

乙烯基单体在炭黑表面上的接枝聚合*

刘安华 刘长生 吴璧耀 蒋子铎

(武汉化工学院精细化工系 武汉 430073)

摘 要 讨论了分别在铈离子体系,正丁基锂体系,过渡金属离子乙酰丙酮铜(Ⅱ)以及焦磷酸络锰(Ⅲ)体系的作用下,炭黑与乙烯基单体的接枝聚合.研究了引发剂浓度、单体浓度、反应时间对接枝聚合反应的影响.利用 FT-IR 分析确证了炭黑表面的接枝反应,利用 TEM 表征了接枝炭黑的形态.结果表明,在所研究的多种炭黑表面接枝聚合体系中,正丁基锂体系的接枝率最高,可达 200%.而各种氧化还原体系的接枝率只能达到 30% 左右.表面接枝后的炭黑在介质中的分散稳定性明显改善.

关键词 乙烯基单体,炭黑,接枝聚合,分散稳定性

炭黑由粒径为毫微米(10~500nm)的炭粒聚集而成,其表面含有大量的极性基团,在涂料中用炭黑作颜料,存在难分散,易絮凝等缺点.接枝共聚是粉体材料表面改性的重要途径之一.尤其是炭黑这种自聚性很强的颜料,通过接枝改性,能显著地改善炭黑的分散稳定性.

对此国内外学者作过多方面的工作^[1~3].这方面的工作大体上可分三类:一是在炭黑存在下,使用引发剂进行乙烯基单体的聚合,使系统内生成的增长聚合物链被炭黑表面捕获.该法中,由于非接枝聚合物的生成占优势,一般接枝率低;二是炭黑表面的活性基团和具有反应性基团的聚合物进行反应.这种方法中,聚合物可以单独制备,并可在使用时才与炭黑进行混合;三是向炭黑表面导入能引发聚合的活性点,使聚合物从活性点向外增长.该法中由于聚合物从炭黑表面增长,所以接枝率可以超过 100%.作者曾利用羟甲基化炭黑和 Ce^{4+} 组成的氧化还原体系,研究了丙烯酸^[1]在炭黑表面的接枝聚合.考虑到其他变价金属离子也可与羟甲基组成氧化还原引发体系,故本文分别研究在铈离子、乙酰丙酮铜(Ⅱ)和焦磷酸络锰(Ⅲ)氧化还原体系的作用下,炭黑与乙烯基单体接枝共聚的规律.

利用丁基锂与炭黑表面的羟基间的反应,可在炭黑表面形成锂盐.



由于形成的锂盐在非水溶剂中只能形成活性很低的锂缔合离子对,所以难以引发 e 值为负的苯乙烯基单体的接枝聚合.为此,坪川纪夫^[3]曾采用冠醚来活化 OLi 基,使该单体实现了在炭黑表面的负离子接枝聚合.据此,作者试图利用(氧乙烯-氧丙烯-苯乙烯)三元多嵌段聚醚作为 Li^+ 的络合剂,使其在炭黑表面形成较高的自由氧负离子,考察其引发乙烯基单体在炭黑表面接枝共聚的规律.

* 1996-08-30 收稿,1997-06-10 三次修改稿;国家自然科学基金资助项目(59173129)

1 实验部分

1.1 主要原料

炭黑(CB), 中色素 1[#], 武汉炭黑厂产品, 使用前经甲苯抽提 72h 以除去油脂类杂物; 丙烯酰胺(AM), CP, 用苯重结晶; 苯乙烯(St)用 10% 的氢氧化钠洗涤, 无水硫酸钠干燥, 然后在 N₂ 和 Cu₂Cl₂ 保护下减压蒸馏; 丙烯腈(AN)和丙烯酸(AA)在氮气和 Cu₂Cl₂ 保护下减压蒸馏; 环己烷和甲苯用 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。

1.2 实验方法

1.2.1 乙酰丙酮铜 Cu(acac)₂ 的制备^[4] 按文献 4 的方法合成乙酰丙酮铜. 产物待结晶析出后, 过滤、水洗、石油醚洗后, 真空干燥, 并通过发射光谱和红外光谱分析鉴定。

1.2.2 正丁基锂 *n*-BuLi 的制备^[5] 按文献 5 所列的方法合成并采取双滴定法分析浓度。

1.2.3 焦磷酸络锰 [Mn(H₂P₂O₇)₃]³⁻ 的制备^[6] 按反应 mol 比, 取 MnSO₄·H₂O 和 KMnO₄ 分别溶于蒸馏水中, 再配制一定浓度的 Na₄P₂O₇ 溶液. 将 MnSO₄ 溶液倒入 Na₄P₂O₇ 溶液中(保持 P₂O₇⁴⁻ 离子过量), 调节 pH 值至 6, 然后边搅拌边滴加 KMnO₄ 溶液, 至全部加完, 得一定浓度的 [Mn(H₂P₂O₇)₃]³⁻ 溶液。

