

技术进展

炭黑表面接枝聚合改性进展

罗延龄

(陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062)

摘要:从炭黑粒子表面性质及表面化学基团出发,并结合聚合反应理论,介绍了将单体接枝聚合或将聚合物直接接枝到炭黑表面的自由基接枝、正离子接枝、负离子接枝及其他功能化接枝改性方法。论述了实现这些过程的溶液法、熔融法及辐射法接枝等工艺方法及影响炭黑接枝改性的因素。炭黑表面接枝聚合改性能大大扩大炭黑的应用范围。

关键词:炭黑粒子;接枝改性;应用

中图分类号:TQ127.11

文献标识码:A

Progress in graft modification on carbon black surface

LUO Yan-ling

(College of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: The radical, cationic, anionic graft polymerization and other functionalization methods of the introduction of monomers or polymers onto carbon black (CB) surfaces are reviewed in the view of the CB surface characteristic and surface chemical groups combined with polymerization reaction principle. Several graft polymerization techniques, such as solution, melting and irradiation graft etc., for achieving the above methods and the factors influencing the graft modification of CB are described. The graft polymerization on CB surfaces is likely to widen greatly a CB application range.

Key words: carbon black particles; graft modification; application

炭黑聚集体比表面积大,粒子表面存在着丰富的极性基团,粒子间内聚力非常强,故在高分子材料中存在着难分散、易絮凝等特点,影响着炭黑粒子与高分子材料的相容性及复合材料的物理机械性能。将聚合物接枝到炭黑表面是解决这一问题的有效途径之一。最早进行炭黑接枝改性研究的当属法国的 Donett^[1]。20 世纪 80 年代初,日本开始炭黑粒子表面改性研究,并将其用于研制高性能炭黑/聚合物纳米复合材料^[2],如具有生物活性、光敏性的聚合物,具有正温度系数效应的导电复合材料、电伴热带和过电流保护元件(或称自复式保险丝)等热敏元件,具有电阻-溶剂蒸汽/气体/湿度响应能力的汽/气/湿敏传感器,并可用于检测结晶聚合物结晶结构的轻微改变。笔者在此对炭黑粒子表面接枝改性方法及其原理进行综述。

1 负离子接枝聚合

1.1 碱金属羧酸盐官能团引发的聚合

将碱金属氢氧化物与炭黑表面的羧基反应得到的含相应碱金属羧酸盐的炭黑作为催化剂,可引发 β -丙内酯(PL)负离子开环聚合,将聚酯接枝于炭黑表面^[3]。其引发能力按下列顺序依次递增:—COOLi, —COONa, —COOK, —COORb, —COOCs。但此法不能引发 δ -戊内酯(VL)和 ϵ -己内酯(CL)接枝聚合。以含—COOK 的炭黑作催化剂,接枝率(接枝聚合物质量与所用炭黑质量之比)达 145%。炉法和乙炔炭黑不含羧基,须用 4,4'-偶氮双(4-腈基戊酸)处理,并用氢氧化钾中和,才可引发环氧化物和环酸酐负离子开环共聚合,接枝率约 40%。加入 18-冠-6 作为催化剂,可提高共聚合速率^[4]。

此法亦可引发烷亚乙基碳酸酯和环酸酐开环共聚合,将聚酯接枝于炭黑表面^[5]。由碳酸乙烯酯与邻苯二甲酸酐制得的聚酯,以—COOK 为活性中心进行增长,接枝率达 100% 以上。可用于共聚合接枝的烷亚乙基碳酸酯还有碳酸丙烯酯;环酸酐有马来

