

低分子量苯乙烯-马来酸酐交替共聚物与正丁醇双酯化反应及其增塑应用

乔志龙 王立伟 邓建元* 杨万泰

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用沉淀聚合法制备了低分子量苯乙烯-马来酸酐交替共聚物(SMA),并用正丁醇对其进行双酯化改性,探讨了带水剂用量、催化剂用量、酸酐物质的量比、反应温度及反应时间对 SMA 双酯化反应的影响。结果表明,温度为 150 °C,以二甲苯作为带水剂(质量分数 40%)、对甲苯磺酸(*p*-TSA)为催化剂,通过调节催化剂用量和酸酐物质的量之比,反应 5 h,可制备出酯化度达 72% 的 SMA 酯化物(SME)。对 SME 进行热失重分析(TGA)的测试结果显示,其失重温度较 SMA 提前,耐热性降低。然后,将 SME 作为增塑剂应用于 PVC 螺杆挤出加工实验中,考察了不同用量 SME 对 PVC 增塑样条的力学性能及耐抽出性能的影响并与 DOP 增塑剂进行了对比,结果表明 SME 有效改善了 PVC 制品的脆性,增加了其抗冲击强度,并且在化学溶剂和高温环境中均表现出良好的耐抽出性能。

关键词: 低分子量苯乙烯-马来酸酐交替共聚物;酯化物;酯化度

中图分类号: O632.52

引言

低分子量苯乙烯/马来酸酐共聚物(SMA)的酯化改性有诸多广泛的应用,例如原油降凝剂、材料表面改性剂、分散剂及药物载体中 pH 值灵敏剂等^[1-4]。徐燕莉等^[5]将苯乙烯/马来酸酐共聚物的部分丁醇酯化物应用于酞菁蓝颜料表面改性,使其流动性提高了 2.3 倍,分散稳定性提高了 31%。陈谷峰等^[6]将 SMA 与高级醇进行酯化合成并应用在高密度聚乙烯的表面改性上,可明显降低薄膜的水接触角,提高薄膜的表面性能。Pal 等^[7]以丁酮为溶剂,将 SMA 与正癸醇进行酯化反应,得到单酯化产物,然后与线型低密度聚乙烯进行共混,提高了聚乙烯的降解性。然而目前国内外对 SMA 酯化物的研究主要在单酯化方面,且酯化率普遍在 50% 以下^[8-10]。如果将 SMA 的酯化度进一步提高,可以显著提高 SMA 中极性基团的密度和空间位阻效应,增强分子的亲油能力及柔性,从而拓宽 SMA 酯化物的应用空间,如作为塑料改性剂、表面活性剂等。

本文以沉淀聚合法合成的低分子量 SMA^[11]为

原料,在高温下用正丁醇进行酯化,探讨了各种反应因素对酯化度的影响,得到酯化率 70% 以上的 SMA 正丁醇酯化物(SME);并将其与常用增塑剂邻苯二甲酸二辛酯进行了对比,研究了 SME 在聚氯乙烯树脂样品中的增塑性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

苯乙烯(St),乙酸异戊酯,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;马来酸酐(Ma),分析纯,北京益利精细化工有限责任公司;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,预先用无水乙醇重结晶,天津市津科精细化工研究所;环己烷,正丁醇(*n*-Bu),二甲苯,对甲苯磺酸(*p*-TSA),分析纯,北京化工厂。

1.2 低分子量 SMA 的酯化

按文献[11]中的制备方法制备数均分子量范围在 3000 ~ 12000 的 SMA。将制备所得 SMA、正丁醇按一定比例加入至带有磁力搅拌、蛇形冷凝管和分水器的三口烧瓶,加入定量的催化剂 *p*-TSA 和带水剂二甲苯,氮气保护下放入 150 °C 恒温油浴锅中,在分水器中放入少量无水硫酸铜作为水的指示剂,从产生第一滴水开始计时,持续反应 5 h 直至没有水产生,反应结束。取出反应溶液,使用石油醚析出产物并洗涤 3 ~ 5 次,最后放入 100 °C 真空烘箱中烘至恒重备用。

