

# 苯乙烯与马来酸酐在碘仿存在下的共聚合反应研究

吴耀瑛 石艳\* 付志峰

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:**以碘仿为链转移剂, AIBN 为引发剂, 进行苯乙烯和马来酸酐的共聚合研究。首先研究了苯乙烯与马来酸酐投料比(物质的量比)为 1:1 的聚合体系, 发现体系具有活性自由基聚合特征。然后通过“分步法”和“一锅法”研究了投料比为 5:1 的聚合体系, 发现体系也具有活性聚合特征, 聚合得到了具有苯乙烯链段和苯乙烯与马来酸酐交替共聚链段的嵌段共聚物[PS-*b*-Poly(St-co-MA)], 产物结构通过凝胶渗透色谱(GPC)和<sup>1</sup>H-NMR 进行了研究。

**关键词:**活性自由基聚合; 退化转移; 碘仿; 链转移剂; 苯乙烯; 马来酸酐

**中图分类号:**TK065

## 引言

目前, 活性自由基聚合方法获得了长足的发展, 如原子转移自由基聚合法(ATRP)<sup>[1]</sup>, 可逆加成-断裂链转移自由基聚合法(RAFT)<sup>[2]</sup>等。但是, 每种方法都有其固有的难以克服的弊端。例如, ATRP 不仅聚合反应速度较慢, 聚合所用配体价格昂贵, 并且所采用的过渡金属催化剂有毒且有颜色; RAFT 尽管适用的单体范围较宽, 但是对于不同单体要使用结构不同的 RAFT 试剂(二硫代酯类化合物), 而 RAFT 试剂合成工艺较复杂且恶臭难闻。上述弊端大大限制了这些聚合方法在工业上的广泛应用。

1995 年, Matyjaszewski 等发现了碘代烷(R-I)等作链转移剂的退化链转移自由基活性聚合(DTRP)<sup>[3-4]</sup>, 其聚合条件同普通自由基聚合一样, 只需在聚合体系中加入适当的含碘化合物作链转移剂, 就可实现苯乙烯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的可控聚合, 因此退化转移自由基聚合相对其它活性自由基聚合具有更好的工业化应用前景。目前, 对这种活性聚合的机理和应用已有相关文献报。Fukuda 等<sup>[5]</sup>采用 1-苯基碘乙烷作为链转移剂, 对苯乙烯的 DTRP 进行了动力学研究。Farcet 等<sup>[6-7]</sup>用  $\alpha$ -碘代全氟己烷作链转移剂, 通过细乳液聚合成功制备出

了苯乙烯和丙烯酸丁酯的嵌段聚合物。Boutevin 等<sup>[8-11]</sup>使用碘代全氟己烷和  $\alpha, \omega$ -二碘代二甲基硅氧烷作为退化转移的链转移剂进行了苯乙烯的活性自由基聚合。Percec 等<sup>[12-13]</sup>用碘代烷作为链转移剂, 甚至实现了氯乙烯的活性聚合, 并提出了单电子-退化转移自由基聚合机理(SET-DTLRP)<sup>[14-15]</sup>。

在本课题组之前的研究中, 使用含碘化合物作为链转移剂成功合成了两亲性嵌段共聚物<sup>[16]</sup>和星形共聚物<sup>[17]</sup>。本文采用碘仿作为退化转移的链转移剂, 先进行了苯乙烯与马来酸酐投料比(物质的量比)为 1:1 的共聚合, 在此基础上进行了投料比为 5:1 的共聚合, 制备了具有苯乙烯链段和苯乙烯与马来酸酐交替共聚链段的嵌段共聚物[PS-*b*-Poly(St-co-MA)]。这类聚合物在工业中可被用作共混增容剂或粘合增进剂<sup>[18]</sup>。共聚物的结构通过 GPC 与<sup>1</sup>H-NMR 进行了分析证明。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

偶氮二异丁腈(AIBN), 分析纯, 北京化工厂, 用重结晶法进行精制。在 65 °C 下用甲醇溶解, 趁热过滤除去不溶物, 滤液进行冷却结晶, 在室温下真空干燥, 置于冰柜中保存; 碘仿, 98% Aldrich; 苯乙烯(St), 聚合级, 燕山石化公司, 聚合前减压精馏, 截取中间馏份, 加入无水硫酸镁干燥脱水, 置于冰柜中保存; 马来酸酐(MA), 分析纯, 聚合前减压精馏, 截取中间馏份, 真空干燥后, 干燥器内保存; 四氢呋喃、1, 4-二氧六环, 分析纯, 北京化工厂。

