

• 研究论文 •

RAFT法合成苯乙烯-马来酸酐共聚物及其性能

欧阳秀文¹ 罗巧玲² 李松展¹ 何甲宇¹ 杜长森³ 付少海^{1*} 王 冬^{1*}

(¹江南大学 纺织科学与工程学院 无锡 214122)

(²广东普利特新材料有限公司 广州 511458)

(³苏州世名科技股份有限公司 苏州 215337)

摘要: 目前市售苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)的分子量分布宽,易使颜料分散出现“分级效应”,即颜料粒径分布不均。针对传统自由基聚合法合成的SMA分子量分布宽的难题,本研究采用RAFT聚合法合成了苯乙烯-马来酸酐共聚物,探究了链转移剂和引发剂对SMA分子量及其分布的影响,利用红外光谱仪、核磁共振波谱仪和凝胶渗透色谱仪表征SMA结构特性,开展了SMA共聚物对炭黑颜料分散性能研究,并与市售SMA分散性能作对比。结果表明,采用2-苯丙-2-基苯甲二硫酸酯(PPB)作为链转移剂、偶氮二异丁腈(AIBN)作为引发剂的聚合体系,所得SMA共聚物分子量分布最窄,分子量分布系数仅为1.13;RAFT法合成的SMA共聚物呈现出交替结构;RAFT法合成的SMA共聚物被用于炭黑分散剂,其水相分散液的粒径及其分散性指数分别低至151 nm和0.109,具有优异的分散稳定性,而且其分散性能明显优于市售SMA产品。本研究明确了窄分子量分布的SMA分散剂的RAFT合成工艺的影响规律,为颜料均匀稳定分散提供理论依据和技术支撑。

关键词: 苯乙烯-马来酸酐共聚物;可逆加成-断裂链转移聚合;分子量分布;粒径及其分布;分散稳定性

Synthesis and Properties of Styrene-Maleic Anhydride Copolymers Prepared by RAFT Polymerization

OUYANG Xiu-wen¹, LUO Qiao-ling², LI Song-zhan¹, HE Jia-yu¹,

DU Chang-sen³, FU Shao-hai^{1*}, WANG Dong^{1*}

(¹College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

(²Guangdong Pulite New Materials Co., Ltd., Guangzhou 511458)

(³Suzhou Sunmun Technology Co., Ltd., Suzhou 215337)

Abstract: Conventionally synthesized styrene-maleic anhydride (SMA) dispersants often exhibit broad molecular weight distributions, resulting in a broad and heterogeneous particle size distribution of pigments, known as the “gradient effect”. To address this issue, in this study, SMA copolymers with controlled molecular weights were synthesized *via* reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization. The influence of chain transfer agents and initiators on the molecular weight and distribution of SMA was thoroughly investigated. The structures of the resulting SMA copolymers were characterized using Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, and gel permeation chromatography (GPC). The dispersion performance of the SMA copolymers for carbon black pigments was evaluated and compared with that of commercial SMA dispersants. The results indicate that the polymerization system using 2-phenylpropyl 2-benzenedicarboxylate (PPB) as the chain

2025-12-23 收稿, 2026-02-26 录用, 2026-04-17 网络出版

基金项目: 江南大学校级大创项目(项目号 2025CXY074), 江苏省基础研究计划-省市联合项目(项目号 BK20253059)

* 通信联系人: 付少海, E-mail: shaohaifu@jiangnan.edu.cn; 王冬, E-mail: winter36@jiangnan.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.25.371

transfer agent and AIBN as the initiator afforded SMA copolymers with the narrowest molecular weight distribution, exhibiting a remarkably low dispersity ($\bar{D}$) of 1.13. Structural analysis confirmed that the RAFT-synthesized SMA copolymers possessed alternating structures. When used as a dispersant for carbon black, the aqueous dispersion system prepared with these RAFT-synthesized SMA copolymers achieved an ultra-fine particle size of 151 nm and an exceptionally low dispersion index of 0.109, demonstrating an outstanding dispersion stability. Its dispersing performance significantly surpassed that of the commercially available SMA dispersants.

