

文章编号: 0529-6579 (1999) 04-0040-04

丙烯酸酯在炭黑表面接枝聚合的研究^{*}

李 玮, 谢志明, 李卓美

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要: 以炭黑表面大量存在的芳香族稠环化学物为基础, 以缩合反应引进羟甲基, 并利用羟甲基和铈离子之间的氧化还原引发反应探讨丙烯酸酯单体在炭黑表面的接枝聚合反应, 同时考察了接枝炭黑粒子在水介质中的分散效果.

关键词: 超分散剂; 接枝聚合; 炭黑

中图分类号: O 631.2 **文献标识码:** A

炭黑对化学物质、光、热具有稳定性, 分散于涂料中, 具有反应性低、黑度高、耐候性好、着色力强等特点, 但炭黑与其它物质的亲和力要弱于炭黑粒子之间的凝聚力, 所以炭黑是颜料中最难分散的品种之一. 70 年代国外开发一种适用于有机溶剂型着色涂料的聚合物分散剂 (简称超分散剂), 具有较好的分散效果^[1]. 然而目前国内外所合成的超分散剂^[2]是为有机溶剂型涂料而设计, 若将其应用于水性涂料, 其对颜料微粒的分散稳定作用将会大大下降. 为此设计合成了适用于水介质的超分散剂, 其通过化学键接枝在炭黑微粒的表面, 含离子亲水基团的长链可通过水化伸展在水介质中起立体屏障作用, 这样接枝炭黑微粒在水介质中的分散稳定除靠静电斥力外又靠熵斥能, 分散效果十分显著.

1 实验部分

1.1 原 料

炭黑 (美国 Cabot 公司), 使用前以甲苯为溶剂将炭黑置于索氏抽提器中抽提 24 h, 然后置于真空烘箱中在 50 °C 条件下干燥至恒质量, 保存于干燥器中备用.

丙烯酸单体 (AA)、甲基丙烯酸羟乙酯单体 (HEMA) 使用前通过减压蒸馏处理, 除去阻聚剂后的单体置于冰箱中保存. 其余试剂均为 CP.

1.2 炭黑表面的羟甲基化

在装有搅拌器、冷凝管和温度计的三口烧瓶中, 加入炭黑 10 g, 甲醛 35 mL 和一定量的催化剂 NaOH, 升温至 50 °C 后于该温度下继续反应 1 h, 反应结束, 炭黑经抽滤, 水洗至中性后置于真空烘箱中于 50 °C 下干燥至恒质量, 置于棕色瓶中放入冰箱备用.

^{*} 基金项目: 广州市科委科技基金项目

收稿日期: 1998-10-05 作者简介: 李 玮, 男, 1968 年生, 讲师.

1.3 丙烯酸酯单体在炭黑表面的接枝聚合

在装有温度计、冷凝器和搅拌器的四口烧瓶中加入规定量的表面羟甲基化炭黑、水、硝酸和丙烯酸酯单体, 在氮气气氛保护下加入规定量的硝酸铈铵溶液, 聚合反应温度控制在 30 ℃, 反应结束后产物经抽滤, 洗涤后置于索氏抽提器中以水抽提 24 h, 抽提后的产物于 50 ℃下真空干燥至恒质量.

1.4 接枝率的计算

$$\text{接枝率} = \frac{m(\text{抽提后接枝炭黑}) - m(\text{接枝前的羟甲基化炭黑})}{m(\text{接枝前的羟甲基化炭黑})} \times 100\%$$

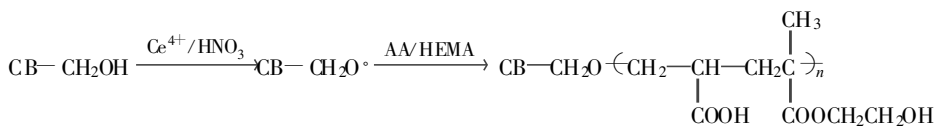
1.5 扫描电镜分析 (SEM)

仪器为日本 HITACHI-450 型扫描电子显微镜.

