

· 研究简报 ·

丙烯酸乙酯在炭黑表面的阴离子接枝聚合研究^{*}

蒋子铎 刘长生 刘安华 吴璧耀^{**}

(武汉化工学院精细化工系 武汉 430073)

关键词 炭黑, 丙烯酸乙酯, 阴离子聚合, 接枝聚合

由于炭黑粒子自聚力强, 存在难分散、易絮凝的特点, 影响其在高分子材料中的分散和分散稳定性。对此国内外学者作过多方面的工作^[1, 2], Ohkita 等人^[3]曾用 $n\text{-BuLi}$ 与炭黑反应制得的表面含 -OLi 基团的炭黑(CB-OLi)引发甲基丙烯酸酯和丙烯腈在其表面进行阴离子接枝聚合。而坪川纪夫^[4]则借助冠醚使 CB-OLi 引发苯乙烯在炭黑表面进行阴离子接枝聚合。本文报道在 THF 中利用 CB-OLi 引发丙烯酸乙酯在炭黑表面进行阴离子接枝聚合方面的工作。

1 原材料

采用武汉炭黑厂生产的中色素 1[#] 炭黑, 使用前按文献[1]的方法处理。丙烯酸乙酯用 10% NaOH 水溶液洗涤干燥后, 在氮气和 Cu_2Cl_2 保护下减压蒸馏; 环己烷和四氢呋喃经蒸馏后用 4A 分子筛干燥 24h; 其它试剂均为化学纯, 使用前未作特殊处理。丁基锂按文献[5]的方法制备。

2 丙烯酸乙酯在炭黑表面的阴离子接枝聚合

在氮气保护下向含 0.3g 炭黑和 THF 的试管中加入丁基锂, 室温搅拌 1h 后, 加入丙烯酸乙酯, 室温反应 2h。产物用过量的甲醇沉淀, 经过滤、洗涤和 50℃ 真空干燥得粗产物, 计算转化率; 将粗产物以丁酮作萃取剂按文献[1]处理并计算接枝率。

3 炭黑分散性能测试

称取 0.0082 g 未接枝炭黑和 0.0098 g 接枝炭黑($\text{PG}=17\%$)。研细后分别置于 100 ml 丁酮中充分振摇。用 72 型分光光度计测定透光率, 并在 2000 转/min 的条件下离心沉降一定时间后, 再分别取上层液体测定透光率。

4 FT-IR 和 TEM 分析

将未接枝炭黑和接枝炭黑用 KBr 压片后, 用 Nicolet 60 SXB FT-IR 红外光谱仪测定样品的红外光谱。将经四氧化钨染色的未接枝炭黑和接枝炭黑放于丙酮中, 经 CX-1 型超声波清洗机充分分散后分别滴在有碳膜支撑的电镜铜网中, 用日本产 JEM-100CX II 型透射电镜观察炭黑粒子的形态。

5 丁基锂用量对丙烯酸乙酯的转化率和接枝率的影响

丁基锂用量对接枝聚合反应的影响见图 1。图 1 表明: 当丁基锂用量小于 5 mmol/g CB 时, 接枝率和转化率都很低; 而丁基锂量大于 5 mmol/g CB 后, 用量增加接枝率和

^{*} 1995-04-11 收稿; 国家自然科学基金资助项目; ^{**} 通讯联系人

转化率迅速提高。由于在炭黑表面存在着羟基、酮基、羧基等基团^[6], 它们可与丁基锂反应分别形成 $CB-OLi$ 、 $CB>C(Bu)OLi$ 、 $CB-C(Bu)(OLi)_2$ 。其中 $CB-OLi$ 的引发活性最强, $CB-C(Bu)(OLi)_2$ 的引发活性最弱, 当丁基锂量小于 5 mmol/gCB 时, 它主要同炭黑表面羧基和痕量水反应, 故接枝率和转化率都很低; 当丁基锂量大于 5 mmol/gCB 后, 体系中开始形成具有较大引发活性的 $CB-OLi$ 和 $CB>C(Bu)OLi$ 。它可引发丙烯酸乙酯接枝聚合, 使接枝率迅速提高, 同时游离丁基锂引发丙烯酸乙酯均聚, 该活性中心的活性大于 $CB-OLi$, 则转化率迅速上升。

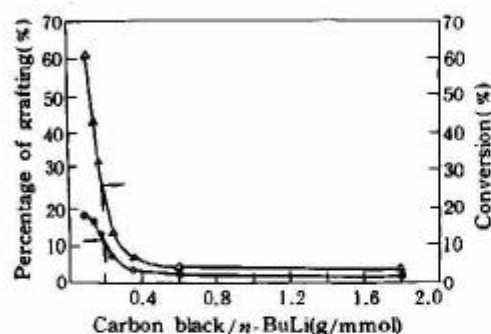


Fig.1 Effect of the n -BuLi amount on percentage of grafting and conversion for ethylacrylate (25°C)

