.1 用含氨基的偶联剂 KH-540 对硅胶进行表面改性

参照文献[17],用偶联剂 γ -氨丙基三甲氧基硅烷对硅胶微粒进行表面改性,主要步骤为将10 g经活化的硅胶微粒加入到100 mL水溶剂中,并加入10 mL的偶联剂 γ -氨丙基三甲氧基硅烷,在

50℃下反应24 h,即制得硅胶表面含伯胺基的改性微粒AMPS-SiO₂。采用酸碱滴定法与热失重法测定微粒AMPS-SiO₂表面的氨基含量,本研究使用的改性微粒AMPS-SiO₂表面的KH-540含量为1.50 mmol/g,即改性微粒AMPS-SiO₂表面的氨基含量为1.50 mmol/g。

1.2.2 在硅胶表面接枝聚合 HEMA

在水溶液聚合体系中实施单体甲基丙烯酸羟乙酯HEMA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1.0 g的改性微粒AMPS-SiO₂,再加入50 mL DMF和5 mL单体HEMA,通氮气30 min,排除反应体系中的空气,然后将体系温度升至30℃,向反应体系中加入50 mL溶有0.0537 g引发剂过硫酸铵的水溶液(因此反应溶剂为混合溶剂,体积比为DMF:H₂O=1:1),恒温于30℃并在搅拌条件下进行HEMA的表面引发接枝聚合,反应12 h后,抽滤,得到接枝微粒PHEMA/SiO₂。将接枝微粒在索氏抽提器中用甲醇抽提24 h,以除去物理吸附在接枝微粒表面的聚合物,然后进行真空干燥至恒重。

需要说明的是,在纯水溶液中实施接枝聚合时,由于聚合体系活性过高,接枝聚合及水溶液中的均聚合速率都很快,即使在20℃的室温下进行,产物中也会出现接枝微粒被均聚物包裹为颗粒的现象,故本研究采用水与DMF的混合溶剂,能有效地控制接枝聚合正常进行。

改变接枝聚合反应的条件,考察主要因素(反应时间、温度及引发剂用量)对接枝聚合的影响。KBr压片法测定接枝微粒的红外光谱,表征其化学结构;使用扫描电子显微镜(SEM),观察接枝前和接枝后硅胶微球的形貌;采用热重法(TGA)测定接枝微粒PHEMA/SiO₂的失重程度,结合改性微粒AMPS-SiO₂的失重数据,测定接枝微粒PHEMA/SiO₂表面PHEMA的接枝度(grafting degree, GD, g/100g)。

1.3 接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 的 8-羟基喹啉功能化转变

在装有电动搅拌器、冷凝回流管及温度计的四口瓶中,加入0.5 g接枝微粒PHEMA/SiO₂,再加入1.82 g 5-氯甲基-8-羟基喹啉CHQ和20 mL DMSO,升温至90℃,并加入1.5 g Na₂CO₃(缚酸剂),在N₂气氛及搅拌条件下,使接枝大分子PHEMA的醇羟基与CHQ的氯甲基之间发生亲核取代反应,恒温于90℃反应6 h。期间,间隔一定

的时间取 0.04 mL 反应液,稀释定容,紫外分光光度法($\lambda = 251 \text{ nm}$)测定反应液中剩余的 CHQ 浓度,计算不同反应时间 CHQ 的转化率(%)和接枝微粒表面 HQ 的键合量(mmol/g). 结束反应后,抽滤分离出产物微球,分别用蒸馏水和无水乙醇反复洗涤,除去附着的残留反应物与无机盐,真空干燥至恒重,即得键合有 HQ 的功能复合微粒 HQ-PHEMA/SiO₂. 采用 KBr 压片法测定红外光谱,确认其化学结构.

固定其它条件,分别系列地改变溶剂、反应温度及反应物料比,考察主要因素对接枝 PHEMA 的醇羟基与 CHQ 的氯甲基之间取代反应的影响,以确定适宜的反应条件,并探讨反应机理.

1.4 HQ-PHEMA/SiO₂对重金属离子螯合吸附实验

在 $2.5 \times 10^{-3} \sim 24 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 范围内配制浓度系列变化的 Cu(NO₃)₂ 和 Ni(NO₃)₂ 溶液,分别移取 20 mL 浓度不同的 Cu²⁺, Ni²⁺ 离子溶液,置于若干个 50 mL 的具塞锥形瓶中,加入准确称取的质量约为 0.03 g 功能复合微粒 HQ-PHEMA/SiO₂,然后在振荡器中恒温振荡,使吸附达平衡(预先做了吸附动力学实验,吸附达平衡的时间为 4 h),静置分离,EDTA 络合滴定法测定上清液中 Cu²⁺, Ni²⁺ 离子的平衡浓度(Cu²⁺ 离子以 PAN 为指示剂, Ni²⁺ 离子以紫脲酸铵为指示剂),按式(1)计算 Cu²⁺, Ni²⁺ 离子的平衡吸附量 Q_e ,绘制等温吸附线.

$$Q_e = \frac{V(c_0 - c_e) \times M}{m} \quad (1)$$

式中, Q_e 为平衡吸附量(mg/g); V 为溶液体积(mL); c_0 为离子的初始浓度(mol/L); c_e 为离子的平衡浓度(mol/L); m 为 HQ-PHEMA/SiO₂ 功能复合微粒的质量(g), M 为金属原子的摩尔质量(g/mol).

