

· 研究简报 ·

丙烯酸在炭黑表面接枝聚合研究*

吴璧耀 刘安华 邵兰英 蒋子铎

(武汉化工学院精细化工系, 武汉, 430073)

关键词 接枝聚合、炭黑、Zeta 电位、表面改性

炭黑是由大量的原生粒子聚集而成的。该聚集体表面积大、表面又含有丰富的极性基团, 故在炭黑/涂料树脂体系中存在难分散、易聚集絮凝等特点。为了改进炭黑粒子与聚合物材料间的相容性, 表面接枝聚合改性受到人们普遍的关注^[1]。但是由于存在于炭黑表面的芳香族稠环化合物对自由基的捕获作用, 故难于用常规的自由基接枝聚合的方式进行表面改性。

为了实现炭黑粒子表面自由基接枝聚合改性, Tsubokawa^[2, 3]通过表面化学反应于炭黑表面引进过氧化酯基和偶氮基, 实现了乙烯基单体在炭黑表面的接枝聚合。Tsubokawa^[4]还利用自由基反应在炭黑表面引入醇羟基, 通过与铈离子氧化还原反应的方式探讨了丙烯酰胺单体在炭黑表面接枝聚合的特性。

本文试图以炭黑表面大量存在的芳香族稠环化合物为基础, 以缩合反应的方式引进羟甲基, 并利用羟甲基和铈离子间的氧化还原引发反应探讨丙烯酸单体在炭黑表面的接枝聚合反应, 同时考察改性炭黑粒子表面 Zeta 电位值的变化。

1. 原料

本研究采用武汉炭黑厂生产的中色素颜料炭黑。使用前以甲苯为溶剂将炭黑置于索氏抽提器中抽提处理 24 小时。经抽提处理的炭黑置于真空烘箱中在 50℃ 条件下真空干燥至恒重后保存在干燥器中备用。丙烯酸单体使用前通过减压蒸馏处理, 除去阻聚剂后的单体置于棕色瓶中密封保存在冰箱中备用。其余试剂均采用化学纯试剂, 使用前不再进一步处理。

2. 炭黑表面的羟甲基化

在装有冷凝器、搅拌器和温度计的三口烧瓶中, 加入中色素炭黑 10g、甲醛 70ml 和一定量的催化剂氢氧化钠。升温至 50℃ 后于该温度下继续反应 1—9h。反应结束, 炭黑经过滤、水洗至中性后置于真空烘箱中于 50℃ 条件下干燥 20h。经干燥处理后的炭黑分析表面羟甲基含量后密封贮存于棕色瓶中置于冰箱中备用。

3. 炭黑表面羟甲基含量的测定

准确称取经干燥处理的羟甲基化炭黑 0.5g, 置于三角烧瓶中。用移液管移取乙酰化试剂 1ml、无水乙酸乙酯 3ml。轻轻摇匀密封后于室温条件下静置 20min, 然后加入去

* 1993 年 10 月 23 日收到; 国家自然科学基金项目

离子水 20 ml、吡啶水溶液 10 ml 水解 10 min. 水解液经自动电位滴定仪以 0.2 mol/l 的氢氧化钠水溶液滴定至终点. 同法进行空白试验. 计算羟甲基含量. 过长的反应时间, 不利于炭黑表面的羟甲基化反应. 为了在炭黑表面保持较高的羟甲基含量, 在本报研究中采用的羟甲基化反应时间为 1 h. 经该条件处理过的炭黑, 表面羟甲基含量在 30—40 mmol/g 的范围内.

4. 丙烯酸在炭黑表面的接枝聚合

根据试验条件于装有温度计、冷凝器和搅拌器的三口烧瓶中加入规定量的表面羟甲基化炭黑、去离子水、硝酸和丙烯酸单体. 反应器经抽真空排氧充氮反复 5 次后于氮气保护下加入规定数量的硝酸铈铵水溶液. 聚合反应温度控制在 30 °C, 反应结束后产物经过滤、洗涤置于索氏抽提器中以水抽提 24 h. 抽提后的产物于 50 °C 条件下真空干燥至恒重. 计算接枝率.

