

丙烯酸酯在导电炭黑表面的接枝共聚合^{*}

陈锦宏, 李 玮, 谢志明, 李卓美
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 利用导电炭黑表面上引入的过氧酯基与亚铁盐构成的氧化还原体系, 引发甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸在炭黑表面接枝共聚合。通过透光率的分析表明, $V(\text{MMA})/V(\text{AA})$ 为 7.5/12.5 时, 聚合物接枝炭黑能稳定地分散在水溶液中。

关键词: 导电炭黑; 接枝聚合; 丙烯酸酯

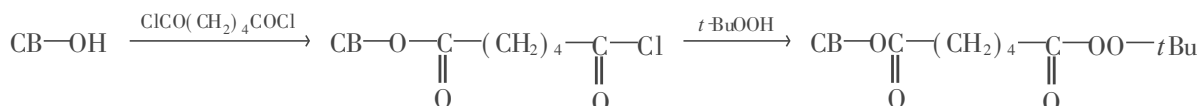
中图分类号: O630.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 04-0120-03

导电炭黑具有着色能力强、耐候性、耐化学性, 不与溶剂作用等优点, 作为导电填料应用于涂料中特别是水性涂料, 是金属类、金属氧化物类等导电填料无法比拟的。但由于炭黑的表面积大, 表面含有丰富的极性基团, 与其它物质的亲和力弱于炭黑粒子之间的凝聚力, 是一种很难分散的填料。为了增强炭黑在聚合物中的分散性, 在炭黑表面接枝适当的聚合物, 是行之有效的一种方法。在炭黑表面接枝聚合物文献上已大量报道^[1-4], 尤其是 Tsubokawa 在炭黑及许多无机粒子, 如 SiO_2 、 TiO_2 等的表面接枝聚合物上做了大量的工作。

本文利用导电炭黑表面上的羟基引入过氧酯基^[5], 与亚铁盐构成氧化还原体系, 在加热的情况下, 过氧酯基分解为自由基, 从而引发甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸在炭黑表面接枝共聚合。研究了反应温度、反应时间、单体比例和炭黑/单体比例对接枝率的影响, 并采用分光光度计考察了不同单体比例的聚合物接枝炭黑的水分散液的稳定性。

1 实验部分

1.1 原料 导电炭黑 (德国 Degussa 公司, 型号 XPB090), 使用前以苯为溶剂将炭黑置于索氏抽提器中抽提处理 24 h, 然后置于真空烘箱中在 60 °C 条件下干燥至恒质量, 保存在干燥器中备用。甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸单体 (AA), 经减压蒸馏后置于棕色瓶中密封保存在冰箱中备用。其余试剂均为化学纯。



1.2 在炭黑表面引入过氧酯基 己二酸和过量的二氯亚砷 (SOCl_2) 在沸腾的条件下反应, 得到己二酰氯, 通过减压蒸馏除去过量的 SOCl_2 。然后加入一定量的溶剂二氧六环和导电炭黑, 在 50 °C 下反应 24 h。再加入过氧化特丁基, 常温下反应 12 h。反应结束后将产物倒入过量的甲醇中, 过滤, 真空干燥后置于冰箱中 0 °C 以下保存。

1.3 丙烯酸酯在炭黑表面的接枝共聚合 在装有冷凝器的三口瓶中加入一定量的含有过氧酯基的导电炭黑、去离子水、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸单体、EDTA 和亚硫酸铁。反应温度控制在 60 °C。反应结束后产物倒入过量的丙酮中, 经过滤、洗涤后置于索氏抽提器中以水和丙酮 (体积比为 1:1) 的混合溶剂抽提 24 h, 除去 MMA、AA 均聚物或二者共聚物。抽提后的产物于 60 °C 条件下真空干燥至恒重, 计算接枝率 G 。

$$G = \frac{\text{炭黑接枝聚合物质量} - \text{炭黑质量}}{\text{炭黑质量}} \times 100\%$$

1.4 聚合物接枝炭黑水分散液透光率的测定 将接枝炭黑充分分散于水介质中, 加入不同浓度的 KCl 溶液, 室温下静止 24 h, 用 721 型分光光度计测定上层液的透光率。

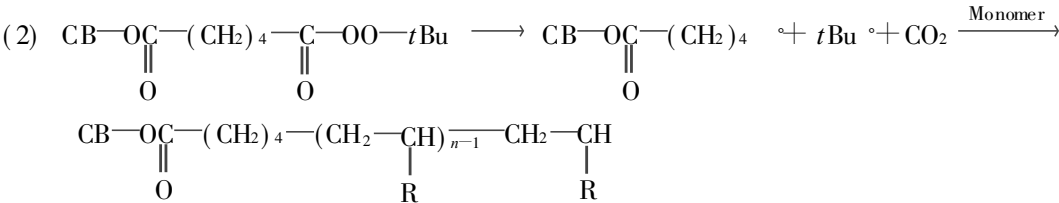
2 结果与讨论

利用含有过氧酯基和亚铁盐组成的体系在温度达到 60 °C 以后, 可引发丙烯酸酯在导电炭黑表面接枝聚合。接枝聚合分两步进行:

* 收稿日期: 2001-12-01

基金项目: 中山大学青年学者启动基金资助项目

作者简介: 陈锦宏 (1976-), 男, 硕士, 通讯联系人: 李 玮, Email: ceslwei@zsu.edu.cn.



