文章编号：1674－9057(2014)02－306－05 doi:10.3969/j.issn.1674－9057.2014.02.016

聚合松香 HEMA 酯化物与苯乙烯的共聚研究

武安福，余彩莉，张发爱

（桂林理工大学 材料科学与工程学院，广西 桂林 541004）

摘 要：以聚合松香(PR)与甲基丙烯酸-β-羟乙酯(HEMA)的酯化物(PRH)为单体，采用自由基溶液聚合方法制备了PRH与苯乙烯(St)的共聚物(PRHS)。探讨了单体比例、反应温度、引发剂用量和反应时间对共聚反应的影响。用红外光谱、热重分析和差示扫描量热分析对产物的结构、热稳定性和玻璃化转变温度进行了测试表征。结果表明：成功合成了酯化物PRH与St的共聚物PRHS；共聚物的热稳定性高于酯化物，苯乙烯用量越多，共聚物热稳定性和玻璃化转变温度越高；PRH与St共聚较佳的反应条件为：$m_{PRH}:m_{St}=1:2$；反应温度为110 ℃；m(引发剂)∶m(单体)=1 %；反应时间为8 h，在此条件下，产率达70.14%。

关键词：聚合松香；甲基丙烯酸-β-羟乙酯；酯化物；苯乙烯；共聚

中图分类号：O632.51 **文献标志码**：A

松香是一种透明、脆性的天然可再生树脂，而聚合松香（PR）是枞酸型松香树脂酸在催化剂的作用下异构形成的[1]。与松香相比，PR具有软化点高、色泽浅、不结晶、抗氧化等特性。PR以二聚体为主，软化点在110～150 ℃[2]，含有羧基和共轭双键，不仅可以发生皂化反应和酯化反应[3]，也可以发生聚合反应和加成反应[4]，得到松香改性聚氨酯、聚酰胺、环氧树脂和复合乳液等。聚合松香用途广泛，在油墨、压敏胶、涂料、乳化剂、胶粘剂和医药等领域有广泛的用途[5－7]。由于聚合松香分子较大，难以制备高分子聚合物，可先接入分子柔性较好的物质或带有特殊官能团的物质对其改性，再将其用于高分子合成和改性。甲基丙烯酸-β-羟乙酯（HEMA）因为含有功能团羟基和双键，常被用来作为改性单体。笔者等已经报道了氢化松香与HEMA酯化物的自聚和共聚研究[8]、松香丙烯酸基二元单体与苯乙烯的共聚反应[9]、马来松香与HEMA的酯化及共聚[10－11]等，并且制备了聚合松香与HEMA酯化物，研究了其进行的酯化反应和自聚反应[12]，但是其作为二元单体进行共聚合反应未见文献报道。

本文以PR与HEMA的酯化物为二元交联单体，研究了单体比例、反应温度、引发剂用量和反应时间对其与苯乙烯的共聚反应的影响，并对共聚产物的热稳定性、玻璃化转变温度进行了表征。利用PR制备的聚合物，可用于涂料、药物缓释和固相萃取等方面，有助于拓宽PR的应用领域，对加强我国松香深加工能力、提高松香产品的附加值具有重要意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚合松香(PR，软化点141 ℃，酸值145 mg KOH/g，桂林化工厂)，甲基丙烯酸-β-羟乙酯(HEMA，CP，天津市化学试剂研究所)，氧化锌(ZnO，AR，湖南省邵阳市化学试剂厂)，对苯二酚(AR，天津市大茂化学试剂厂)，甲苯(AR，西陇化工股份有限公司)，苯乙烯(St，CP，汕头市西陇化工厂

收稿日期：2013－04－09
基金项目：国家自然科学基金项目（31160148）；广西自然科学基金重点项目（2012GXNSFDA053006）
作者简介：武安福（1987—），男，硕士研究生，研究方向：天然产物高分子，wafu2008@126.com。
通讯作者：张发爱，博士，教授，博士生导师，zhangfaai@163.com。
引文格式：武安福，余彩莉，张发爱，聚合松香HEMA酯化物与苯乙烯的共聚研究［J］. 桂林理工大学学报，2014，34(2)：306－310.