收稿日期:2002-08-12

作者简介:罗延龄,男,1962 年生,硕士,副教授,高级工程师,中国塑料工程学会塑料改性专业委员会理事,从事功能高分子教学及科研工作。

酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、甲基四氢化苯二酸酐和甲基六氢化苯二酸酐。

1.2 锂氧基引发的聚合

炭黑表面的酚羟基可与正丁基锂反应,制得表面含—OLi的反应性炭黑,可引发丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸酯、丙烯酸(乙酯)等负离子聚合^[6,7],接枝率100%~200%;加入12-冠-4或18-冠-6,使—OLi活化,则可引发苯乙烯、 α -甲基苯乙烯负离子接枝聚合,接枝率可达170%^[8];但由于冠醚价格高,合成困难,刘长生等人^[7]利用聚氧乙烯(PEO)链段具有亲水和络合碱金属离子的性能,与聚苯乙烯(PS)链段组成两亲嵌段共聚物,制得PEO-聚氧丙烯-PS多嵌段共聚物,因其络合、亲水和亲油性而具有与冠醚相似的相转移催化作用,并与炭黑组成负离子引发中心,使苯乙烯、AN在炭黑表面产生负离子接枝聚合。

2 正离子接枝聚合

2.1 炭黑表面羧基引发的聚合

槽法炭黑表面上的羧基可以引发诸如 α -甲基苯乙烯、茛、茛烯、N-乙烯基-2-吡咯烷酮(NVPD)、N-乙烯基吡啶、乙烯基醚(如乙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚和异丁基乙烯基醚)、2-甲基-1-丙烯等乙烯基单体正离子接枝聚合,通过链终止将其接枝到炭黑表面^[9]。但它不能引发 $e > -0.8$ (e 为单体和自由基极性的度量)的乙烯基单体如苯乙烯、2-乙烯基吡啶和4-乙烯基吡啶的接枝。在较高温度下,炭黑表面的羧基可引发2-取代的2-噻啉正离子开环聚合,将聚N-丙烯亚乙基亚胺接枝到炭黑表面^[10]。炉法炭黑用硝酸处理后可引发2-甲基-2-噻啉聚合。此外,炉法炭黑表面的酚羟基在50~80℃下可引发N-乙烯基吡啶正离子聚合。

2.2 炭黑表面引入高氯酸盐酰正离子引发的聚合

利用四氯化锡作引发剂,可使苯乙烯通过正离子机理接枝到炭黑表面,但接枝率并不高。如果聚合物能从炭黑表面的活性点增长,可使其有效地从炭黑表面接枝。坪川纪夫通过在炭黑表面引入具有正离子聚合能力的 $\text{CO}^+ \text{ClO}^-$,将PS、聚乙烯基吡啶接枝到炭黑表面^[11,12];并可引发内酯如VL、CL及PL正离子开环聚合^[13]。

在助催化剂3-氯-1,2-环氧丙烷(ECH)、氧化苯乙烯(SO)、PL和双烯酮(DK)存在下,炭黑表面的 $\text{CO}^+ \text{ClO}^-$ 可引发四氢呋喃(THF)正离子开环聚合^[14],其中以ECH作助催化剂的接枝率可达

66.8%。此法还可用于环醚的开环聚合,将聚3-氯-1,2-环氧丙烷(PECH)、聚氧化苯乙烯(PSO)、聚氧化丙烯(PPO)这类聚醚接枝到炭黑表面。聚合速率大小顺序为 $\text{SO} < \text{ECH} < \text{氧化丙烯(PO)}$ 。

炭黑表面的 $\text{CO}^+ \text{ClO}^-$ 还可引发三■烷和1,3-二氧戊环正离子开环聚合及三■烷、1,3-二氧戊环、苯乙烯和SO、ECH、THF、PL、乙烯碳酸酯类单体共聚合,将聚缩醛(聚甲醛、聚1,3-二氧戊环)及相应的缩醛共聚物接枝到炭黑表面^[15],其中聚甲醛的接枝率达180%。共聚改善了聚甲醛接枝炭黑的热稳定性,但其耐热性降低。炉法和乙炔炭黑表面不能引入 $\text{CO}^+ \text{ClO}^-$,因而不能引发苯乙烯、酯类(如VL)、醚类(如THF)及缩醛类开环聚合。