1.2.4 *n*-BuLi 引发的炭黑表面乙烯基单体的接枝聚合 在氮气保护下向含炭黑(W₀)和甲苯的试管中加入正丁基锂, 室温搅拌 1h 后加入炭黑重量 10% 左右的(氧乙烯-氧丙烯-苯乙烯)三元多嵌段聚醚(PEO-PPO-PS)_n(膜渗透压分子量 $M_n = 7 \times 10^4$)^[7], 作为 Li⁺ 的络合剂, 再加入乙烯基单体(W_m), 室温反应 4h, 用乙酸终止反应. 反应产物倒入四倍于其体积的乙醇中沉淀, 沉淀物经过滤洗涤, 50℃ 真空干燥得干燥粗产物(W₁), 由下式计算转化率(C):

$$C = [(W_1 - W_0) / W_m] \times 100\% \quad (1)$$

粗产物以甲苯或 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作溶剂用索氏抽提器抽提, 得聚苯乙烯(CB-g-PS)或聚丙烯腈(CB-g-PAN)的接枝炭黑(W₂)按下式计算接枝率(G):

$$G = [(W_2 - W_0) / W_0] \times 100\% \quad (2)$$

1.2.5 炭黑表面羟甲基化^[1] 羟甲基化炭黑是采用文献[1]所述的方法合成的, 羟甲基含量为 32mmol/g CB。

1.2.6 Ce⁴⁺ 和过渡金属离子引发的炭黑表面乙烯基单体的接枝聚合 根据试验条件, 把丙烯酰胺或丙烯酸、引发剂和羟甲基化炭黑加入反应瓶中, 抽真空并用 N₂ 置换, 反复三次, 然后于 60℃ 下反应 5h. 反应完毕后, 用甲醇沉淀并过滤、干燥, 按(1)式计算转化率. 沉淀干燥物再以水为溶剂在索氏抽提器中抽提 72h, 并于 50℃ 下真空干燥至恒重, 得到聚丙烯酸(CB-g-PAA)或聚丙烯酰胺(CB-g-PAM)的接枝炭黑. 以(2)式计算接枝率。

1.2.7 FT-IR 和 TEM 分析 将未接枝炭黑和抽提干燥的接枝炭黑用 KBr 压片, 用 Nicolet60 SXB FT-IR 红外光谱仪测定样品的红外光谱. 将未接枝炭黑分散在丙酮中, 聚苯乙烯接枝炭黑分散在甲苯中, 聚丙烯腈接枝炭黑分散在 DMF 中, 丙烯酰胺接枝炭黑分

散在水中经 CX-1 型超声波清洗机充分分散后分别滴在有碳膜支撑的铜网中,用日本产 JEM-100CX II 型透射电镜观察炭黑粒子的形态。

1.2.8 炭黑分散性能测试 称取一定量的未接枝炭黑和接枝炭黑分别与分散介质充分混匀,用 72 型分光光度计测定透光率,再在 2000 转/min 的条件下离心沉降,并每隔一定时间,分别取上层液体测定透光率。

2 结果与讨论

2.1 接枝物的证明

图 1 是样品的 FT-IR 谱图,1 线是未接枝炭黑,无特征吸收峰;2 线是聚苯乙烯接枝炭黑,在 3032cm^{-1} 、 2924cm^{-1} 、 $1605 \sim 1452\text{cm}^{-1}$ 和 $628 \sim 757\text{cm}^{-1}$ 等处有吸收峰。它们分别是由苯环上 C—H 伸缩振动、 $-\text{CH}_2-$ 中 C—H 伸缩振动、苯环骨架振动、苯环上有五个邻近氢时 C—H 弯曲振动引起的,这表明在炭黑表面有聚苯乙烯接枝物存在;3 线是聚丙烯腈接枝炭黑,在 2246.6cm^{-1} 处有吸收峰。这是 $-\text{CN}$ 基的特征吸收峰,这表明在炭黑表面有聚丙烯腈接枝物存在;4 线是聚丙烯酰胺接枝炭黑,在 2923cm^{-1} 、 1595cm^{-1} 处有明显的 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 之特征吸收带,这表明在炭黑表面有聚丙烯酰胺接枝物存在。同时,由图 2 的电镜照片也可看出,未接枝炭黑粒子相互聚集而粘连成链状,表面干净清晰,而接枝后的炭黑粒子呈孤立的原生粒子状态,表面有明显的粘连物,这些表明,炭黑与乙烯基单体之间确系通过化学键结合。

