

# 有机化白炭黑与异戊二烯共聚合的研究

徐 健 白 玉 慕春雨 佟园园 赵素合 张兴英\*

(北京化工大学 新型高分子制备和加工北京市重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 甲基丙烯酰(3-三甲基硅烷)丙酯(MPS)对白炭黑进行有机化改性,得到有机化程度适当的两亲性有机化白炭黑。在高浓度乳液聚合体系中,选用氧化-还原引发剂界面引发,将聚异戊二烯分子链成功接枝在有机化白炭黑表面,制备出有机化白炭黑-聚异戊二烯的无机-有机共聚粒子。研究了有机化改性的反应条件和共聚合体系,并用傅立叶红外光谱仪、透射电子显微镜、能谱分析和热失重分析对产物进行了表征。结果表明,当 MPS 与白炭黑投料质量比为 17:100 时,白炭黑的有机化程度适当,呈现两亲性;共聚粒子中聚异戊二烯的接枝率大约为 19%。

**关键词:** 白炭黑; 异戊二烯; 界面引发; 接枝共聚

**中图分类号:** TQ330.5

## 引 言

白炭黑均匀分散到橡胶基体中可提高基体材料的强度、拉伸和耐磨等性能,但由于白炭黑很难在基体中均匀分散,使其增强的效果受到影响<sup>[1]</sup>。为加强白炭黑和橡胶基体间的相互作用,通常对白炭黑进行小分子有机化改性,然后再与单体共聚进行大分子改性。Zhang 等<sup>[2]</sup>在白炭黑表面接枝聚苯乙烯(PS),Park 等<sup>[3-4]</sup>在白炭黑表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),产物为复合微粒。但 SiO<sub>2</sub>/PS、SiO<sub>2</sub>/丙烯酸酯类与非极性的橡胶基体的相容性也不理想,白炭黑的分散性问题仍未解决。若能在白炭黑表面接枝二烯烃类(如异戊二烯和丁二烯)高弹态橡胶,则有利于白炭黑的分散,发挥其优良特性。但有机化白炭黑与二烯烃类单体的聚合活性相差很大,难以实现共聚反应,故至今未见相关报道。

本文首先对白炭黑进行小分子有机化改性,使其表面带有参与聚合反应的双键官能基团<sup>[5]</sup>,并控制有机化程度使其呈两亲性;然后在有机化白炭黑表面接枝聚异戊二烯大分子链。为此设计了一种特殊聚合方式:在高浓度乳液聚合体系中,用氧化-还原引发剂在界面引发<sup>[6]</sup>,在有机化白炭黑表面成功接枝聚异戊二烯分子链,产物为有机化白炭黑-聚

异戊二烯的无机-有机共聚粒子。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

白炭黑(SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O),TIXOSIL383,法国罗地亚公司;甲基丙烯酰(3-三甲氧基硅烷)丙酯(MPS),分析纯,北京申达硅烷偶联剂厂;异戊二烯(Ip),工业级,燕山石化厂生产,经蒸馏提纯;过氧化氢叔丁基、硫酸亚铁、司盘 80、吐温 80,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;环己烷、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 白炭黑的有机化改性

在 250 mL 三口瓶中加入白炭黑和 100 mL 无水乙醇搅拌,通氮气在超声仪中超声分散 15 min;再加入定量的 MPS,30 ℃ 反应 24 h。然后将反应液倒入离心管中,在 4000 r/min 转速下离心 10 min,倒掉离心管中的上清液,再加入 150 mL 无水乙醇,离心分离,再次倒掉上清液,重复多次,以保证除净未参与反应的 MPS,得到有机化改性的 M-SiO<sub>2</sub>颗粒。

### 1.3 有机化改性白炭黑与异戊二烯的共聚合

在装有搅拌器、通氮气的 250 mL 三口瓶中加入 85 mL 去离子水,定量的吐温 80 充分溶解。同时将有机化改性的白炭黑 2 g、定量的司盘 80 溶于 20 mL 环己烷中,并在超声仪中超声分散 15 min,待白炭黑均匀分散后,将其加入到三口瓶中。然后将 20 mL Ip 和过氧化氢叔丁基混合均匀后加入反应瓶中,停用氮气,密封反应瓶,30 ℃ 乳化 1 h,加入计量的 Fe-SO<sub>4</sub>溶液,加热至 35 ℃ 反应 10 h。