2 结果与讨论

2.1 功能复合微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 的制备过程

本研究通过表面引发接枝聚合与大分子反应两阶段反应步骤,制得了 8-羟基喹啉型螯合微粒材料 HQ-PHEMA/SiO₂: (1) 将带有氨基的偶联剂 KH-540 γ -氨丙基三甲氧基硅烷(AMPS)键合在硅胶表面,形成改性微粒 AMPS-SiO₂; 然后使硅胶微粒表面的氨基与溶液中的过硫酸盐构成氧化-还

原引发体系,在硅胶微粒表面产生自由基;硅胶微粒表面的自由基引发 HEMA 发生接枝聚合,即发生表面引发接枝聚合,形成接枝微粒 PHEMA/SiO₂. (2) 在缚酸剂存在下,接枝大分子 PHEMA 的醇羟基作为亲核进攻试剂,与 5-氯甲基-8-羟基喹啉 CHQ 的氯甲基之间发生亲核取代反应,将 8-羟基喹啉 HQ 键合于 PHEMA 侧链,从而获得含有高密度螯合配基 HQ 的功能微粒材料 HQ-PHEMA/SiO₂,其制备过程示于图式 1.

2.2 接枝微粒与功能微粒的表征

2.2.1 红外光谱

图 1(A) 给出了 3 种微粒(SiO₂、AMPS-SiO₂ 和 PHEMA/SiO₂) 的红外光谱图,图 1(B) 则给出了功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 的红外光谱图.

图 1(A) 中,与 SiO₂ 的红外光谱相比,在改性微粒 AMPS-SiO₂ 的谱图中,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 2920 cm⁻¹ 处出现了 C—H 键的不对称伸缩振动吸收峰,690 cm⁻¹ 处出现了伯胺基 N—H 键的弯曲振动吸收峰(位于 3350 cm⁻¹ 附近的伯胺基 N—H 键的伸缩振动吸收峰被硅羟基吸收峰所覆盖). 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. 在接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 的谱图中,在 1735 cm⁻¹ 处出现了酯羰基 C—O 的伸缩振动吸收峰,由于醇羟基的引入,3400 cm⁻¹ 处的吸收峰又得以加强,2945 cm⁻¹ 处 C—H 键的伸缩振动吸收峰明显变大. 这些变化都充分表明 HEMA 已接枝聚合在硅胶表面,形成了接枝微粒 PHEMA/SiO₂. 需要说明的是,受 SiO₂ 强吸收背景的影响,两种微粒(AMPS-SiO₂ 和 PHEMA/SiO₂) 的诸特征吸收都显得较弱.

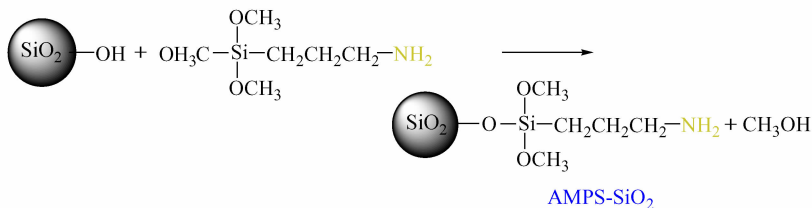
图 1(B) 中,与 PHEMA/SiO₂ 的红外光谱相比,在功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 的谱图中,出现了 3 个新峰:1630 与 1550 cm⁻¹ 处的峰为吡啶环上 C=N 键的特征吸收峰;1592 cm⁻¹ 处的峰为苯环的骨架振动吸收峰. 上述谱峰的变化充分表明,CHQ 上的氯甲基已与接枝微粒上的醇羟基发生了亲核取代反应,生成了键合有 HQ 的复合功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂.

