

超声引发自由基聚合制备聚苯乙烯磺酸钠接枝炭黑*

周晓军 李秋影 吴驰飞**

(华东理工大学材料科学与工程学院高分子合金研究室 上海 200237)

摘 要 通过在超声环境下,单体苯乙烯磺酸钠发生自由基聚合,生成的聚合物长链自由基被炭黑表面捕获,制备聚合物接枝炭黑.借助红外光谱、热重、粒度、透射电镜和 zeta 电位分析对该接枝炭黑进行表征.同时研究超声条件对接枝率的影响.结果表明,单体聚合并接枝到炭黑表面,同时炭黑的附聚体和一些大的聚集体结构被超声破碎,平均粒径大为减小,在 300 W 超声波输出功率下,反应 1 h 后,接枝率达到 12.8% 并趋于稳定.由于接枝分子链上磺酸基的存在,接枝炭黑在水中的分散稳定性显著改善.

关键词 炭黑, 超声, 自由基聚合, 接枝, 分散

对炭黑进行改性,提高其在聚合物基体或溶剂中的分散性是保证材料应用性能的重要环节之一.由于炭黑颗粒细小而引起的炭黑粒子表面能高,易自聚,难润湿,难以在溶剂中稳定地分散等缺点,在很大程度上限制了它的应用及潜在性能的发挥.对炭黑进行聚合物接枝改性是改善其分散性的一个重要手段^[1~4].经聚合物接枝的炭黑,除具有炭黑的特性外,还具有接枝分子的一些优异性能^[5].因此,对炭黑进行聚合物接枝改性的研究一直备受关注.聚苯乙烯磺酸钠(PSS)是一种具有良好界面活性作用的水溶性高分子,近年来被广泛用于碳纳米管(CNT)的表面改性^[6~9].从 PSS 的结构看,分子链可通过侧基上的苯环与 CNT 表面的 π - π 相互作用缠绕在 CNT 的表面^[10];同时,侧基上的磺酸基使得该分子链有较好的亲水性.经 PSS 改性的 CNT,在水中的分散性大为改善.鉴于炭黑与碳纳米管的结构相似,采用 PSS 改性炭黑,可望在改善炭黑分散性方面取得良好效果.

近年来超声波技术被引入到纳米材料的表面改性领域.利用超声独特的物理化学效应^[11],不仅可以促使常规条件下不能发生的化学反应发生或提高现有的反应速度及反应程度,而且可较大幅度地弱化纳米微粒间的纳米作用能,有效地防止纳米微粒团聚而使之充分分散.赵建义等^[12]在超声波辐照作用下,在炉法炭黑表面接枝了聚丙烯酸及含磺酸基高分子的共聚物.姚素薇等^[13]将超声波降解聚合物原理应用于炭黑的接枝过程中,利用聚乙烯醇降解过程中生成的高分子自由

基被炭黑捕捉,获得了聚乙烯醇接枝的炭黑.在我们先前的研究中,采用超声引发原位乳液聚合方法,制备了聚丙烯酸丁酯包覆炭黑^[14],并通过炭黑捕捉由声化学降解聚合物产生的大分子自由基,制备了亲水性和亲油性聚合物接枝炭黑^[15].炭黑通过以上在超声环境中的改性,其在相应介质中的分散性能均有所改善.

本文以苯乙烯磺酸钠为单体,将超声辐照引入苯乙烯磺酸钠的自由基聚合,生成的聚合物自由基被超声分散在水中的炭黑捕获,从而实现对炭黑的聚合物接枝改性.在超声波的分散、粉碎、活化和引发等多重作用下,单体在温和的反应条件下聚合并接枝到了炭黑表面,同时炭黑的附聚体和一些大的聚集体结构被破碎,获得了粒径小,分散稳定的炭黑水分散体.

1 实验部分

1.1 原料

炉法炭黑(Vulcan XC-72),Cabot 公司提供,平均原生粒径 30 nm,邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油值 174 mL/100 g, BET 比表面积 254 m²/g,使用前在索氏抽提器中用甲苯抽提 24 h.苯乙烯磺酸钠(NaSS),日本柯尼卡美能达公司提供.过硫酸钾(KPS),分析纯,上海凌峰化学试剂公司.