收稿日期: 2010-04-13

第一作者: 女,1984 年生,硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: zhangxy@mail.buct.edu.cn

聚合结束后加入无水乙醇破乳,将产物溶于环己烷中,在 4000 r/min 转速下离心除去可溶于环己烷的异戊二烯均聚物和乳化剂。然后加入去离子水中,离心除去未反应的白炭黑和乳化剂,所得最终产物在 35 °C 下真空干燥 24 h。

#### 1.4 分析与测试

红外光谱(FT-IR):德国 Bruker 公司 EQUIX55 型红外光谱仪,KBr 压片,分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。

热失重(TG):瑞士 Mettler-Toledo 公司 STARe 型热失重仪,温度 30 ~ 800 °C,升温速度  $10\text{ °C/min}$ 。

透射电镜(TEM):日本日立公司 H-8001 型透射电镜观察共聚粒子的形态,滴膜法制样。

能谱测试(EDS):EDAX 公司能量色散谱仪对共聚粒子的局部结构进行元素分析。

共聚粒子中聚异戊二烯的接枝率  $\eta$  计算如下<sup>[7]</sup>:

$$\eta = (m_1 - m_2) / m_0$$

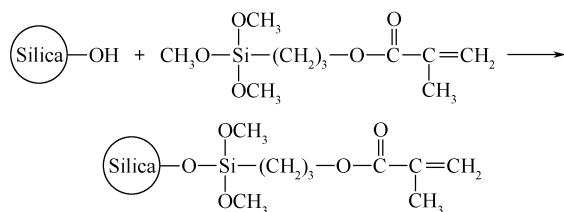
其中, $m_1$ 和 $m_2$ 分别为接枝改性前后 TG 法得到的损失质量, $m_0$ 为接枝改性后的质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机化白炭黑的表征

#### 2.1.1 红外分析

白炭黑粒子表面含有许多—OH,呈亲水性,与橡胶分子不相容。有机化的目的是将有机基团引入到白炭黑表面,使其由亲水性变为两亲性,进而与橡胶基体更好地相容;同时,在白炭黑粒子表面带有双键基团,可与其他单体进行共聚反应。MPS 对白炭黑有机改性的机理如下:



分别对白炭黑和有机化改性的白炭黑做红外测试,结果见图 1。从图 1 可以看出,a、b 曲线在  $1640\text{ cm}^{-1}$  位置均有较强吸收,是白炭黑的内结晶水吸收峰。有机化的白炭黑比未有机化的白炭黑主要多了几个吸收峰:在  $2956\text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{CH}_3$  不对称伸缩振动峰,在  $2928\text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{CH}_2$  振动吸收峰,在  $2853\text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{CH}_3$  对称伸缩振动峰,在  $1720\text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{C}=\text{O}$  键伸缩振动峰<sup>[8]</sup>。另外,有机化改性后的

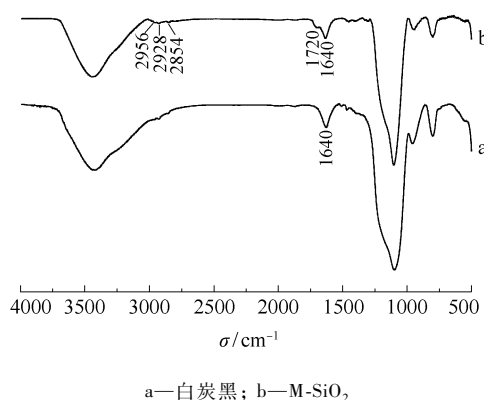


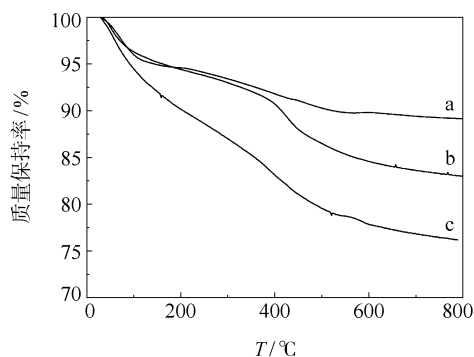
图 1 白炭黑和有机化白炭黑 M-SiO<sub>2</sub> 的红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of silica and M-SiO<sub>2</sub>

