

# 苯乙烯, 丙烯腈在炭黑表面的阴离子接枝聚合

刘长生\* 刘安华 吴璧耀 蒋子铨

(武汉化工学院精细化工系 武汉 430073)

**摘要** 利用正丁基锂( $n\text{-BuLi}$ )与炭黑(CB)表面含氧基团反应制得了表面含 $\text{-OLi}$ 基团的反应型炭黑, 以该炭黑与聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚苯乙烯((PEO-PPO-PS) $_n$ )多嵌段聚合物组成了阴离子引发中心, 使苯乙烯和丙烯腈在炭黑表面产生阴离子接枝聚合反应. FTIR 和 TEM 结果证实了其接枝反应.

**关键词** 反应型炭黑, 阴离子接枝聚合, 苯乙烯, 丙烯腈

炭黑粒子自聚力强, 难分散, 易絮凝, 影响了其在高分子材料中的分散和分散稳定性. 对此国内外学者做过多方面的研究<sup>[1, 2]</sup>, 1987 年坪川纪夫<sup>[3]</sup>利用  $n\text{-BuLi}$  和 CB 作用得到表面含 $\text{-OLi}$ 基团的反应型炭黑, 然后在冠醚催化下使炭黑表面 $\text{-OLi}$ 基团引发苯乙烯在炭黑表面进行阴离子接枝聚合, 接枝率达到 170%. 在无冠醚环境中, 无接枝物生成. 但冠醚合成难、价高. 聚氧乙烯链段具有亲水和络合碱金属离子的性能, 它可以与其它聚合物链段, 特别是聚苯乙烯链段组成两亲嵌段共聚物<sup>[4]</sup>, 聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚苯乙烯多嵌段共聚物(PEO-PPO-PS) $_n$  因其络合、亲水和亲油性能而在 Williamson 反应中具有很好的相转移催化作用<sup>[5]</sup>, 与冠醚有类似的功能. 本文采用容易合成的(PEO-PPO-PS) $_n$  作催化剂, 使炭黑表面 $\text{-OLi}$ 基团引发苯乙烯或丙烯腈在炭黑表面进行阴离子接枝聚合.

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

武汉炭黑厂生产的中色素 1<sup>#</sup> 炭黑, 用前按文献[1]方法处理; 苯乙烯, 经 10% 氢氧化钠洗涤, 无水硫酸钠干燥, 在氮气和  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  保护下减压蒸馏; 丙烯腈, 在氮气和  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  保护下减压蒸馏; 甲苯、环己烷用 4A 分子筛干燥 24 h; (PEO-PPO-PS) $_n$  按文献[5, 6]方法制备; 正丁基锂按文献[7]方法制备. 其它试剂均为化学纯, 用前未作处理.

### 1.2 炭黑表面乙烯基单体的阴离子接枝聚合

在氮气保护下向含炭黑( $W_0$ )和甲苯的试管中加入正丁基锂, 室温搅拌 1 h, 加入(PEO-PPO-PS) $_n$ , 再加入乙烯基单体( $W_m$ ), 室温反应 4 h, 用冰乙酸终止反应. 反应产物倒入 4 倍于其体积的乙醇中沉淀, 沉淀物经过滤洗涤, 50 °C 真空干燥得粗产物( $W_1$ ), 由下式计算转化率( $W_1$  中含有(PEO-PPO-PS) $_n$ , 但因其量小而忽略).

$$\text{转化率} \% = (W_1 - W_0) / W_m \times 100 \%$$

将粗产物以甲苯或  $N, N$ -二甲基甲酰胺(DMF)作溶剂按文献[1]方法抽提得接枝炭黑( $W_2$ ), 接枝率按下面公式计算.

$$\text{接枝率} \% = (W_2 - W_0) / W_0 \times 100 \%$$

### 1.3 FTIR 和 TEM 分析

将未接枝炭黑和接枝炭黑用 Nicolet 60 SXB FTIR 红外光谱仪测定样品的红外光谱, KBr 压片。将未接枝炭黑放于丙酮中, 聚苯乙烯接枝炭黑碾细放于甲苯中, 聚丙烯腈接枝炭黑碾细放于 DMF 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。

## 2 结果与讨论

在炭黑用量为 0.3 g, 正丁基锂 1.05 mmol, 苯乙烯 2 mL, 甲苯 10 mL, 催化剂 (PEO-PPO-PS)<sub>n</sub> 0.024 g 的反应条件下, 随着反应时间的增加, 转化率迅速增加至 98% 左右, 然后基本不变。这反映了该阴离子聚合速度较快, 短时间内可以反应完全。