1.2 炭黑接枝实验

称取一定量炭黑样品于茄形烧瓶中,依次加入引发剂 KPS、NaSS 和水,然后通 N₂ 除氧 10 min,将超声波破碎仪(VCX 750,美国 Sonics & Materials

* 2007-07-17 收稿,2007-09-19 修稿;上海市科委纳米专项(项目号 0452nm069)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: wucf@ecust.edu.cn

公司)的超声探头尖端($\Phi 13\text{ mm}$)伸入反应体系液面下 1.5 cm 处,开启超声波发生器,自来水浴保持反应体系温度恒定.反应 1 h 后,倒出分散液,离心分离.上层液用 Millex 过滤器($0.22\text{ }\mu\text{m}$ 孔径)反复过滤,将滤液在真空中干燥得到未接枝的聚合物固体.将离心沉淀物在索氏抽提器中用水抽提 48 h ,最后真空干燥至恒重,获得接枝炭黑.炭黑表面聚合物的接枝率按下式计算^[9]:

$$\text{接枝率}(\%) = \frac{m_{\text{CB}} - m_{\text{GCB}}}{m_{\text{p}}} \times 100\%$$

(1)

式中 m_{CB} 、 m_{GCB} 分别为炭黑、接枝炭黑在热重分析仪中加热到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的残余质量,而 m_{p} 为未接枝的聚合物在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的失重量.

1.3 测试与表征

红外光谱(FT-IR)采用美国 Nicolet Avatar360 傅立叶变换红外光谱仪测试,全反射模式.热失重分析(TGA)采用美国 TA Universal V3.8B 热分析仪测试,氮气保护,测试温度范围为室温到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 K/min .粒度和 zeta 电位表征采用美国 NICOMPTM 380 ZLS 激光粒度仪分析,氦氖氩激光器光源,波长为 639 nm ,测试温度设定为 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$.PSS 的分子量及其分布采用美国 Wyatt 多检测凝胶渗透色谱仪(Waters 515,Optilab rEX,ViscoStar,Dawn Heleos 联用)测定, 0.200 mol/L 硝酸钠溶液为淋洗液,流速为 1.000 mL/min .炭黑形貌采用透射电镜(JEM-1200EX II)观察,加速电压为 75 kV ,样品首先经超声分散到水中,然后滴到铜网上,烘干后进行测试.炭黑分散液的透光率采用尤尼柯[®] UV-2100 紫外可见分光光度计测定,测试波长为 430 nm ,以去离子水为参比液.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱和凝胶渗透色谱分析

图 1 为炭黑(CB)和接枝炭黑(GCB)的红外光谱图.由图可以看出,CB 谱线上没有明显的吸收峰,一方面是由于炭黑的强吸光特性,另一方面是因为该原料炭黑表面几乎没有官能团存在.而经改性的炭黑谱线上则出现了 PSS 的吸收峰^[9], (1) 3059 、 3001 、 $1500\sim 1610$ 、 908 cm^{-1} 为芳环上的 C—H 振动峰;(2) 2920 和 2843 cm^{-1} 为亚甲基的伸缩振动峰;(3) 1118 、 1132 、 1047 cm^{-1} 为磺酸基的吸收峰.这表明在超声的环境下,单体 NaSS 发生聚合并接枝到炭黑表面.超声和无超声条件下 NaSS 的聚合情况,见表 1.以机械搅拌代替超声,反应

物分离后滤液经干燥得到白色粉末.取该粉末做 GPC 分析,没有聚合物分子量分布峰出现,对处理 24 h 的粉末进一步做红外分析,发现乙烯基双键没有打开,证明在此条件下单体未发生聚合.文献报道的 NaSS 在常规搅拌条件下的自由基聚合接枝 CNT 的反应^[7],需要在较高温度和较长时间内完成.而本文在超声环境下,单体聚合并接枝到炭黑表面可在室温下较短时间内(1 h)实现.这是因为超声空化作用为一般条件下难以实现或不能实现的化学反应,提供了一种新的非常特殊的物理环境,能够加速化学反应或者引发新的反应;同时,超声波的机械作用使反应体系作剧烈运动,加强了物质的传递和扩散,界面更新加快,导致炭黑捕捉聚合物自由基的机会增多.

