化学化工、动力工程

文章编号：1000-8608(2011)03-0326-05

苯乙烯-马来酸酐交替共聚物合成及表征

唐炳涛*， 赵 杰， 张淑芬， 王晓敏

（大连理工大学 精细化工国家重点实验室，辽宁 大连 116024）

摘要：以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂，甲苯为溶剂，采用溶液沉淀聚合工艺合成了苯乙烯-马来酸酐共聚物，并详细考察了聚合温度、引发剂用量、单体配比及聚合时间对聚合反应的影响.结果表明在温度80 ℃、引发剂用量0.7%、苯乙烯与马来酸酐配比1∶1、时间2 h的条件下，聚合物收率可达96.6%.用^{13}C NMR、IR、GPC、元素分析对共聚物进行了表征，并采用TG测定了其热稳定性.聚合残液的HPLC、共聚物的元素分析与^{13}C NMR的分析结果表明，合成的苯乙烯-马来酸酐共聚物是一种交替共聚物.

关键词：苯乙烯；马来酸酐；交替共聚物

中图分类号：TQ325.2 **文献标志码**：A

0 引 言

苯乙烯-马来酸酐共聚物是一种含多酸酐基团的功能高分子，酸酐基团具有高反应活性，易与含氨基或羟基的化合物反应，从而衍生系列功能高分子，因此开展其合成与应用研究具有重要的理论价值与实际意义，如被用作黏合剂[1]、表面施胶剂与乳化剂[2]、涂料助剂[3]等.

苯乙烯-马来酸酐交替共聚物(SMA)，是苯乙烯与马来酸酐交替聚合得到的功能高分子化合物，具有优异的尺寸稳定性与耐热性能，除了在分散、乳化等传统应用领域得到广泛应用外，在pH与温度敏感材料[4]、智能性凝胶[5]、纳米管[6]与纳米线[7]、生物体内的药物传输[8]等高新技术领域也得到了高度重视.目前研究报道的相关合成途径主要有溶液聚合[9]与本体聚合法[10]，其后处理需采用大量有机溶剂进行析出与洗涤，并且报道的SMA中酸酐含量在35%～42%[9,11]，与严格交替存在一定差距.

为了获得高酸酐含量、高收率、后处理简单的苯乙烯-马来酸酐交替共聚物，本文以工业上广泛使用的甲苯为溶剂，利用沉淀聚合反应来合成苯乙烯-马来酸酐交替共聚物，并结合聚合残液的高效液相色谱与产品的元素分析及核磁碳谱分析，证明其共聚交替性.

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

原料：苯乙烯、马来酸酐、甲苯、过氧化苯甲酰(BPO)为分析纯试剂，采用相关文献所报道的提纯工艺进行纯化[9].

仪器：Polymer公司(美国)的PL-GPC 220型凝胶色谱分析仪；热电尼高力公司(美国)的NEXUS EURO型气相色谱/红外光谱联用仪；Mettler-Toledo公司(瑞士)的TGA/SDTA851型热重分析仪；Varian公司(美国)的INOVA 400超导核磁共振波谱仪；Elementar公司(德国)的Vario EL Ⅲ型元素分析仪；Agilent公司(美国)的Agilent 1100型高效液相色谱仪.

1.2 共聚物的合成

将一定比例的马来酸酐、苯乙烯和甲苯加入装有温度计、电动搅拌、氮气通入与回流冷凝装置的四口瓶中，通氮气鼓泡30 min后，加入引发剂BPO，水浴加热至设定反应温度，在氮气环境中恒温反应一定时间，降至室温，减压抽滤，滤饼用少量甲苯洗2

收稿日期：2009-10-12； **修回日期**：2011-04-08.

基金项目：国家自然科学基金青年基金资助项目(20804007)；教育部长江学者与创新团队发展计划资助项目(IRT0711)；教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(200801411032)；大连理工大学人才引进基金资助项目(893381).

作者简介：唐炳涛*(1976-)，男，博士，副教授，E-mail：tangbt@dlut.edu.cn.