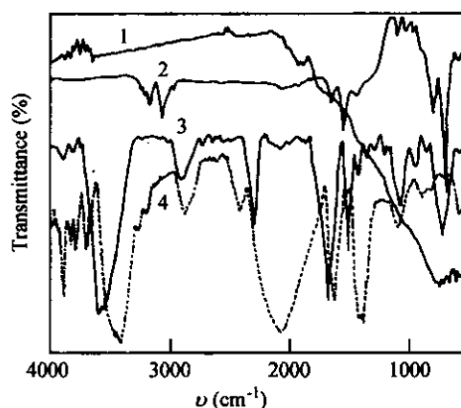


Fig. 1 FT-IR Spectra of carbon black

1-Ungrafted carbon black; 2-CB-g-PSt, $G = 155.8\%$;
3-CB-g-PAN, $G = 161\%$; 4-CB-g-PAM, $G = 9\%$

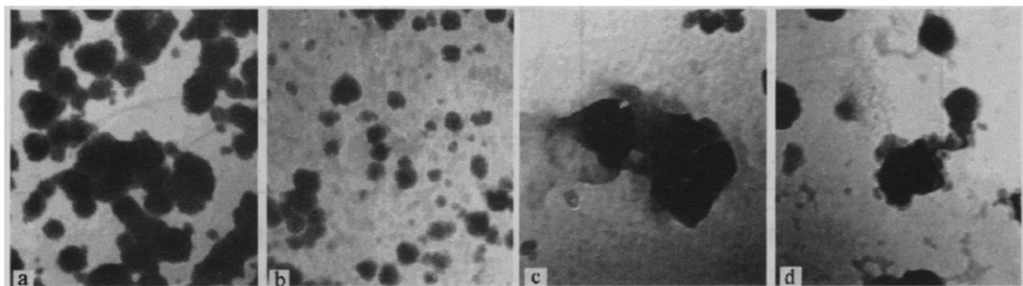


Fig. 2 TEM Picture of carbon black particles($\times 48000$)

a Ungrafted CB; b CB-g-PSt, $G = 155.8\%$; c CB-g-PAN, $G = 161\%$; d CB-g-PAM, $G = 9\%$

2.2 反应时间对转化率的影响

图 3 表明,随着反应时间的增加, $n\text{-BuLi}$ 引发的苯乙烯(St)和丙烯腈(AN)的转化率

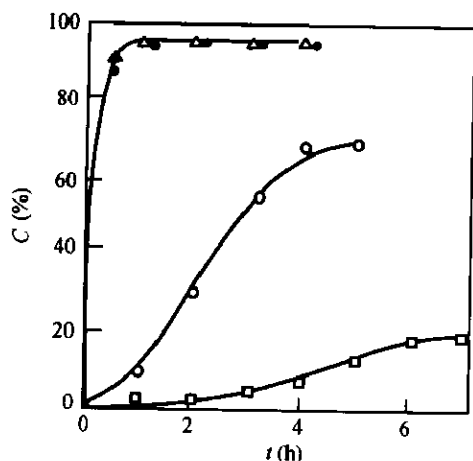


Fig. 3 The effect of reaction time (t) on conversion (C)

△ CB 0.3g, n -BuLi 1.05mmol, St 2mL, Toluene 10mL, Polyether 0.047g, 25°C;

● CB 0.3g, n -BuLi 1.0mmol, AN 2mL, Toluene 10mL, Polyether 0.047g, 25°C;

○ CB 1.0g, Ce^{4+} 0.25mmol, AM 3.2 mol/L, H_2O 38mL, HNO_3 6mL, 30°C;

□ CB 0.3g, $Cu(acac)_2$ 8mmol, AM 0.55g, H_2O 10mL, pH6, 50°C

迅速达到 98% 左右, 然后基本不变; Ce^{4+} 或 $Cu(acac)_2$ 引发的丙烯酰胺(AM)的转化率为 S 形曲线, 聚合速率和最终转化率都较低, 这反映了炭黑负离子接枝聚合速度较快, 短时间内可以反应完全。

2.3 引发剂用量对接枝率的影响

由图 4 看出, 随引发剂用量增加, 各种体系的接枝率均出现峰值。可以认为, 当引发剂浓度很低时, 产生的活性中心浓度低, 易被杂质所终止, 故接枝率较低。随引发剂浓度增大, 能产生的活性中心增多, 引发接枝聚合的几率增大, 接枝率升高。引发剂浓度过大后, 会加剧均聚, 以及双基偶合反应, 从而使接枝率下降。