2.3 活性聚合物正离子与炭黑表面亲核基终止将聚合物引入炭黑表面

炭黑表面引入的氨基、酚钠和羧酸钠亲核基团很容易与活性聚合物正离子终止,将聚合物接枝到炭黑表面^[16]。这类活性聚合物有:聚异丁基乙烯基醚、聚(2-甲基-2-噻啉)。反应特点是接枝物的相对分子质量可控制且分布窄;接枝率随活性聚合物相对分子质量提高而下降;且低比面积的炉法炭黑接枝反应的接枝率大于高比面积的槽法炭黑。

3 自由基接枝聚合

3.1 炭黑表面引入偶氮基引发的聚合

采用文献^[17]所述方法在炭黑表面引入偶氮基,从而可引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯这类乙烯基单体聚合,将PMMA和PS接枝于炭黑表面,接枝率分别达到40%和28.5%。

偶氮基摩尔分数增加,接枝活性提高;接枝反应与乙烯基单体 e 值正负无关。这类可用于接枝聚合的乙烯基单体还有:NVPD、4-乙烯基吡啶、醋酸乙烯、2-羟乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基乙烯基酮、丙烯酸及AN。

3.2 通过捕捉过氧化聚合物分解形成的聚合物自由基将聚合物接枝到炭黑表面

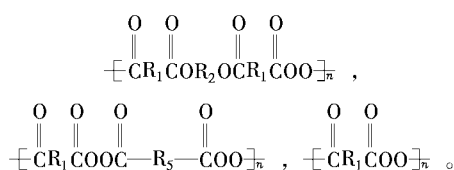
采用文献^[18]所述方法在炭黑表面引入过氧化酯基,可引发带正电性的乙烯基单体如MMA、AN、甲基丙烯酸等接枝聚合;但不能引发带负电性的苯乙烯、醋酸乙烯酯和NVPD等反应。

将MMA、苯乙烯、醋酸乙烯类乙烯基单体与叔丁基过氧化-2-甲基丙酰氧乙基碳酸酯(HEPO),在室温下用2,2'-偶氮二异丁腈进行光共聚,制得带侧过氧化碳酸酯基的过氧化聚合物,然后与炭黑一起

加热,形成的聚合物自由基可被炭黑表面的多缩芳环捕捉,将相应的嵌段共聚物接枝到炭黑表面^[19]。但由于前期接枝聚合物的嵌段效应及炭黑表面体系位阻效应,接枝率一般不超过 30%,如 P(MMA-co-HEPO)与炉法炭黑的接枝率为 27.9%。这种炭黑表面捕捉聚合物自由基的方法适用于如炉法和乙炔炭黑这类几乎无官能团的炭黑接枝。

由 3,3'-二氯甲基过氧化苯甲酰与高氯酸银反应制得 3,3'-二氯甲基过氧化苯甲酰过二氯酸盐,然后再进行苯乙烯正离子聚合、THF 和 CL 开环聚合,制得主链带有过氧化苯甲酰基的过氧化聚合物,通过自由基反应成功地接枝于炭黑表面。

采用具有特殊构造的缩聚过氧化物作为聚合引发剂,制得带过氧键的乙烯基聚合物;然后加入炭黑,进行热分解,将乙烯基聚合物接枝到炭黑表面^[20]。其缩聚过氧化物结构如下:



聚合可采用悬浮聚合、溶液聚合及本体聚合。可采用下述方法之一实施接枝反应:①对炭黑和含过氧化物基的乙烯基聚合物加热混炼;②将含过氧化物基的乙烯基聚合物用溶剂溶解,再将炭黑分散在其中,边搅拌边加热。后一种方法可获得很高接枝率及接枝效率;反应易于控制,不需对乙烯基聚合物精制,用于聚合反应的乙烯单体种类较多,如 MMA、苯乙烯、AN、二甲基丙烯酰胺,接枝率 48%。本法适用于各种导电炭黑。

