

·研究简报·

含磺酸基单体在炭黑表面接枝共聚合*

赵建义^{1,2} 王成扬^{1**} 李同起¹

(¹ 天津大学化工学院 绿色合成与转化教育部重点实验室 天津 300072)

(² 中北大学分校 太原 030008)

关键词 炭黑, 接枝, 磺酸基, 水性体系, 分散稳定性

近年来, 炭黑粒子在水性体系中的分散稳定性倍受人们关注^[1]. 研究认为影响炭黑分散稳定的主要因素为炭黑颗粒之间的相互作用力(包括电磁力、静电排斥力和空间位阻等)和炭黑粒子与分散介质之间的相互作用力^[1]. 目前, 实现炭黑在水性体系中良好分散所采用的方法主要有炭黑氧化法、分散剂法和炭黑高分子接枝法, 其中以炭黑高分子接枝方法效果最佳. 炭黑高分子接枝法是将水溶性高分子接枝到炭黑表面, 这些水溶性高分子包括丙烯酸类聚合物^[2]、聚丙烯酰胺^[3]、聚*N*-乙烯基吡咯烷酮^[1]等. 由于磺酸基与水的亲和力很强, 也能与水中铁、钙离子产生螯合作用, 可以有效地阻止水中铁、钙等离子聚集成垢, 所以含磺酸基的高分子常被用作高吸水树脂^[4]和水的阻垢剂^[5]. 本文将含磺酸基的高分子接枝到炭黑表面上, 通过磺酸基的亲水性增加炭黑与水的相互作用力, 同时利用磺酸盐易电离的特点, 增加高分子的刚性及炭黑粒子之间的静电斥力, 以期提高炭黑在水中的分散稳定性.

由于钾离子与羟甲基组成的氧化还原体系可产生自由基, 进而引发水溶性高分子单体(如丙烯酸、丙烯腈等)聚合, 炭黑上引入羟甲基后即可通过以上的氧化还原体系将聚合物高分子接枝在炭黑上^[6]. 而通过炭黑表面芳香族稠环化合物与甲醛间的缩合反应可在炭黑表面引入羟甲基^[7]. 本研究试图通过以上方法将含磺酸基的高分子接枝在炭黑表面.

1 原料

炭黑(JE-2105), 中橡(马鞍山)化学工业有限公司; 30% 甲醛, 分析纯, 济南白云有机化工有限

公司; 氢氧化钠(NaOH), 分析纯, 天津易发化学试剂厂; 硝酸钾, 化学纯, 天津市博迪化工有限公司; 丙烯酸, 化学纯, 中国医药上海化学试剂站分装; 硝酸(HNO₃), 分析纯, 天津大学科威公司; 丙酮, 分析纯, 天津大学科威公司; 丙烯磺酸钠(SAS), 工业品, 纯度大于 95%, 淄博中元化工有限公司; 2-丙烯酰胺基-2 甲基丙磺酸(AMPS), 工业品, 纯度大于 98%, 山东联盟化工集团有限公司.

2 炭黑羟甲基化反应

在装有冷凝器、搅拌器和温度计的 250 mL 三口烧瓶中, 加入炭黑样品 10 g、甲醛溶液 70 mL (30%) 和 5 mL NaOH 溶液(20%). 升温至 60℃ 后在该温度下反应 3 h. 反应结束后, 反复离心, 水洗至中性后置于真空烘箱中于 60℃ 条件下干燥 20 h. 经干燥处理后的炭黑用乙酰化方法^[7]分析表面羟甲基含量, 此处测得炭黑上羟甲基含量为 2.08 mmol/g. 然后将获得的炭黑密封贮存于棕色瓶中备用.

3 炭黑接枝反应

取 0.5 g 炭黑样品于 ϕ 17 × 45 离心管中, 依次加入 HNO₃ (6 mol/L)、水、丙烯酸、SAS 或 AMPS, 并保持总体积 10 mL, 通入 N₂ 0.5 h 后加入硝酸钾, 在常温下超声 1.5 h 进行聚合接枝反应, 超声频率 25 kHz. 接枝完成后加入过量的丙酮使聚合物沉淀, 离心分离, 将沉淀物烘干 12 h, 然后在索式抽提器中用水做溶剂进行抽提 24 h, 烘干, 称重. 炭黑接枝率按下式进行计算

$$\text{接枝率} = \frac{\text{接枝炭黑重量} - \text{原始炭黑重量}}{\text{原始炭黑重量}} \times 100\%$$

* 2004-11-16 收稿, 2004-12-30 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: cywang@tju.edu.cn

4 接枝炭黑 XPS 分析

采用美国 PE 公司的 PHI-1600 型 X 射线光电子能谱分析仪对样品的表面元素进行检测分析.