～3 次，80 ℃下真空干燥 24 h，得最终产品.

1.3　聚合残液的高效液相色谱(HPLC)分析

对最佳聚合条件(温度 80 ℃，引发剂用量 0.7%，单体配比 1∶1，时间 2 h)下的聚合残液，利用 HPLC(Agilent 1100)通过归一化法，测定其马来酸酐、苯乙烯的含量. 分析测试条件：Hypersil ODS2 柱(4.6 mm×250 mm)；流动相为甲醇和水，流速为 1 mL /min；紫外检测，检测波长为 254 nm.

利用绝对校正因子的计算公式 $f_i=m_i/A_i$(m_i 为 i 组分的质量，A_i 为 i 组分的峰面积)，通过甲苯、马来酸酐、苯乙烯标准物质(溶剂为无水乙醇，三者的浓度分别为 100、1 500、15 μg/g，进样量为 20 μL)的 HPLC 色谱图，经计算得出三者的绝对校正因子分别为 f(甲苯)=89.5，f(马来酸酐)=34.4，f(苯乙烯)=1.5.

2　结果与讨论

2.1　苯乙烯-马来酸酐交替共聚物的合成

苯乙烯与马来酸酐的交替共聚反应属于自由基反应，其反应历程包括链引发、链增长、链转移和链终止. 在自由基引发聚合反应过程中，聚合反应温度、引发剂用量、苯乙烯与马来酸酐配比及聚合反应时间是影响聚合物收率的主要因素. 本文详细研究了各因素对苯乙烯与马来酸酐交替共聚反应的影响.

2.1.1　聚合温度与引发剂用量对收率的影响　温度的高低直接与引发剂的引发活性密切相关，因此本文在苯乙烯与马来酸酐配比(物质的量比)为 1∶1，引发剂 BPO 的用量为 0.5%(摩尔分数)，聚合反应时间 4 h 的条件下，改变聚合反应温度，合成了一系列苯乙烯-马来酸酐聚合物，实验结果如图 1 所示. 从图 1 中可以得知：温度低于 70 ℃时，因为低于引发剂 BPO 的热分解温度，马来酸酐与苯乙烯难以发生聚合反应；而当温度升至 80 ℃后，体系迅速发生聚合反应，产品收率 Y 高达 95%；而当温度继续升至 110 ℃，产品的收率基本保持不变，因此最佳聚合反应温度选定为 80 ℃.

当温度与其他聚合条件一定时，自由基的多少与引发剂的用量直接相关，从而对聚合反应产生影响，因此本文在苯乙烯与马来酸酐配比为 1∶1，聚合反应时间为 4 h，聚合反应温度为 80 ℃的条件下改变引发剂 BPO 的用量，考察其对聚合的影响(见图 2). 从图 2 可以看出：当引发剂 BPO 用量从 0.15%增加到 0.70%时，SMA 的收率从 92.6%增加到 96.6%，达到最高值，再继续增加引发剂用量，收率变化不明显，因此，最佳引发剂用量选定为 0.70%.