2.2.2 接枝微粒的形貌

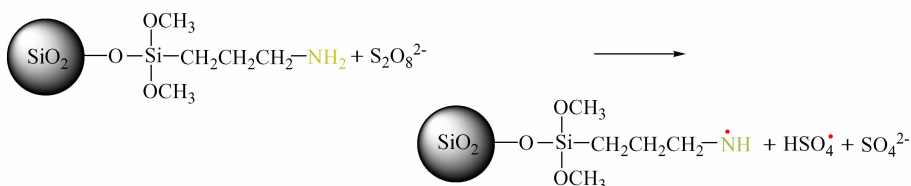
图 2 分别给出了 SiO₂ 微粒与接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 的扫描电镜照片. 从图 2(a) 中看到,接枝前 SiO₂ 颗粒表面比较粗糙,凹凸不平;而从图 2(b) 中看到,接枝后 SiO₂ 颗粒表面明显变得较

1. Surface-initiated graft-polymerization of HEMA

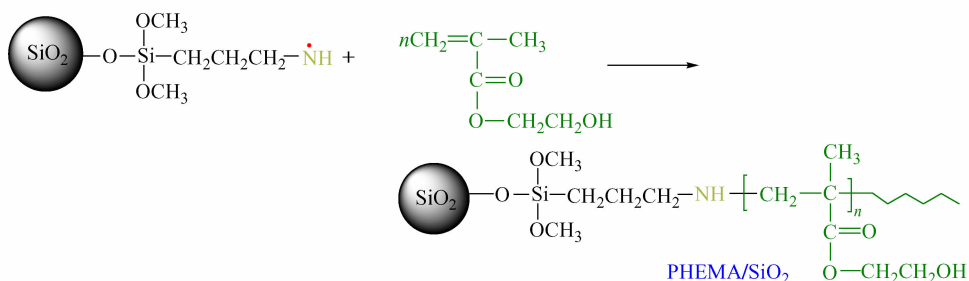
(1) Surface modification of silica gel particles with coupling agent AMPS



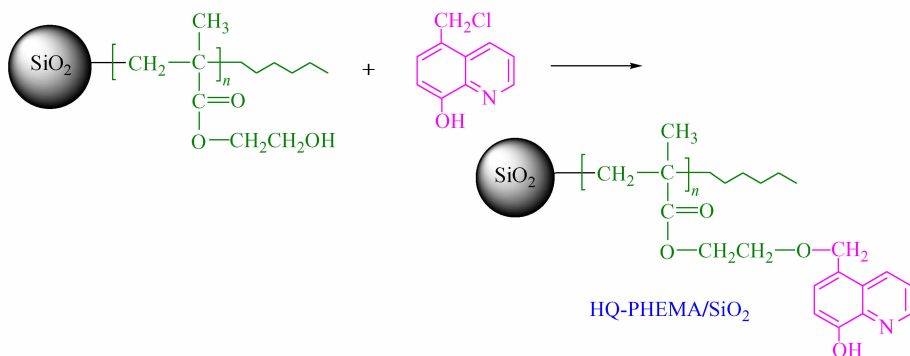
(2) Production of free radical on surfaces of modified particles



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



2. Nucleophilic substitution between chloromethyl group of CHQ and group of grafted PHEMA

Scheme 1 Reaction process for preparing functional composite particle HQ-PHEMA/SiO₂

为光滑。接枝大分子 PHEMA 的填补包覆作用,使微粒表面变得较为平滑。

2.2.3 接枝微粒的热失重谱图

图 3 为改性微粒 AMPS-SiO₂ 和接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 的热失重谱图。采用无机微粒表面接枝聚合物体系的热失重谱线一般方法^[19-21], 对图 3 进行分析, 由图可以看出, 改性微粒 AMPS-SiO₂ 与接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 均在 150℃ 附近明显分解失重(之前为吸附水的挥发失重), 改性微粒于 735℃ 分解完毕, 失重 11.72%, 相应于偶联

剂 AMPS 的键合量; 接枝微粒于 775℃ 分解完毕, 失重 44.04%; 因此, 所分析的接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 样品, 其 PHEMA 接枝度为 32.32 g/100g。