杨淑英等人^[21]以炭黑表面羟基为反应活性点,用过氧化苯甲酰(BPO)作引发剂,将马来酸酐接枝到炭黑表面,降低了炭黑表面张力,提高了炭黑和高聚物基体间相容性,改善了炭黑在聚合物基体中的分散行为。

3.3 捕捉端 TEMPO 聚合物热分解形成的聚合物自由基将聚合物接枝到炭黑表面

以 BPO 为引发剂,使苯乙烯和 2,2,6,6-四甲基-1-氧代哌啶(TEMPO)进行活性自由基聚合,制得端 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-羟基聚苯乙烯(PS-TEMPO),再利用其 C—ON 键热分解形成的 PS 自由基被炭黑多缩芳环捕捉,将 PS 接枝到炭黑表面,接枝率为 16%^[22]。

此反应可控制接枝产物相对分子质量(M_r)及其分布;随 PS-TEMPO 相对分子质量的提高,接枝率

及接枝 PS 链的物质的量(n)下降。并且这种效应随 M_r 提高而增强,接枝率与聚合物 M_r 的相关性可用下式表示: $n = 5.13 M_r^{-1.44}$ 。

3.4 利用可烯醇化的酮-炭黑体系引发自由基接枝

紫外光谱研究证明,酮的烯醇盐离子可向炭黑表面的醌氧基进行电子转移反应,形成能够引发聚

合反应的二酮自由基($R_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R_2$)。因此在炭黑存在下,可烯醇化的酮可引发 MMA 接枝聚合^[23]。氯醌-可烯醇化酮体系亦可引发 MMA 的自由基聚合。环状 1,3-二酮(如丙二酰脲、二甲酮和 1,3-茛满二酮)-炭黑体系均有引发聚合能力。溶剂对引发活性有影响,在乙酰丙酮-槽法炭黑体系中,聚合速率由大到小顺序为:苯、1,4-二■烷、二甲亚砷、N,N-二甲基甲酰胺和 NVPD,而接枝率则相反。此法接枝率较高。

槽法炭黑-乙酰丙酮体系引发效率较高;炉法炭黑及乙炔炭黑几乎不含醌氧基,须用 BPO 或一氧化氮处理,引入醌氧键,再与乙酰丙酮组成具有引发聚合能力的体系。

3.5 利用四价铈离子与带醇羟基的炭黑组成的氧化还原体系的接枝聚合

捕捉铈离子和含羟基的聚合物间氧化还原反应形成的聚合物自由基,亦可进行炭黑表面接枝^[24,25]。坪川纪夫通过在炭黑表面引入醇羟基,与四价铈离子组成氧化还原体系,引发乙烯基单体如丙烯酰胺(AAm)接枝聚合。按 1-羟辛基 < 1-羟丙基 < 1-羟乙基 < 羟甲基 < 1-羟基-1-甲基顺序,聚合速率及接枝率提高。该体系可将聚丙烯酰胺、聚丙烯酸及聚(N-乙烯基-2-吡咯烷酮)接枝到炭黑表面。由四价铈离子/聚乙烯醇接枝炭黑组成的氧化还原体系,亦可引发 AAm 聚合;并使醋酸乙烯酯接枝 MMA 共聚物接枝到炭黑表面,聚合速率高于以炭黑表面醇羟基为基础组成的体系。

周爱军等人^[26]利用炭黑表面芳香族稠环化合物与甲醛间的缩合反应,在炭黑表面引入羟甲基,再利用羟甲基-铈离子氧化还原体系,将甲基丙烯酸、丙烯酸和 AAm 接枝到炭黑表面。

3.6 辐射接枝改性

采用电子加速器或 Co^{60} γ 射线辐射技术可将 MMA、丙烯酸、马来酸酐、乙酸乙烯酯、苯乙烯、AN 和四氟乙烯单体接枝到炭黑表面,使其表面性能大大提高^[27,28]。Tang 等人^[29]研究了各种炭黑与不同

