

文章编号:1674-2869(2019)01-0065-04

# 不同溶剂中的苯乙烯-马来酸酐共聚研究

沈 荣, 鲍世轩, 郭 蓓, 文 轩, 郭雅妮\*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

**摘 要:**以偶氮二异丁腈为引发剂,分别以乙酸乙酯、*N,N*-二甲基甲酰胺、甲苯为溶剂,通过改变苯乙烯与马来酸酐的投料摩尔比,探究了苯乙烯-马来酸酐(PSMA)共聚物的合成条件对共聚物中马来酸酐单元含量的影响。利用傅立叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、凝胶渗透色谱和热失重对共聚产物进行了表征。结果表明:以甲苯为溶剂进行沉淀聚合反应,苯乙烯和马来酸酐投料摩尔比为1:1时,通过核磁共振氢谱计算所合成的PSMA共聚物中马来酸酐单元质量分数为46.42%,产率为75%;通过GPC测得共聚产物的重均分子量为79 697。合成的PSMA是一种低聚合度、高马来酸酐单元含量的共聚物。

**关键词:**苯乙烯;马来酸酐;共聚物;溶剂

中图分类号:O631.5

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2019.01.010

## Copolymerization of Styrene-Maleic Anhydride in Different Solvents

*SHEN Rong, BAO Shixuan, GUO Bei, WEN Xuan, GUO Yan\**

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** Poly (styrene-co-maleic anhydride) (PSMA) copolymer was prepared in three solvents (ethyl acetate, *N,N*-dimethylformamide and toluene) with azodiisobutyronitrile as an initiator. Effect of synthesis conditions such as the feed mole ratio of styrene to maleic anhydride on the content of maleic anhydride units in the copolymers was investigated. The copolymerization products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, gel permeation chromatography and thermogravimetric analysis. The results show that when the mole ratio of styrene to maleic anhydride is 1:1 with toluene as a solvent of precipitation polymerization, the mass fraction of maleic anhydride units in the synthesized PSMA is 46.42% and the yield is 75% calculated by nuclear magnetic resonance spectroscopy. The weight-average relative molecular mass of the product is 79 697 determined by gel permeation chromatography. The synthesized PSMA is a copolymer with low degree of polymerization and high content of maleic anhydride units.

**Keywords:** styrene; maleic anhydride; copolymer; solvents

苯乙烯-马来酸酐共聚物[poly(styrene-co-maleic anhydride), PSMA]是由苯乙烯和马来酸酐共聚而成。马来酸酐由于空间位阻效应在一般条件下很难发生均聚,但和苯乙烯在静电作用下极易形成一种电荷转移络合物,在引发剂作用下发

生自由基聚合,形成典型的二元交替共聚结构<sup>[1]</sup>。其价格低廉,具有良好的耐热性、耐磨性、装饰性和尺寸稳定性;由于其分子骨架上含有极性亲水基团马来酸酐,PSMA还具有一定的生物降解性<sup>[2]</sup>,广泛应用于纸张施胶剂、黏合剂、乳化剂和颜料分

收稿日期:2018-09-20

**基金项目:**武汉工程大学第十二期校长基金(2017029);武汉工程大学第九届研究生教育创新基金(CX2017011);武汉工程大学科学研究基金(K201623);湖北省大学生创新创业训练计划项目(201710490019Y)

**作者简介:**沈 荣,本科生。E-mail:2038527836@qq.com

**\*通讯作者:**郭雅妮,博士,副教授。E-mail:guoyani@163.com

**引文格式:**沈荣,鲍世轩,郭蓓,等. 不同溶剂中的苯乙烯-马来酸酐共聚研究[J]. 武汉工程大学学报,2019,41(1): 65-68.

散剂等方面<sup>[3]</sup>。近年来关于这种极具潜力的共聚物的研究非常活跃,包括 PSMA 的合成、化学改性、纳米复合材料、共混改性和增韧改性等<sup>[4-6]</sup>,其中对于 PSMA 共聚物的化学改性尤为引人注目。PSMA 分子链含有酸酐及苯环单元,具有很强的反应活性及衍生能力,在较温和的条件下易发生酯化、酰胺化、酰亚胺化,与碱发生酸碱中和反应,或使其带上电荷等<sup>[7-13]</sup>,也可对 PSMA 中的苯环进行磺化、硝基化、卤化等改性,从而改变 PSMA 的亲水性、亲油性、柔性和热稳定性等性能。通过分子设计和改造,合成出新的功能化聚合物,拓宽了 PSMA 的应用领域<sup>[14]</sup>。但这种改性会受 PSMA 中马来酸酐含量高低的影响,所以合成具有高马来酸酐含量的 PSMA 对其之后的改性会有很大帮助。