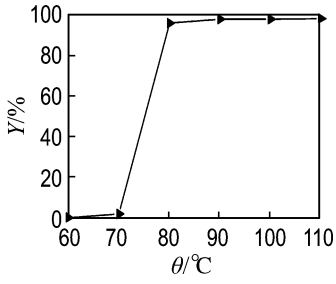


图 1　温度对收率的影响

Fig. 1　The influence of temperature on the yield

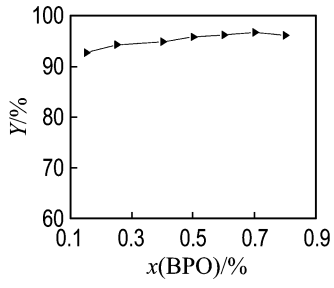


图 2　BPO 用量对收率的影响

Fig. 2　The influence of the amount of BPO on the yield

2.1.2　单体配比及聚合时间对收率的影响　不同的原料配比与聚合时间对共聚物的收率均有较大的影响，在温度和 BPO 用量确定后，本文分别考察了马来酸酐与苯乙烯的配比和聚合时间对反应的影响，相应的实验结果分别见图 3 与 4. 从图 3 中可知：随着马来酸酐与苯乙烯单体配比的增大，SMA 的收率呈现出先增大后减小的趋势；而当马来酸酐与苯乙烯的单体配比为 1∶1 时，收率达到最高，为 96.6%，因此，最佳单体配比选定为 1∶1. 由图 4 可知，聚合反应 2 h 后完成，再延长

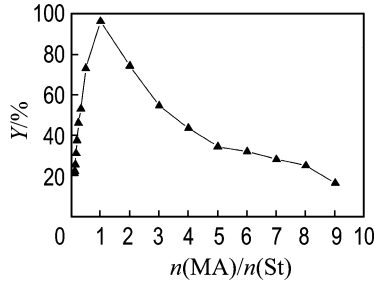


图 3　单体配比对收率的影响

Fig. 3　The effect of the monomer ratio on the yield

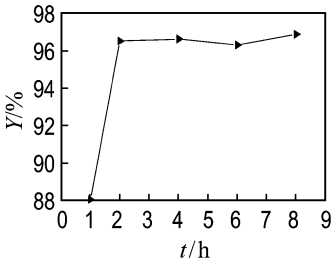


图 4 反应时间对收率的影响

Fig. 4 The effect of reactive time on the yield

聚合时间对收率影响不大,而聚合时间 1 h 时,反应不够完全,因此聚合时间限定为 2 h.

2.2 苯乙烯-马来酸酐交替共聚物(SMA)的表征与结构分析

2.2.1 SMA 相对分子质量分布的测定与热稳定性分析 凝胶渗透色谱是测定高分子相对分子质量及其分布的有效方法之一,在本文中,利用美国 Polymer 公司生产的凝胶色谱分析仪(型号 PL-GPC 220),以聚苯乙烯为标准样品,MIXED-BLS 为色谱分离柱,色谱纯的四氢呋喃为色谱流动相,在流速 1.00 mL/min、柱温 40 ℃的分析测试条件下进行测定,结果见图 5. 从图 5 可知,SMA 相对分子质量分布呈现正态分布特性,其重均相对分子质量在 11 500 左右、数均相对分子质量在 3 400 左右,是一种低聚合度的高分子化合物. SMA 的热失重(TG)曲线如图 6 所示,从图中可知,SMA

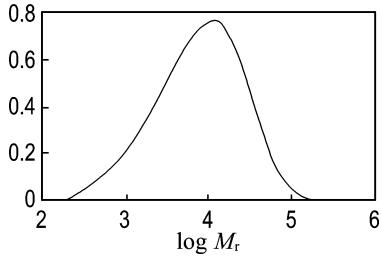


图 5 SMA 的 GPC 图谱

Fig. 5 The GPC spectrum of SMA

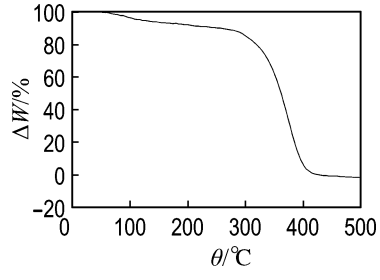


图 6 SMA 的 TG 曲线

Fig. 6 The TG curve of SMA

的主要失重区间为 340～400 ℃,在 300 ℃之前,SMA 非常稳定,表明 SMA 具有较高的热稳定性能.