2.4 乙烯基单体用量对接枝率的影响

由图 5 看出, 在 n -BuLi 负离子引发体系中其接枝率随着单体用量增加几乎呈线性增加。这是因为负离子聚合为活性聚合, 随着单体用量的增加, $-OLi$ 基团引发乙烯基单体接枝聚合机会增加, 故接枝率增加; 而在 Ce^{4+} , $Cu(acac)_2$ 和 $[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{3-}$ 引发体系中,

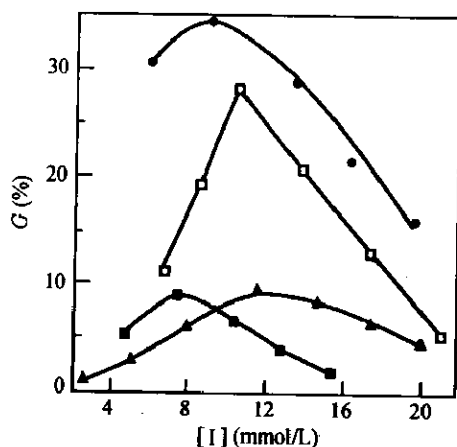
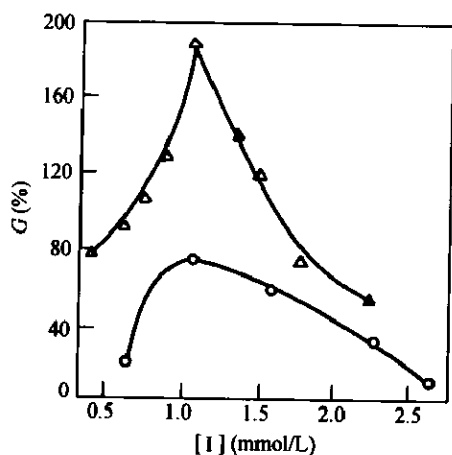


Fig. 4 The effect of initiator concentration $[I]$ on percentage of grafting (G)

△ n -BuLi; CB 0.3g, AN 1mL, Toluene 10mL, Polyether 0.023g, 4h, 25°C;

○ n -BuLi; CB 0.3g, St 2mL, Toluene 10mL, Polyether 0.023g, 4h, 25°C;

● Ce^{4+} ; CB 1.0g, AM 3.2g, H_2O 38mL, HNO_3 6mL, 4h, 30°C;

□ Ce^{4+} ; CB 1.0g, AA 2mL, H_2O 38mL, HNO_3 6mL, 3h, 30°C;

■ $[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{3-}$; CB 0.3g, AM 0.22g, H_2O 10mL, pH7, 5h, 60°C;

▲ $Cu(acac)_2$; CB 0.3g, AM 0.55g, H_2O 10mL, pH6, 4h, 50°C

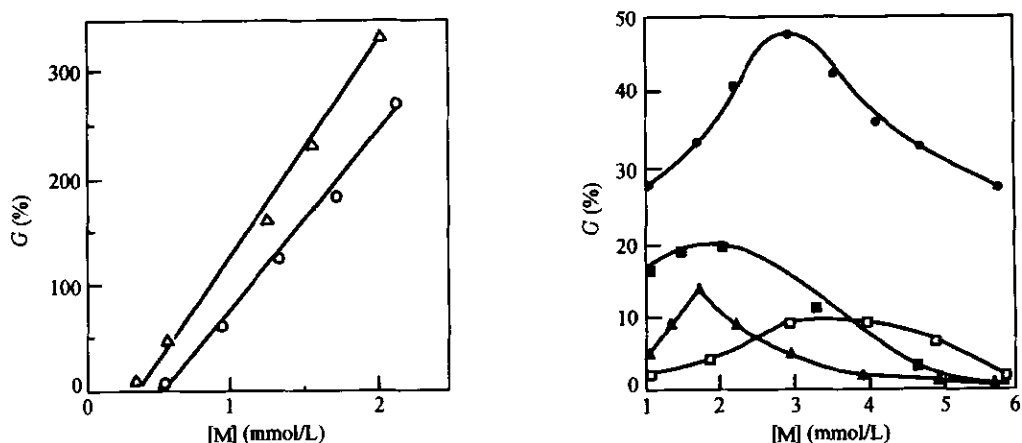


Fig. 5 The effect of monomer concentration $[AM]$ on percentage of grafting (G)