收稿日期: 2012-06-07

第一作者: 男,1987 年生,硕士生

* 通讯联系人

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

1.3 SME 对聚氯乙烯树脂的增塑

将助剂 SME 与 PVC 树脂按照一定比例混合,并利用双辊开炼机 SK-160B(上海橡胶机械厂)使各组分塑化均匀;然后利用平硫压片机 QLB-D600 × 600 × 2(铁岭化工机械厂,模具尺寸为 3 mm × 150 mm × 150 mm)制备得到样片。将样片裁剪成 3 mm × 10 mm × 150 mm 样条用于测试表征。

1.4 测试与表征

1.4.1 红外(FT-IR)分析

将合成的 SMA 采用 KBr 压片法制样,在 FT-IR670 型红外光谱仪(美国 Nexus 公司)上进行红外测试。

1.4.2 热失重(TGA)

用 TG209C 热失重分析仪(德国 Netzsch 公司)测试 SMA 与 SME 样品的热失重,氮气环境,温度范围从室温至 400 °C,升温速率 10 °C/min。

1.4.3 共聚物酯化度的测定

称取 0.5 g SMA 酯化物,放入 150 mL 锥形瓶中,用 100 mL 丙酮使之溶解,再加 2~3 滴酚酞指示剂,先用 0.1 mol/mL 的 NaOH 溶液滴至终点,然后再多加 1~2 mL NaOH 溶液,塞住瓶口,以防空气中的二氧化碳对酸值造成影响。静置 20 min 后,用 0.1 mol/mL HCl 反滴至无色,并进行空白试验。记录滴定所得数据后根据公式(1)得出酸值 A。

$$A = \frac{V_1 c_1 - V_2 c_2 + V_0 c_0}{m} \times 40 \quad (1)$$

式中, A 为酸值, g(NaOH)/g(SME); c_1 、 c_2 分别为 NaOH、HCl 的浓度, mol/mL; V_1 、 V_2 分别为 NaOH、HCl 的体积, mL; V_0 、 c_0 为空白实验所消耗的 NaOH 物质的量; m 为样品质量, g; 40 为 NaOH 的摩尔质量, g/mol。

SMA 的酯化度通过式(2)计算。

$$D = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, D 为酯化度, %; A_1 、 A_2 分别为反应前后体系的酸值, g(NaOH)/g(SME)。

1.4.4 拉伸强度的测试

根据国标 GB/T1040.2—2006 进行拉伸性能测试,拉伸速率选为 20 mm/min,标距 50 mm。

1.4.5 冲击强度的测试

根据国标 GB/T1843—2008 进行冲击性能测试。选用 A 型缺口。

1.4.6 耐抽出性能表征

取定量 PVC 制品烘至恒重后称重,恒温浸没在

有机溶剂中,放置 3 天后取出,烘至恒重后称重,计算得到增塑剂在各种溶剂中的失重率。在恒定高温环境中放置 1 周后取出称重,计算得到增塑剂在不同温度下的失重率。

2 结果与讨论

2.1 SMA 交替共聚物的双酯化反应机理

如图 1 所示,对于 SMA 的双酯化反应,一方面由于在第一步酯化过程中,另一个未酯化的羧基容易被长链醇和苯环阻隔,位阻效应显著增大,导致羧基与反应体系中的醇碰撞机率变小,所以获得双酯化物比较困难;另一方面由于半酯化产物中羧基的反应活性大大下降,很难与进攻的醇发生反应,也导致了双酯化反应的难以进行^[6]。但本文实验原料采用低分子量 SMA 作为原料,一定程度上减缓了反应过程中的位阻效应,另外通过调节有利于增加酯化度的各种影响因素,虽不能使 SMA 全部双酯化,但也使酯化度有了进一步提高。