5. 炭黑粒子表面 Zeta 电位的测定

称取 400 mg 炭黑置于 250 ml 烧杯中, 加入 100 ml 浓度为 0.001 g/l 的氯化钾溶液. 置于超声波粉碎仪中粉碎 50 min. 量取该分散液 3 ml 置于 100 ml 容量瓶中, 继续用氯化钾水溶液稀释至 100 ml.

用注射器向 WDY-3 型微电泳仪中抽取 10 ml 炭黑分散液, 观察炭黑粒子在电场中的泳动情况. 根据 Smoluchowski 方程计算炭黑粒子表面的 Zeta 电位值^[5].

6. 反应条件对表面接枝聚合反应的影响

Ce^{4+} 盐和醇组成的氧化还原体系, 能形成引发烯类单体聚合的自由基^[4,6]. 因此利用表面羟甲基化的炭黑和 Ce^{4+} 盐组成的体系, 可引发丙烯酸于炭黑表面的接枝聚合.

在炭黑表面羟甲基含量保持恒定的条件下, Ce^{4+} 盐用量对炭黑表面接枝率的影响如图 1 所示.

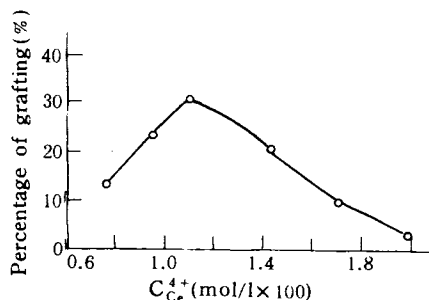


Fig.1 The effect of ceric ion concentration on percentage of grafting.

Carbon black, 1g, acrylic acid, 12ml, HNO_3 , 6ml, H_2O , 38 ml, reaction temperature, 30 °C, reaction time, 3h

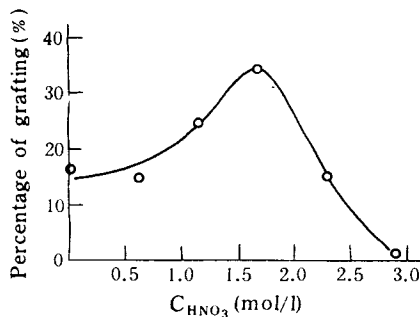


Fig.2 The effect of HNO_3 concentration on percentage of grafting.

Content of ceric ions, 1.43×10^{-2} mol/l, other condition was same as in fig.1

图 1 表明, 表面羟甲基化炭黑和 Ce^{4+} 盐组成的氧化还原引发体系, 对丙烯酸有很好的引发活性. 随着体系中 Ce^{4+} 浓度增加, 接枝率增加, 当 Ce^{4+} 浓度达到 0.011 mol/l 时, 接枝率达到最大值.

体系的酸度对表面接枝率的影响如图2所示。

图2表明, 体系的酸度对丙烯酸单体在炭黑表面的接枝聚合反应也有明显的影响。随着反应体系中硝酸浓度的提高, 接枝率增加, 当硝酸浓度达 1.5mol/l 时, 接枝率达到最高值。

单体浓度对接枝率的影响如图3所示。

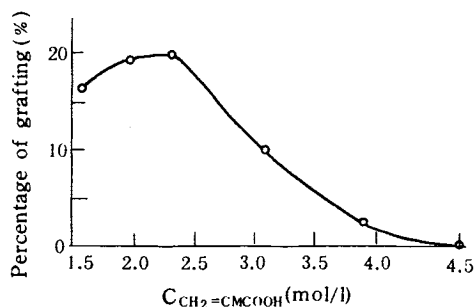


Fig.3 The effect of acrylic acid content on percentage of grafting.