2.3 氨基-过硫酸盐表面引发接枝聚合体系的接枝聚合机理及高接枝度的特点

2.3.1 温度的影响及表面引发接枝聚合机理

固定其它条件, 改变接枝聚合温度进行接枝聚合, 图 4 为接枝聚合 12 h 时, PHEMA 接枝度随时间的变化曲线。

从图 4 可以看到, 接枝度随着接枝聚合温度

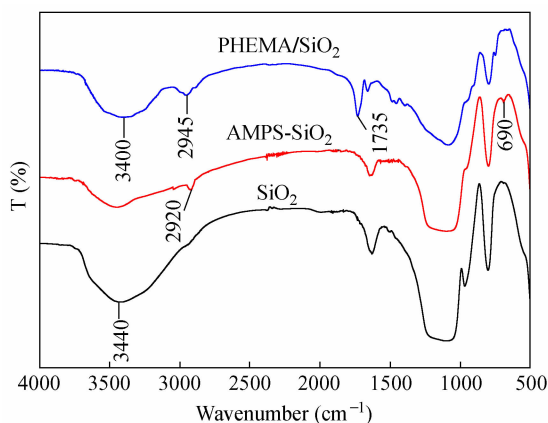


Fig. 1 (A) IR spectra of SiO_2 , AMPS- SiO_2 and PHEMA/ SiO_2 particles

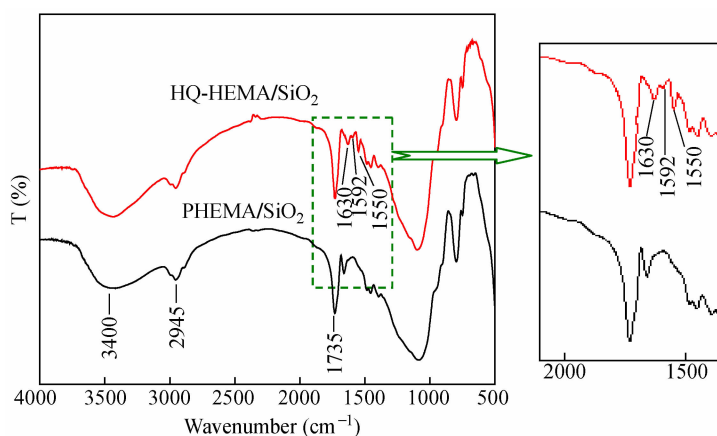


Fig. 1 (B) IR spectra of PHEMA/ SiO_2 and HQ-PHEMA/ SiO_2 particles

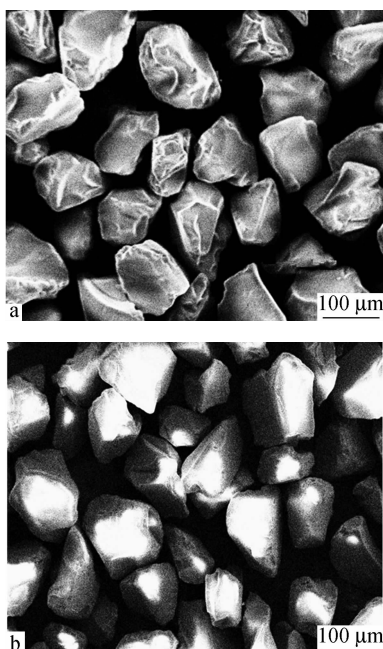


Fig. 2 SEM photographs of SiO_2 (a) and PHEMA/ SiO_2 (b) particles

的升高呈现先增大后下降的变化规律,温度为 30°C 时,具有最大的接枝度($40.98\text{ g}/100\text{ g}$)。产生这一现象的原因是:硅胶微粒表面的氨基与过硫酸盐构成的氧化-还原引发体系,虽然其活性很高(由 30°C 下即可获得高接枝度的实验事实,可以得到这一结论),但产生自由基的氧化-还原反应毕竟有一定的活化能,较低温度时,随着温度的升高,氧化-还原反应的物种被活化,氧化-还原引发反应速率加快,接枝聚合反应的总速率加快,故升高温度使 12 h 中的接枝度增大;当温度升至 30°C ,氧化-还原引发反应速率可能很快,微粒表面产生了大量自由基,导致很高的接枝聚合反应速率, 12 h 中的接枝度达到最大值。溶液中过硫酸盐的热分解与过硫酸盐参与的氧化-还原引发反应是相互竞争的两个反应,当温度超过 30°C 后,可能溶液中过硫酸盐的热分解速率加快,溶液中 HEMA 的均聚合加快,竞争的结果,可能使参与氧化-还原引发反应的过硫酸盐分子数目减少,也使参加表面引发接枝聚合的单体 HEMA 的分

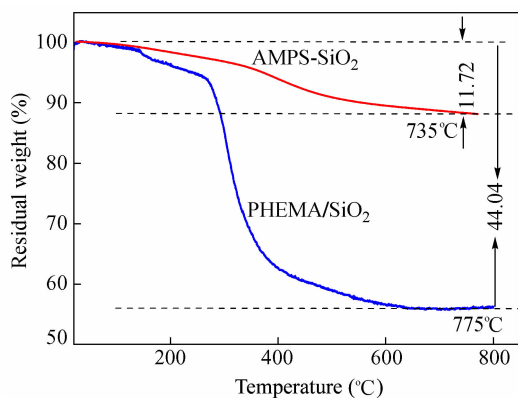


Fig. 3 TGA curves of AMPS-SiO₂ and PHEMA/SiO₂ particles

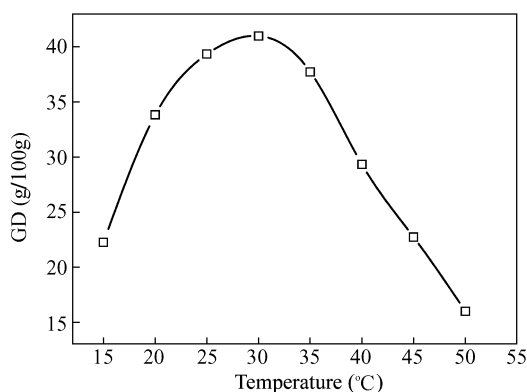


Fig. 4 Effect of temperature on grafting degree

HEMA concentration, 6.0%; Used amount of (NH₄)₂S₂O₈, 1.0%; Reaction time, 12 h

合速率十分缓慢,故将温度提高至 60℃. 图 5 给出了两种体系中 PHEMA 接枝度随时间的变化曲线.