### 2.1 *n*-BuLi 用量对转化率和接枝率的影响

由图 1 可以看出, 随着 *n*-BuLi 用量的增加, 转化率迅速达到 95% 左右; 而接枝率在 *n*-BuLi 用量为 1.05 mmol 时出现峰值。因为在 CB 表面存在着羟基、酮基、羧基等基团<sup>[8]</sup>, 它们与 *n*-BuLi 反应生成 CB-OLi、CB>C(Bu)OLi、CB-C(Bu)(OLi)<sub>2</sub><sup>[3]</sup>, 当 *n*-BuLi 用量小于 1.05 mmol 时, 体系中主要存在以上 3 种含 -OLi 基团的活性中心, 随着 *n*-BuLi 用量的增加, 炭黑表面的阴离子活性中心增加, 由它们引发的苯乙烯或丙烯腈聚合为阴离子接枝聚合, 所以转化率和接枝率迅速增加。当 *n*-BuLi 用量大于 1.05 mmol 时体系中还存在未反应的 *n*-BuLi, 它可以引发苯乙烯或丙烯腈发生均聚合。由于 *n*-BuLi 引发活性大于 -OLi 基团, 所以苯乙烯或丙烯腈均聚速度大于接枝聚合速度。当苯乙烯或丙烯腈的用量不变时, *n*-BuLi 用量增多则均聚物增多, 转化率不变而接枝率下降, 导致接枝率出现峰值。

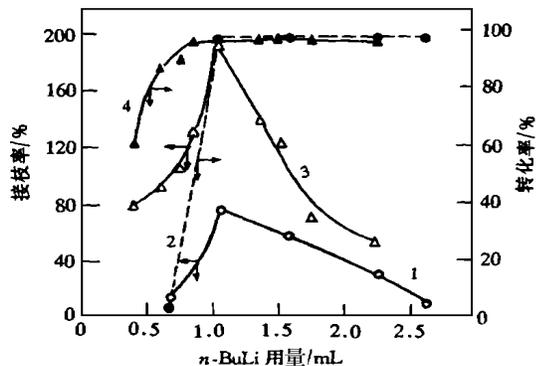


图 1 正丁基锂用量对转化率和接枝率的影响

炭黑 0.3 g, 甲苯 10 mL, 催化剂 0.024 g,

时间 4 h, 1, 2. 苯乙烯 2 mL; 3, 4. 丙烯腈 1 mL

### 2.2 (PEO-PPO-PS)<sub>n</sub> 及乙烯基单体用量对转化率和接枝率的影响

表 1 表明, 在甲苯中, CB-OLi 和 *n*-BuLi 都不能引发苯乙烯聚合, 加入少量 THF 后, 只能使 *n*-BuLi 引发苯乙烯聚合, 但是 CB-OLi 和 *n*-BuLi 都能引发丙烯腈聚合; 加入 (PEO-PPO-PS)<sub>n</sub> 后, 苯乙烯和丙烯腈的转化率均为 91% 以上, 随着 (PEO-PPO-PS)<sub>n</sub> 用量的增加, 接枝率逐渐增加。这是因为: 1. 苯乙烯-甲苯体系为非极性体系, CB-OLi、*n*-BuLi 等在其中易缔合, 加入 THF 可解缔合; 而丙烯腈-甲苯体系为极性体系, CB-OLi 和 *n*-BuLi 在其中不易缔合。2. 苯乙烯为活性较弱的单体, 需要较强的引发剂如 RLi 才能引发其发生阴离子聚合, 而丙烯腈的活性较强, 用 RO<sub>2</sub>Li 便可以引发其聚合。3. 炭黑表面用 *n*-BuLi 处理后可得到 CB-OLi、CB>C(Bu)OLi、CB-C(Bu)(OLi)<sub>2</sub><sup>[3]</sup> 等 3 种活性中心, 其活性依次降低, 无催化剂时它们都不能引发苯乙烯聚合, 但 CB-OLi 可以引发丙烯腈聚合。4. 加入催化剂后, 催化剂中的聚氧乙烯嵌段对 Li<sup>+</sup> 具有络合能力, 在甲苯中可以与 CB-OLi、CB>C(Bu)OLi、CB-C(Bu)(OLi)<sub>2</sub> 中的 Li<sup>+</sup> 形成络合物而使 CB-O<sup>-</sup>、CB>C(Bu)O<sup>-</sup>、CB-C(Bu)(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub> 等裸露出来, 从而使它们的碱性增强。

同时由于催化剂中亲油链段的存在使  $\text{CBO}^- \text{Li}^+$ 、 $\text{CB} > \text{C}(\text{Bu})\text{O}^- \text{Li}^+$ 、 $\text{CB}-\text{C}(\text{Bu})(\text{O}^- \text{Li}^+)_2$  等离子对能进入甲苯溶液中, 从而可以引发苯乙烯和丙烯腈接枝聚合。催化剂用量增多, 则形成的络合物增多, 相应地引发活性点增多, 接枝率增加。