白炭黑在  $1103$  和  $3450\text{ cm}^{-1}$  出现  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  和  $\text{Si}-\text{OH}$  的伸缩振动吸收峰,表明白炭黑上部分硅羟基发生反应,仍有硅羟基存在于白炭黑的表面。经上述分析确定:MPS 成功对白炭黑进行了有机化改性。

#### 2.1.2 有机化程度对溶解性的影响

采用 TG 法来表征白炭黑的有机化程度,分别取 MPS 质量为白炭黑质量的 10%、17% 和 30% 进行白炭黑的有机化改性对比实验,产物分别记为 10M-SiO<sub>2</sub>、17M-SiO<sub>2</sub>、30M-SiO<sub>2</sub>,来考察 MPS 用量对白炭黑有机化程度的影响。3 种产物的热失重测试结果如图 2 所示。



a—10M-SiO<sub>2</sub>; b—17M-SiO<sub>2</sub>; c—30M-SiO<sub>2</sub>

图 2 有机化白炭黑的热失重曲线

Fig. 2 TG curves of organic silica

从图 2 可得,随 MPS 用量的增加,产物热失重加剧,a、b、c 的失重率逐渐增加,分别为 6.12%、12.02%、18.81%。表明白炭黑的有机化程度随 MPS 用量的加大而逐步增高。

进一步考查不同投料比对有机化白炭黑溶解性的影响,取产物 10M-SiO<sub>2</sub>、17M-SiO<sub>2</sub>、30M-SiO<sub>2</sub> 各两份,每份 0.2 g,分别加入到等量的去离子水、环己烷

中进行对比溶解实验,通过对比观察,可看出 10M-SiO<sub>2</sub>易溶于去离子水,表明有机化程度低,呈现亲水性;30M-SiO<sub>2</sub>易溶于环己烷,表明有机化程度高,呈现亲油性;17M-SiO<sub>2</sub>则有一部分溶于去离子水,一部分溶于环己烷中,呈现两亲性。

2.2 界面引发共聚合方法的确定

有机化改性白炭黑的有机基团的化学结构与甲基丙烯酸甲酯相似,可用甲基丙烯酸甲酯代表其反应活性。甲基丙烯酸甲酯的  $Q = 0.40, e = 0.74$ ; 异戊二烯的  $Q = 3.33, e = -1.22$ , 表明甲基丙烯酸甲酯与异戊二烯的聚合活性相差很大。在正常的乳液聚合体系中,若将单体异戊二烯与有机化改性程度高的油溶性有机化白炭黑同时置于乳胶粒中,异戊二烯容易发生自聚,而不与有机化白炭黑反应,形成异戊二烯均聚物<sup>[6]</sup>。如果采用有机化改性程度低的白炭黑,则亲水的有机化白炭黑和异戊二烯处于不同相中,共聚合的几率更小。本文采用有机化改性白炭黑产物 10 M-SiO<sub>2</sub> 和 30 M-SiO<sub>2</sub> 进行乳液聚合,均没有得到共聚粒子。为此设计了一个高浓度乳液聚合体系,用氧化-还原引发剂在界面引发,有如下特点:(1)选用有机化改性控制在一定程度的产物 17M-SiO<sub>2</sub>,使其具有类似乳化剂一样的两亲性,这样体系中两相里的有机化白炭黑粒子均向乳胶粒界面处聚集(图 3);(2)选用油溶性氧化剂和小体积的水溶性还原剂 Fe<sup>2+</sup>。由于水相中的体积小的 Fe<sup>2+</sup> 易向界面扩散,在界面处与氧化剂反应形成初级自由基,初级自由基优先与界面处聚集的有机化白炭黑反应,形成单体自由基;(3)乳胶粒内为 50% 的高浓度异戊二烯-环己烷液体,有利于在界面处形成的单体自由基引发乳胶粒内高浓度的异戊二烯单体聚合。用此乳液聚合体系,最终得到有机化白炭黑-聚异戊二烯的无机-有机共聚粒子。