本文分别以乙酸乙酯、*N,N*-二甲基甲酰胺(*N,N*-Dimethylformamide, DMF)、甲苯为溶剂,选择不同的原料摩尔比研究了在不同的溶剂中反应单体摩尔比对 PSMA 共聚物中马来酸酐结构单元含量的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

苯乙烯,马来酸酐,偶氮二异丁腈(Azodiisobutyronitrile, AIBN), DMF, 乙酸乙酯, 甲苯。以上试剂均为化学纯或分析纯,其中苯乙烯经过减压蒸馏处理,马来酸酐利用氯仿重结晶, AIBN 利用乙醇重结晶。

### 1.2 实验方法

1.2.1 溶剂为乙酸乙酯 依次将 1.2 mL (0.010 5 mol) 苯乙烯, 10 mL 乙酸乙酯, 1.03 g (0.010 5 mol) 马来酸酐, 0.10 g AIBN 加入单口烧瓶中。在  $N_2$  氛围下, 75 °C 回流反应 1.5 h, 冷却到室温, 以无水乙醇为沉淀剂使产物沉淀, 抽滤得到白色粉末, 在 60 °C 烘箱中干燥 12 h 得到 PSMA 产物。改变原料中苯乙烯与马来酸酐的配料摩尔比为 1:2 和 2:1, 其他条件不变进行反应。

1.2.2 溶剂为 DMF 依次将 5.7 mL (0.050 0 mol) 苯乙烯, 30 mL DMF, 4.9 g (0.050 mol) 马来酸酐, 0.164 g AIBN 加入单口烧瓶中,  $N_2$  氛围下, 60 °C 反应 20 h 后, 冷却到室温, 以无水乙醇为沉淀剂使共聚物沉淀, 抽滤得到白色粉末, 在 60 °C 烘箱中干燥 12 h。改变原料中苯乙烯和马来酸酐的配料摩尔比为 1:2 和 2:1, 其他条件不变进行反应。

1.2.3 溶剂为甲苯 将 5.7 mL 苯乙烯和 0.01 g AIBN 溶解于 20 mL 甲苯中配成混合溶液, 倒入恒

压漏斗中。将 4.9 g 马来酸酐和 100 mL 甲苯加入单口烧瓶中, 75 °C 下加热搅拌 0.5 h 后, 滴加苯乙烯和 AIBN 的混合溶液, 滴加结束后 75 °C 再恒温反应 0.5 h, 将温度升高到 85 °C 再反应 1 h, 反应过程中出现的白色沉淀即为 PSMA<sup>[15]</sup>。将反应物冷却至室温, 抽滤, 固体产物用甲苯洗涤 2 次, 干燥得到产物 PSMA。改变原料中苯乙烯与马来酸酐的配料摩尔比为 1:2 和 2:1, 其他条件不变进行反应。

### 1.3 仪器与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司, Spectrum Two 型)(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)测定共聚产物的 FT-IR 图, KBr 压片方法, 扫描范围为 4 000~500  $cm^{-1}$ ; 采用酸碱滴定法对合成的 PSMA 中马来酸酐的质量分数进行滴定测试, 配置 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液, 称取 0.15 g PSMA 于 50 °C 溶于 30 mL 的 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中, 自然冷却至室温后, 滴加几滴甲基红溶液于其中, 再用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液滴定至溶液变红。记录下消耗 HCl 溶液的体积  $V_{HCl}$ , 再根据如下公式可以得到 PSMA 中马来酸酐的质量分数:

$$w = \frac{98.06 \times (30 \times C_{NaOH} - V_{HCl} \times C_{HCl})}{2 \times 0.15 \times 1000}$$