基体间相互作用认为,可通过辐照自由基反应将聚合物吸附于炭黑粒子表面。由于炭黑粒子表面带有未成对电子,可形成具有芳氧结构的炭黑自由基。电子束辐照后,PE形成烷基自由基,两种自由基产生接枝反应,将聚乙烯PE“键合”到炭黑粒子表面。

此外,以传统的有机过氧化物,如过氧化二异丙苯为引发剂,亦可将高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)及中密度聚乙烯(MDPE)接枝到炉法炭黑、乙炔炭黑以及通过蒸汽刻蚀的多孔炭黑表面。

4 利用反应性炭黑与功能聚合物反应将聚合物接枝到炭黑表面

利用炭黑表面酚羟基与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪反应,从而将氯代三嗪基引入到炭黑表面。这种反应性炭黑很容易与端羟基或端胺基的功能聚合物,如聚丙二醇、聚硅酮二醇、聚硅酮二胺、聚乙烯亚胺(PEI)反应,并将其接枝到炭黑表面^[30]。接枝率随聚合物相对分子质量提高而提高,而接枝聚合物链的数量下降。

此接枝方法适用于槽法炭黑和炉法炭黑,引入氯代三嗪基的量随酚羟基的摩尔分数提高而提高。随聚合物 M_r 增大及氯代三嗪基摩尔分数提高,接枝率提高;而接枝聚合物链 n 下降,且二者具有与前述相似的关系: $n = kM_r^a$ 。

这种利用官能团反应将反应性基团引入到炭黑表面的方法,可使炭黑表面引入酰氯基、叠氮羰基、异氰酸酯基、嵌段的异氰酸酯基、2,4-二氯三氮丙啶基醚、环氧化物、邻苯二甲酸酐、1-咪唑基羰基、五氯苯酯以及对硝苯酯等^[31]。带有端羟基或端胺基的聚合物与反应性炭黑一起加热,即可将聚合物接枝到炭黑表面,接枝率在15%~60%不等。

5 炭黑表面的含氧官能团与功能聚合物的端基直接缩聚

以N,N'-二环己基碳二胺(DCC)作缩合剂,利用炭黑表面羧基与聚乙烯醇(PEG)、PEO、聚(ϵ -己内酯)、聚乙烯己二酸酯、经氧化处理的PE及结晶的聚乙烯-聚氧化乙烯嵌段共聚物(PE-b-PEO)的端羟基直接缩聚,可将结晶聚合物接枝到炭黑表面,且无凝胶产生。不含羧基的多孔导电炭黑如炉法炭黑,须用4,4'-偶氮双(4-腈基戊酸)处理,在炭黑表面引入羧基后可接枝聚合。

PEI的胺基或亚胺基也可与炭黑表面引入的羧基在DCC催化下直接缩聚,将PEI接枝到炭黑表

面。此反应无定形PEI(A)的接枝率高于结晶PEI(C);高相对分子质量PEI(A)接枝率超过50%。但由于炭黑表面接枝聚合物的体积位阻效应,接枝PEI(A)链的物质的量随相对分子质量提高而下降。

孟平蕊等人^[32]利用炭黑粒子表面不饱和原子价及层面边缘的氢原子易被取代的特点,在碱催化下,用甲醛处理炭黑粒子表面引入羟甲基;再在高氯酸催化下,将马来酸酐酯化接枝到炭黑粒子上。

Ando等人^[33]利用分子链中含有反应性基团的聚合物侧基与炭黑表面羧基反应,合成了聚合物接枝炭黑,聚合物接枝炭黑粒子在丁腈橡胶中具有高分散性及高稳定性。反应性聚合物可由甲基异丁基酮、乙二醇大单体、苯乙烯、异丙烯基■唑啉和引发剂聚合得到。这类聚合物接枝炭黑可望在薄膜电阻体和导电聚合物领域得到应用。