收稿日期: 2009-05-13

第一作者: 男, 1984 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

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

## 1.2 不同投料比下苯乙烯与马来酸酐共聚物的制备

### 1.2.1 物质的量比 1:1

在装有磁力转子的 50 mL 的双口圆底反应瓶中加入 5.002 g (50 mmol) 苯乙烯, 4.707 g (50 mmol) 马来酸酐, 0.395 g (1 mmol) 碘仿, 0.033 g (0.2 mmol) AIBN, 以及 20 mL 二氧六环。将体系密封, 抽真空, 通氩气置换 4 次。在 60 °C 油浴中进行恒温聚合, 至预定时间, 用经氩气洗过的注射器从两口瓶中取出一定量的聚合物溶液, 通过称重法测量转化率。聚合结束, 将最终聚合物溶液倒入大量的甲醇中沉淀, 过滤、晾干、常温真空干燥至恒重, 避光保存备用。

### 1.2.2 物质的量比 5:1

(1) “分步法” 在装有磁力转子的 50 mL 的双口圆底反应瓶中加入 2.001 g (20 mmol) 苯乙烯, 1.883 g (20 mmol) 马来酸酐, 0.395 g (1 mmol) 碘仿, 0.033 g (0.2 mmol) AIBN, 以及 20 mL 二氧六环。将体系密封, 抽真空, 通氩气置换 4 次。在 60 °C 油浴中进行恒温聚合, 6 h 之后, 用经氩气洗过的注射器向反应体系中注入 8.003 g (80 mmol) 的苯乙烯继续反应。取样等其他操作同 1.2.1 节。

(2) “一锅法” 在装有磁力转子的 50 mL 的双口圆底反应瓶中, 加入 10.004 g (100 mmol) 苯乙烯, 1.883 g (20 mmol) 马来酸酐, 0.395 g (1 mmol) 碘仿, 0.033 g (0.2 mmol) AIBN, 以及 20 mL 二氧六环, 其他操作同 1.2.1 节。

### 1.3 共聚物的表征

聚合物的分子量及其分布用 HLC-8220GPC 凝胶渗透色谱仪测定, 2 根 TSK-Gel Super HZM-M × 2 柱子。温度 40 °C; 淋洗剂为四氢呋喃; 流速 0.35 mL/min。用聚苯乙烯标样校正色谱柱。

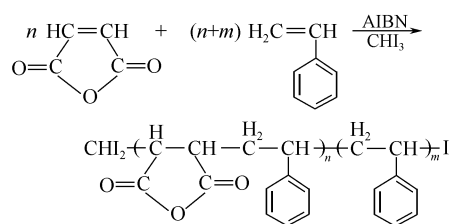
<sup>1</sup>H-NMR 测试采用 Bruker AV 600 核磁共振仪, 溶剂为 CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 四甲基硅为内标。

元素分析采用 HP-MOD/106 型元素分析仪。

## 2 结果与讨论

已经证实苯乙烯在碘仿存在下的聚合是退化转移自由基活性聚合<sup>[4-5]</sup>。根据苯乙烯和马来酸酐共聚合参数<sup>[18]</sup>可知, 交替共聚合反应速率很高, 远远快于苯乙烯在相同条件下的均聚合速率。这样在碘仿存在下进行苯乙烯和马来酸酐的共聚合, 如果苯乙烯投料明显多于马来酸酐, 这样反应前期可能进行快速的交替共聚合反应, 交替共聚合结束后, 活性中心如果依然具有活性, 则会继续进行苯乙烯聚合, 从而

生成嵌段共聚物 [PS-*b*-Poly (St-co-MA)], 其反应过程如下式所示:



### 2.1 苯乙烯与马来酸酐 1:1 配比下的共聚合反应

为制备上述嵌段共聚物 PS-*b*-Poly (St-co-MA), 先研究苯乙烯与马来酸酐 1:1 投料配比下的共聚合反应, 判断其是否具有活性聚合特征。

图 1 为共聚过程中, 不同时间所取样品的 GPC 谱图, 由图 1 可以明显看出, 随着反应时间与单体转化率的增加, 数均分子量与峰位分子量不断增加, 并且图形均为单峰分布, 分子量分布也较窄, 在 1.5 左右。反应体系表现出明显的活性聚合特征。

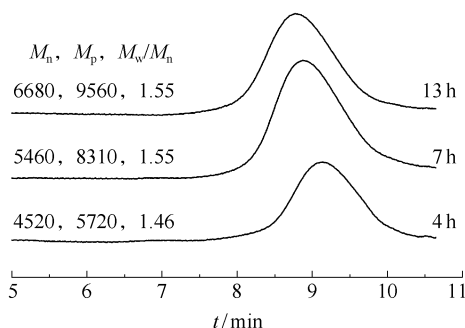


图 1 苯乙烯与马来酸酐 1:1 配比下所得共聚物的 GPC 图  
Fig. 1 GPC curves of the St-MA copolymer obtained with a feed ratio of 1:1