2.1 反应条件对表面接枝聚合反应的影响

(1) 反应时间的影响。图 1 表明，接枝率随着反应时间的延长而增加，3 h 达到最大值，若延长反应时间，则由于体系中生成的 Fe³⁺ 使聚合物降解而使接枝率有所减小。

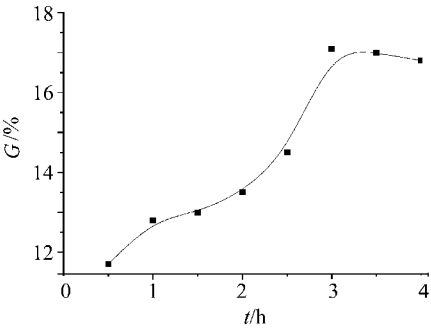


图 1 反应时间对接枝率的影响

Fig 1 Effect of reaction time on grafting percentage
 $m(\text{炭黑})=0.5\text{ g}$; $V(\text{MMA})=10\text{ mL}$; $V(\text{AA})=10\text{ mL}$;
 $V(\text{H}_2\text{O})=40\text{ mL}$; $c(\text{Fe}^{2+})=1.6\times 10^{-2}\text{ mol/L}$; $\theta=60\text{ }^\circ\text{C}$

(2) 单体和还原剂用量的影响。由于 Fe²⁺ 既有引发作用又有链终止作用，在单体存在时，Fe²⁺ 与单体竞争烷氧自由基。从图 2 中可以看出，当单体用量太少时，烷氧自由基主要与 Fe²⁺ 发生氧化还原反应，而不能引发单体的聚合。随着单体用量的增加，接枝率增加，这是由 Fe²⁺ 引起的链终止反应的速度大大降低了。当然，单体也不能过量太多，这既不经济且单体间还会优先形成共聚物。

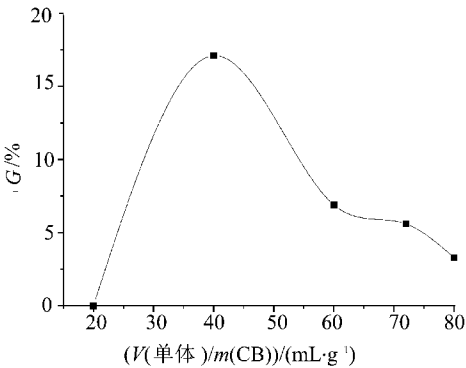


图 2 单体用量对接枝率的影响

Fig 2 Effect of amount of the monomer on grafting percentage
 $m(\text{炭黑})=0.5\text{ g}$; $V(\text{MMA})=10\text{ mL}$; $V(\text{AA})=10\text{ mL}$;
 $V(\text{H}_2\text{O})=40\text{ mL}$; $c(\text{Fe}^{2+})=1.6\times 10^{-2}\text{ mol/L}$;
 $\theta=60\text{ }^\circ\text{C}$, $t=3\text{ h}$

如图 3 所示，还原剂用量的影响与单体用量的影响正好相反。随着体系中 $c(\text{Fe}^{2+})$ 增加，接枝率增加，当 $c(\text{Fe}^{2+})$ 达 0.016 mol/L 时，接枝率达最大值，而当 $c(\text{Fe}^{2+})$ 继续增加时，由于 Fe²⁺ 引起的链终止反应使接枝率下降。

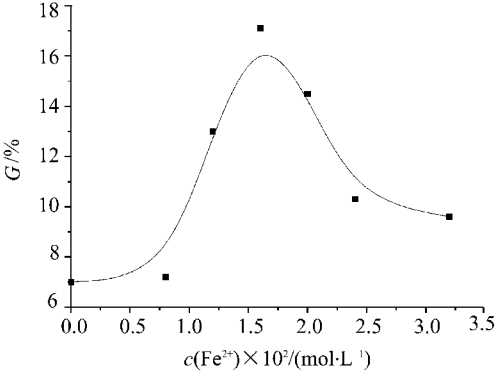


图 3 亚铁离子浓度对接枝率的影响

Fig 3 Effect of concentration of iron(II) ion on grafting percentage
 $m(\text{炭黑})=0.5\text{ g}$; $V(\text{MMA})=10\text{ mL}$; $V(\text{AA})=10\text{ mL}$;
 $V(\text{H}_2\text{O})=40\text{ mL}$; $c(\text{Fe}^{2+})=1.6\times 10^{-2}\text{ mol/L}$;
 $\theta=60\text{ }^\circ\text{C}$, $t=3\text{ h}$

(3) 单体比例的影响。炭黑表面的过氧基不能有效地引发 AA 的接枝聚合，随着 MMA 的加入，过氧基首先引发 MMA 形成聚合物自由基链，然后与 MMA、AA 的混合组分反应，形成接枝共聚物(见表 1)。