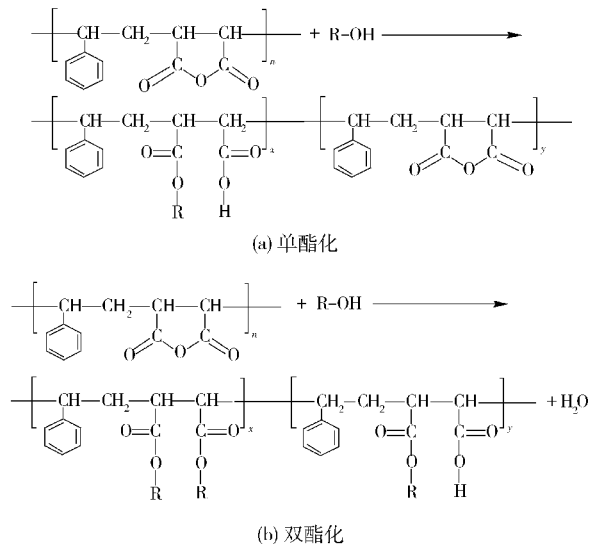


图 1 SMA 单酯化与双酯化过程反应式

Fig. 1 Scheme for the SMA esterification process

2.2 SMA 交替共聚物双酯化反应的影响因素

2.2.1 反应温度

反应温度是促进酯化反应向正方向移动的一个重要因素,由于低分子量 SMA 中酸酐两边苯环的位阻效应,使得 SMA 在高温下也难以进行全部的双酯化,只有个别马来酸酐基团发生双酯化反应;同时由于低链醇的低沸点性,且 SMA 酯键在高温下更容易断裂,使得 SMA 的正丁醇双酯化反应很难在高温下发生。图 2 为低分子量 SMA 正丁醇部分双酯化物

的酯化度随反应温度的变化曲线,从图中可发现 130 ~ 170 °C 酯化度的变化不大,最大值(72%)出现在 150 °C,所以将反应温度定为 150 °C。

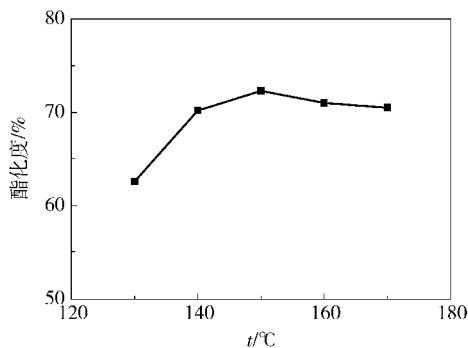


图2 反应温度对低分子量 SME 酯化度的影响

Fig. 2 Influence of reaction temperature on the degree of esterification of SME

2.2.2 酸醇配料比

增加反应物中的酸醇配料比可以促进反应向有利于生成酯的方向进行。因反应过程中正丁醇会被带水剂带出,所以通过增加正丁醇的用量来考查酸醇配料比对反应酯化度的影响。如图 3 所示,其他条件不变,在不同酸醇物质的量比的情况下,酯化度的变化不明显,在 $n(\text{SMA}):n(\text{n-Bu})$ 为 1:4 时,酯化度最大,可达 72%。

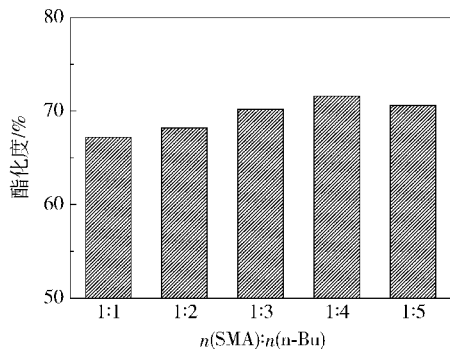


图3 不同酸醇配料比对 SME 酯化度的影响

Fig. 3 Influence of acid alcohol proportion on the degree of esterification of SME

2.2.3 催化剂用量

催化剂用量提高会显著提高反应的酯化度,缩短反应时间,但是当催化剂用量达到一定程度时,酯化度的提高不再明显,反而会引起一些其他的副反应,不利于提纯分离,增加生产成本,所以需要确定一个合理的催化剂用量。图 4 为催化剂用量对低分子量 SME 酯化度的影响,由图可见,酯化度会随催化剂用量显著提高,当催化剂加入量达到 SMA 质量