有限公司)，偶氮二异丁腈（AIBN，AR，天津市光复精细化工研究所），汽油（93#，中国石化总公司)。St 使用前依次经过碳酸钾、中性氧化铝和二氧化硅分离柱提纯。

1.2　制备 PR 与 HEMA 的酯化物

将 100 g PR 和 1 g ZnO 加入三口烧瓶中，通 N_2，加热至熔融、搅拌。待温度达到 220 ℃后，向烧瓶中逐滴加入一定量的 HEMA（已溶解有对苯二酚)，保持温度波动在 10 ℃以内。HEMA 滴加完毕后，每隔 1 h 测一次产物的酸值，待酸值降至 10 mg KOH/g 以下后，冷却至 80 ℃，加入 80 mL 汽油溶解，过滤除去 ZnO，蒸发除去汽油。用蒸馏水洗涤产物，于 60 ℃的真空干燥箱中干燥制得酯化物（PRH)。

1.3　制备 PRH 与 St 的共聚物

称取一定量的 PRH 于 100 mL 三口烧瓶中，加入适量的甲苯使其完全溶解，通氮气、搅拌。加入一定量的 St，然后升温至一定温度，再向三口烧瓶中加入适量的引发剂，反应一定时间。旋转蒸馏除去溶剂，将产物于 60 ℃真空干燥箱中干燥，得到 PRH 与 St 的共聚物（PRHS)。当其质量比为1∶2时，共聚物标记为 PRHS2，依次类推。其反应式如图 1 所示。

1.4　分析表征

将真空干燥后产物的实际质量除以投料时 PRH 和 St 质量和即为产率,利用产率来表征 PRH 与 St 共聚的转化率。PR 及其产物的红外光谱(FTIR)均在 Nicolet AVATAR 360 FT－IR 光谱仪上测得,采用溴化钾压片法制样。热重分析(TGA)在美国 TGA Q500 综合热分析仪上进行，氮气气氛，升温速率为 10 ℃/min，温度范围为 30～600 ℃。将失重 10 %所对应的温度定义为起始分解温度，将 TGA 曲线进行微分处理得到热失重微分(DTG)曲线，由 DTG 曲线的峰值读出最大分解速率所对应的温度。玻璃化转变温度(T_g)分析在德国 NETSCH DSC204 差示扫描量热(DSC)分析仪上进行,利用二次升温消除热历史,氮气气氛,升温速率为 10 ℃/min。

2　结果与讨论

2.1　FTIR 分析

PRH 和 PRHS 的红外光谱如图 2 所示。PRHS 与 PRH 相比,在 700 和 760 cm^{-1}处新出现了单取代苯环上的 C—H 面外弯曲振动,在 1 494 和 1 602 cm^{-1}处新出现苯环的骨架振动；在 1 727 cm^{-1}处还存在原 PRH 中酯基 C═O 的伸缩振动吸收峰，在 1 240 与 1 145 cm^{-1}存在酯键中 C—O 的吸收振动峰。这说明 PRH 与 St 发生了共聚反应，生成了共聚物 PRHS。同时，PRH 和 PRHS 在 3 500 cm^{-1}左右都存在—OH 的强而宽的伸缩振动吸收峰，这是因为它们的分子中存在酯基，对水分子有较强吸附作用所致。

2.2　DSC 分析

PRH 和 PRHS 的 DSC 曲线及其 T_g 如图 3 所示。PRHS 在 28 ℃左右（PRH 的自聚物 PPRH 的 T_g[10]）没有出现吸热峰，说明 PRH 与 St 反应过程中没有发生 PRH 的自聚;在 100 ℃左右没有出现