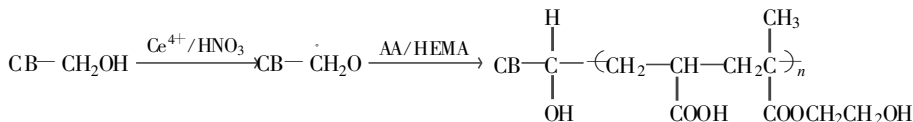
2 结果与讨论

2.1 丙烯酸酯在炭黑表面的接枝聚合

在 NaOH 存在下, 用甲醛可使炭黑表面羟甲基化, 引入羟甲基的炭黑和 Ce^{4+} 组成氧化还原体系, 使丙烯酸酯单体在炭黑表面进行自由基接枝聚合, 其过程为:



或



2.2 反应条件对接枝聚合的影响

2.2.1 单体 $m(\text{HEMA})/m(\text{AA})$ 比例的影响 图 1 为 $m(\text{HEMA})/m(\text{AA})$ 组成比对炭黑表面接枝率的影响, $w(\text{HEMA})=20\%$, 接枝率最高, HEMA 过量时接枝率下降. 这可能与竞聚率有关, AA 的竞聚率为 0.93, HEMA 的竞聚率为 0.76^[3], 当加入 HEMA 后, 由于 AA 和 HEMA 的竞聚率均小于 1, 即它们的共聚速率大于各自的均聚速率, 所以接枝率上升; 而当 HEMA 含量过大时, HEMA 所带羟基优先于炭黑与 Ce^{4+} 离子反应, 形成的羟基自由基引发单体聚合, 形成非接枝聚合物, 使得接枝率下降.

2.2.2 引发剂用量的影响 硝酸铈铵的用量对炭黑表面接枝率的影响见图 2 所示. 表面羟甲基化炭黑和 Ce^{4+} 盐组成的氧化还原引发体系, 对丙烯酸酯单体有很好的引发活

图 1 为 $m(\text{HEMA})/m(\text{AA})$ 组成比对炭黑表

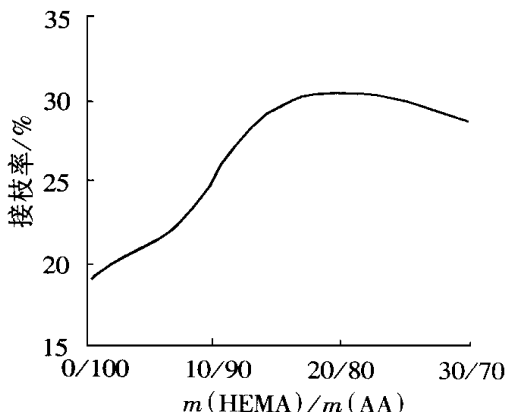


图 1 HEMA/AA 组成比对炭黑接枝率的影响

Fig 1 Effect of AA/HEMA ratio on grafting percentage

$V(\text{单体})/m(\text{CB})=12/1$, $c(\text{Ce}^{4+})=1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$c(\text{HNO}_3)=1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T=3 \text{ h}$

性，当 $c(\text{Ce}^{4+})=2.7\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，接枝率最高。这是因为随着 Ce^{4+} 浓度增大，炭黑表面形成的羟甲基自由基数目增多，接枝点数目增大，接枝率增加，当接枝点太多时必然引起空间位阻增大，影响了分子链的增长，接枝率反而下降。

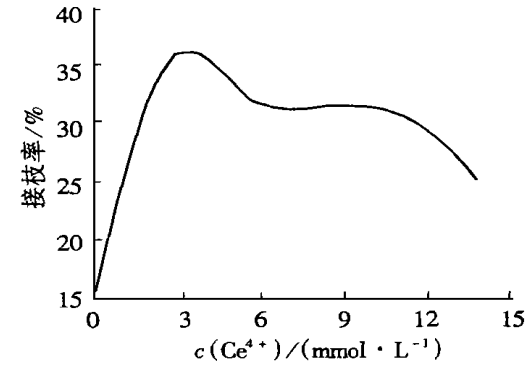


图 2 Ce^{4+} 浓度对炭黑接枝率的影响
Fig. 2 Effect of $c\text{Ce}^{4+}$ on grafting percentage
 $m(\text{HEMA})/m(\text{AA})=20/80$
其他条件见图 1