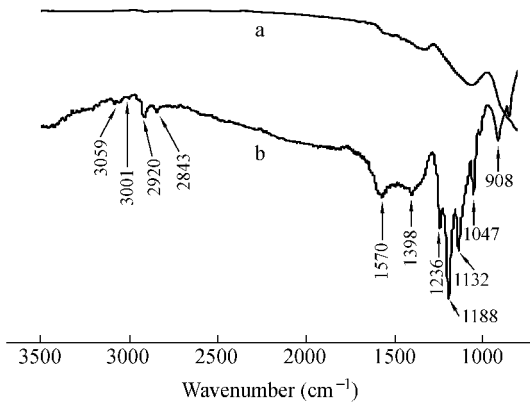


Fig. 1 FT-IR spectra of CB (a) and GCB (b)

Table 1 Effect of ultrasonic irradiation on polymerization of NaSS in the presence CB

Ultrasonic irradiation	Reaction time (h)	M_w	PDI
Yes	1	419800	2.245
No	1	ND	ND
No	24	ND	ND

ND : non-detected

2.2 接枝炭黑的热重分析

由于炭黑结构复杂,表面能大,其表面易吸附物质且吸附物难以脱除,为了确定炭黑表面未接枝的聚合物和单体是否洗净,进行了两种空白实验.一是不加入引发剂,CB 经轻微超声分散到 NaSS 溶液中;二是 CB 经轻微超声分散到 PSS 溶液中.以上两种分散液中的炭黑后处理(清洗和干燥)同炭黑接枝实验.对两种处理后的炭黑进行热失重分析(TGA),发现其 TGA 曲线与原炭黑基本一致,表明经过离心和抽提处理,炭黑表面游离的聚合物和小分子能够被除尽;采用以上两种处理

方式,在炭黑表面不能发生接枝反应.

GCB 的接枝率可以通过相应的 TGA 曲线来计算.如图 2 所示,曲线(c)是反应体系中未接枝的聚合物的 TGA 曲线,游离的 PSS 在 500℃前失重 37.0%,对应于 PSS 分子的主链和苯环的分解^[9].由曲线(a)可知,CB 在 500℃前不分解,少量的热失重对应于吸附物质的脱附,在此温度范围内其失重量仅为 1.82%.而 GCB 的 TGA 曲线在 500℃前有 7.54%的失重,以 500℃前的失重作为参考,根据公式(1)计算出接枝炭黑的接枝率为 12.8%.

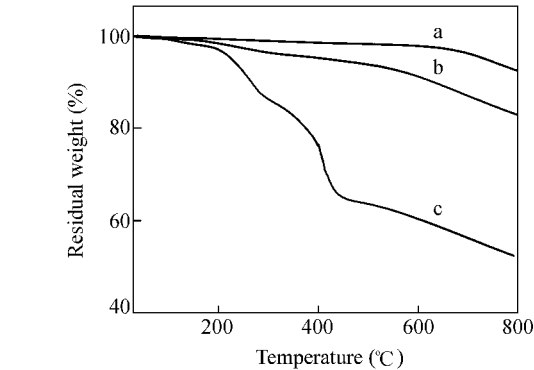


Fig. 2 TGA curves of CB (a), GCB (b) and free PSS (c)

2.3 超声条件对炭黑接枝率的影响

实验研究了超声条件对炭黑接枝率的影响.首先考察了超声作用时间对聚合物接枝量的影响,结果见图 3.随着超声作用时间的增加,接枝炭黑中聚合物含量呈增加的趋势,但当超声时间超过 1 h 后,PSS 含量基本不变,接枝率的具体结果见表 2.