所得聚合物的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图如图 2 所示。化学位移 δ 在 4.3 ~ 4.5 处的 a、b 峰分别为聚苯乙烯 α 末端处的次甲基 (—CH<sub>2</sub>) 上质子 H 的特征峰和聚苯乙烯 ω 末端处的次甲基 (—CH<sub>2</sub>) 上的质子 H 的特征峰。化学位移 δ 在 6.2 ~ 7.8 之间的 c 峰, 是聚苯乙烯中苯环上质子的特征峰。化学位移 δ 在 1.2 ~ 3.8 处的 d、e、f、g 峰, 对应的是共聚物主链上亚甲基和次甲基上质子的特征峰。根据 c 峰和 1.2 ~ 3.8 处峰的面积可以计算出苯乙烯和马来酸酐单元的物质

接近, C 为 71.10% 左右, H 为 4.92% 左右, 依此换算出两种单元的物质比也为 1:1。

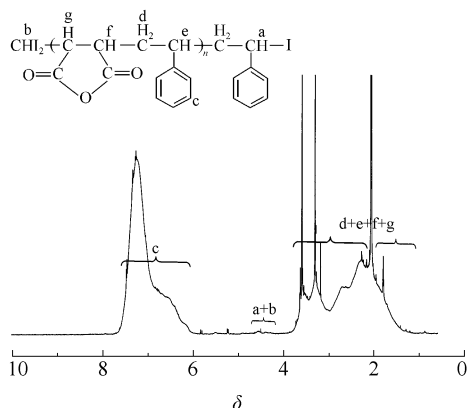


图2 苯乙烯与马来酸酐 1:1 配比下所得共聚物的<sup>1</sup>H-NMR 谱图

Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the St-MA copolymer obtained with a feed ratio of 1:1

## 2.2 嵌段共聚物 [PS-b-Poly (St-co-MA)] 的制备方法比较

### 2.2.1 “分步法”

在苯乙烯与马来酸酐 1:1 交替共聚合的基础上, 补加苯乙烯单体, 利用共聚物带有碘原子的 ω 末端, 通过苯乙烯-马来酸酐大分子链转移剂的退化转移自由基聚合制备苯乙烯均聚链段。在“分步法”制备嵌段共聚物 [PS-b-Poly (St-co-MA)] 中, 开始阶段苯乙烯-马来酸酐的投料比为 1:1, 可以保证苯乙烯与马来酸酐的交替共聚过程。反应到 6 h, 单体转化率已达 90% 以上, 交替共聚物已经充分生成, 此时补加苯乙烯单体, 反应继续进行。图 3 为共聚过程不同时间所取样品的 GPC 谱图。由图 3 所

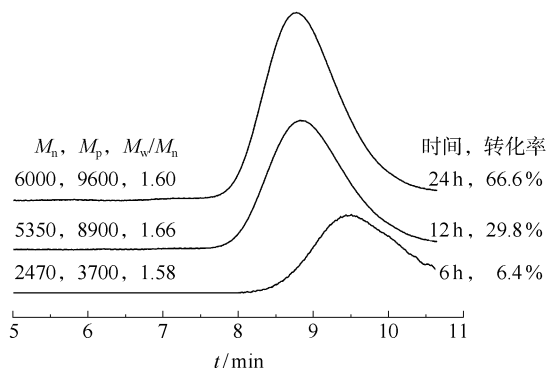


图3 苯乙烯与马来酸酐 5:1 配比下“分步法”所得共聚物的 GPC 图

Fig. 3 GPC curves of the St-MA copolymer obtained by a two-step method with a feed ratio of 5:1

示, 再加入单体后, 数均分子量与峰位分子量随时间逐渐增长, 并且整个反应过程中, 分子量始终为单峰分布, 可以清楚的证明整个过程是连续增长, 没有单独生成苯乙烯的均聚物。共聚过程的分子量分布较苯乙烯的均聚过程 ( $M_w/M_n \approx 1.26$ )<sup>[5]</sup> 要宽, 其主要原因在于马来酸酐的存在, 影响了体系的可控性<sup>[18]</sup>。最终产物的<sup>1</sup>H-NMR 谱图如图 4 所示。化学位移峰 a、b 对应端基所带的氢原子。根据 c 峰和 1.2~3.8 处峰的面积可以计算出苯乙烯和马来酸酐单元的物质比接近 4:1, 因此, 可以判定, 通过分步法成功获得了嵌段共聚物 [PS-b-Poly (St-co-MA)]。