从图 5 中可以清楚地看到,上述两种接枝聚合体系中,虽然两种改性微粒表面的偶联剂(MPS 和 AMPS)键含量相同,反应条件基本相同,且以 MPS-SiO₂ 为基质的接枝聚合体系的反应温度为 60℃,但以 AMPS-SiO₂ 为基质时,反应 12 h, PHEMA 的接枝度约为 41.3 g/100g,而以 MPS-SiO₂ 为基质时,反应 20 h, PHEMA 的接枝度约为 14.7 g/100g,充分显示了氨基-过硫酸盐表面接枝聚合的高接枝密度特点.

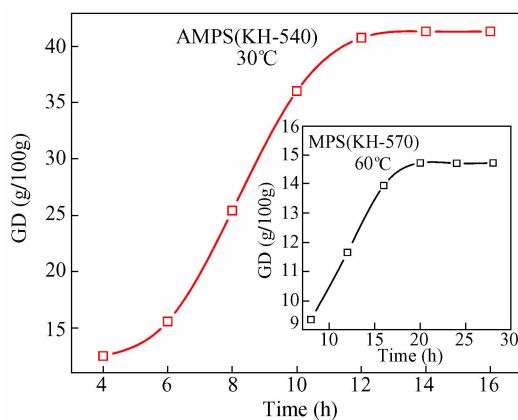


Fig. 5 Variation curves of PHEMA grafting degree with time for two systems

HEMA concentration, 6.0%; Used amount of (NH₄)₂S₂O₈, 1.0%

子数目减少,故使表面引发接枝聚合的速率减慢,故使 12 h 中的接枝度随温度升高反而降低. 显然,对于本研究体系,为制得接枝度高的接枝微粒,30℃ 为适宜温度.

通过进一步考察,其它适宜的条件为:引发剂 (NH₄)₂S₂O₈ 浓度为单体质量的 1.0%; 单体 HEMA 的浓度为溶液质量的 6.0%; 反应时间 12 h.

2.3.2 高接枝密度的特点

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 MPS-SiO₂(表面带有可聚合双键). 改性微粒 MPS-SiO₂ 表面的 MPS 键含量也为 1.50 mmol/g(与改性微粒 AMPS-SiO₂ 表面 AMPS 的键含量相同),在基本相同的条件下,使用 MPS-SiO₂ 和 AMPS-SiO₂ 2 种基质,分别进行了 HEMA 的接枝聚合,制备了接枝微粒 PHEMA/SiO₂. 对于以 MPS-SiO₂ 为基质的体系,温度为 30℃ 时,接枝聚

当以 AMPS-SiO₂ 为基质时,硅胶微粒表面的氨基与溶液中的过硫酸盐构成氧化-还原引发体系,在硅胶微粒表面会产生大量自由基,引发单体 HEMA 在硅胶表面直接发生接枝聚合,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 MPS-SiO₂ 为基质时,溶液中的过硫酸盐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,当这些(3 种)自由基扩散至硅胶微粒表面,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^[17].

2.4 主要因素对接枝微粒 8-羟基喹啉功能化转变反应的影响及反应机理

2.4.1 醇羟基与 CHQ 比例的影响与 S_N1 反应历程

在反应体系中,固定 CHQ 的浓度(CHQ 的总物质的量为 9.4 mmol),改变接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 的投加量,即改变接枝大分子 PHEMA 的醇羟基的加入量,在相同的反应条件下,进行了 PHEMA/SiO₂ 与 CHQ 之间的亲核取代反应,图 6 给出了 CHQ 转化率与醇羟基总投加量之间的关系曲线。

从图中可以发现,在相同的反应时间内 CHQ 的转化率几乎不受醇羟基用量的影响,即取代反应的速率与亲核进攻试剂的用量无关. 显然,5-氯甲基-8-羟基喹啉的氯甲基与接枝大分子 PHEMA 的醇羟基之间的取代反应属单分子取代反应 S_N1. 卤代烷亲核取代反应所遵循的机理是 S_N1 还是 S_N2,受烷基结构的影响很大. S_N1 反应的第一步是碳正离子的形成,这是关键步骤,所形成的烷基碳正离子越稳定,越有利于反应按 S_N1 的历程进行. 受接枝大分子链 PHEMA 上亲核基团醇羟基的进攻,CHQ 氯甲基的 C—Cl 键断裂,形成苊基碳正离子,这时,亚甲基上的正碳原子是 sp² 杂化的,它的空 p 轨道与喹啉环上的 π 轨道发生交叠,造成 π 电子的离域,使苊基碳正离子的正电荷得到分散,因而苊基碳正离子是较为稳定的,故决定了反应遵循 S_N1 的机理。