表1 催化剂  $(\text{PEO}-\text{PPO}-\text{PS})_n$  用量对转化率和接枝率的影响

催化剂/g	THF/mL	苯乙烯转化率/% <sup>a</sup>	苯乙烯接枝率/%	丙烯腈转化率/% <sup>b</sup>	丙烯腈接枝率/%
0	0	0	0	80.8	70
0	0.2	98.4	0		
0.012	0			91.2	86
0.024	0	98.2	78	98.2	115
0.030	0			98.2	147
0.034	0	98.2	161	98.2	151
0.047	0	98.5	282		

炭黑 0.3 g, 甲苯 10 mL, a. 苯乙烯 2 mL ( $n\text{-BuLi}$  1.05 mmol), b. 丙烯腈 1 mL ( $n\text{-BuLi}$  0.60 mmol)。

由图2可以看出, 在实验的单体用量范围内, 其转化率均为85%以上; 而接枝率随着单体用量增加几乎呈线性增加, 这是因为阴离子聚合为活性聚合, 加入的单体一般都会发生聚合, 故转化率很高, 随着单体用量的增加,  $-\text{OLi}$  基团引发乙烯基单体接枝聚合机会增加。

### 2.3 炭黑的红外光谱 (FTIR) 及透射电镜分析

付立叶红外光谱分析表明: 未接枝炭黑无特征吸收峰, 聚苯乙烯接枝炭黑在 3032、2924、1605 ~ 1452 和 628 ~ 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 5 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; 而聚丙烯腈接枝炭黑在 2246.6  $\text{cm}^{-1}$  处有吸收峰, 这是一 CN 基的特征吸收峰, 该谱图与聚丙烯腈的标准红外谱图一致。

这表明在炭黑表面有聚丙烯腈接枝物存在。

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3a), 这是颜料炭黑的特征结构。但当炭黑表面用聚苯乙烯(图3b)或聚丙烯腈(图3c)接枝改

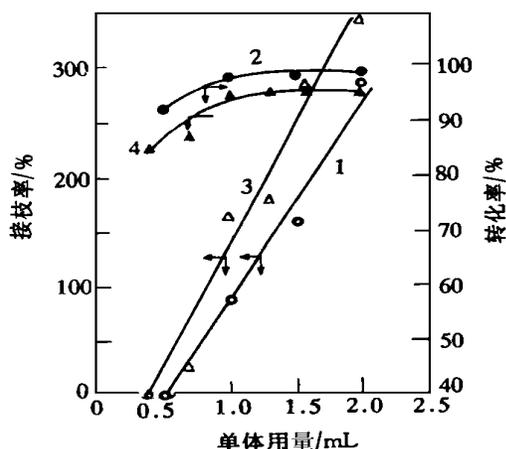


图2 乙烯基单体用量对转化率和接枝率的影响  
1. 苯乙烯体系,  $n\text{-BuLi}$  1.05 mmol, 催化剂 0.047 g  
2. 苯乙烯体系,  $n\text{-BuLi}$  1.05 mmol, 催化剂 0.047 g  
3. 丙烯腈体系,  $n\text{-BuLi}$  0.60 mmol, 催化剂 0.024 g  
其它条件同图1



图3 炭黑的透射电镜照片

a. 未接枝炭黑( $\times 48000$ ); b. 接枝聚苯乙烯( $\times 19000$ ); c. 接枝聚丙烯腈( $\times 48000$ )

性后, 改变了炭黑粒子的表面性质. 使其更容易分散, 破坏了炭黑珠链状结构.

### 参 考 文 献

- 1 吴璧耀, 刘安华, 邵兰英. 高分子学报, 1994, (6): 745
- 2 Tsubokawa N, Endo T. *Carbon Black*, 1989, **140**: 322
- 3 Tsubokawa N. *J Macromol Sci-Chem*, 1987, **A24**(7): 763
- 4 Xie Hongquan, Zhou Peiquang, Sun Wenbo *et al.* *Chin J Polym Sci*, 1991, **9**(1): 1
- 5 刘长生, 过俊石, 谢洪泉. 应用化学, 1996, **13**(5): 33
- 6 刘长生, 过俊石, 谢洪泉. 高等学校化学学报, 1994, (11): 1715
- 7 Xie Hongquan, Feng Yangming. *Polymer*, 1988, (7): 1216
- 8 张保华, 张健民, 蒋子铎. 橡胶工业, 1987, (12): 43

## Anionic Graft Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile onto Carbon Black

Liu Changsheng<sup>\*</sup>, Liu Anhua, Wu Biyao, Jiang Ziduo

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

**Abstract** A reactive carbon black having —OLi groups on its surface was prepared by using a reaction between oxygen-containing groups on carbon black surface and *n*-butyl lithium. The anionic graft copolymerization of styrene and acrylonitrile onto such a carbon black in the presence of polyoxyethylene-polyoxypropylene-polystyrene multiblock copolymer as initiation center has been investigated. FTIR and TEM observations confirmed the graft copolymerization.

**Keywords** reactive carbon black, anionic graft copolymerization, styrene, acrylonitrile