Content of ceric ions, $1.43 \times 10^{-2} \text{mol/l}$.

HNO_3 , no, other condition was same in fig.1

图3表明, 较低的单体浓度有利于表面接枝聚合反应的进行。单体浓度在 $1.5-2.3 \text{mol/l}$ 范围内, 接枝率较高。过高的单体浓度会使表面接枝率迅速降低。

适当延长反应时间, 有利于丙烯酸在炭黑表面接枝率的提高, 其结果如图4所示。但是当反应时间超过4h后, 延长反应时间不会对表面接枝率产生明显的影响。

7. 丙烯酸接枝改性对炭黑粒子表面的Zeta电位的影响

经丙烯酸接枝改性后的炭黑粒子Zeta电位值的测试结果如图5所示。

在炭黑粒子表面含有各种亲水基团, 如羟基、羧基和内酯基等。这些基团的存在使该粒子的Zeta电位呈负值。随着丙烯酸在炭黑表面接枝率的增加, 表面羧基含量进一步增大, Zeta电位值也进一步降低。图5表明, 当接枝率达到15%时, 炭黑粒子的Zeta电位值发生突变。

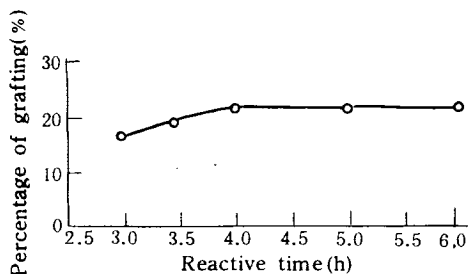


Fig.4 The effect of reaction time on percentage of grafting.

Content of acrylic acid, 0.53M .

Content of ceric ion, $1.43 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, other condition was same as in fig.1

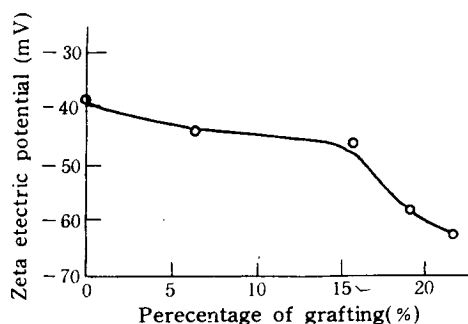


Fig.5 The effect of percentage of grafting on Zeta electrical potential of carbon black particles

参 考 文 献

- [1] Tsubokawa Norio, Endo Takeshi, *Carbon Black* (Japan), 1989, (140), 322
- [2] Tsubokawa N., Fujiki K., Sone Y., *Polymer J.*, 1988, 35; 300
- [3] 坪川纪夫, 藤木一浩, 曾根康夫, 高分子学会予稿集, 1986, 35; 300
- [4] Tsubokawa N., Maruyama K., Sone Y., et al., *Polymer J.*, 1989, 21 (6), 475
- [5] Dacan J Shaw., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* (3d edition), Butterwarths, 1980
- [6] Tsubokawa N., Fujiki K., Sone Y., *J. Macromol. Sci. Chem., A*, 1988, 25

GRAFT POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID ON CARBON BLACK SURFACE

WU Biyao, LIU Anhua, SHAO Lanying, JIANG Ziduo

(Department of Fine Chemical Technology, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan, 430073)

ABSTRACT

The introduction of hydroxymethyl groups on carbon black surface was achieved by reaction of formaldehyde in the presence of basic catalysts. Free radical graft polymerization of acrylic acid on the carbon black surface was explored, using an redox initiating system consisted of ceric ion and hydroxymethyl groups on carbon black surface. The acidity of polymerization system, amount of ceric ion and reaction time have influences on the graft polymerization of acrylic acid onto carbon black surface. The zeta electrical potential was changed for carbon black particles modified with graft polymers of acrylic acid.

Key words Graft polymerization, Carbon black, Zeta electric potential, Surface modification