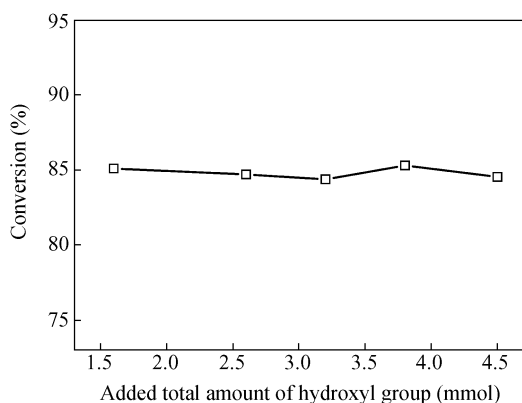


Fig. 6 Conversion of CHQ versus total added amount of hydroxyl group of grafted PHEMA

Reaction time, 7 h; Reaction temperature, 90°C; Solvent, DMSO

2.4.2 溶剂极性的影响

采用极性不同的纯溶剂及混合溶剂,分别进行了接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 与 CHQ 之间的取代反应. 所使用的溶剂为二甲亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、硝基苯(nitrobenzene)及混合溶剂 DMSO + DMF(V:V = 1:1)。

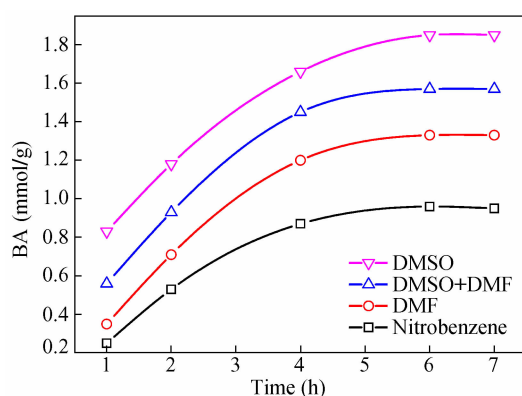


Fig. 7 Variation of bonding amount of HQ with reaction time using different solvents
Reaction temperature, 90°C

图 7 给出了使用不同溶剂时功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 表面 HQ 的键合量(bonding amount, BA, mmol/g)随反应时间的变化曲线. 各种溶剂的介电常数列于表 1(对于混合溶剂,其介电常数按组分比例近似估算). 从图 7 中清楚地看到,在 4 种溶剂中取代反应速率快慢的顺序为 DMSO > DMSO + DMF > DMF > Nitrobenzene,与表 1 中溶剂的极性顺序完全吻合,显然,溶剂的极性对接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 与 CHQ 之间的取代反应有着很大的影响。

Table 1 Dielectric constant and polarity parameter data for various solvents

Solvent	DMSO	DMSO + DMF	DMF	Nitrobenzene
ϵ (25°C)	46.6	41.65	36.71	34.82
E_T (30) (kJ/mol)	189	186.48	183.96	176.4

溶剂的极性对 S_N1 反应的速率有较大影响. 一般来说,溶剂的极性越强,在偶极-偶极相互作用下,氯烷基团中的 C—Cl 键越容易断裂,进而可促进碳正离子的形成,使 S_N1 反应越容易进行. 对于本研究体系中的 S_N1 反应,溶剂的极性越强,苊氯基团的 C—Cl 键越容易断裂,取代反应越容易进行,相同反应时间中 HQ 的键合量就越高. 显然,在本研究的亲核取代反应中,DMSO 为接枝微粒 PHEMA/SiO₂ 实现 8-羟基喹啉功能化转变反应的最适宜溶剂。

2.5 功能复合微粒 HQ-PHEMA/SiO₂ 对重金属离子螯合性能初探

使用功能复合微粒 HQ-PHEMA/SiO₂, 在 25°C 下分别对 Cu²⁺ 离子和 Ni²⁺ 离子初浓度不同的溶液进行了吸附,图 8 为等温吸附曲线。

图 8 显示,功能复合微粒 HQ-PHEMA/SiO₂对 Cu²⁺ 离子和 Ni²⁺ 离子具有强的吸附能力,饱和吸附量分别达到 60 mg/g(0.95 mmol/g)和 46 mg/g(0.80 mmol/g). 与 HQ 改性的其它无机微粒材料及树脂相比较,功能微粒 HQ-PHEMA/SiO₂对重金属离子显示出更高的吸附容量(或实际吸附效率)^[22-24]. 显然,接枝微粒 PHEMA/SiO₂的高接枝度和 CHQ 与醇羟基取代反应的高转化率,使复合微粒 HQ-PHEMA/SiO₂表面键合了高密度的 HQ 配基,而 HQ 为双齿配基,微粒 HQ-PHEMA/SiO₂通过螯合作用将重金属离子稳定地吸附在其表面^[25],故导致了高的吸附容量. HQ-PHEMA/SiO₂对重金属离子螯合吸附的可能模式示意性地表示于图式 2. 功能复合微粒 HQ-PHEMA/SiO₂对重金属离子的吸附行为及吸附热力学将进行深入