2.3 白炭黑-异戊二烯共聚粒子的结构与性能

2.3.1 红外分析

对所得的有机化白炭黑-聚异戊二烯的无机-有机共聚粒子进行了红外光谱分析(图 4)。  
聚异戊二烯的主要的红外特征吸收峰<sup>[9]</sup>有:

表 1 有机化白炭黑与共聚粒子各吸收峰面积积分数据表

Table 1 Absorption peak areas for the organic silica and copolymer particles

样品	$S_{1720}$	$S_{1644}$	$S_{2857}$	$S_{2928}$	$S_{2960}$	$S_{1720}/S_{1644}$	$S_{1720}/S_{2857}$	$S_{1720}/S_{2928}$	$S_{1720}/S_{2960}$
有机化白炭黑	2.679	3.044	0.249	0.442	0.230	0.89:1	10.8:1	6.1:1	11.6:1
共聚粒子	1.626	1.826	0.835	2.282	1.129	0.9:1	2.0:1	0.7:1	1.44:1

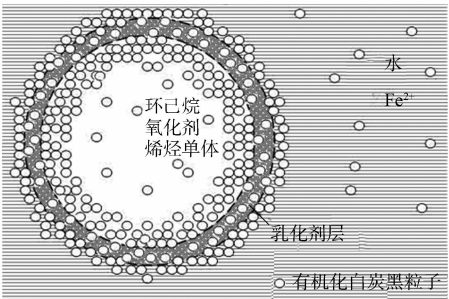
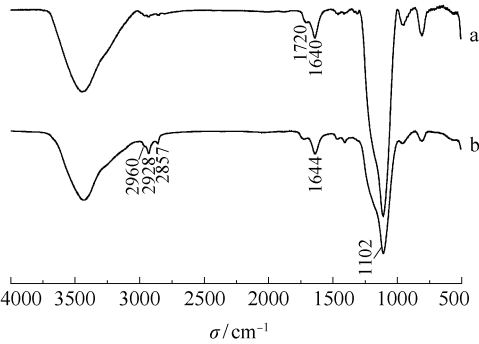


图 3 界面乳液聚合体系中各组分分布示意图

Fig. 3 Diagram of the distribution of components in the interface emulsion polymerization system



a—有机化白炭黑; b—共聚粒子

图 4 有机化白炭黑和共聚粒子的红外谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of organic silica and copolymer particles

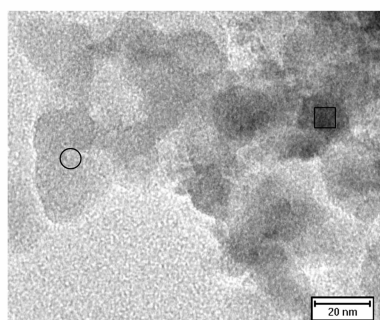
2852 ~ 2962 cm<sup>-1</sup> 是 CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub> 中的 C—H 伸缩振动峰,1645 cm<sup>-1</sup> 是 C=C 键的伸缩振动吸收峰。一般要证明聚异戊二烯的存在,最好用 1645 cm<sup>-1</sup> 处聚异戊二烯 C=C 双键的吸收峰来判断。但对本体系,在 1640 cm<sup>-1</sup> 处存在有白炭黑内结晶水的吸收峰,因此只好用其他的峰进行判断。

曲线 b 与 a 相比,2857、2928 和 2960 cm<sup>-1</sup> 处均出现 CH<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub> 的 C—H 振动吸收峰。由于有机化白炭黑的 C=O 不参与反应,利用两曲线中 1720 cm<sup>-1</sup> 处 C=O 键的吸收峰积分面积 S<sub>1720</sub> 作基准,分别计算曲线 a、b 中 S<sub>1720a</sub>、S<sub>1720b</sub> 与上述其他吸收峰积分面积的比值,用来比较上述相应基团含量的相对变化。数据如表 1 所示。