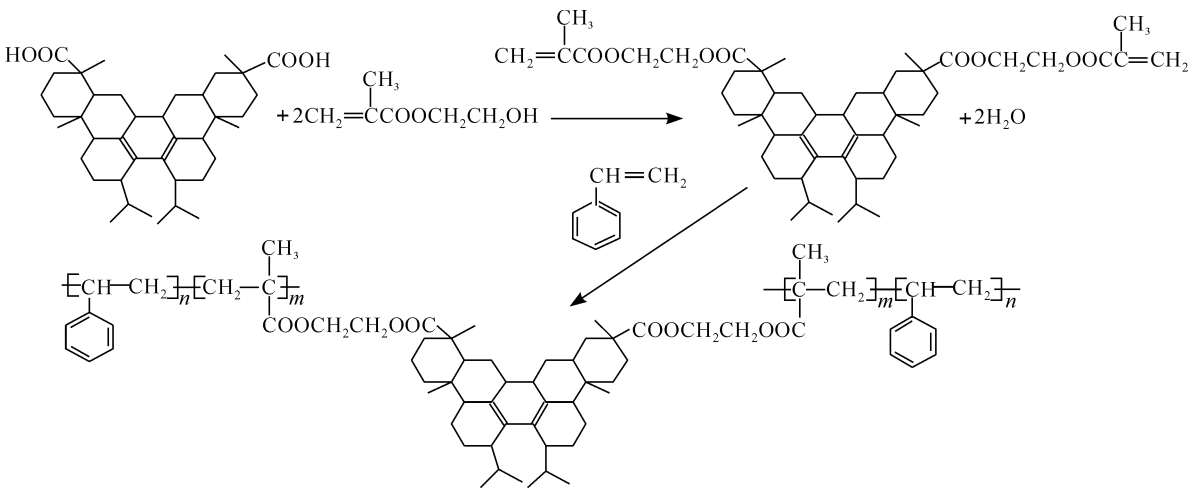


图 1　PRH 与 PRHS 的合成

Fig. 1　Synthesis of PRH and PRHS

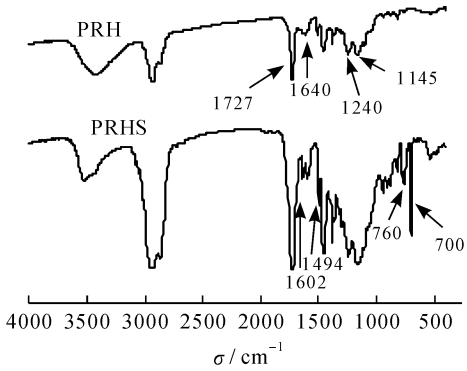


图 2 PRH 和 PRHS 的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of PRH and PRHS

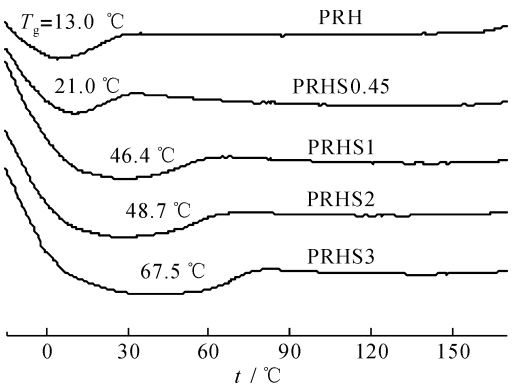


图 3 PRH 和 PRHS 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of PRH and PRHS

聚苯乙烯的吸热峰，说明没有 St 的自聚物生成，PRH 与 St 发生的是共聚反应。由不同单体比例所制备的共聚物相比可以看出，随着单体 St 比例的增大，共聚物的 T_g 逐渐升高。这是因为聚苯乙烯的 T_g（~100 ℃）较酯化物 PRH 均聚物的 T_g（~28 ℃）高，因此增加 St 的用量，使得共聚物的 T_g 增大。

2.3 TGA 分析

PRH 和 PRHS 的 TGA 和 DTG 曲线如图 4 所示，其分解温度如表 1 所示。与 PRH 相比，PRHS 初始分解温度、最大分解温度和终止分解温度均有所提高，这是因为 PRH 与 St 共聚后，PRH 中所含的不稳定的 C═C 转变为较为稳定的 C—C，使分解温度升高。比较不同单体比例所得共聚物的分解温度可以看出，随着单体中 St 比例的增大，所得共聚物的初始分解温度、最大分解温度和终止分解温度均随之升高，说明增大 St 用量可以增强共聚物的热稳定性。这是因为 St 上的苯环使共聚物分子的空间位阻增大，分子链的刚性增强，热稳定性增加。