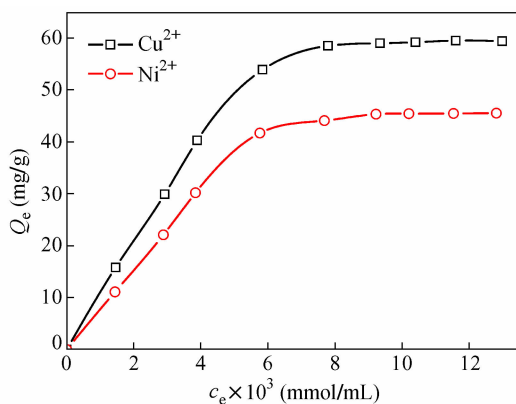
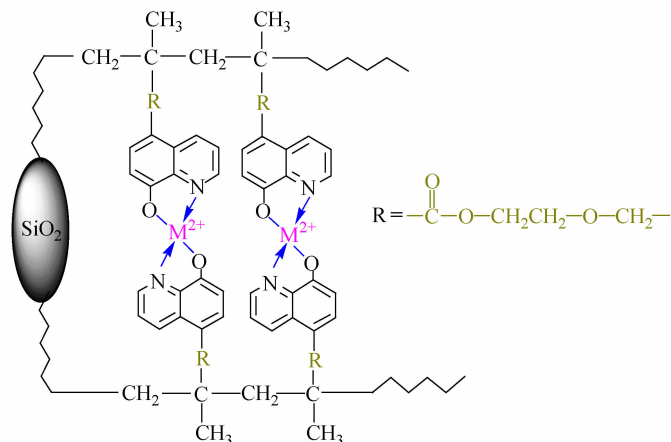


Fig. 8 Adsorption isotherm of HQ-PHEMA/SiO₂ for Cu²⁺ and Ni²⁺ ions
Temperature, 25 °C; pH = 5

研究,本文仅做初步考察.



Scheme 2 Chelating adsorption model of HQ-PHEMA /SiO₂ particles for heavy metal ion

3 结论

采用氨基-过硫酸盐氧化还原型表面引发聚合体系,在微米级硅胶微粒表面实施了甲基丙烯酸羟乙酯的表面引发接枝聚合,制得了高接枝度的接枝微粒 PHEMA/SiO₂;接着通过 5-氯甲基-8-羟基喹啉与接枝 PHEMA 的大分子反应,将 HQ 键合于接枝大分子 PHEMA 的侧链,制得了功能复合微粒 HQ-PHEMA/SiO₂. 氨基-过硫酸盐表面引发体系活性很高,30 °C 下即可制得接枝度为 40 g/100g 的接枝微粒 PHEMA/SiO₂. 接枝聚合温度超过 30 °C,由于过硫酸盐分解速度加快,溶液中

单体均聚合速率加快,会使 PHEMA 的接枝度降低. CHQ 与接枝 PHEMA 醇羟基的亲核取代反应具有 S_N1 的反应历程,极性强的溶剂有利于反应的进行,适宜的反应溶剂为二甲亚砜. 复合微粒 HQ-PHEMA/SiO₂表面含有高密度的螯合双齿配基 HQ,对重金属离子表现出强的螯合吸附能力. 复合微粒 HQ-PHEMA/SiO₂兼具有螯合大分子的功能性,又具有无机微粒优良的机械性能与热稳定性,因此, HQ-PHEMA/SiO₂是一种功能复合微粒,可以预期,在分析与分离科学领域将具有良好的应用前景.