Keywords: Styrene-maleic anhydride copolymer; Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization; Molecular weight distribution; Particle size distribution; Dispersion stability

引用: 欧阳秀文, 罗巧玲, 李松展, 何甲宇, 杜长森, 付少海, 王冬. RAFT法合成苯乙烯-马来酸酐共聚物及其性能. 高分子通报, 2026, 39(5), 774-782.

Citation: Ouyang, X. W.; Luo, Q. L.; Li, S. Z.; He, J. Y.; Du, C. S.; Fu, S. H.; Wang, D. Synthesis and properties of styrene-maleic anhydride copolymers prepared by RAFT polymerization. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(5), 774-782.

苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)常作为炭黑的分散剂,通过空间位阻效应来抑制颜料团聚,广泛应用于涂料、油墨等领域^[1-4]。然而,市售SMA通常是采用传统自由基聚合法合成的,因其分子量分布宽而导致颜料分散出现“分级效应”,即颜料粒径分布宽,从而分散稳定性差,影响产品性能。如何合成窄分子量分布的SMA是一大挑战。

可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合作为一种活性可控自由基聚合方法,能够实现聚合物分子量的精确控制和分子量分布的显著窄化($\bar{D}<1.3$)^[5-7]。通过采用这一受控自由基聚合技术,可以使分散剂的相对分子量分布更为集中,锚定基团在分子链中的分布也更为规整,从而显著提升其与炭黑表面的作用效率^[8,9],为制备结构明确、组成均匀的SMA分散剂提供了有效途径。目前,张连兵等^[10]已采用RAFT聚合法合成了结构明确、分子量分布窄的苯乙烯-马来酸酐共聚物,并初步探讨了其作为颜料分散剂的性能。

本工作采用RAFT聚合法合成了窄分子量分布的SMA分散剂,考察了链转移剂与引发剂对SMA分子量及其分布的影响,表征其结构特性,重点研究了其对炭黑颜料在水相中的分散性能,并与市售SMA产品做性能对比。研究结果将为窄分子量分布分散剂的可控合成及其高分散性应用提供理论基础与技术支持。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

苯乙烯(St, 分析纯)、偶氮二异丁腈(AIBN,

分析纯)、过氧化苯甲酰(BPO, 优级纯)、2-[十二烷硫基(硫代羰基)硫基]-2-甲基丙酸(DDMAT, 优级纯)、二硫代苯甲酸苄酯(BDTB, 优级纯),均购于上海泰坦科技股份有限公司;马来酸酐(MA, 分析纯)、1,4-二氧六环(分析纯),购于国药集团化学试剂有限公司;2-苯丙-2-基苯甲二硫酸酯(PPB, 分析纯)、2,2'-[甲硫代基双(硫代)]双[2-甲基丙酸](BDATC, 纯度 $\geq 98\%$),购于苏州格瑞特医药技术有限公司;MA100炭黑,购于三菱化学株式会社;市售苯乙烯-马来酸酐,东莞市塑佳高分子原料有限公司。

Nano-ZS90纳米粒度分析仪(DLS, 马尔文仪器有限公司);Nicolet is10型傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司);Waters ACQUITY APC凝胶色谱仪(GPC, 美国沃特世公司);SU1510型扫描电子显微镜(SEM, 日本日立株式会社);AVANCE NEO 600 MHz核磁共振波谱仪(NMR, 德国布鲁克公司);BP100气泡压力张力仪(克吕士科学仪器公司)。

1.2 苯乙烯-马来酸酐共聚物的合成

图1是SMA的RAFT合成反应式。依次向三口烧瓶中加入二氧六环(15 g, 0.17 mol)、苯乙烯(3 g, 2.88×10^{-2} mol)、马来酸酐(2 g, 2.04×10^{-4} mol),并按照筛选设计分别加入4种RAFT试剂分别为DDMAT(0.05 g, 1.37×10^{-4} mol)、BDTB(0.05 g, 2.05×10^{-4} mol)、BDATC(0.05 g, 1.77×10^{-4} mol)、PPB(0.05 g, 1.84×10^{-4} mol)和2种引发剂分别为AIBN(0.05 g, 3.05×10^{-4} mol)、BPO(0.05 g, 2.06×10^{-4} mol),然后通入氮气除去烧瓶中的氧气,在