CB 0.3 g, Ethylacrylate 4 ml, THF 3 ml

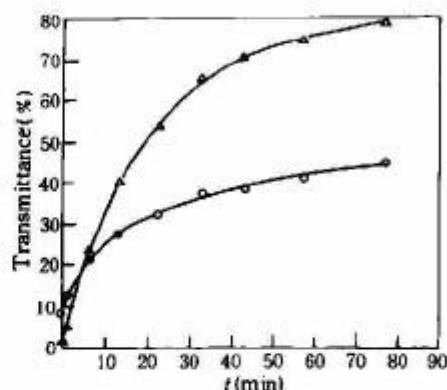


Fig.2 Relationship between transmittance and centrifuge time of CB/MEKT dispersion

○, Grafted; Δ, Ungrafted

6 单体用量对丙烯酸乙酯接枝聚合的影响

单体用量对接枝聚合的影响如表 1。表 1 表明: 随着单体用量的增加, 接枝率和均聚物量出现最大值。这表明增加单体浓度有利于聚合物的形成。但随着单体用量的增加, 杂质数量也增加, 它可使活性中心浓度降低, 两者共同影响使接枝率出现最大值。

Tab.1 Relationship between weight of PEA and volume of EA'

Volume of EA /ml	Percentage of grafting /%	Weight of PEA /g
1	9.56	0.0845
3	6.86	0.2804
5	12.73	0.5429
7	14.67	0.4808
9	10.73	0.3389

* Carbon black 0.3g, THF 3 ml.
 n -BuLi 1.678 mmol

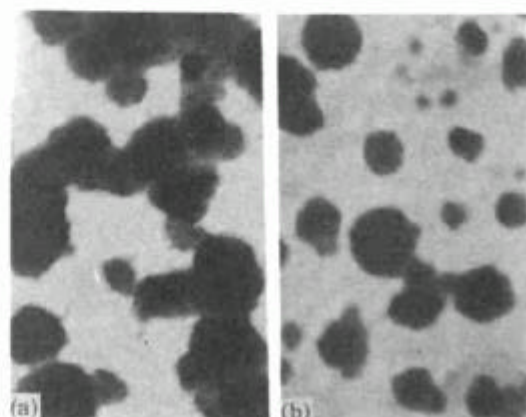


Fig.3 TEM Photograph of carbon black ($\times 96000$)

a. Ungrafted, b. Grafted

7 接枝炭黑的分散稳定性

炭黑-丁酮分散体系的稳定性研究表明(图2),随着离心时间的增加,接枝炭黑-丁酮分散体和未接枝炭黑-丁酮分散体的透光率逐渐增加,但是前者透光率增加的程度小些。由于炭黑表面上接枝聚合物的体积位阻作用阻止炭黑粒子凝聚,减缓了炭黑粒子的沉降,从而使透光率变化较小。

8 FT-IR 表征

傅立叶红外光谱分析表明:未接枝炭黑无特征吸收峰,而接枝炭黑在 1726 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} 和 1383 cm^{-1} 等处有吸收峰,它们分别是 >C=O , $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{R})\text{C}=\text{O}$ 和 CH_3- 等基团的特征吸收峰。这表明在 THF 中炭黑经过 $n\text{-BuLi}$ 处理后可以引发丙烯酸乙酯阴离子接枝聚合。接枝炭黑表面的 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{R})\text{C}=\text{O}$ 基团可能是由副反应引入的^[7]。

9 炭黑的透射电镜分析

从接枝炭黑和未接枝炭黑的透射电镜照片可以看出,未接枝炭黑颗粒呈珠链状结构(图3-a),这是颜料炭黑的特征结构。但当炭黑表面用聚丙烯酸乙酯接枝改性后,改变了该粒子的表面性质。它使炭黑粒子更容易分散,破坏了炭黑珠链状结构(图3-b)。

参 考 文 献

- [1] 吴璧耀,刘安华,邵兰英. 高分子学报, 1994, (6): 745
- [2] Donnet J B, Riess G, Majowski G. *Eur Polym J*, 1971, 7: 1065
- [3] Ohkita K, Nakayama N, Ohtaki T. *J Coatings Technol*, 1983, 55: 35
- [4] Norio Tsubokawa. *J Macromol sci-chem*, 1987, A24(7): 763
- [5] Hongquan Xie, Yanming Feng. *Polymer*, 1988, 29(7): 12
- [6] 张保华,张建民,蒋子铎. 橡胶工业, 1987, 43: 12
- [7] Morton M 著. 余鼎声,范治群译. 阴离子聚合的原理和实践,北京: 烃加工出版社, 1988, 125

A STUDY ON ANIONIC GRAFT POLYMERIZATION OF ETHYL ACRYLATE ONTO CARBON BLACK SURFACE

JIANG Ziduo, LIU Changsheng, LIU Anhua, WU Biyao

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

Abstract A reactive carbon black, which was supported with $-\text{OLi}$ groups, was prepared. The anionic graft polymerization of ethylacrylate onto carbon black surface initiated by the supported $-\text{OLi}$ groups, dispersion stability of carbon black grafted and ungrafted in methylethylketone and analysis of FT-IR and TEM were investigated.

Key words Carbon black, Ethylacrylate, Anionic polymerization, Graft polymerization