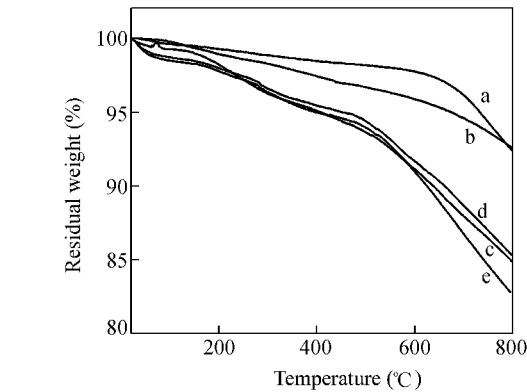


Fig. 3 TGA curves of CB (a) and GCB at different ultrasonic time, 0.5 h (b), 1 h (c), 2 h (d) and 4 h (e)

从表 2 可以看出,超声处理 1 h 比 0.5 h,接枝率有较大的增加,而超声作用 1 h 后,接枝在炭黑

表面的聚合物量趋于稳定,接枝率的微小变化在实验误差范围之内.这主要由于炭黑表面作为自由基的接受体的活性点在 0.5 h 时尚未消耗完毕,炭黑能够得以继续捕捉聚合物自由基,而经过 1 h 处理后,活性点被消耗完全,炭黑表面不能再捕获聚合物自由基,延长处理时间,接枝的聚合物量基本不变.

Table 2 Effect of ultrasonic time on grafting ratio (power output :300 W)

Ultrasonic time (h)	0.5	1	2	4
Grafting ratio (%)	4.92	12.8	12.6	13.0

实验还考察了超声波输出功率与炭黑接枝率的关系,具体的结果见表 3.可以看出,随着超声波输出功率的升高,接枝的聚合物量增加,但是在 300 W 和 500 W 处理的炭黑上,聚合物含量相近.原因可能是在不同功率的超声作用下,炭黑表面能够捕获聚合物自由基的活性点数量发生变化.随着超声功率增大,超声空化作用增强,炭黑表面的一些惰性自由基被激活,炭黑表面发生接枝反应的活性点增多,接枝率提高,但随着功率的进一步提高,炭黑表面能够捕获聚合物自由基的活性点浓度趋于稳定,接枝率不再变化.随超声强度增加,聚合反应速率加快^[16,17],接枝在炭黑表面的聚合物分子链长度也可能发生变化,对接枝率也会产生一定影响.

Table 3 Effect of power output on grafting ratio (ultrasonic time :1 h)

Power output (W)	150	300	400	500
Grafting ratio (%)	7.76	12.8	12.5	12.9

2.4 接枝炭黑的分散性

配制 GCB 和 CB 的水分散液,将其置于超声波清洗池中分散一定时间后,取样进行粒度和 zeta 电位的分析.动态光散射测定的结果如图 4 所示,CB 的平均粒径为 202 nm,而 GCB 平均粒径为 126 nm.与 CB 的粒度分布相比,GCB 的粒度分布曲线向左方(小尺寸)移动.在 CB 分布曲线的左边,GCB 曲线上有小的炭黑颗粒出现,而在右边,大的炭黑团聚体则消失.表明采用高能超声,不仅可以引发和促进单体的自由基聚合反应制备聚合物接枝炭黑,还可以粉碎炭黑团聚体和一些大的聚集体,使炭黑以较小的尺寸分散在介质中.

炭黑在介质中的分散稳定性可通过测量颗粒表面的 zeta 电位来评价.测得 CB 和 GCB 在水中的 zeta 电位分别为 - 3.47 mV 和 - 27.51 mV,这是

由于 GCB 表面结合有聚阴离子电解质 PSS,使得颗粒所带负电荷增多, zeta 电位的绝对值越大,颗粒之间的静电斥力越占优势,粒子间越不易团聚,分散体系越稳定,从而提高了炭黑在水中的分散稳定性.

图 5 为 CB 和 GCB 的透射电镜照片.可以看出,原炭黑在溶剂挥发过程中有严重的团聚现象,形成微米级的团聚体,而接枝后炭黑的聚集程度明显减轻.与原炭黑相比,接枝炭黑表面较模糊,这是由于接枝到炭黑表面的聚合物附着在炭黑表面造成的.