分数的 4% 时,酯化度达到最高,然后趋于平缓。因此确定其他条件后,最佳的催化剂用量为 SMA 质量的 4%。

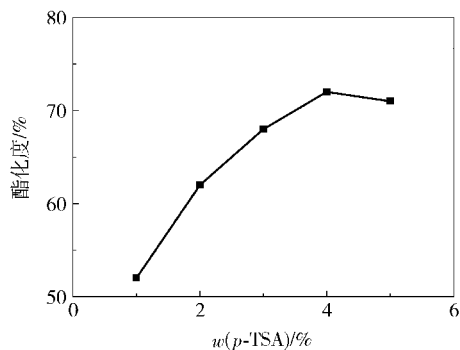


图4 催化剂用量对低分子量 SME 酯化度的影响

Fig. 4 Influence of catalyst amount on the degree of esterification of SME

2.2.4 带水剂用量

带水剂用量也是影响酯化度的一个重要因素,带水剂太少,不利于反应物的溶解,影响带水剂的性能,同时会使酯化反应的温度不易控制,甚至难以发生酯化反应;而过多的带水剂会稀释反应原料的浓度,还会使反应体系的温度降低,从而使酯化率降低,所以选择合适的带水剂量也是有效控制酯化度的必要条件。带水剂二甲苯用量对低分子量 SME 酯化度的影响如图 5 所示,当带水剂用量较少的时候,酯化度很低,这是因为带水剂浓度太低,生成的水不能及时带出,导致反应效率降低,酯化率不高;当用量增加时,酯化度显著上升,二甲苯质量分数为 40% 时,酯化度达到最高。

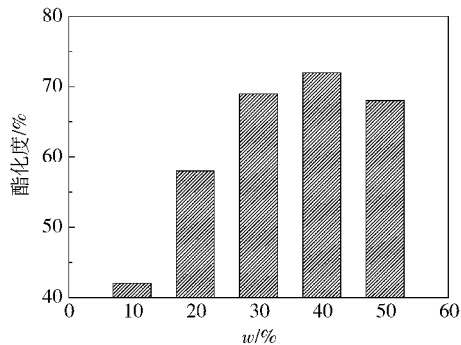


图5 二甲苯浓度对低分子量 SME 酯化度的影响

Fig. 5 Influence of dimethylbenzene concentration on the degree of esterification of SME

2.2.5 反应时间

双酯化的反应时间可以由两方面来判断,一是带水器中产水量的终止,二是用酸值测定来确定酯

化度增长的终止。由于本文实验中反应产水量较少,所以将无水硫酸铜放入分水器中,作为生成水的指示剂来判断反应进行的程度。实验中反应所用时间的确定,宏观上通过观察无水硫酸铜变色的程度,微观上用酸值分段滴定测定。

反应时间对低分子量 SME 酯化度的影响如图 6 所示,反应初始 2h 的酯化度上升幅度较大,之后趋于平缓,反应 5 h 接近停止。在实验中也可以观察到反应初期分水器中的水生成很快,在 2 h 后水量变化很小,直至最后不再变化。所以反应时间定为 5 h。

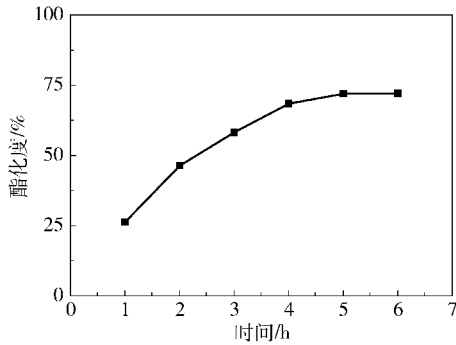


图 6 反应时间对低分子量 SME 酯化度的影响
Fig. 6 Influence of reaction time on the DE of SME

2.3 产物的形貌、结构及热性能

2.3.1 样品外观

图 7 为酯化反应前后样品的宏观形貌照片,其中白色粉末状固体为 SMA,黄色晶体状固体为 SME。反应前后产品颜色的明显改变表明发生了化学反应,可以推断有酯化产物的生成。