采用核磁共振波谱仪(400MR 型, Agilent 公司)测定 PSMA 的核磁共振氢谱( $^1H$  nuclear magnetic resonance spectroscopy,  $^1H$ -NMR), 溶剂为二甲亚砜; 采用凝胶渗透色谱(RID 20 型, Shimadzu 公司)(gel permeation chromatography, GPC)仪测定 PSMA 的相对分子质量, 溶剂为四氢呋喃; 采用综合热分析仪(STA 409 PC 型, NETZSCH 公司)测定 PSMA 的热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)曲线, 温度范围为 40~800 °C, 升温速率为 10 °C/min, 氮气氛围。除了马来酸酐质量分数的测定外, 其余测试对象均为以甲苯为溶剂、 $n$ (苯乙烯): $n$ (马来酸酐)=1:1 时合成的产物。

## 2 结果与讨论

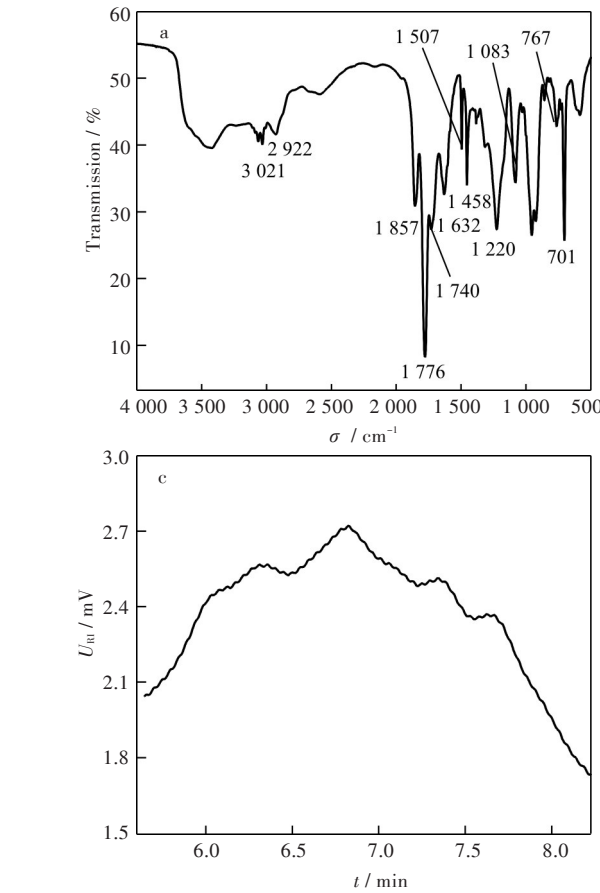
### 2.1 合成条件对共聚组成比的影响

表 1 为不同溶剂和原料摩尔比条件下合成得到的 PSMA 产物, 通过酸碱滴定法测定的共聚物中的马来酸酐质量分数及聚合物的产率。由表 1 可知, 以乙酸乙酯和 DMF 为溶剂进行均相溶液聚合时, 3 种单体摩尔比下, 产率均大于 90%, 但聚合物中马来酸酐结构单元的含量均低于 40%, 即聚合物中可能含有大量的无规共聚物结构和苯乙烯均

聚物;以甲苯为溶剂进行沉淀聚合的3种不同的单体摩尔比中,当苯乙烯与马来酸酐的原料摩尔比为1:1时,合成的PSMA中马来酸酐的质量分数最高(酸碱滴定法测得为40.26%),产率为75%。甲苯中的3组聚合反应(实验编号7-9)产率低于前6组的均相溶液聚合的产率,是因为产物中的苯乙烯均聚物已溶于甲苯中。

表1  在不同溶剂及原料摩尔比下聚合物中马来酸酐的质量分数

Tab.1  Mass fraction of maleic anhydride in polymer with different solvents and material mole ratios				
编号	溶剂	$n(\text{苯乙烯}):n(\text{马来酸酐})$	$w(\text{马来酸酐})/\%$	产率/%
1	乙酸乙酯	1:1	10.57	95
2	乙酸乙酯	1:2	15.4	96
3	乙酸乙酯	2:1	18.29	94
4	DMF	1:1	37.65	99
5	DMF	1:2	25.42	99
6	DMF	2:1	21.53	99
7	甲苯	1:1	40.26	75
8	甲苯	1:2	13.02	78
9	甲苯	2:1	16.05	65