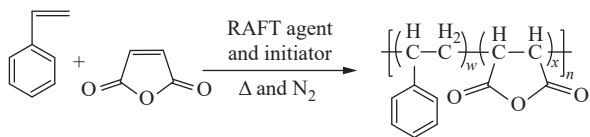


图1 苯乙烯-马来酸酐共聚物合成反应过程

Figure 1 Styrene-maleic anhydride copolymer synthesis reaction process

70 °C下反应6 h。反应结束后,用甲醇析出产物,在60 °C烘箱内干燥至恒重,得到苯乙烯-马来酸酐共聚物。

1.3 炭黑分散液的制备

依次将SMA (2 g)、NaOH (0.75 g)和水(15 g)加入三口烧瓶中,在80 °C恒温油浴中反应12 h。反应结束后向溶液中缓慢滴加摩尔分数为10%的盐酸,直至溶液pH值低于3,得到絮状沉淀。取沉淀物于40 °C真空烘箱干燥24 h,得到SMA水解产物粉末。采用同一工艺对市售SMA进行水解处理。

称取2 g分散剂溶解至80 g水中后加入20 g炭黑(CB)。将分散液置于分散搅拌机,加入50 g铅珠2000 r/min研磨2 h,得到炭黑分散液。

1.4 炭黑分散液的性能测试与表征

1.4.1 分散剂的结构性能测试

将自制SMA (R-SMA)溶于THF,超声溶解至澄清透明,经0.22 μm滤膜过滤,使用凝胶色谱仪测量样品分子量及其分子量分布。

使用傅里叶变换红外光谱仪对R-SMA和水解SMA (H-SMA)的结构进行表征,测试范围为4000~400 cm⁻¹。

取干燥的R-SMA粉末于核磁管,加入氘代二甲亚砜(DMSO-d₆),超声溶解10 min。使用核磁共振波谱仪测量R-SMA的核磁共振氢谱(¹H-NMR)和核磁共振碳谱(¹³C-NMR)。

1.4.2 表面张力分析

使用表面张力测试仪测量样品在水中的表面张力。

1.4.3 微观形貌分析

取少量炭黑分散液用水稀释1000倍,使用扫描电子显微镜测试在水溶液中炭黑的分布状态。

1.4.4 粒径及分布

取少量炭黑分散液用水稀释1000倍,使用纳米粒度分析仪,测定在25 °C下炭黑分散液的强度平均粒径及其多分散性指数(PDI)情况,PDI的计

算式如下:

$$PDI = \frac{\sigma^2}{Z^2} \quad (1)$$

其中,σ为标准偏差;Z为强度平均粒径,nm。该PDI值由DLS仪器软件根据累积量分析法自动给出。

1.4.5 分散稳定性

离心稳定性:将制备好的炭黑分散液在不同转速下离心处理15 min,测试其不同转速下炭黑分散液的粒径,按照公式(2)计算炭黑分散液的离心稳定性(*S_C*):

$$S_C = \left(1 - \left| \frac{d_C - d_0}{d_0} \right| \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中,*d_C*为离心后炭黑的粒径,*d₀*为放置前炭黑的粒径,单位均为nm。

耐热稳定性:将制备好的炭黑分散液在不同温度下的烘箱中密封保存4 h,测试不同处理温度下炭黑分散液的粒径,按照公式(3)计算炭黑分散液的耐热稳定性(*S_T*)。

$$S_T = \left(1 - \left| \frac{d_T - d_0}{d_0} \right| \right) \times 100\% \quad (3)$$

式中,*d_T*为放置后炭黑的粒径,单位均为nm。

沉降稳定性:将制备好的炭黑分散液静置不同天数后,测试其不同天数后炭黑分散液的粒径,按照公式(4)计算炭黑分散液的耐热稳定性(*S_S*)。

$$S_S = \left(1 - \left| \frac{d_S - d_0}{d_0} \right| \right) \times 100\% \quad (4)$$