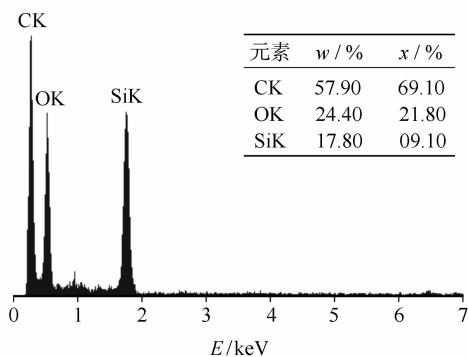
从表 1 可以看出,  $S_{1720}/S_{1644}$  基本相等, 说明反应前后  $C=O$  和结晶水相对含量变化不大。但  $S_{1720}/S_{2857}$ ,  $S_{1720}/S_{2928}$ ,  $S_{1720}/S_{2960}$  相差较大, 这说明在共聚粒子中  $CH_3$  和  $CH_2$  的基团数目要远多于有机化白炭黑的相同基团。由此可确定: 有机化白炭黑与聚异戊二烯发生了反应, 形成了有机化白炭黑-异戊二烯共聚粒子。

### 2.3.2 透射电镜(TEM)和能量色谱(EDS)分析

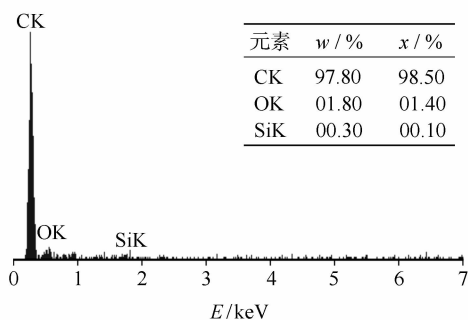
为了更好地分析有机化白炭黑-异戊二烯共聚粒子的形态结构, 在高放大倍数(50 万倍以下)下对有机化白炭黑-异戊二烯共聚粒子作透射电子显微镜(图 5)。图 5 所示透射电子显微镜照片中可观察



(a) TEM照片



(b) 深色区域的EDS谱图



(c) 浅色区域的EDS谱图

图 5 共聚粒子的 TEM 照片及对应区域的 EDS 谱图

Fig. 5 TEM micrograph and EDS spectra of copolymer particles

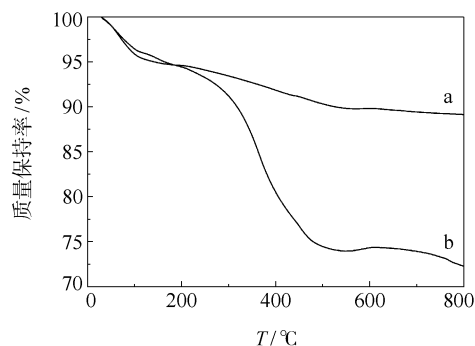
到的深颜色颗粒, 直径在 15 ~ 50 nm 不等(其中本研究中所用原料白炭黑的粒径为 20 nm 左右), 颗粒周围颜色较浅。

选取透射电子显微镜照片中部分深色区域和浅色区域(即图 5 中的方形和圆形部分)分别做能谱测试。从 EDS 谱图中可看出, 深色区域中有较多的 Si 和 O 元素。而浅色区域主要为碳元素, Si 和 O 元素少, 其比例大约为 2:5。这说明深色部分主要为  $SiO_2$  无机粒子结构, 而浅色部分 C 元素占了 97.8%, 为有机聚合物链结构。同时可以看出深色部分  $SiO_2$  粒子周围的浅色聚合物分布量不均匀, 这说明在  $SiO_2$  粒子表面聚异戊二烯的接枝量不同。

由于有机化白炭黑-异戊二烯共聚粒子中聚异戊二烯分子链的卷曲和粒子之间的粘附, 以至于不能看到明显的类核壳结构复合粒子独立存在。但从图中仍能明确显示出有机化白炭黑-异戊二烯共聚粒子的无机中心和表面接枝的有机聚合物链结构。

### 2.3.3 热失重分析(TG)

选用 17 份 MPS 有机化的白炭黑与异戊二烯发生共聚反应, 然后对有机化白炭黑和有机化白炭黑-异戊二烯共聚粒子分别进行热失重分析(图 6)。



a—有机化白炭黑; b—共聚粒子

图 6 有机化白炭黑及共聚粒子的热失重曲线

Fig. 6 TG curves of organic silica and copolymer particles

图 6 中曲线 a 出现了一个台阶, 曲线 b 出现了两个台阶, 第一个台阶对应有机化白炭黑-异戊二烯共聚粒子表面吸附的微量溶剂等的失重, 而第二个台阶对应的应该是共聚粒子有机聚合物的热裂解。根据曲线 A 可计算得 MPS 的引入量, 并结合曲线 b 的失重量等数据, 计算得共聚物粒子中聚异戊二烯的接枝率为 19.1%。