- $\triangle$ AN: n -BuLi 0.60 mmol, Polyether 0.024g, CB 0.3g, Toluene 10mL, 4h, 25°C;
 $\circ$ St: n -BuLi 1.05 mmol, Polyether 0.047g, CB 0.3g, Toluene 10 mL, 4h, 25°C;
 $\bullet$ AM: Ce^{4+} 0.25mmol, CB 1.0g, H_2O 38mL, HNO_3 6mL, 4h, 30°C;
 $\blacksquare$ AA: Ce^{4+} 1.43 mmol, CB 1.0g, H_2O 38mL, HNO_3 6 mL, 3h, 30°C;
 $\square$ AM: $[M_4(H_2P_2O_7)_3]^{3-}$ 2mmol, CB 0.3g, H_2O 10mL, pH7, 5h, 60°C;
 $\blacktriangle$ AM: $Cu(acac)_2$ 8mmol, CB 0.3g, H_2O 10mL, pH6, 4h, 50°C

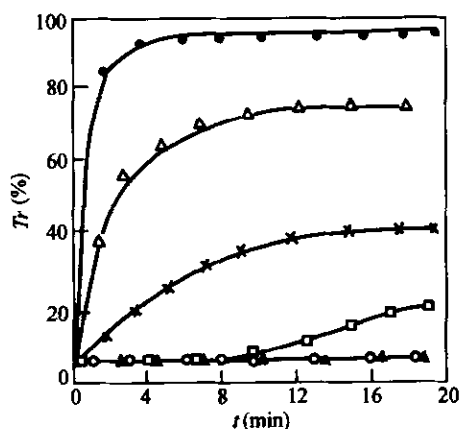


Fig. 6 Relationship of centrifugal settle time(t) and light transmittance(Tr)

- $\bullet$ Ungrafted carbon black; $\triangle$ CB-g-PAM, $G=9\%$; $\times$ CB-g-PAN, $G=161\%$;
 $\square$ CB-g-PSt, $G=155.8\%$; $\circ$ CB-g-PAM, $G=14\%$; $\blacktriangle$ CB-g-PSt, $G=282\%$

接枝率随着单体用量增加均出现极值,这是因为单体浓度低时,引发剂周围的单体较少,许多初级自由基未引发单体聚合就失去了活性.所以,增加单体,可以提高引发效率,接枝率就随之提高.但单体浓度过大,带入的杂质也随之增加,从而使阻聚等作用增加,这可导致接枝率的降低.

2.5 接枝炭黑的分散稳定性

由图 6 看出,接枝后的炭黑在介质中的分散稳定性经离心沉降表明获得明显改善;由图 2 也看出,接枝后的炭黑粒子的聚集程度显著降低。

REFERENCES

- 1 Wu Biyao(吴璧耀), Liu Anhua(刘安华), Shao Lanying(邵兰英), et al. *Acta Polymerica Sinica*. 1994, (6):745~748
- 2 Tsubokawa Norio, Endo Takeshi, *Carbon Black*, 1989, 140:322~336
- 3 Tsubokawa Norio, *J. Macromol. Sci-Chem*, 1987, A24(7):763~775
- 4 Tian Rucuan(田汝川), Liu Xianghong(刘向红). *Acta Polymerica Sinica*. 1992, (1):103
- 5 Xie Hongcuan, Feng Yangming, *Polymer*, 1988, (7):1216
- 6 Tian Ruquan(田汝川), Wei Yuchun(韦雨春), *Acta Polymerica Sinica*. 1990, (2):129~134
- 7 Hongquan Xie, Zhangshang Liu, Junshe Guo, *Polymer*, 1994, 35(22), 4914~4919

A STUDY ON GRAFT POLYMERIZATION OF VINYL MONOMER ONTO CARBON BLACK

LIU Anhua, LIU Changsheng, WU Biyao, JIANG Ziduo

(*Department of Fine Chemical Technology,*

Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430074)

Abstract The graft copolymerization of vinyl monomer onto carbon black with, respectively, ceric ions, *n*-butyllithium, acetylacetonate copper complex and manganic pyrophosphate complex as initiator were studied. The effects of initiator concentration, monomer concentration and reaction time on the percent graft have been investigated. The structure and properties of grafted carbon black were characterized with the help of TEM, FT-IR and Light Adsorption Ratio. The results showed that the highest percentage of graft could be achieved by means of *n*-butyllithium initiating system and the percentage of graft was as high as 200%. But the percentage of graft was only about 30% with the various redox system. The dispersed stability of grafted carbon black was improved obviously in the dispersing medium.

Key words Vinyl monomer, Carbon black, Graft copolymerization, Dispersion stability.