式中,*d_S*为放置后炭黑的粒径,单位均为nm。

2 结果与讨论

2.1 SMA分散剂合成及其结构表征

在其他合成反应条件一致的前提下,采用4种不同的RAFT试剂制备了苯乙烯-马来酸酐共聚物,其分子量(*M_n*)及其分布(*D*)见表1。可以看出,*M_n*按PPB<BDATC<DDMAT<BDTB的顺序递增,对应转化率顺序为PPB<DDMAT≈PPB/BPO<BDATC<BDTB;*D*顺序则为PPB≈BDATC<DDMAT<BDTB。

RAFT试剂的通用结构式及4种所用RAFT试剂的结构式如图2所示。由图2可知,PPB与BDTB同属双硫酯类试剂,二者主要区别在于R

表1 合成聚合物的分子量与分子量分布

Table 1 Molecular weights and molecular weight distributions of the synthesized polymers

Sample	CTA ^a	Initiator	[CTA]/[M]	[I]/[M]	M_n	$\bar{D}$	Conv. (%)
1	DDMAT	AIBN	2.8×10^{-3}	6.2×10^{-3}	7000	1.20	19.1
2	BDTB	AIBN	4.2×10^{-3}	6.2×10^{-3}	8200	1.29	33.3
3	BDATC	AIBN	3.6×10^{-3}	6.2×10^{-3}	6300	1.13	22.1
4	PPB	AIBN	3.7×10^{-3}	6.2×10^{-3}	4200	1.13	15.2
5	PPB	BPO	3.7×10^{-3}	4.2×10^{-3}	5300	1.18	19.1

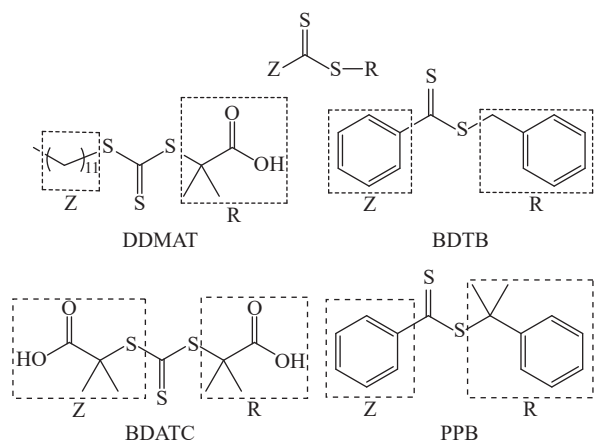
^a CTA: RAFT chain transfer agent

图2 RAFT试剂的结构式

Figure 2 Structures of RAFT agents

基团的结构。R基团作为断裂片段,其再引发效率决定了聚合物链的引发同步性与最终分子量^[11]。PPB所采用的R基团具有更高的断裂活性和更快的再引发速率,能够迅速与单体反应,所有聚合物链的同步生长,实现窄分布($\bar{D}=1.13$)。相反,BDTB的R基团再引发能力相对迟缓,导致链引发与增长阶段存在不同步现象,最终造成分子量偏高且分布较宽($\bar{D}=1.29$)^[12]。BDATC与DDMAT则同为三硫代碳酸酯类试剂,其核心差异在于Z基团的电子效应与空间位阻^[13]。BDATC的Z基团为强吸电子基团能有效稳定链转移过程中生成的中间体自由基,从而显著提高了链转移速率。相比之下,DDMAT的Z基团在稳定中间体自由基方面效能稍弱,导致其链转移常数低于BDATC。基于表1数据,PPB与BDATC均能合成分子量分布极窄($\bar{D}=1.13$)的聚合物,而PPB在0.37%投料量下,于15.2%转化率时获得 $M_n=4200$ 的聚合物,体现出快速的链引发与同步增长特性。但BDATC的转化率更高,所得 $M_n=6300$ 。这表明BDATC具有更高的链转移常数,在保持窄分布的同时,具有更快的聚合速率与更高的试剂效率。