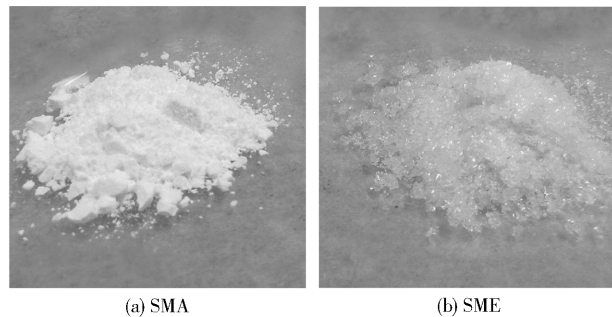


图 7 SMA 与 SME 的宏观形貌对比

Fig. 7 The macroscopic features of SMA and SME

2.3.2 微观形貌

图 8(a)中呈微球状的为 SMA,(b)中呈片状的为 SME,微观形态的变化说明两者结构组成发生了变化。这是因为产物 SME 侧链上有过多的梳状支链,导致 SME 的分子结构交联、缠结方式与 SMA 不

同,也证实了反应后的 SMA 接枝了醇,才能发生如图中所示的形貌变化。

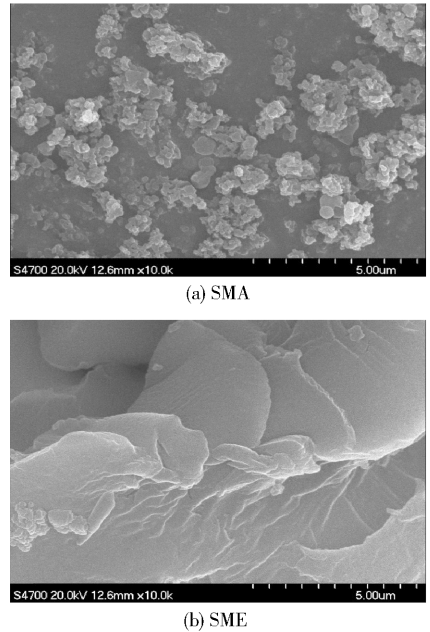


图 8 SMA 与 SME 的电镜扫描图

Fig. 8 SEM micrographs of SMA and SME

2.3.3 化学结构

图 9 是低分子量 SMA 与 SME 的红外光谱图。对比来看,在 1778 cm^{-1} 处为正丁醇酯化的 SMA 羧基的对称与反对称伸缩振动特征吸收峰,酸酐基团的双特征峰(1790 cm^{-1})部分消失,在 2960 cm^{-1} 、 2933 cm^{-1} 、和 2874 cm^{-1} 处出现较明显的吸收峰,这主要是在 SME 上正丁醇的 C—H 伸缩振动吸收峰;在 1453 cm^{-1} 、 1494 cm^{-1} 、 1526 cm^{-1} 和 1544 cm^{-1} 附近的吸收峰分别对应苯环 C—H 的弯曲振动,正丁醇酯化 SME 的 702 cm^{-1} 处吸收峰为单取代苯环—H 的面外弯曲振动峰。由红外谱图可知 SMA

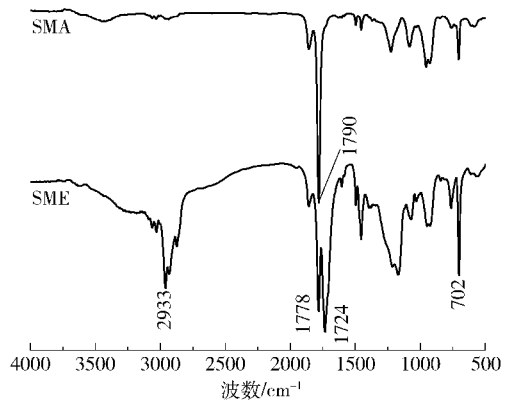


图 9 SMA 与低分子量 SME 的红外光谱图

Fig. 9 FT-IR spectra of SME and SMA

的酸酐基团发生了酯化反应。

2.3.4 热性能

产物 SMA 和 SME 的 TGA 结果如图 10 所示。与 SMA 的失重曲线相比, SME 分子链存在两个失重平台,首先是在 226 °C 附近出现的失重现象,这是由 SME 侧链中正丁醇的脱除造成的;其次是在 330 °C 附近出现的热失重,这是 SME 主链发生失重造成的,相比于 SMA,由于 SME 主链上不存在酸酐键,其热失重温度提前 50 °C。SME 的这两次失重现象表明了其耐热性能的降低。