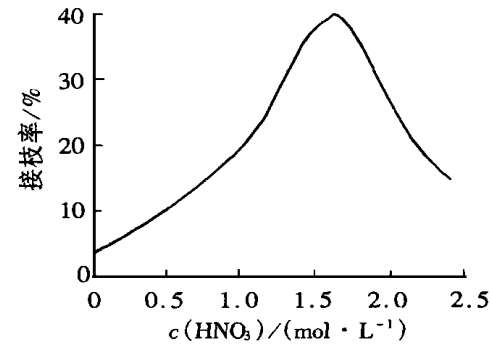


图 3 HNO_3 浓度对炭黑接枝率的影响
Fig. 3 Effect of $c(\text{HNO}_3)$ on grafting percentage
 $m(\text{HEMA})/m(\text{AA})=20/80$ $c(\text{Ce}^{4+})=2.7\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
其他条件见图 1

2.2.3 HNO_3 浓度的影响 图 3 为 HNO_3 浓度对炭黑表面接枝率的影响。结果表明，体系的酸度对丙烯酸酯单体在炭黑表面的接枝聚合反应有明显的影 响，当不加 HNO_3 时，接枝率很低，随着体系中 HNO_3 浓度的提高，有利于上反应的进行，接枝率增加，当 $c(\text{HNO}_3)$ 为 $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，接枝率达最高值。当体系中酸度太大时，不利于平衡向右移，即自由基数目减少，接枝率降低。

2.2.4 反应时间的影响 图 4 为反应时间对炭黑表面接枝率的影响，反应时间增长，有利于丙烯酸酯单体在炭黑表面的接枝率，但当反应时间超过 3 h 后，由于 Ce^{4+} 浓度减小，延长反应时间不会对表面接枝率产生明显影响。

2.2.5 单体浓度的影响 改变反应体系中单体浓度与炭黑含量，考察其对接枝率的影响（图 5），较低的单体浓度有利于表面接枝聚合反应的进行，当 $V(\text{单体})/m(\text{CB})=6/1$ 时，

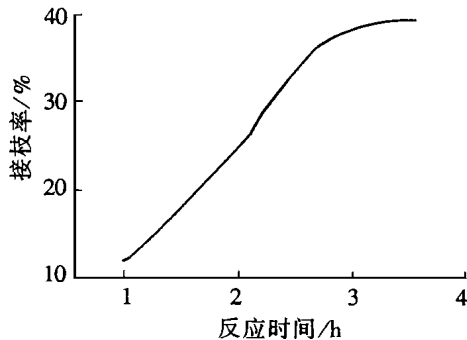


图 4 反应时间对炭黑接枝率的影响
Fig. 4 Effect of reaction time on grafting percentage
条件见图 3

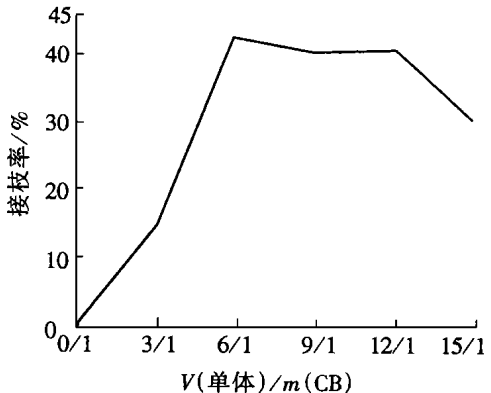


图 5 单体浓度对炭黑接枝率的影响
Fig. 5 Effect of the monomer content on grafting percentage
条件见图 3

接枝率最高, 而当单体浓度较高时, 由于大量非接枝聚合物的产生导致接枝率下降.