PPB体系可在低转化率下获得目标分子量与最窄分布,副反应风险低,重复性好。

以AIBN为引发剂合成的SMA分子量分布明显窄于BPO体系。BPO热解产生的小位阻、强亲核性苯基自由基,易进攻RAFT试剂中亲电性的C=S键,发生不可逆副反应,消耗RAFT试剂,破坏活性平衡,导致体系中“受控链”与“非受控链”共存,分子量分布变宽。相反,AIBN产生的氰基异丙基自由基为叔碳结构,空间位阻大,且具亲电性,其进攻C=S键的倾向显著降低,从而实现链的同步增长与较窄的分子量分布^[14,15]。因此,本研究选择RAFT试剂PPB和引发剂AIBN制备的SMA进行后续分散性能研究,该样品结构明确,分子量分布单一,有利于排除链长不均的干扰。

2.1.1 红外光谱(FTIR)分析

R-SMA水解前后的红外结果如图3所示,1451和1493 cm^{-1} 处为苯环上的C=C键面内伸缩振动吸收峰;698 cm^{-1} 为苯环上的单取代峰;2921和3028 cm^{-1} 处分别为 $-\text{CH}_2$ 和苯环上 $-\text{CH}$ 基团特征峰,表明聚合物中含有苯环。1769、1852 cm^{-1} 处是酸酐C=O键的对称和反对称伸缩振动吸收

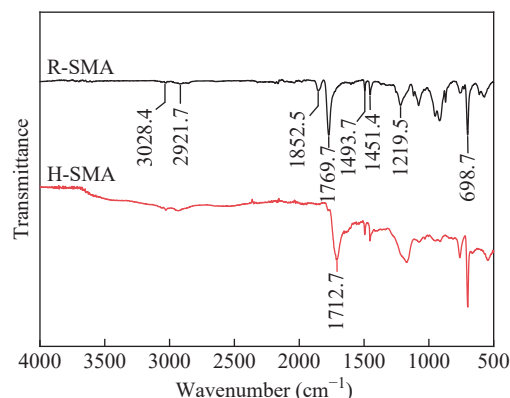


图3 R-SMA水解前后的FTIR光谱

Figure 3 FTIR spectra of R-SMA before and after hydrolysis

峰, 其中高频峰弱于低频峰, 这是五元环状酸酐的吸收峰特征; 而且 1219 cm^{-1} 处有环状酸酐中的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 特征吸收峰, 表明聚合物中含有五元环状酸酐。

在碱性条件下, 通过水解反应将 SMA 中的酸酐基团转化为亲水性羧酸基团, 可有效提高其水溶性及分散性。如图 3 所示, 水解前样品在 1852 和 1769 cm^{-1} 处可见明显的酸酐羰基伸缩振动特征吸收峰; 水解后, 上述特征峰完全消失, 同时在 1712 cm^{-1} 附近出现羧酸羰基的特征吸收峰。结果表明, SMA 中的酸酐基团已完全水解生成羧酸基团。

2.1.2 核磁共振(NMR)分析

R-SMA 在 DMSO-d_6 的核磁共振氢谱结果如图 4 所示, $\delta=6.7\sim 7.4$ 之间的信号归属于 St 的芳香质子。 $\delta=2.8\sim 3.6$ 之间的峰值归属于 MA 单元的亚甲基质子。 $\delta=1.7\sim 2.4$ 之间的峰值是 St 单元的主链亚甲基和次甲基质子的特征。 $\delta=1.1$ 的峰归属于聚合物链中 PPB 的甲基, 这表明 St 和 MA 的聚合具有活性聚合的特征。