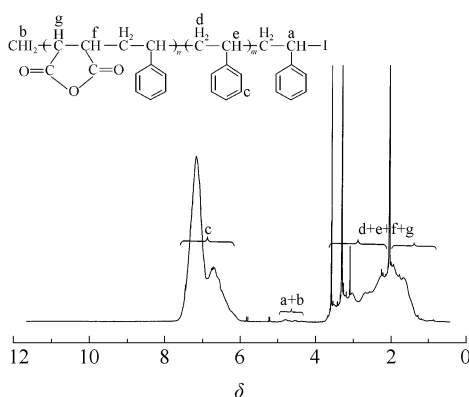


图4 苯乙烯与马来酸酐 5:1 配比下“分步法”所得共聚物的<sup>1</sup>H-NMR 谱图

Fig. 4 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the St-MA copolymer obtained by a two-step method with a feed ratio of 5:1

### 2.2.2 “一锅法”

采用分步加料法尽管可以合成所要制备的嵌段共聚物, 为了接近工业过程, 研究了采用“一锅法”投料。采用苯乙烯与马来酸酐 5:1 的投料比一次投料, 制备嵌段共聚物 [PS-b-Poly (St-co-MA)]。图 5 为共聚过程中, 不同时间所取样品的 GPC 谱图。可以看到, 随着时间与转化率的增加, 聚合物数均分子量与峰位分子量不断增加。前已提及, 苯乙烯与马来酸酐共聚合的反应速率远远快于相同聚合条件下苯乙烯的均聚合速率<sup>[18]</sup>。因此, “一锅法”聚合前期应该主要进行两种单体的交替共聚, 共聚后期生成苯乙烯的均聚链段。将单体转化率为 15.4% 和 31.0% 时所得样品进行<sup>1</sup>H-NMR 表征, 与 1:1 配比下产物的<sup>1</sup>H-NMR 谱图十分相近, 计算结果显示苯乙烯和马来酸酐单元的物质比都十分接近 1:1; 元素分析也证实了这一结果。而当单体转化率达 31% 时, 苯乙烯与马来酸酐 1:1 聚合已经使马来酸

酐几乎消耗光,因此说明聚合前期确实生成了二者的交替共聚物。单体转化率继续增加,聚合物分子量不断增加,并且分子量分布保持不变,说明后期苯乙烯聚合是在前期的交替共聚物大分子链端上继续增长的,聚合的结果自然生成了二者的嵌段共聚物。

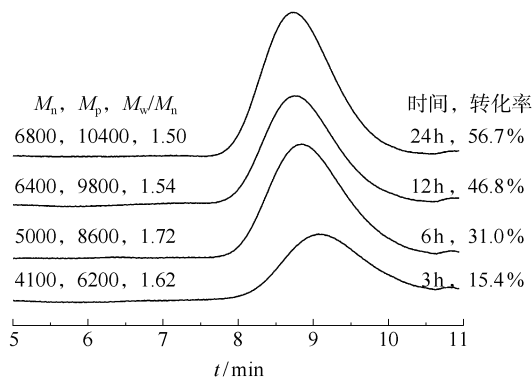


图5 苯乙烯与马来酸酐 5:1 配比下“一锅法”所得共聚物的 GPC 谱图

Fig.5 GPC curves of the St-MA copolymer obtained by “a one-pot” method with a feed ratio of 5:1

### 3 结论

以碘仿为链转移剂, AIBN 为引发剂, 进行了苯乙烯和马来酸酐投料比为 1:1 和 5:1 的共聚合, GPC 与  $^1\text{H-NMR}$  的表征结果证实, 共聚合体系均具有活性自由基聚合特征。对苯乙烯和马来酸酐投料比为 5:1 的共聚合, 通过“分步法”与“一锅法”成功得到了具有苯乙烯链段和苯乙烯与马来酸酐交替共聚链段的嵌段共聚物[PS-*b*-Poly(St-co-MA)]。

### 参考文献:

- [1] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled/“living” radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(20): 5614 – 5615.
- [2] Chefari J, Chong Y K, Ercole F, et al. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(16): 5559 – 5562.
- [3] Matyjaszewski K, Gaynor S G, Wang J S. Controlled radical polymerizations: the use of alkyl iodides in degenerative transfer[J]. *Macromolecules*, 1995, 28(6): 2093 – 2095.
- [4] Gaynor S G, Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled radical polymerization by degenerative transfer: effect of the

structure of the transfer agent [J]. *Macromolecules*, 1995, 28(24): 8051 – 8056.