REFERENCES

- 1 Tian M M, Song N Z, Wang D D, Quan X J, Jia Q, Liao W P, Lin L. *Hydrometallurgy*, 2012, 111-112: 109 ~ 113
- 2 Kosa S A, Al-Zhrania G, Salam M A. *Chem Eng J*, 2012, 181-182: 159 ~ 168
- 3 Himmi B, Messnaoui B, Kitane S, Eddaif A, Alaoui A, Bouklouz A, Soufiaoui M. *Hydrometallurgy*, 2008, 93: 39 ~ 44
- 4 Goswami A, Singh A K, Venkataramani B. *Talanta*, 2003, 60: 1141 ~ 1154
- 5 Wang Z, J Miao, F S C Lee, Wang X R. *Chin J Anal Chem*, 2006, 34: 459 ~ 463
- 6 Khan S, Kazi T G, Baig J A, Kolachi N F, Afridi H I, Wadhwa S K, Shah A Q, Kandhro G A, Shah F. *J Hazard Mater*, 2010, 182: 371 ~ 376
- 7 Milja T E, Prathish K P, Rao T P. *J Hazard Mater*, 2011, 188: 384 ~ 390
- 8 Firdaus M L, Norisuye K, Sato T, Urushihara S, Nakagawa Y, Umetani S, Sohrin Y. *Anal Chim Acta*, 2007, 583: 296 ~ 302
- 9 Otero-Romaní J, Moreda-Piñeiro A, Bermejo-Barrera P, Martin-Esteban A. *Microchem J*, 2009, 93: 225 ~ 231
- 10 Vitali L, Vieira I C, Spinelli A. *Food Chem*, 2011, 126: 807 ~ 814
- 11 Hebrant M, Rose-Helene M, Joly J P, Walcarius A. *Colloids Surf, A: Physicochem Eng Aspects*, 2011, 380: 261 ~ 269
- 12 Carletto J S, Roux K C D P, Maltez H F, Martendal E, Carasek E. *J Hazard Mater*, 2008, 157: 88 ~ 93
- 13 Revillon A, Leroux D. *React Funct Polym*, 1995, 26: 105 ~ 118
- 14 Espiard Ph, Guyot A. *Polymer*, 1995, 36: 4391 ~ 4395
- 15 Chinthamanipeta P S, Kobukata S, Nakata H, Shipp D A. *Polymer*, 2008, (49): 5636 ~ 5642
- 16 Mallik A K, Takafuji M, Ihara H. *Eur Polym J*, 2009, (45): 1811 ~ 1819
- 17 Li Ding(李丁), Gao Baojiao(高保娇), Wei Xiaopeng(位霄鹏). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 2011, 28(2): 154 ~ 158
- 18 Zhang Wei(张伟), Gao Baojiao(高保娇), Chen Yingxin(陈迎鑫). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (12): 1382 ~ 1389
- 20 Tang E, Cheng G X, Ma X L. *Powder Technol*, 2006, 161: 209 ~ 214
- 21 Ngo V G, Bressy C, Leroux C, Margaillan A. *Polymer*, 2009, 50: 3095 ~ 3102
- 22 Gök Ö, Özcan A, Erdem B, Özcan A S. *Colloids Surf, A: Physicochem Eng Aspects*, 2008, 317: 174 ~ 185
- 23 Salema N M, Ebraheemb K A K, Mubarak M S. *React Funct Polym*, 2004, 59: 63 ~ 69
- 24 Özcan A S, Gök Ö, Özcan A. *J Hazard Mater*, 2009, 161: 499 ~ 509
- 25 Martins A O, Silva E L da, Carasek E, Gonçalves N S, Laranjeira M C M, Fávère V T de. *Anal Chim Acta*, 2004, 521: 157 ~ 162

STUDIES ON PREPARATION OF GRAFTED PARTICLES OF PHEMA/SiO₂ AND THEIR 8-HYDROXYQUINOLINE-FUNCTIONALIZATION TRANSFORM

Xiao-lin Fang¹, Bao-jiao Gao¹, Xiao-wei Huang², Yong-qi Zhang², Lai-yuan Gu¹

(¹ Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)

(² General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088)

Abstract Micron-sized silica gel particles were surface-modified with coupling agent γ -aminopropyltrimethoxysilane (AMPS), obtaining the modified particles AMPS-SiO₂. A redox initiating system was constituted by the amino groups on the surface of AMPS-SiO₂ particles and persulfate in the solution, and the surface-initiated graft-polymerization of 2-hydroethyl methacrylate was performed, resulting in the grafted particles PHEMA/SiO₂. Subsequently, a polymer reaction of the grafted PHEMA was carried out, and it was the nucleophilic substitution reaction between the hydroxyl group of the grafted PHEMA and the chloromethyl group of 5-chloromethyl-8-hydroxyquinoline (CHQ). As a result, the 8-hydroxyquinoline-functionalization transform of the grafted PHEMA was realized, obtaining the functional composite particles HQ-PHEMA/SiO₂. The two kinds of particles were characterized by several methods. In this work, the graft-polymerization mechanism for the amino group-persulfate initiation system was mainly investigated, and the mechanism of the substitution reaction between the hydroxyl group of the grafted PHEMA and the chloromethyl group of CHQ was also explored in depth. Finally, the chelating adsorption property of HQ-PHEMA/SiO₂ for heavy metal ions was preliminarily examined. The experimental results show that the amino group-persulfate initiation system has very high initiation activity, and it can effectively initiates the graft-polymerization of HEMA on silica gel particles. At room temperature (30°C), the grafted particles PHEMA/SiO₂ with high grafting degree (40 g/100 g) can obtained. The substitution reaction between the hydroxyl groups of the grafted PHEMA and CHQ has a reaction mechanism of S_N1, and using the solvent with strong polarity is advantageous to the reaction. The functional particles HQ-PHEMA/SiO₂ possess very strong chelating adsorption ability for heavy metal ions. The functional composite particles are promising and potential in the analysis and separation fields.

Keywords 2-Hydroethyl methacrylate, 8-Hydroxyquinoline, Surface-initiated graft-polymerization, Nucleophilic substitution reaction, Chelation adsorption