2.2.2 SMA 的红外光谱分析 图 7 是 SMA 的红外光谱图,对比曲线 a 与 b 可以看出,曲线 b 中在 3 500 cm^{-1}处的特征峰消失,表明曲线 a 中在 3 500 cm^{-1}的特征峰是由溴化钾中的水产生,曲线 b 中位于 2 930 与 2 850 cm^{-1}处的高强度特征峰是石蜡中饱和烷基特征峰. 两条曲线中,在 1 856与 1 778 cm^{-1}处分别为酸酐上羰基(C═O)的对称和反对称伸缩振动特征峰,在 1 603 与 1 495 cm^{-1}处为苯环骨架中 C═C 键的振动吸收峰,在 3 031 cm^{-1}处为苯环上不饱和碳氢的特征峰,760 和 702 cm^{-1}处的特征峰为苯环中相邻 5 个氢的面外弯曲振动峰. 而从曲线 a 可以看出,在 2 927 cm^{-1}处显现出饱和 C—H 的特征峰,表明聚合体系中的双键发生了自由基聚合反应,得到了聚合物 SMA.

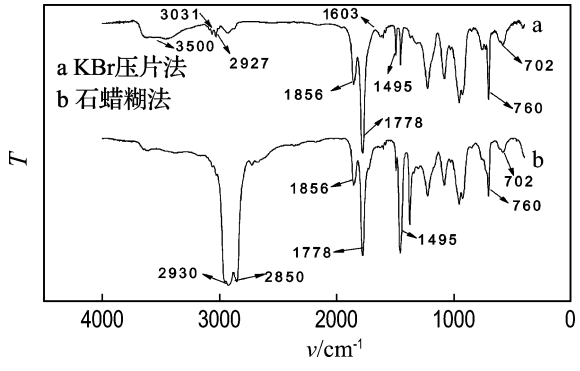


图 7 SMA 的红外光谱图

Fig. 7 The IR spectra of SMA

2.2.3 SMA 的结构组成分析 SMA 结构中含有芳环与酸酐两种基团,它们的比例直接影响 SMA 的性能,因此本文结合 SMA 的元素分析与聚合残液高效液相色谱分析两种方法,确定共聚物中酸酐的摩尔分数. SMA 的元素分析结果如下:C 70.120%,H 5.254%,O 24.626%,经计算,马来酸酐的摩尔分数为 51.8%.

图 8 为甲苯、苯乙烯、马来酸酐与聚合残液的高效液相色谱(HPLC). 从图中可知,马来酸酐、甲苯与苯乙烯的保留时间分别为 5.2、22.8 与 23.5 min,聚合残液中主要为甲苯,其分析结果如表 1 所示. 经过表 1 校正峰面积归一化法的计算可以得出:聚合残液中马来酸酐、苯乙烯、甲苯的质量分数分别为 0.16%、0.03%与 99.81%,聚合

残液总质量为 70 g，根据各自质量分数，计算出残液中马来酸酐质量为 0.112 g、苯乙烯质量为 0.021 g，结合聚合反应前的投料量（苯乙烯 4.16 g，马来酸酐 3.92 g），计算出产品 SMA 中酸酐摩尔分数为 49.5%，与产物 SMA 的元素分析结果基本一致.