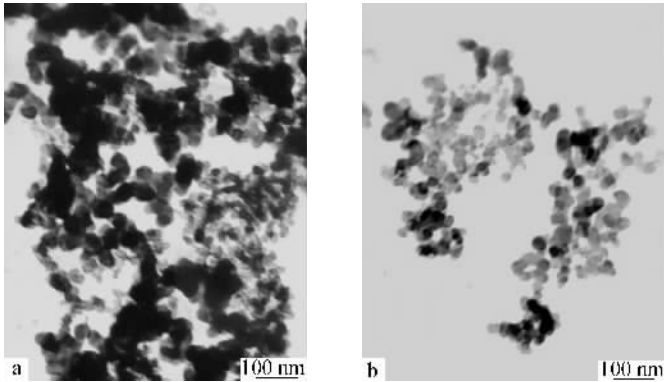


Fig. 5 TEM photographs of CB (a) and GCB (b)

实验还对比了 CB 和 GCB 水分散液的放置稳定性.放置稳定性以其分散液的分散稳定性指数 (D) 表征^[13].取炭黑分散液,用去离子水配成 1 g/L 的分散液,超声波分散 30 min 后静置.隔 24 h 取 1 mL 分散液,加入 50 mL 去离子水稀释,然后测定分散稳定性指数.图 6 是对炭黑和接枝炭黑放置稳定性的考察结果.未改性的 CB 在水中的分散较差,放置 1 天后几乎完全沉降,而 GCB 在水中则有较好的分散稳定性.究其原因,GCB 表面结合有水溶性聚电解质链,使得炭黑表面亲水性得以改善,分子链的溶解带动炭黑分散到水中,聚电解质链还赋予炭黑颗粒间位阻力和静电斥力的复合稳定作用,从而使得炭黑能够在水中稳定分散.

综上所述,以 NaSS 为单体,将高能超声辐照引入单体的自由基聚合,对炭黑进行聚合物接枝改性.借助于超声波的分散、粉碎、活化和引发等多重作用,单体在温和的反应条件下快速聚合并接枝到炭黑表面,获得了聚合物接枝炭黑. FT-IR、

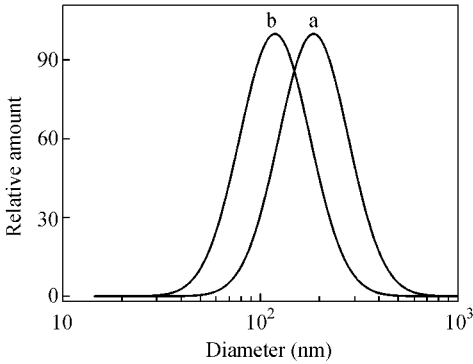


Fig. 4 Particle size distribution of CB (a) and GCB (b)

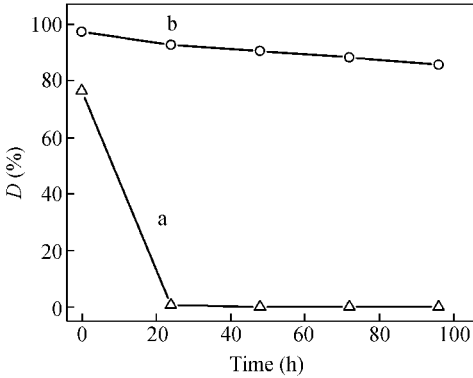


Fig. 6 Dispersibility of CB (a) and GCB (b)

TGA 和 zeta 电位分析均证实炭黑表面接枝有聚合物链.超声还能打碎炭黑大的聚集体结构,使炭黑粒子以较小的尺寸分散在介质中,有利于发挥炭黑的优良特性.接枝在炭黑表面的聚电解质改善了炭黑表面的亲水性,同时还赋予炭黑颗粒间位阻力和静电斥力的复合稳定作用,从而使得炭黑在水中的分散稳定性大为改善.