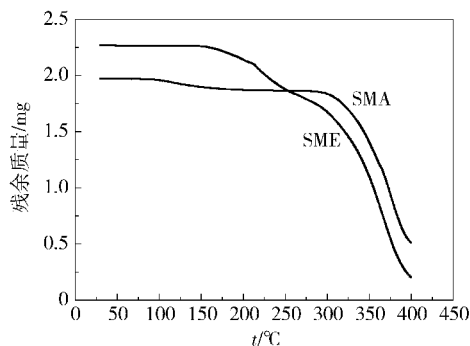


图 10 低分子量 SMA 及 SME 的 TG 图

Fig. 10 TG trace of low molecular weight SMA and SME

2.4 SME 对增塑 PVC 性能的影响

2.4.1 力学性能

如表 1 所示,随着 SME 用量的增加,PVC 制品的拉伸强度呈先缓慢增加后急剧下降的趋势,SEM 质量分数为 8% 时,制品的拉伸强度最低;抗冲击强度随 SME 用量的增加略有增强,SEM 质量分数为 10% 时,制品的拉伸强度最高;对比相同用量的 SME 与 DOP,结果表明 SME 增塑的制品其拉伸强度较低而抗冲击强度较高。

表 1 不同 SME 和 DOP 用量对 PVC 制品力学性能的影响

Table 1 Different dosage of SME and DOP on the mechanical properties of PVC products

样品 编号	增塑剂 用量 $w/\%$	拉伸强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$		抗冲击强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$	
		SME	DOP	SME	DOP
1	0	50.11	50.11	23.01	23.01
2	2	50.54	50.30	24.21	23.49
3	4	51.18	54.92	26.31	25.03
5	6	52.10	54.40	25.06	24.29
6	8	33.02	53.60	26.40	24.72
7	10	40.00	52.70	27.56	25.36

2.4.2 耐抽出性

两种不同增塑剂的 PVC 制品在有机溶剂中的

失重率见表 2。从表 2 结果可以看出,SME 增塑的 PVC 制品在乙醇、石油醚和二甲苯等溶剂中失重为 0%,而 DOP 均表现出了明显的失重,失重率最高达到 8%。在不同温度下研究 PVC 制品中增塑剂的耐抽出性,环境温度在 100 °C 以下 SME 的失重率为 0%。综合在溶剂和温度中 SME 的失重情况,说明了 SME 具有很好的耐抽出性能。

表 2 PVC 制品中增塑剂的耐抽出性能

Table 2 The extracting resistance of plasticizer in PVC products

溶剂	失重率 $w/\%$		温度/ $^{\circ}\text{C}$	失重率 $w/\%$	
	SME	DOP		SME	DOP
乙醇	0	1.6	60	0	0
石油醚	0	1.8	100	0.1	0
二甲苯	0	8.1			

3 结论

(1) 以正丁醇对低分子量 SMA 进行双酯化改性,最佳反应条件为:反应温度 150 °C,带水剂二甲苯质量分数 40%,催化剂 *p*-TSA 质量分数 4%,反应时间 5 h,可获得酯化度高达 72% 的 SMA 双酯化物。

(2) 所得酯化物 SME 为黄色块状固体,在 226 °C、330 °C 附近出现两次热失重现象,耐热性能较 SMA 降低。

(3) SME 作为增塑剂增加了 PVC 制品的抗冲击强度,降低了拉伸强度;通过 PVC 制品分别在溶剂中浸泡 3 天和在 100 °C 以下连续烘烤 7 天的失重情况,表明增塑剂 SME 具有优秀的耐抽出性能。

参考文献:

- [1] Al-Sabagh A M, Noor EI-Din M R, Morsi R E, et al. Styrene-maleic anhydride copolymer esters as flow improvers of waxy crude oil [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2009, 65: 139-146.
- [2] Krüger S, Krahl F, Arndt K-F. Random cross-linked poly (styrene-co-maleic anhydride): Characterization of cross-linking intermediates by size exclusion chromatography [J]. European Polymer Journal, 2010, 46(5): 1040-1048.
- [3] Ran Q P, Qiao M, Liu J P, et al. SMA-g-MPEG comb-like polymer as a dispersant for Al_2O_3 suspensions [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(7): 2447-2453.
- [4] 赖小林, 孙成栋, 赵文军, 等. SMA 乙酯化产物的合成及 pH 敏感性能的研究 [J]. 应用化工, 2008, 37