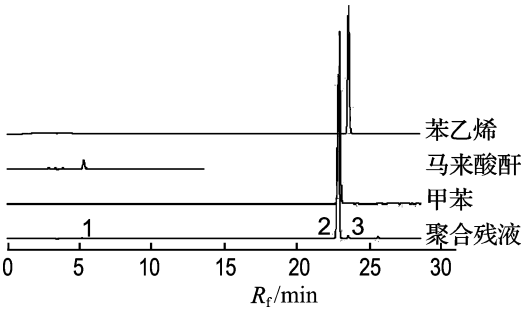


图 8　HPLC 谱图

Fig. 8　HPLC spectra

表 1　聚合残液的 HPLC 分析结果

Tab. 1　HPLC analysis result of the polymeric residual liquid

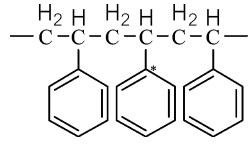
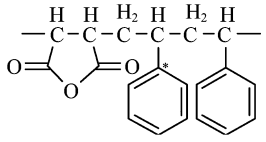
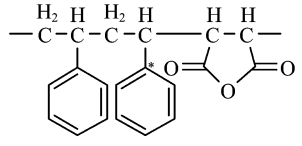
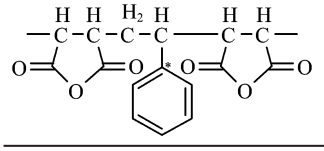
物质	R_f/min	峰面积	峰高	峰宽	相对峰面积/%
马来酸酐	5.2	89.4	10.3	0.134 4	0.414
甲苯	22.8	21 072.0	2 166.2	0.151 3	97.592
苯乙烯	23.5	238.7	30.5	0.122 0	1.106

2.2.4　SMA 的结构序列分析　苯乙烯是带有推电子基团的活性单体（$e_1 = 1.0$，$Q_1 = -0.8$，e 为单体与其自由基的电子效应参数，Q 为活性单体的共轭效应参数），马来酸酐是带有强吸电子基团的活性单体（$e_2 = 2.23$，$Q_2 = 0.23$），在室温条件下，$r_1 = 0.015$，$r_2 = 0$，$r_1 \times r_2 \to 0$（r 为竞聚率），因此，马来酸酐和苯乙烯的共聚反应具有强烈的交替聚合倾向[12]. 而核磁共振碳谱通过对比马来酸酐和苯乙烯共聚物中苯环上季碳核的化学位移的变化，得出其序列结构，是研究马来酸酐与苯乙烯共聚物结构序列的有效途径之一. SMA 苯环上季碳原子化学位移与序列结构的关系如表 2 所示[13].

本研究中采用氘代丙酮为溶剂，测定了其 ^{13}C NMR（积分时间 12 h）. 图 9 是 SMA 的 ^{13}C NMR 图谱. 化学位移 $\delta = 173 \times 10^{-6}$ 处为马来酸酐中羰基碳的特征峰，$\delta = (126 \sim 130) \times 10^{-6}$ 处为苯环上叔碳的特征峰，$\delta = (137 \sim 138) \times 10^{-6}$ 处为苯环上季碳的特征峰. 所合成产品的 ^{13}C NMR 谱图中，在 $\delta = (137 \sim 138) \times 10^{-6}$ 处出现了苯环季碳的吸收峰，而在 $\delta = (139 \sim 148) \times 10^{-6}$ 处未见吸收峰，且产物中酸酐的摩尔分数为 51.8%，与苯乙烯的配比非常接近 1∶1，并结合表 2 中所列的序列结构，表明产物主要为 MS* MS*，得到苯乙烯与马来酸酐的交替共聚物.

表 2　SMA 的序列结构与季碳原子化学位移的关系[13]

Tab. 2　The correlation of the sequence structure of SMA and chemical shift

三元结构示意图	缩写符号	$\delta/10^{-6}$
	SS* S	141～148
	MS* S	140～143
	SS* M	139～142
	MS* MS*	136～139

注：化学位移指苯环上季碳的化学位移，用 * 标示，S 为苯乙烯单元，M 为马来酸酐单元

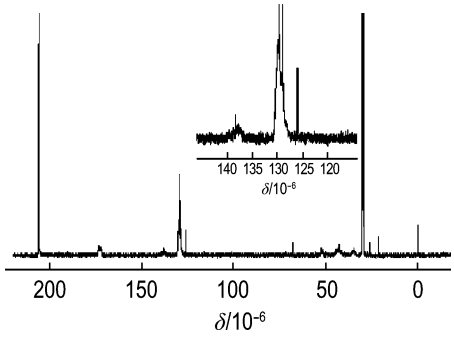


图 9　SMA 的 ^{13}C NMR 图谱

Fig. 9　The ^{13}C NMR spectrum of SMA

3　结　论

本文以甲苯为溶剂，采用沉淀聚合法合成了苯乙烯-马来酸酐共聚物. 通过对聚合条件的详细研究，确定了合成苯乙烯-马来酸酐共聚物的优化

工艺,该工艺产品收率高、易于分离、操作简便.经聚合残液的高效液相色谱与产品的元素分析,计算出聚合物中的马来酸酐含量为52.0%左右,并经^{13}C NMR图谱表明聚合物是一种交替共聚物.