REFERENCES

- 1 Tsubokawa N. *Polym J*, 1992, 24(8) 809 ~ 816
- 2 Ji Junhui(季君晖). *Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2001, 17(4) 48 ~ 51, 56
- 3 Luo Yanling(罗延龄). *Modern Chemical Industry(现代化工)*, 2002, 22(1) 8 ~ 12
- 4 Zhao Jianyi(赵建义), Wang Chengyang(王成扬), Li Tongqi(李同起). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (4) 633 ~ 636
- 5 Tsubokawa N. *Prog Polym Sci*, 1992, 17(3) 417 ~ 470
- 6 O'Connell M J, Boul P, Ericson L M, Huffman C, Wang Y, Haroz E, Kuper C, Tour J, Ausman K D, Smalley R E. *Chemical Physics Letters*, 2001, 342(3-4) 265 ~ 271
- 7 Qin S, Qin D, Ford W T, Herrera J E, Resasco D E, Bachilo S M, Weisman R B. *Macromolecules*, 2004, 37(11) 3965 ~ 3967
- 8 Zhao X D, Lin W R, Song N H, Chen X F, Fan X H, Zhou Q F. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(47) 4619 ~ 4625
- 9 Kong H, Luo P, Gao C, Yan D Y. *Polymer*, 2005, 46(8) 2472 ~ 2485
- 10 Gao Lian(高廉), Liu Yangqiao(刘阳桥). *Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报)*, 2005, 24(5) 114 ~ 119
- 11 Suslick K S. *Science*, 1990, 247(4949) 1439 ~ 1445
- 12 Zhao Jianyi(赵建义), Wang Chengyang(王成扬), Li Tongqi(李同起). *New Carbon Materials(新型炭材料)*, 2005, 20(4) 329 ~ 334
- 13 Yao Suwei(姚素薇), Xie Yang(谢扬), Bai Shihe(白世和), 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
- 14 Li Q Y, Zhang X L, Wu G Z, Wu C F. *Polym J*, 2006, 38(12) 1245 ~ 1250
- 15 Li Q Y, Wu G Z, Ma Y L, Wu C F. *Carbon*, 2007, 45(12) 2411 ~ 2416
- 16 Soo K O, Biggs S. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2000, 7(3) 125 ~ 133
- 17 Xia H S, Wang Q, Liao Y Q, Xu X. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2002, 9(3) 151 ~ 158

PREPARATION OF POLY(SODIUM 4-STYRENESULFONATE) GRAFTED CARBON BLACK *via* ULTRASONIC IRRADIATION INITIATED RADICAL POLYMERIZATION

ZHOU Xiaojun, LI Qiuying, WU Chifei

(Polymer Alloy Laboratory, School of Material Science and Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

Abstract To improve the dispersion stability of carbon black in water, the grafting of water-soluble polymer poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) onto carbon black (CB) was achieved by the radical polymerization of the corresponding monomers in the presence of CB under ultrasonic irradiation. This technique could generate efficient polymerization of sodium 4-styrenesulfonate (NaSS) in the presence of CB in a rapid reaction at relatively low temperature. The grafted amount of polymer on CB was assessed by thermogravimetric analysis (TGA). In addition, molecular weight and molecular weight distribution of the un-grafted polymer was tracked by gel permeation chromatography (GPC). The influences of ultrasonic time and power output on grafting ratio were also investigated. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used to determine the chemical structure of the resulting products. Particle analysis indicated that the diameters of the obtained grafted carbon black (GCB) particles were smaller than those of original CB particles. TEM photographs showed that PSS were attached on the surface of carbon black, and the conglomeration degree of GCB decreased apparently. The results of zeta potential measurements revealed that the GCB surface had more negative charges than the original CB. Accordingly, UV transmission measurements conformed that the dispersion stability of GCB in water was improved apparently than that of initial CB. Because of the attachment of polyelectrolyte to the CB surface the grafted CB could be well dispersed in water.

Keywords Carbon black, Ultrasonic, Radical polymerization, Grafting, Dispersion