直接熔融共混酯化可用于聚烯烃(PO)与炭黑粒子表面接枝。用羧酸及其衍生物将PO接枝改性引入羧酸基(如马来酸酐接枝HDPE),当这种改性PO和导电粒子混合物受到热和机械剪切作用时,导电粒子表面羟基上电负性的氧原子就对改性PO羧基上电正性的碳原子产生亲和力,形成一种新的碳-氧键,结果炭黑接枝到改性的PO上。

6 结语

在炭黑粒子表面接枝上高分子链是提高炭黑在聚合物基体中的分散稳定性,并进一步改进复合材料性能的有效途径,也为炭黑工业及与之相关的高分子科学等提供了一个发展的机遇。由于炭黑粒子接枝改性的某些方法可严格控制接枝聚合物的相对分子质量及其分布,因此可准确确定分子结构;选择适当条件,可得到高接枝率的改性炭黑,阻止炭黑粒子团聚,并提高了其与高分子材料的相容性,因此它在当前高科技纳米复合材料研究中占有重要地位。尽管目前炭黑表面接枝技术尚未工业化,但随着纳米导电材料、智能材料及改性技术的不断进步,炭黑接枝改性技术将在今后功能材料、电子元件、石油化工、高分子结构检测、化学分析等领域展现出其巨大应用前景。

参考文献

- [1] 道奈·沃埃特. 炭黑[M]. 王梦蛟, 李显堂, 龚怀耀等译. 北京: 化学工业出版社, 1982. 275
- [2] 罗延龄. PE/炭黑导电复合体系正电阻温度系数[J]. 中国塑料, 1999, 13(4): 17~22
- [3] Tsubokawa N, Funaki A, Hada Y. Grafting polyesters onto carbon black