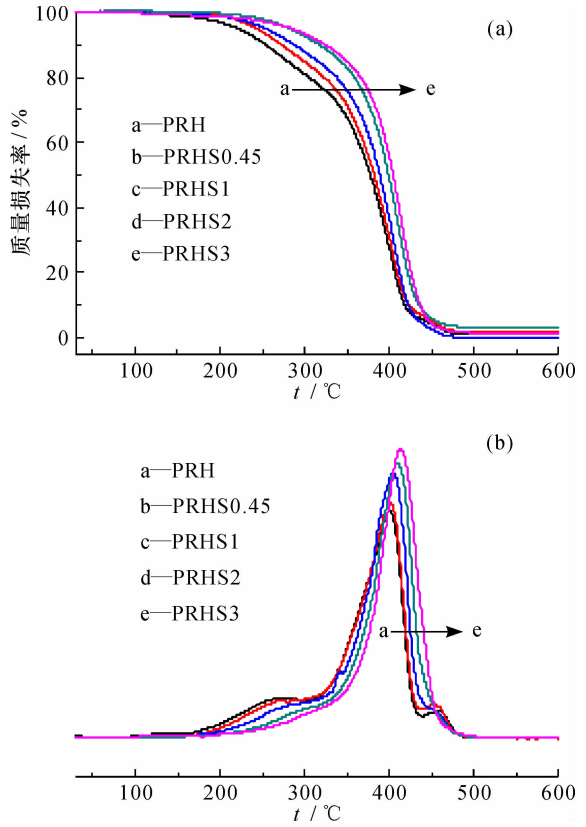


图 4 PRH 和 PRHS 的 TGA 曲线(a)和 DTG 曲线(b)

Fig. 4 TGA curves (a) and DTG curves (b) of PRH and PRHS

表 1 PRH 和 PRHS 的分解情况

Table 1 Decomposition circumstances of PRH and PRHS

样品名称	初始分解温度/℃	最大分解温度/℃	终止分解温度/℃	600 ℃失重率/%
PRH	253.8	400.1	422.9	98.6
PRHS0.45	272.3	401.0	424.2	97.8
PRHS1	287.2	405.4	427.2	99.9
PRHS2	317.0	409.7	433.2	96.5
PRHS3	324.0	413.3	438.0	98.5

2.4 PRH 与 St 共聚反应条件探讨

2.4.1 单体比例 在 80 ℃，N_2 保护条件下，引发剂为单体质量的 0.5%，反应时间为 4 h 时，讨论单体比例对 PRH 与 St 共聚反应的影响，其结果如图 5 所示。可以看出，随着 PRH 比例的增大，PRHS 的产率随之增大。这是因为 PRH 的增加，使得反应体系中的交联点增多，有利于共聚合反应的进行。但 PRH 太多时，所制备的 PRHS 太软，考虑到共聚物的应用需要较高的硬度，因此 PRH 与 St 共聚反应时质量比选1∶2为好。

2.4.2 反应温度 图6 为单体质量比 m_{PRH}∶m_{St} = 1∶2、引发剂用量为单体质量的 0.5%、反应时间为

4 h 时反应温度对共聚反应的影响。可以看出，随着温度的升高，共聚物的产率随之增大。因为温度升高，AIBN 的分解加快，形成较多的自由基，同时单体分子的运动加快，更容易有效聚合。在 110 ℃时，溶剂回流剧烈，共聚物的产率最大，因此选择 PRH 与 St 在 110 ℃反应较好。