- (5): 498-501.
- Lai X L, Sun C D, Zhao W J, et al. Synthesis and pH-sensitive property of SMA-ethanol[J]. Applied Chemical Industry, 2008, 37(5): 498-501. (in Chinese)
- [5] 徐燕莉, 朱苑林. 苯乙烯-马来酸酐共聚物的部分酯化物在颜料分散中的应用[J]. 染料工业, 2002, 39(1): 28-31.
- Xu Y L, Zhu Y L. Application of partical esterified esters of styrene-maleic anhydride copolymer in the dispersion of pigment[J]. Dyestuff Industry, 2002, 39(1): 28-31. (in Chinese)
- [6] 陈谷峰, 张艺, 祝亚非, 等. LLDPE/SMA 共混膜表面接枝 PEG 的研究[J]. 高分子学报, 2006(6): 829-832.
- Chen G F, Zhang Y, Zhu Y F, et al. Grafting of PEG400 onto the surface of LLDPE/SMA[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(6): 829-832. (in Chinese)
- [7] Pal J, Singh H, Ghosh A K. Modification of LLDPE using esterified styrene maleic anhydride copolymer: Study of its properties and environmental degradability[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 92(1): 102-108.
- [8] 李小华, 强西怀, 张辉. SMA 脂肪醇单酯钠盐的制备及其应用性能[J]. 中国皮革, 2009, 38(3): 40-43.
- Li X H, Qiang X H, Zhang H. Preparation of SMA alcohol esters and its application[J]. China Leather, 2009, 38(3): 40-43. (in Chinese)
- [9] 杨飏, 杜志平, 张威, 等. 聚乙二醇单甲醚接枝苯乙烯马来酸酐共聚物的合成[J]. 日用化学工业, 2009, 39(6): 371-374.
- Yang B, Du Z P, Zhang W, et al. Sythesis of polyethylene glycolmonomethyl ethers grafting copolymer of styrene and maleic anhydride[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2009, 39(6): 371-374. (in Chinese)
- [10] Sarl A, Alkan C, Karaipekli A, et al. Preparation, characterization and thermal properties of styrene maleic anhydride copolymer (SMA)/fatty acid composites as form stable phase change materials [J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(2): 373-380.
- [11] 邓建元. 赵鹏飞, 杨万泰. 一种低分子量苯乙烯/马来酸酐交替共聚物的合成方法: 中国, 200910079490 [P]. 2009-03-13.
- Deng J Y, Zhao P F, Yang W T. A novel method to synthesize low-molecular weight styrene-alt-maleic anhydride copolymer: CN, 200910079490[P]. 2009-03-13. (in Chinese)

Esterification reaction of low-moleclular-weight polystyrene-alt-maleic anhydirde with n-butyl alcohol and plastification of the resaulting material

QIAO ZhiLong WANG LiWei DENG JianYuan YANG WanTai

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

Abstract: A low-molecular-weighted alternating copolymer of styrene and maleic anhydride (SMA) has been synthesized by precipitation polymerization. This SMA was esterified by n-butyl alcohol, and the influence of water-carrying agent, the acid and alcohol proportion, reaction temperature and reaction time on the degree of esterification (DE) was investigated. The experimental results indicated that at 150 °C SMA esterification with a DE of 72% can be obtained after 5 hours with dimethylbenzene as water-carrying agent (mass fraction of 40%) by adjusting the feed ratio of acid to alcohol. thermogravimetric analysis (TGA) showed that the weight loss temperature and heat resistance of SME are lower than the corresponding values for SMA. And then, the SME used in PVC screw extrusion processing experiment as plasticizer, examines the different dosage of SME on the mechanical properties of PVC plasticizing spline and extraction resistance performance and the influence of DOP plasticizer were compared, the results show that smes effectively improve the brittleness of PVC products, increase the impact strength, and in the chemical solvent and high temperature environment are showing good pull resistance.

Key words: low-molecular-weighted styrene-alt-maleic anhydride copolymer; esters; esterification degree

<http://www.journal.buct.edu.cn>