表 1 单体比例对接枝率的影响

Tah 1 Effect of the ratio of monomer on grafting percentage

$\frac{V(\text{MMA})}{V(\text{AA})}$	5/15	7.5/12.5	10/10	12.5/7.5	15/5
G/%	6.2	13.8	17.1	14.2	16.8

2.2 聚合物接枝炭黑粒子水分散液的透光率 在聚合物接枝炭黑的水分散液中加入电解质 KCl，由于 K⁺ 对 COO⁻ 的屏蔽作用，将引起聚合物链的卷曲，从而使其空间位阻及电排斥作用减弱。聚合物链中含 COO⁻ 多，抗电解质能力就强。从图 4 可以看出，聚合物接枝炭黑的水分散液的透光率随着电解质 KCl 浓度的增大而升高， $V(\text{MMA})/V(\text{AA})$ 为 7.5/12.5 的聚合物接枝炭黑的水分散液的透光率很

低, 抗电解质最好, 聚合物链以 AA 为主。

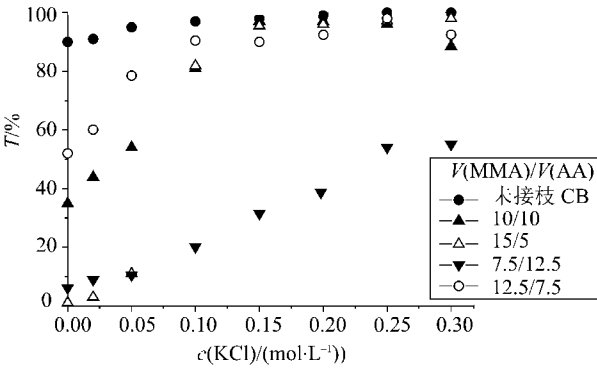


图 4 不同单体比例的炭黑接枝聚合物的水分散体的透光率

Fig 4 Effect of the ratio of the transmittance of grafted carbon black dispersed in water

参考文献:

[1] TSUBOKAWA N, FUJIKI K, SONE Y. Graft polymerization of vinyl monomers onto carbon black by use of the redox system consisting of ceric ions and carbon black carrying alcoholic hydroxyl groups [J] . J Macromol Sci Chem(A) , 1988, 25(9): 1159.

[2] TSUBOKAWA N, ISHIDA H, HASHIMOTO K. Effect of initiating groups introduced onto ultrafine silica on the molecular weight polystyrene grafted onto the surface [J] . Polym Bull, 1993, 31: 457.

[3] 刘安华, 刘长生, 吴璧耀. 乙烯基单体在炭黑表面上的接枝聚合[J] . 高分子学报, 1997, (6): 715.

[4] LI W, XIE Z M, LI Z M. Synthesis, characterization of polyacrylate g-carbon black and its application to soap-free waterborne coating [J] . J Appl Polym Sci, 2001, 81: 1100.

[5] TSUBOKAWA N, FUJIKI K, SONE Y. Radical grafting from carbon black graft polymerization of vinyl monomers initiated by peroxyester groups introduced onto carbon black surface [J] . Polym J, 1988, 20(3): 213.

Graft Copolymerization of Acrylate on Conductive Carbon Black Surface

CHEN Jin hong, LI Wei, XIE Zhi ming, LI Zhuo mei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen(Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Graft copolymerization of acrylate monomers on the surface of conductive carbon black was initiated by a redox system consisting of the added iron (II) ion and the peroxyester groups introduced onto the conductive carbon black surface. The transmittance of the dispersion system of the grafted conductive carbon black in water showed that the grafted carbon black gave a stable colloidal dispersion in water when the ratio of MMA /AA was 7. 5/12. 5.

Key words: graft polymerization; conductive carbon black; acrylate

(上接第 119 页)

Synthesis of Diazadithiacrown Ethers Containing Two Fluorescent Side Arms and Their Complexation with Metal Ions

CHEN Yi wen, SONG Hua tan, XU Zun-le

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen(Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Diazadithiacrown ethers containing two fluorescent side arms were synthesized and were used as fluorescent indicators for following toxicant ions in waste water. These crown ethers are 18 crown-6 derivatives with two coumarinyl and naphthalidinyl side arms, including 1, 7-N, N' bis[2-(4-methyl-7-coumarinyl) oxoethyl] diaza-4, 13-dioxo-10, 16-dithiacyclooctadecane (3a), 1, 7-N, N' bis[3-(4-methyl-7-coumarinyl) oxopropyl] diaza-4, 13-dioxo-10, 16-dithiacyclooctadecane (3b), 1, 7-N, N' bis(1-naphthyliminocarbonylmethyl) diaza-4, 13-dioxo-10, 16-dithiacyclooctadecane (3c), 1, 7-N, N' bis(3-coumarinyliminocarbonylmethyl) diaza-4, 13-dioxo-10, 16-dithiacyclooctadecane (3d). The shift of λ_{max} and the mole absorption coefficients of these complexes with Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} and Zn^{2+} ions were measured by UV spectrometry. It was found that some of these ligands had high selective complexation upon different metal ions.

Key words: diazadithiacrown ethers; synthesis; complexation