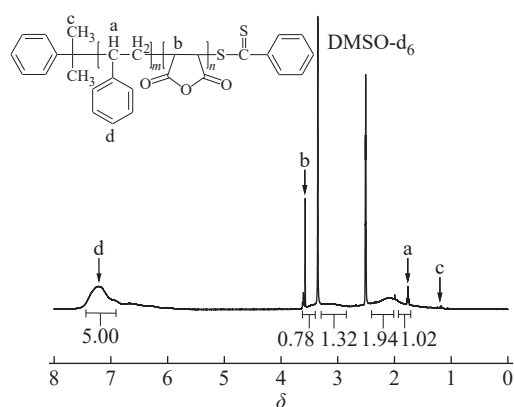


图 4 R-SMA 在 DMSO-d_6 中的核磁共振氢谱图

Figure 4 ^1H -NMR spectrum of R-SMA in DMSO-d_6

在交替结构的苯乙烯-马来酸酐共聚物中, 由于重复结构单元内苯环上的氢原子数与主链饱和烷基上的氢原子数相等, 核磁共振氢谱中苯环氢与主链氢的峰面积比应为 1:1^[16]。苯环氢的化学位移在 $\delta=6.7\sim 7.4$, 积分面积为 5, 饱和烷基氢的化学位移在 $\delta=1.7\sim 3.6$, 积分面积为 5.06, 两者积分面积之比接近 1, 说明共聚产物的化学组成与严格的交替结构苯乙烯马来酸酐共聚物的化学组成一致。

核磁共振碳谱 ^{13}C -NMR 能够通过分析苯乙

烯-马来酸酐共聚物中苯环季碳原子化学位移的细微变化, 有效表征其序列结构, 是研究该共聚物微观序列分布的重要手段之一^[17]。MS*S 序列(M 代表马来酸酐单元, S 代表苯乙烯单元, * 表示苯环季碳)中该碳原子的化学位移位于 $\delta=140\sim 143$; SS*S 序列中出现在 $\delta=141\sim 148$; SS*M 序列中则处于 $\delta=119\sim 142$; 而在交替结构 MS*MS 中, 其化学位移范围位于 $\delta=136\sim 139$ ^[18]。

R-SMA 在 DMSO-d_6 中的核磁共振碳谱图如图 5 所示, 化学位移 $\delta=172\sim 174$ 处的信号归属于马来酸酐单元中羰基碳的特征峰; $\delta=126.33$ 处的信号对应苯环叔碳原子; $\delta=137.75$ 处则对应于苯环季碳原子。在 SMA 的 ^{13}C -NMR 谱中, 苯环季碳原子信号出现在 $\delta=137.75$, 而在 $\delta=139\sim 148$ 范围内未观察到明显吸收, 表明该共聚物主要以 MSMS 存在。

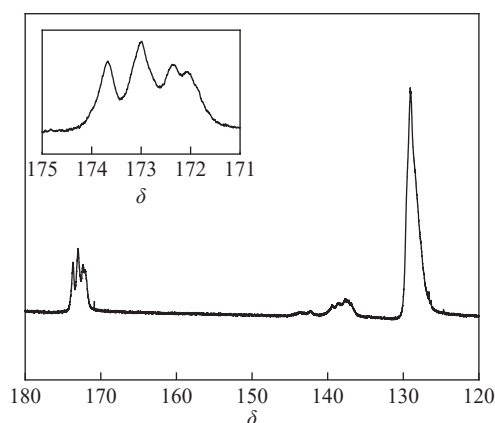


图 5 R-SMA 在 DMSO-d_6 中的核磁共振碳谱图

Figure 5 ^{13}C -NMR spectrum of R-SMA in DMSO-d_6

综合 SMA 的 FTIR、 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 分析表明, 所合成的产物 SMA 是苯乙烯与马来酸酐的交替共聚物。

2.2 SMA 分散性能

2.2.1 SMA 水溶液表面张力

图 6 为 R-SMA 和市售分散剂(C-SMA)水溶液的表面张力随其质量浓度的变化曲线。临界胶束浓度 CMC (critical micelle concentration) 通常被认为是表面张力与浓度曲线的拐点。从图 6 可以看出, 随着表面活性剂浓度的增加, 水溶液表面张力整体呈现下降趋势。对于 2 种分散剂, 质量分数分别为 0.50% 和 0.75% 时, 出现明显的拐点, 此时浓度即为其 CMC。且 R-SMA 的 CMC 低于 C-SMA 的 CMC。表明 R-SMA 在更低浓度下即可