## 3 结论

(1) 随 MPS 用量加大, 白炭黑的有机化程度逐



步增高,当 MPS 与白炭黑投料质量比为 17:100 时,白炭黑的有机化程度适当,呈现两亲性。

(2) 选用两亲性的有机化白炭黑,在高浓度的乳液聚合体系中,用氧化-还原引发剂在界面引发,聚异戊二烯分子链成功接枝在有机化改性的白炭黑表面,接枝率约为 19%。

#### 参考文献:

- [1] 刘力,张立群,冯予星,等. 绿色轮胎研究的进展[J]. 橡胶工业, 1999, 46(4): 245.  
Liu L, Zhang L Q, Feng Y X, et al. The progress of the study on green tire[J]. Rubber Industry, 1999, 46(4): 245. (in Chinese)
- [2] Zhang K, Chen H T, Chen X, et al. Monodisperse silica-polymer core-shell microspheres via surface grafting and emulsion polymerization [J]. Macromol Mater Eng, 2003, 288: 380-385.
- [3] Park E J, Kim W S, Hwang H S, et al. PMMA encapsulated silica particles by dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide [J]. Macromol Symp, 2007, 249/250: 196-201.
- [4] Liu Y L, Hsu C Y, Hsu K Y. Poly (methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface functionalized silica nanoparticles [J]. Polymer, 2005, 46: 1851-1856.
- [5] Wu T B, Yangchuan K. Preparation of silica-PS composite particles and their application in PET [J]. European Polymer Journal, 2006, 42: 274-285.
- [6] 马光辉, 苏志国. 高分子微球材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 192-222.  
Ma G H, Su Z G. Polymer microspheres[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 192-222. (in Chinese)
- [7] 黄忠兵, 唐芳琼. 二氧化硅/聚苯乙烯单分散性核/壳复合球的制备[J]. 高分子学报, 2004(6): 835-840.  
Huang Z B, Tang F Q. Preparation of the Core/Shell dispersion composite particles[J]. Acta Polymerica Sinica, 2004(6): 835-840. (in Chinese)
- [8] 张志毅, 赵宁, 魏伟, 等. SiO<sub>2</sub>/PBA/PMMA 和 CaCO<sub>3</sub>/PBA/PMMA 核壳结构纳米材料的制备与表征[J]. 精细化工, 2005, 22(2): 149-155.  
Zhang Z Y, Zhao N, Wei W, et al. Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub>/PBA/PMMA and CaCO<sub>3</sub>/PBA/PMMA Core-shell Structure Nano Hybrid Materials[J]. Fine Chemicals, 2005, 22(2): 149-155. (in Chinese)
- [9] 陈旭辉. 天然橡胶与合成聚异戊二烯橡胶的红外光谱鉴定[J]. 光谱实验室, 2001, 18(3): 314-316.  
Chen X H. Identification of nature rubber and poly (Isoprene) rubber by IR spectrum[J]. Spectrum Laboratory, 2001, 18(3): 314-316. (in Chinese)

## Studies of the copolymerization of the organic silica and isoprene

XU Jian BAI Yu MU ChunYu TONG YuanYuan ZHAO SuHe ZHANG XingYing

(Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Silica was modified with a 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (MPS) coupling agent, and the appropriate degree of organic silica formation to give amphiphilic dissolution was selected. An oxidation-reduction initiator was designed to initiate emulsion polymerization at the interface between silica and isoprene, with polyisoprene chains becoming successfully grafted onto the surface of the organic silica, giving an organic silica-polyisoprene copolymer composite. The optimum conditions for the organic modification and the co-polymerization were identified. The copolymer particles were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectrum analysis (EDS) and thermal gravimetric analysis (TGA). The results show that when the MPS to silica ratio is 17:100, the degree of organic silica formation is appropriate, giving an amphiphilic material, and the grafting ratio for polyisoprene in the copolymer particles is about 19%.

**Key words:** silica; isoprene; interfacial initiation; grafted co-polymerization