- [5] Goto A, Ohno K, Fukuda T. Mechanism and kinetics of iodide-mediated polymerization of styrene[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(9): 2809 – 2814.
- [6] Lansalot M, Farcet C, Charleux B, et al. Controlled free-radical miniemulsion polymerization of styrene using degenerative transfer [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(22): 7354 – 7360.
- [7] Farcet C, Lancelot M, Pirri R, et al. Polystyrene-block-poly (butyl acrylate) and polystyrene-block-poly [(butyl acrylate)-co-styrene] block copolymers prepared via controlled free-radical miniemulsion polymerization using degenerative iodine transfer [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21(13): 921 – 926.
- [8] Valade D, Boyer C, Ameduri B, et al. Poly(vinylidene fluoride)-*b*-poly(styrene) block copolymers by iodine transfer polymerization (ITP): synthesis, characterization, and kinetics of ITP[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(25): 8639 – 8651.
- [9] Boyer C, Ameduri B, Boutevin B, et al. Radical terpolymerization of 1,1,2-trifluoro-2-pentafluorosulfanyl-ethylene and pentafluorosulfanylene in the presence of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene by iodine transfer polymerization[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(4): 1254 – 1263.
- [10] Tonnar J, Pouget E, Lacroix-Desmazes P, et al. Synthesis of poly(vinyl acetate)-*b*-poly(dimethylsiloxane)-*b*-poly(vinyl acetate) triblock copolymers by iodine transfer polymerization[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(2): 318 – 328.
- [11] Teodorescu M. Synthesis of (vinyl acetate)-terminated polystyrene macromonomers by free-radical polymerization in the presence of vinyl iodoacetate[J]. *European Polymer Journal*, 2001, 37(7): 1417 – 1422.
- [12] Percec V, Popov A V, Ramirez-Castillo E, et al. Aqueous room temperature metal-catalyzed living radical polymerization of vinyl chloride[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(17): 4940 – 4941.
- [13] Percec V, Popov A V, Ramirez-Castillo E, et al. Living radical polymerization of vinyl chloride initiated with iodoform and catalyzed by nascent CuO/Tris(2-aminoethyl)amine or polyethyleneimine in water at 25 °C proceeds by a new competing pathways mechanism[J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2003, 41(21): 3283 – 3299.
- [14] Percec V, Popov A V, Castillo E R, et al. Non-transition

- metal-catalyzed living radical polymerization of vinyl chloride initiated with iodoform in water at 25 °C [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(24): 6267 – 6282.
- [15] Percec V, Popov A V, Ramirez-Castillo E, et al. Acceleration of the single electron transfer-degenerative chain transfer mediated living radical polymerization (SET-DTLRP) of vinyl chloride in water at 25 °C [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(24): 6364 – 6374.
- [16] Li B Y, Shi Y, Zhu W C, et al. Synthesis of amphiphilic polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) diblock copolymers by iodide-mediated radical polymerization[J]. *Polymer Journal*, 2006, 38(4): 387 – 394.
- [17] Li B Y, Shi Y, Fu Z F, et al. Synthesis of amphiphilic star-block copolymers by iodide-mediated radical polymerization[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2007, 25: 609 – 619.
- [18] Chernikova E, Terpugova P, Bui C, et al. Effect of comonomer composition on the controlled free-radical copolymerization of styrene and maleic anhydride by reversible addition – fragmentation chain transfer (RAFT) [J]. *Polymer*, 2003, 44(15): 4101 – 4107.

## Copolymerization of styrene and maleic anhydride in the presence of iodoform

WU YaoYing   SHI Yan   FU ZhiFeng

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Free radical copolymerization of styrene and maleic anhydride (MA) has been investigated using iodoform as chain transfer agent and azobisisobutyronitrile as initiator. Copolymerization was initially carried out with a feed molar ratio of styrene and MA of 1:1. It was found that controlled radical polymerization processes were involved in the reactions. Subsequently, copolymerization of styrene and MA was studied in “one-pot” and “two step” methods, with a feed ratio of 5:1. These copolymerization systems also showed characteristics typical of controlled free radical polymerization. Block copolymers containing both a polystyrene block and a poly(styrene-co-maleic anhydride) block, [PS-*b*-Poly(St-co-MA)], were obtained. The formation of block polymers was confirmed by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and gel permeation chromatography (GPC).

**Key words:** living radical polymerization; degenerate transfer; iodoform; chain transfer agent; styrene; maleic anhydride