2.2 结构表征

2.2.1 FT-IR 表征 图1(a)为编号7条件下合成的PSMA的FT-IR图:1 458 cm<sup>-1</sup>处、1 507 cm<sup>-1</sup>处和1 632 cm<sup>-1</sup>处为苯环上碳碳键面内伸缩振动吸收峰;767 cm<sup>-1</sup>处和701 cm<sup>-1</sup>处的特征峰为苯环中碳氢键的面外弯曲振动峰;1 083 cm<sup>-1</sup>处为苯环上碳氢键的面内弯曲振动特征峰;3 021 cm<sup>-1</sup>处为苯环上碳氢键伸缩振动吸收峰;1 740 cm<sup>-1</sup>为羰基的伸缩振动吸收峰;2 922 cm<sup>-1</sup>处为饱和碳氢键的特征峰;1 776 cm<sup>-1</sup>处和1 857 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰分别为马来酸酐中碳氧双键的对称和反对称伸缩振动的吸收峰,1 220 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为酸酐基团中碳氧单键的伸缩振动吸收峰。因此可以证明所合成聚合物为苯乙烯-马来酸酐共聚物<sup>[16]</sup>。

2.2.2 <sup>1</sup>H-NMR 表征 图1(b)为编号7条件下合成PSMA的<sup>1</sup>H-NMR图,其中7左右的峰为聚合物中苯环的特征峰,而2~4的峰为甲基和亚甲基的特征峰,对<sup>1</sup>H-NMR谱图中6.0~7.7及2.2~3.8的峰面积进行积分,再根据公式

$$x = \frac{5 \times I_{2.2-3.8}}{5 \times I_{2.2-3.8} + 2 \times I_{6.0-7.7}}$$

可以计算得出PSMA中马来酸酐的摩尔分数<sup>[17]</sup>,由

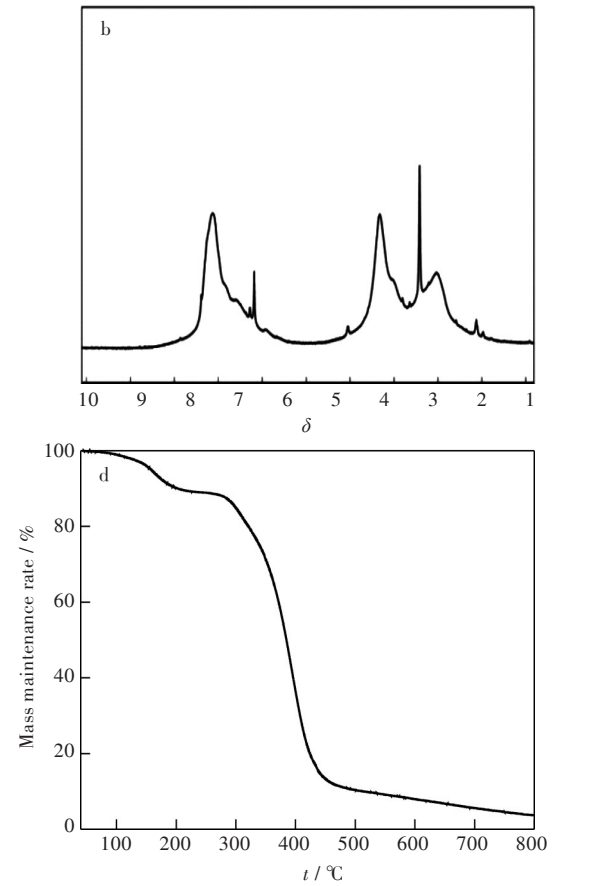


图1  PSMA的表征图谱:(a)FT-IR谱图,(b)<sup>1</sup>H-NMR谱图,(c)GPC图谱,(d)TGA曲线

Fig.1  Characterization spectra of PSMA:(a) FT-IR spectrum,(b) <sup>1</sup>H-NMR spectrum,(c) GPC chromatogram,(d) TGA curve

此可算得 PSMA 中马来酸酐的质量分数为 46.42%, 接近于 PSMA 交替共聚物中马来酸酐的质量分数(48.49%)。

2.2.3 聚合物分子量分析 图 1(c)为编号 7 条件下合成的 PSMA 的 GPC 图谱, 重均分子量和数均分子量分别为 79 697 和 35 185, 分子量分布指数为 2.27, 说明聚合物的相对分子量分布比较集中。

### 2.3 聚合物热失重分析

图 1(d)为 PSMA 的 TGA 曲线: 100~230 ℃之间的失重来源于 PSMA 中酸酐基团的热分解, 而 300~450 ℃之间的失重为共聚物主链受热断裂进而分解导致的失重。