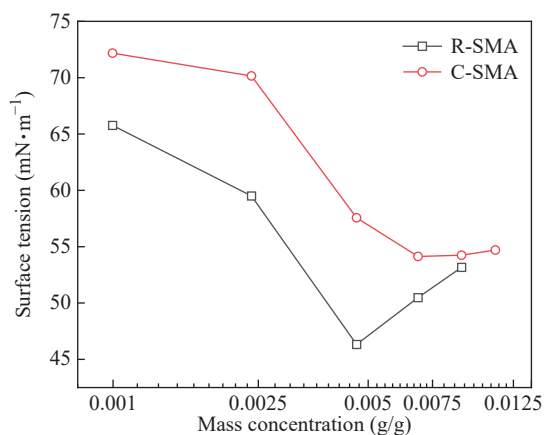


图6 R-SMA与C-SMA水溶液表面张力随其质量浓度变化关系

Figure 6 Change of surface tension of R-SMA and C-SMA aqueous solutions with their mass concentration

开始形成胶束,具有更高的分散效率。此外,在达到CMC时,自制分散剂可将水的表面张力降至 $46.33 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,明显低于市售分散剂能达到的最低表面张力 $54.13 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,表明RAFT法合成的SMA能更有效地降低体系的表面能。

2.2.2 炭黑颜料分散液微观形貌

炭黑分散体的扫描电子显微镜(SEM)图像如图7所示,不加分散剂的情况下,炭黑颗粒发生严重团聚,形成尺寸超过数微米的密集聚集体,含

有分散剂的炭黑颗粒分散性能明显改善,颗粒基本分散均匀,但2种分散剂制备的分散液均出现了类似的聚集现象。

为直观评价分散效果,炭黑颗粒的粒径分布直方图如图8所示。从图8可以看出,无分散剂时,炭黑呈现严重团聚,尺寸分布宽泛,跨度达 4000 nm ,平均粒径为 2411 nm ,半宽度为 1307 nm 。加入C-SMA后,平均粒径减小至 216 nm ,分布宽度明显变窄,半宽度降至 273 nm 。使用R-SMA后,炭黑粒径分布呈现尖锐的单峰状态,平均粒径为 166 nm ,半宽度为 149 nm ,表明R-SMA能够有效将炭黑分散,其性能显著优于C-SMA。

2.2.3 炭黑分散液粒径及其分布

炭黑分散体的动态光散射粒径分布如图9所示,具体粒径及多分散指数(PDI)数据列于表2。炭黑颗粒在水溶液中经过超声波分散处理后仍然团聚严重,平均粒径为 819 nm ,粒径分布很宽。以市售SMA为分散剂,CB/C-SMA平均粒径明显降至 160 nm ,而且PDI降至 0.150 。以RAFT法合成的SMA为分散剂,CB/R-SMA平均粒径继续降至 151 nm ,PDI仅为 0.109 ,表明其形成了单分散体系。Zeta电位结果显示,CB的Zeta电位绝对值为 30.6 mV ,而经C-SMA和R-SMA表面修饰后,Zeta电位绝对值分别提升至 39.3 和 41.1 mV ,表

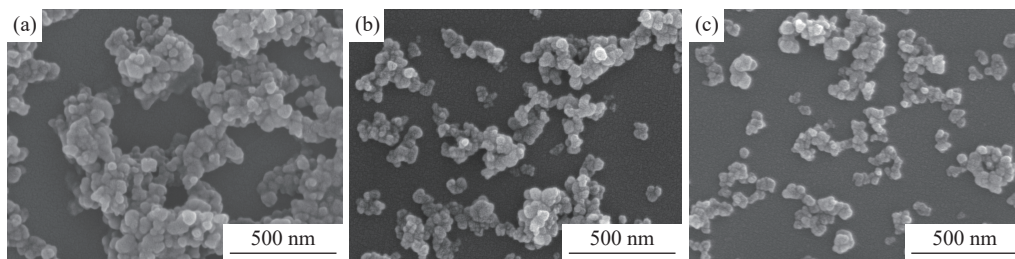


图7 炭黑(CB)分散体的扫描电子显微镜图像:(a) CB, (b) CB/C-SMA, (c) CB/R-SMA

Figure 7 SEM images of carbon black (CB) dispersions: (a) CB, (b) CB/C-SMA and (c) CB/R-SMA