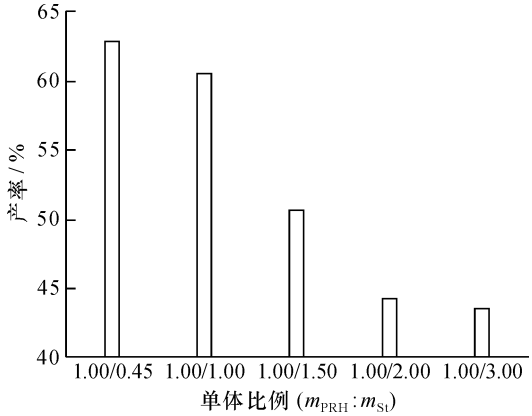


图 5　单体比例对共聚反应的影响

Fig. 5　Effect of monomer ratio on copolymerization

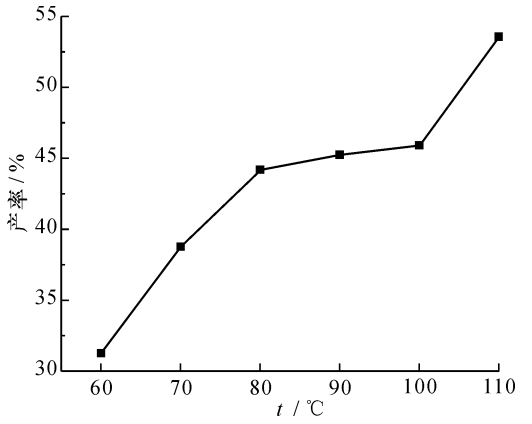


图 6　反应温度对共聚的影响

Fig. 6　Effect of reaction temperature on copolymerization

2.4.3　*引发剂用量*　图 7 为单体质量 m_{PRH} : m_{St} = 1 : 2、温度为 110 ℃、反应时间为 4 h 时引发剂用量对共聚反应的影响。可以看出，增加引发剂的用量，PRHS 的产率随之增加，但是当引发剂的用量超过 1 % 时，PRHS 的产率变化不大。这是因为起初引发剂用量的增大，使自由基浓度增大，可生成更多单体活性中间体进行链增长反应，因此产率增大；当引发剂的用量增大到一定程度后，活性自由基因浓度过大，易发生相互作用而终止反应，使产率变化不大。因此共聚反应引发剂用量为 1% 较好。

2.4.4　*反应时间*　图 8 为单体质量比 m_{PRH} : m_{St} = 1 : 2、引发剂为单体量的 1% 、反应温度为 110 ℃时，反应时间对共聚反应的影响。随着反应时间的延长，PRHS 的产率逐渐提高，但反应时间达到 8 h 后，产率（70.14%）变化很小。因此 8 h 是比较适宜的反应时间。

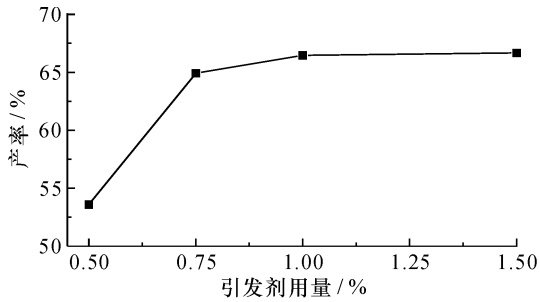


图 7　引发剂用量对共聚反应的影响

Fig. 7　Effect of initiator level on copolymerization

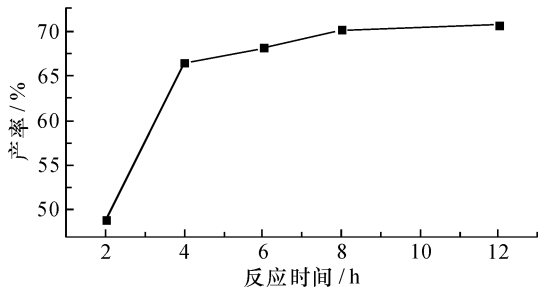


图 8　反应时间对共聚反应的影响

Fig. 8　Effect of reaction time on copolymerization

3　结　论

（1）用聚合松香酯与苯乙烯进行了溶液自由基共聚反应，红外分析与 DSC 分析结果表明：PRH 与 St 通过自由基聚合得到了共聚物；随着单体组成中 St 用量的增加，共聚物 T_g 相应增加。