参考文献:

[1] AHMETL G, SEN N, PEHLIVAN E, *et al*. Adhesive and anticorrosive polymeric coatings obtained from modified industrial waste oligostyrenes [J]. **Progress in Organic Coatings**, 2006, **55**(3):262-267

[2] 张国运,郑 爽. 苯乙烯马来酸酐共聚物乳液的合成与应用[J]. 中国造纸, 2007, **26**(10):19-22

[3] CHEN Gu-feng, ZHANG Yi, ZHOU Xie. Synthesis of styrene-maleic anhydride copolymer esters and their surface enriched properties when blending with polyethylene [J]. **Applied Surface Science**, 2006, **253**(3):1107-1110

[4] YIN Xiang-chun, STÖVER H D H. Thermosensitive and pH-sensitive polymers based on maleic anhydride copolymers [J]. **Macromolecules**, 2002, **35**(27): 10178-10181

[5] YIN Xiang-chun, STÖVER H D H. Hydrogel microspheres formed by complex coacervation of partially MPEG-grafted poly (styrene-alt-maleic anhydride) with PDADMAC and cross-linking with polyamines [J]. **Macromolecules**, 2003, **36**(23): 8773-8779

[6] LAZZARA T D, VAN DE VEN T G M, WHITEHEAD M A. Nanotube self-assembly of a styrene and maleimide alternating copolymer [J]. **Macromolecules**, 2008, **41**(18):6747-6751

[7] LAZZARA T D, BOURRET G R, LENNOX R B, *et al*. Polymer templated synthesis of AgCN and Ag nanowires [J]. **Chemistry of Materials**, 2009, **21**(10):2020-2026

[8] TENNETI K K, CHEN Xiao-fang, LI C Y, *et al*. Influence of LC content on the phase structures of side-chain liquid crystalline block copolymers with bent-core mesogens [J]. **Macromolecules**, 2009, **42**(10):3510-3517

[9] 李秀清,宋永强,李春萍. 苯乙烯-马来酸酐共聚物的合成及性能研究[J]. 内蒙古工业大学学报, 2006, **25**(3):215-220

[10] 李小瑞, 沈一丁. SMA共聚合反应及改性的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, **16**(3):56-60

[11] 廖正福,李达凡,罗朝明. 苯乙烯/马来酸酐共聚物的合成及性能研究[J]. 弹性体, 2004, **14**(6):19-21

[12] COWIE J M G. **Alternating Copolymers** [M]. New York:Plenum Press, 1985

[13] 杜定准,吴德成,潘才元. 苯乙烯和马来酸酐共聚物的^{13}C NMR谱解析和分子链结构表征[J]. 波谱学杂志, 2003, **20**(4):363-372

Synthesis and characterization of styrene-maleic anhydride alternating copolymers

TANG Bing-tao*, ZHAO Jie, ZHANG Shu-fen, WANG Xiao-min

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Styrene-maleic anhydride copolymer was synthesized by solution sediment polymerization method with BPO as initiator and toluene as solvent. The effect of polymerization temperature, dosage of initiator, ratio of monomer and polymerization time on polymerization was researched in detail. The yield of the copolymer can reach 96.6% under the conditions of polymerization temperature 80 ℃, initiator dosage 0.7%, molar ratio of styrene to maleic anhydride 1∶1 and polymerization time 2 h. The structure of the copolymer was confirmed by ^{13}C NMR, IR, GPC and elemental analysis. Also, the thermal stability of the copolymer was tested by TG. Based on the analytical results of HPLC of polymeric residual liquid, elemental analysis and ^{13}C NMR of the copolymer, the structure of styrene-maleic anhydride copolymer is confirmed to be alternating copolymer.

Key words: styrene; maleic anhydride; alternating copolymer