## 3 结 语

以 AIBN 为引发剂, 分别以乙酸乙酯、DMF、甲苯为溶剂, 通过改变苯乙烯与马来酸酐的投料摩尔比, 探究了 PSMA 的合成条件对共聚物中马来酸酐单元含量的影响。当以甲苯为溶剂进行沉淀聚合反应, 苯乙烯和马来酸酐的投料摩尔比为 1:1 时, PSMA 的产率为 75%, 通过  $^1\text{H-NMR}$  测得的 PSMA 共聚物中马来酸酐单元的质量分数为 46.42%, 接近于交替共聚物中马来酸酐质量分数; 通过 GPC 测得 PSMA 产物的重均分子量为 79 697。本实验所述方法具有合成工艺路线简洁, 后处理操作步骤简便, 产率高等优点; 所制备的产品是一种低聚合度、高马来酸酐单元含量的共聚物。

### 参考文献

[1] 祝波, 杨丽艳, 任红, 等. 苯乙烯-马来酸酐交替共聚的合成研究[J]. 吉林化工学院学报, 2014, 31(5): 18-20.

[2] 高嫒, 黄发荣. 苯乙烯-马来酸酐共聚物的生物降解性研究[J]. 功能高分子学报, 2005, 17(2): 267-271.

[3] ZHOU Y, YU D, XI P, et al. Influence of styrene-maleic anhydride copolymers on the stability of quinacridone red pigment suspensions [J]. Journal of Dispersion Science & Technology, 2003, 24(5): 731-737.

[4] 陈谷峰. 梳状 SMA 接枝共聚物的设计合成及其对聚乙烯的表面改性研究[D]. 广州: 中山大学, 2004.

[5] 刘廷国, 刘天宝, 汪新, 等. 低相对分子质量苯乙烯-马来酸酐交替共聚物的合成[J]. 分子科学学报,

2017, 33(2): 138-145.

[6] 闵邓昊. 松节油中倍半萜烯与马来酸酐共聚物的制备及其改性研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2017.

[7] 刘娜, 郭鸣明. 用原位核磁研究苯乙烯与马来酸酐的 RAFT 共聚[J]. 合成树脂及塑料, 2018, 35(1): 1-5.

[8] 肖永聪, 王文强, 张爱民. 尼龙弹性体/苯乙烯-马来酸酐接枝共聚物对尼龙 6 结构及性能影响[J]. 塑料工业, 2018, 46(4): 51-54.

[9] 周家达, 房宽峻, 张霞. 苯乙烯马来酸酐共聚物的阳离子化改性及其应用[J]. 中华纸业, 2007, 28(2): 47-50.

[10] 徐健, 余红敏. 苯乙烯马来酸酐共聚物化学改性研究进展[J]. 化学研究, 2010, 21(5): 97-102.

[11] 郑国建, 张松平, 张羽飞. 静电纺丝制备苯乙烯马来酸酐共聚物纳米纤维及其固定化  $\beta$ -D-半乳糖苷酶[J]. 过程工程学报, 2010, 10(4): 743-749.

[12] REHAB A. Negative photoresist materials based on poly (norbornene derivatives-co-styrene-co-maleic anhydride) [J]. Journal of Macromolecular Science: Part A-Pure and Applied Chemistry, 2005, 42(3): 327-339.

[13] WANG M T, ZHU X G, WANG S X, et al. Surface pattern in thin poly (styrene-maleic anhydride) films [J]. Polymer, 1999, 40(26): 7387-7396.

[14] RONG Y, CHEN H Z, WEI D C, et al. Microcapsules with compact membrane structure from gelatin and styrene-maleic anhydride copolymer by complex coacervation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 242(1/2/3): 17-20.

[15] TANG C Y, YE S H, LIU H Q. Electrospinning of poly (styrene-co-maleic anhydride) (SMA) and water-swelling behavior of crosslinked/hydrolyzed SMA hydrogel nanofibers [J]. Polymer, 2007, 48(15): 4482-4491.

[16] MOGHADAM P N, AZARYAN E, ZEYNIZADE B. Investigation of poly (styrene-alt-maleic anhydride) copolymer for controlled drug delivery of ceftriaxone antibiotic [J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2010, 47(8): 839-848.

[17] 王世君. 苯乙烯马来酸酐交替共聚物复合微球的制备及性能研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2014.

本文编辑: 苗 变