2.3 炭黑粒子的分散稳定性

将未接枝炭黑及接枝炭黑分别分散于水中, 放置一段时间, 可观察到未接枝炭黑放置不到 1 d 便聚集而沉降, 而接枝炭黑在水溶液中可稳定分散, 放置 1 a 仍保持稳定状态, 这是由于接枝在炭黑表面的超分散剂聚合物链上含有亲水性基团 (COO^- 和 OH), 可以通过水化作用使长链在水介质中得到伸展, 从而起立体屏蔽与静电排斥作用而使炭黑稳定. 从炭黑粒子分散在水介质中的 SEM 照片 (图 6) 可得, 未接枝炭黑粒子由于相互聚集而粘结, 粒子较大, 而接枝共聚改性后, 由于静电斥能和熵斥能的存在^[4], 阻止了炭黑粒子的再聚集, 使得粒子大小分布均匀, 分散效果十分显著, 较德谦公司分散剂的分散效果好.

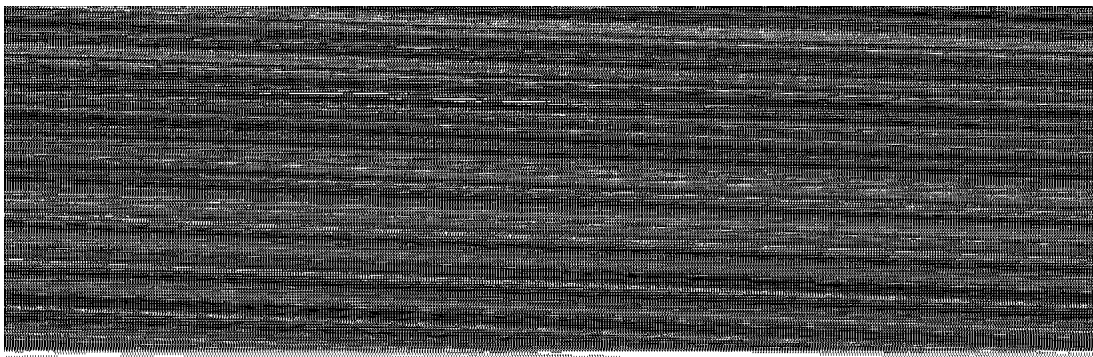


图 6 SEM 照片

Fig 6 The SEM micrographs

a 未接枝炭黑; b 德谦公司分散剂+未接枝炭黑; c 接枝炭黑

参考文献:

- [1] YOSHIKAWA S, TSUBOKAWA N. Grafting of polymers with controlled molecular weight onto Carbon Black surface [J] . Polym J, 1996, 28 (4): 317.
- [2] 汪剑伟, 王正东, 胡黎明. 超分散剂的应用 [J] . 涂料工业, 1995, 1: 29.
- [3] BRANDRUP J, IMMERGUT E H. Polymer handbook [M] . New York: Interscience Publishers, 1966.
- [4] TADROS Th F. Steric stabilisation and flocculation by polymers [J] . Polym J, 1991, 23 (5): 683.

Graft Polymerization of Acrylate on Carbon Black Surface

LI Wei^{*}, XIE Zhi-ming, LI Zhuo-mei

Abstract: A redox system consisting of ceric ion and hydroxymethyl groups on carbon black was capable of initiating the radical polymerization of acrylate. The introduction of hydroxymethyl groups on carbon black surface was achieved by reaction of formaldehyde with carbon black in the presence of basic catalysts. The effects of the HEMA/AA ratio, the concentration of ceric ion and HNO_3 , reaction time and the monomer content on the grafting efficiency were investigated. The result of SEM showed that the hyperdispersed polyacrylate-g-carbon could disperse well in water.

Keywords: graft polymerization; carbon black; hyperdispersant

^{*} Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China