（2）共聚物热分析结果表明：PRH 与 St 的共聚产物的热稳定性高于酯化物，且随着 St 比例的增加而增加。

（3）PRH 与 St 适宜的共聚条件为：m_{PRH} : m_{St} = 1 : 2；反应温度为 110 ℃；引发剂用量为单体量的 1%；反应时间 8 h，在此条件下，产率为 70.14% 。

参考文献：

[1] 万福成，赵永和，徐启杰，等. 由精制松香催化聚合制备二聚松香的研究[J]. 化学试剂，2008，30(8)：617 – 620.

[2] 万福成，赵永和，徐启杰. 聚合松香的制备及其含量测定[J]. 化学研究，2007，18（3）：30－33.
[3] 华杰，徐盛明，张清，等. 聚合松香改性酚醛树脂的合成[J]. 高分子材料科学与工程，2007，23（5）：72－75.
[4] Liu S W，Xie C X，Yu S T，et al. Dimerization of rosin using Bronsted-Lewis acidic ionic liquid as catalyst [J]. Catalysis Communications，2008，9（10）：2030－2034.
[5] Fulzele S V，Satturwar P M，Dorle A K. Novel biopolymers as implant matrix for the delivery of ciprofloxacin：Biocompatibility，degradation，and in vitro antibiotic release [J]. Journal of Pharmaceutical Sciences，2007，96（1）：132－144.
[6] Chen P X，Zeng X R，Li H Q，et al. Preparation and characterization of polyacrylate/polymerized rosin composite emulsions by seeded semicontinuous emulsion polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science，2012，124（6）：4694－4701.
[7] Satturwar P M，Fulzele S V，Dorle A K. Evaluation of polymerized rosin for the formulation and development of transdermal drug delivery system：A technical note [J]. AAPS PharmSciTech，2005，6（4）：E649－E654.
[8] 余彩莉，赵烈，张发爱. 氢化松香与 HEMA 酯化物自聚与共聚研究 [J]. 化学研究与应用，2009，21（6）：801－804.
[9] 宫青海，余彩莉，张发爱. 松香丙烯酸基二元单体与苯乙烯的共聚反应 [J]. 化学研究与应用，2011，23（3）：289－294.
[10] 余彩莉，张发爱，陈林. 松香顺酐加成物与甲基丙烯酸-β-羟乙酯的酯化反应 [J]. 桂林工学院学报，2008，28（3）：492－496.
[11] 余彩莉，王孝磊，孙发孟，等. 马来松香 HEMA 酯化物共聚研究 [J]. 桂林理工大学学报，2014，34（1）：125－129.
[12] 武安福，余彩莉，张发爱. 聚合松香与 HEMA 的酯化及其自聚研究 [J]. 中国胶粘剂，2013，22（4）：1－4.

Study on copolymerization of polymerized rosin and 2-hydroxyethyl methacrylate-based ester and styrene

WU An-fu，YU Cai-li，ZHANG Fa-ai
（College of Materials Science and Engineering，Guilin University of Technology，Guilin 541004，China）

Abstract：A copolymer（PRHS）was prepared from styrene（St）and polymerized rosin ester（PRH），which was a product via esterification of polymerized rosin（PR）and 2-hydroxyethyl methacrylate（HEMA），via free radical solution copolymerization. The effects of monomer ratio，reaction temperature，initiator level and reaction time on copolymerization were studied. The molecular structures，thermal stabilities，and the glass transition temperatures（T_g）of the products were characterized by Infrared spectroscopy，thermal gravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The results show that PRHS was prepared successfully. The thermal stability of the copolymer was better than the ester. With the increase of St level，the thermal stability and T_g of the copolymer improved. The yield could reach to 70.14% with the optimal reaction time of 8 h and temperature of 110 ℃ at the weight ratio of PRH to St of 1∶2 and the initiator amount of 1%（based on monomer）.
Key words：polymerized rosin；2-Hydroxyethyl methacrylate；ester；styrene；copolymerization