5 接枝炭黑分散稳定性实验

取 0.04 g 炭黑放入离心管中,加去离子水 15 mL,超声振荡 20 min 后将离心管放入离心机中,在 3000 r/min 的条件下离心处理到指定时间,然后取上层液 0.5 mL,放入 25 mL 的容量瓶中,加蒸馏水到刻度,用 722S 型分光光度计在波长 510 nm 下测液体的透光率 $T\%$,以透光率判断炭黑的分散稳定性.

6 硝酸与铈离子浓度对接枝率的影响

由铈盐和硝酸组成的氧化还原体系可以引发丙烯酸类单体聚合接枝到炭黑表面.在超声波作用下,硝酸与铈离子浓度对丙烯酸聚合接枝率的影响见图 1(反应条件为 0.5 g 炭黑,2 mL 丙烯酸, Ce^{4+} 浓度 0.01 mol/L 和图 2(反应条件:0.5 g 炭黑,2 mL 丙烯酸,硝酸浓度 1.8 mol/L).

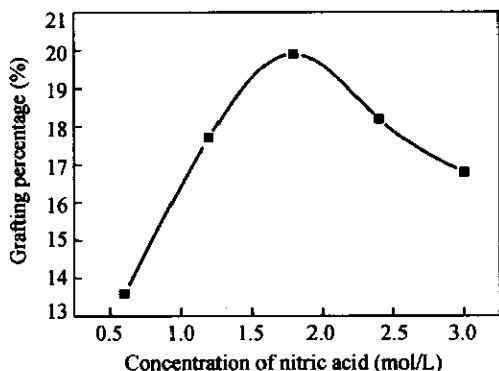


Fig. 1 The effect of concentrations of nitric acid on grafting percentage of acrylic acid onto carbon black surface

由图 1 和图 2 可以看出,随着硝酸与铈离子浓度的增加,炭黑接枝率都存在一个最大值,说明硝酸、铈离子浓度过高或过低都不利于接枝率的提高.其原因可能是接枝过程中,要达到高的接枝率要求氧化还原反应产生的自由基达到一个适合的浓度.如果浓度过低,接枝到炭黑上的接枝链数不高,同时因超声波的声空化作用,会使大分子断裂^[8],接枝高分子的链也不会很长,造成接枝率低;而自由基含量过高时,自由基相互之间会发生链终止,这样接枝在炭黑表面上的高分子的分子量大,使接枝率不高.

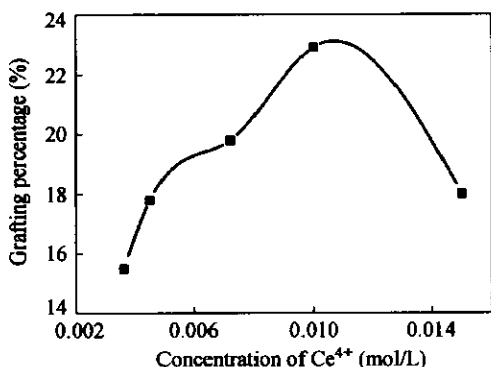


Fig. 2 The effect of concentrations of ceric ion on grafting percentage of acrylic acid onto carbon black surface

7 SAS 和 AMPS 分别与丙烯酸在炭黑表面的共聚接枝

SAS、AMPS 分别与丙烯酸共聚接枝到炭黑上如下式所示:

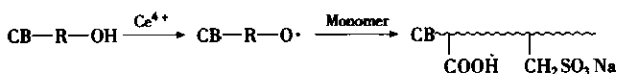


图 3 和图 4 分别表示了 SAS 和 AMPS 加入量对共聚接枝反应接枝率的影响(反应条件为 0.5 g 炭黑,2 mL 丙烯酸,硝酸浓度 1.8 mol/L,铈离子浓度为 0.01 mol/L).

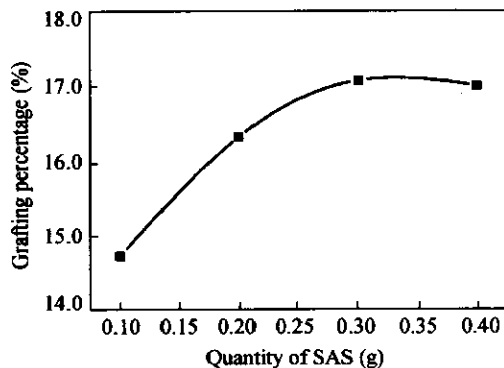


Fig. 3 The effect of SAS dosages on grafting percentage of SAS and acrylic acid onto carbon black surface