- (I)[J]. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1982, 20(12): 3297 ~ 3304
- [4] 坪川纪夫, 真柄和朗, 曾根康夫. 无官能团的炭黑表面的接枝(日文)[J]. *日本ゴム协会志*, 1989, 62(10): 668 ~ 673
- [5] Tsubokawa N, Ohyama T, Yamada A, et al. Grafting of polyesters onto carbon black (VI)[J]. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1985, 23(2): 489 ~ 500
- [6] 蒋子铎, 刘长生, 刘安华. 丙烯酸乙酯在炭黑表面的阴离子接枝聚合研究[J]. *高分子学报*, 1996(3): 382 ~ 383
- [7] 刘长生, 刘安华, 吴壁耀, 等. 苯乙烯、丙烯酸酯在炭黑表面的阴离子接枝聚合[J]. *应用化学*, 1999, 16(3): 5 ~ 8
- [8] Tsubokawa N. Anionic grafting of polystyrene from CBs catalyzed by —O_i groups on the CB surface in the presence of crown ether[J]. *J Macromol Sci-Chem*, 1987, 24A(7): 763 ~ 768
- [9] Tsubokawa N, Takeda N, Iwasa T. Cationic polymerization of vinyl monomers initiated by carbon black surface[J]. *Polymer Journal*, 1981, 13(12): 1093 ~ 1097
- [10] Tsubokawa N, Asano I, Sone Y. Cationic ring-opening polymerization of 2-substituted-2-oxazolines initiated by CB surface[J]. *Polym Bull*, 1987, 18(5): 377 ~ 384
- [11] Tsubokawa N. Cationic grafting from carbon black(I)[J]. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1983, 21(8): 705 ~ 709
- [12] Tsubokawa N. Cationic grafting from carbon black(II)[J]. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1984, 22(6): 1515 ~ 1524
- [13] Tsubokawa N. Cationic grafting from carbon black(III)[J]. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30(5): 2041 ~ 2049
- [14] Tsubokawa N, Nunokawa H, Sone Y. Cationic grafting from carbon black(4)[J]. *J Macromol Sci-Chem*, 1986, 23A(1): 105 ~ 115
- [15] Tsubokawa N. Cationic grafting from carbon black(V)[J]. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1987, 25: 1979 ~ 1988
- [16] Yoshikawa S, Tsubokawa N. Grafting of polymers with controlled molecular weight onto carbon black surface[J]. *Polym J*, 1996, 28(4): 317 ~ 322
- [17] Fujiki K, Tsubokawa N, Sone Y. Radical grafting from carbon black[J]. *Polym J*, 1990, 22(8): 661 ~ 670
- [18] Tsubokawa N, Fujiki K, Sone Y. Radical grafting from CB. Graft polymerization of vinyl monomers initiated by peroxyester groups introduced onto CB surface[J]. *Polym J*, 1988, 20(3): 213 ~ 220
- [19] Hayashi S, Handa S, Oshibe Y, et al. Grafting of polymers onto carbon black surface by the trapping of polymer radicals formed by the decomposition of peroxide polymers[J]. *Polym J*, 1995, 27(6): 623 ~ 630
- [20] 押部义宏, 大村博, 坪川纪夫. 接枝乙烯聚合物制备方法(日文)[P]. JP, 特开平 5-247151. 1993-10-19
- [21] 杨淑英, 范五一, 黄锐. 马来酸酐在炭黑表面接枝聚合的研究[J]. *塑料工业*, 1997(5): 100 ~ 102
- [22] Yoshikawa S, Machida S, Tsubokawa N. Polymer grafting onto carbon black by use of TEMPO-terminated polystyrene with controlled molecular weight[J]. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1998, 36: 3165 ~ 3172
- [23] Tsubokawa N, Shibata N, Sone Y. Radical polymerization of methyl methacrylate initiated by an enolizable ketone-carbon black system[J]. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1983, 21(3): 425 ~ 433
- [24] Tsubokawa N, Fujiki K, Sone Y. Graft polymerization of vinyl monomers onto CB by use of the redox system consisting of ceric ions and CB carrying alcoholic hydroxyl groups[J]. *J Macromol Sci-Chem*, 1988, A25(9): 1159 ~ 1171
- [25] Tsubokawa N, Fujiki K, Sone Y. Radical grafting from CB by CB having hydroxy methyl group/ceric ion redox system[J]. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1986, 24: 191 ~ 194
- [26] 周爱军, 吴壁耀, 蒋子铎. 甲基丙烯酸在炭黑表面接枝聚合研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14(1): 5 ~ 7
- [27] 罗延龄. 高聚物辐射接枝技术及其应用[J]. *合成橡胶工业*, 1998, 21(3): 142 ~ 145
- [28] 罗延龄, 张立基, 苏达, 等. 自控温加热电缆用树脂组合物[P]. CN, 1058737C. 2000-11-22
- [29] Tang H, Liu Z Y, Piao J H, et al. Electrical behavior of carbon black-filled polymer composites: effect of interaction between filler and matrix[J]. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51: 1159 ~ 1164
- [30] Tsubokawa N, Kuroda A, Sone Y. Grafting of functional polymers onto reactive carbon black having chlorotriazinyl groups[J]. *Polym J*, 1988, 20(9): 721 ~ 728
- [31] 坪川纪夫. 用端羟基或端胺基官能化聚合物将反应性基团引入到炭黑表面的接枝反应(日文)[J]. *日本化学会志*, 1993(9): 1012 ~ 1023
- [32] 孟平芯, 李良波, 寿崇奇, 等. 炭黑表面羟甲基化及马来酸酐接枝研究[J]. *石化技术与应用*, 2000, 18(1): 19 ~ 21
- [33] Ando N, Takeuchi M. Electrical resistivity of the polymer layers with polymer grafted carbon blacks[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 334(12): 182 ~ 186 ■

《现代化工》网站介绍

《现代化工》网站网址为: <http://www.xdhg.com.cn>、<http://xdhg.periodicals.net.cn> 和 <http://xdhg.chinajournal.net.cn>, 欢迎广大读者访问。从网上, 您可以查到近年《现代化工》文章目录, 了解对稿件的要求及投稿注意事项, 也可以在网上了解我们的广告联系办法、期刊订阅方法, 以及近期授权的中国化工专利公告。另外, 如果您对我刊有什么建议和意见, 也可以在网上留言。