从图 3 和图 4 可以看出,SAS 和 AMPS 的加入量对接枝率的影响有着相似的规律,即随着加入量的增加,接枝率增大,但加入量到 0.3 g(此时 SAS、AMPS 与丙烯酸重量比约为 0.15:1)左右时接枝率已达到较大的程度,此时如果再增加 SAS 或 AMPS 的量,对提高接枝率已经没有多大帮助.说明在 SAS 或 AMPS 与丙烯酸共聚时,有一适合的比例存在.与图 1 中所示的丙烯酸聚合接枝相

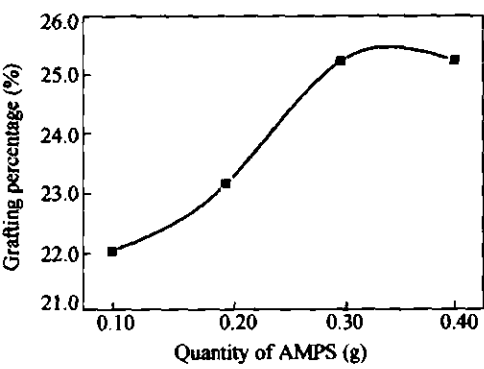


Fig. 4 The effect of AMPS dosages on grafting percentage of AMPS and acrylic acid onto carbon black surface

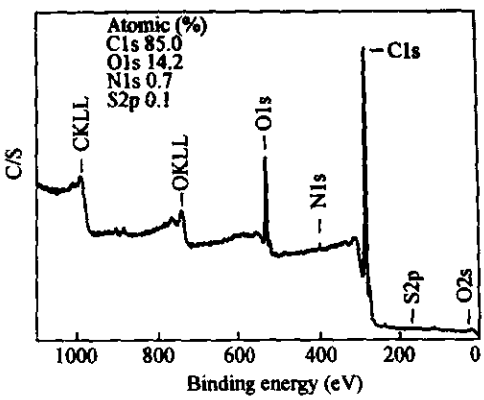


Fig. 6 XPS spectrum of the carbon black grafted by the co-polymerization of AMPS and acrylic acid

比,SAS 与丙烯酸共聚时接枝率小于丙烯酸聚合接枝的接枝率,而 AMPS 与丙烯酸共聚时接枝率则大于丙烯酸聚合接枝的接枝率,说明 AMPS 比 SAS 更容易和丙烯酸共聚.AMPS 的加入对提高炭黑接枝率有利.

8 接枝炭黑表面的 XPS 分析

图 5 和图 6 分别是接枝了 SAS 与丙烯酸共聚高分子和 AMPS 与丙烯酸共聚高分子后炭黑的 XPS 图(样品为上述实验中最大接枝率时的接枝炭黑).在原料炭黑上没有任何 S 原子或 N 原子的存在,而在图 5 中接枝炭黑上检测到了 S 原子的存在,说明含有磺酸基共聚物接枝到了炭黑表面上,图 6 中检测到 N 和 S 原子的存在,证明有酰胺与磺酸基,也说明了 AMPS 与丙烯酸共聚接枝到炭黑表面上.

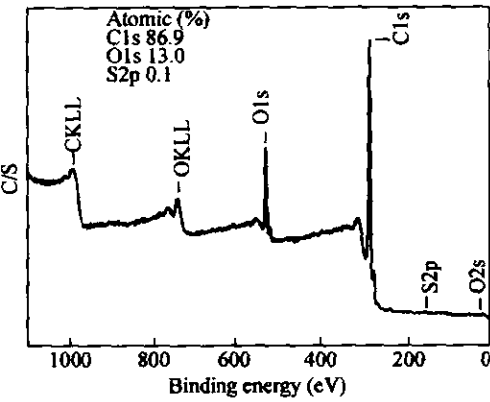


Fig. 5 XPS spectrum of the carbon black grafted by the copolymerization of SAS and acrylic acid

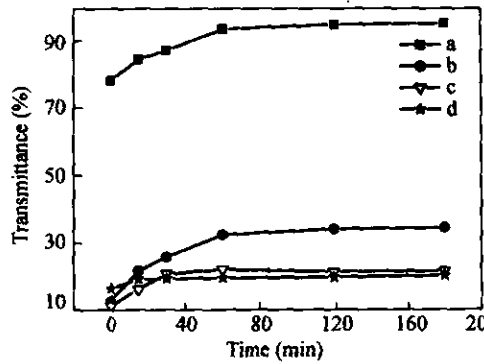


Fig. 7 Dispersion stability of grafted carbon blacks
a) Green carbon black; b) Grafted by polymerization of acrylic acid; c) Grafted by the co-polymerization of SAS and acrylic acid; d) Grafted by the co-polymerization of AMPS and acrylic acid

从图 7 可以看出,原料炭黑在开始测量时透光率就已经高达 75% 以上(曲线 a),说明原料炭黑在水中的分散稳定性极差,在短短的时间内就已经有大部分沉淀,所以透光率才会很大;随着离心时间增长,原料炭黑的透光率迅速达到 95%,此时绝大部分的炭黑都已沉淀;而接枝了聚丙烯酸的炭黑分散稳定性大大提高(曲线 b),这是接枝在炭黑上高分子的空间位阻的作用;而 SAS 与丙烯酸共聚接枝炭黑(曲线 c)和 AMPS 与丙烯酸共聚接枝炭黑(曲线 d)在一段时间后其透光率基本稳定,且透光率都很低,说明它们在水体系中具有很高的分散稳定性.由于 SAS 与丙烯酸共聚接枝炭黑的接枝率低于接枝了聚丙烯酸的炭黑,造成其在水体系中分散稳定性很高的可能原因如下(1)磺酸基具有很高的亲水性,在高分子链上引入磺酸基,使接枝在炭黑上的高分子链的亲水能力增强;(2)因磺酸钠是极易离解的盐,聚合接枝后

9 接枝炭黑分散稳定性分析

接枝炭黑的分散稳定性由其在水性体系中的透光性随时间的变化来反映,其结果如图 7 所示.

位于高分子链侧的磺酸钠离解为磺酸根离子,因其带有电荷,在同一链上的两个磺酸根会互相排斥,使得高分子链的柔性减小,刚性加大,从而增加了空间位阻作用。(3)同时两个炭黑粒子间的磺酸基也使粒子间的静电斥力加大。对于 AMPS 与丙烯酸共聚接枝的炭黑,其在水中的稳定性最好,除磺酸根造成的上述原因外,另一个原因是其接枝率最高。

综上所述,含磺酸基的 SAS 和 AMPS 与丙烯酸共聚在超声波作用下接枝到炭黑表面,因为高分子链上磺酸基的存在,使接枝炭黑在水性体系中的分散稳定性大大提高,其中 AMPS 更易与丙烯酸共聚。聚合接枝时 SAS、AMPS 与丙烯酸均有一最佳配比使得接枝率最高,这个值一般在 0.15 ~ 1 之间。

REFERENCES

- 1 Tang Congming(唐聪明), Xu Kaqiu(徐卡秋), Hu Hao(胡浩). *Natural Gas Chemical Industry* (天然气化工), 2003, 28(1): 36 ~ 41
- 2 Ji Junhui(季君晖). *Polymer Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 2001, 17(4): 48 ~ 52
- 3 Wu Biyao(吴壁耀), Liu Anhua(刘安华), Zhou Xingping(周兴平), Jiang Ziduo(蒋子铎). *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 1995, 16(1): 1641 ~ 1644
- 4 Wang Xiaodong(王晓东), Wang Renyuan(王仁远). *Chemical Engineering* (化学工程师), 2001(4): 1 ~ 3
- 5 Yan Yan(闫岩), Yang Xiaoling(杨校领). *Industrial Water Processing* (工业水处理), 1993, 13(4): 7 ~ 11
- 6 Taubokawa N, Fujiki K, Sone Y. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1986, 24: 191 ~ 194
- 7 Wu Biyao(吴壁耀), Liu Anhua(刘安华), Shao Lanying(邵兰英), Jiang Ziduo(蒋子铎). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1994, (6): 745 ~ 747
- 8 Yao Suwei(姚素薇), Xie Yang(谢杨), Bai Shihe(白世河), Zhang Weiguo(张卫国), Wang Hongzhi(王宏智). *Materials Science & Technology* (材料科学与工艺), 2003, 11(4): 423 ~ 425

GRAFTING CONTAINING SULFONIC ACID GROUP ONTO CARBON BLACK SURFACE COPOLYMERIZATION OF MONMERS

ZHAO Jianyi^{1,2}, WANG Chengyang¹, LI Tongqi¹

(¹ Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

(² North University of China, Taiyuan 030008)

Abstract To increase the dispersion stability of carbon black in water, polymers with sulfonic acid groups were grafted onto the surface of carbon black. Under the effect of ultrasonic wave, sodium allyl sulfonate (SAS) and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS) were copolymerized with acrylic acid and grafted onto the surface of carbon black, respectively by means of redox of ceric ion and nitric acid. The copolymerization conditions and dispersion stability of grafted carbon black were discussed in detail. It was found that the introduction of sulfonic acid groups improved the dispersion stability of carbon black in water obviously. It was also noticed that AMPS was easier to copolymerize with acrylic acid compared with SAS. For obtaining the highest grafting percentage, SAS and AMPS both had an optimal quantity when the weight of acrylic acid was constant and the ratios of them to acrylic acid (in weight) were within 0.15 ~ 1.0.

Key words Carbon black, Grafting, Sulfonic acid group, Water, Dispersion stability