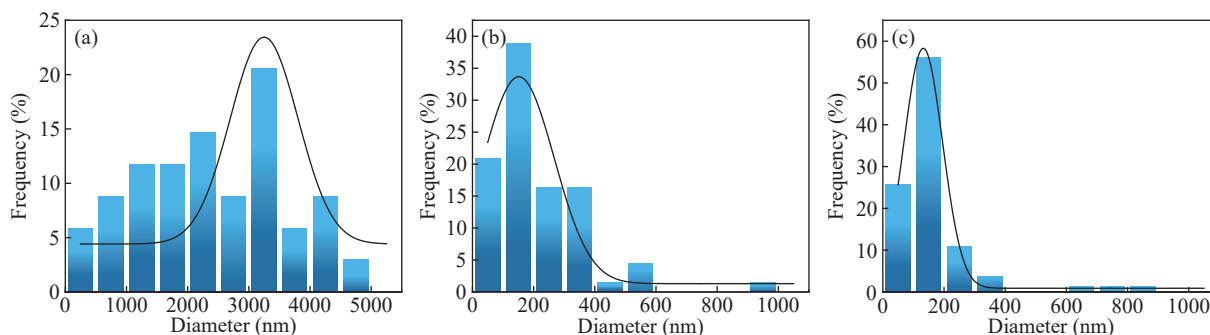


图8 炭黑分散体的粒径分布图:(a) CB, (b) CB/C-SMA, (c) CB/R-SMA

Figure 8 Particle size distribution of carbon black dispersions: (a) CB, (b) CB/C-SMA, (c) CB/R-SMA

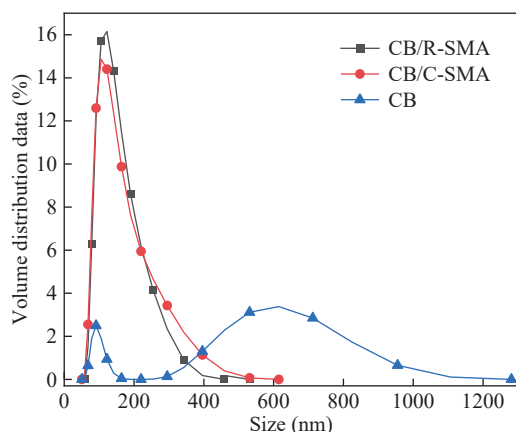


图9 炭黑分散体的动态光散射粒径分布图:(a) CB, (b) CB/C-SMA, (c) CB/R-SMA

Figure 9 DLS size distributions of carbon black dispersion: (a) CB, (b) CB/C-SMA and (c) CB/R-SMA

表2 CB、CB/C-SMA与CB/R-SMA的粒径及多分散性指数(PDI)

Table 2 Particle size and polydispersity index (PDI) of CB, CB/C-SMA and CB/R-SMA

Sample	Size (nm)	PDI	Zeta potential (mV)
CB	818.7	1.000	-30.6
CB/C-SMA	163.9	0.155	-39.3
CB/R-SMA	151.0	0.109	-41.1

明CB表面静电排斥作用有所提高,有利于分散体系的稳定。其中炭黑分散液的DLS测试结果与SEM观测结果存在显著差异。这是因为DLS对溶液中的微小聚集体极为敏感,其强度加权分布结果常受少量大尺寸颗粒主导;而SEM样品在制备过程中由于毛细凝结效应的存在,易形成不可逆的二次团聚,故所得粒径偏大^[19,20]。RAFT法合成的SMA在粒径减小与分布均一性方面均优于市售SMA,表现出更优的分散性能。分散性能差异主要源于两者提供的空间位阻效应不同: C-SMA分子链尺寸不一,其中长链容易架桥,短链容易解吸附;而R-SMA分子能够在炭黑表面形成均匀的吸附层,提供稳定的空间位阻效应,从而更有效地抑制颗粒团聚。

2.2.4 炭黑分散液分散稳定性

CB、CB/C-SMA与CB/R-SMA 3种分散体系的稳定性如图10所示。从图10(a)可以看出, CB离心稳定性在1000 r/min转速时低于45%,这是因为离心导致炭黑颗粒之间容易发生碰撞絮凝。随着离心速度的增加,炭黑颗粒之间的碰撞概率升高, CB离心稳定性逐渐降低。CB/C-SMA的离心稳定性远高于CB,在1000 r/min时达到

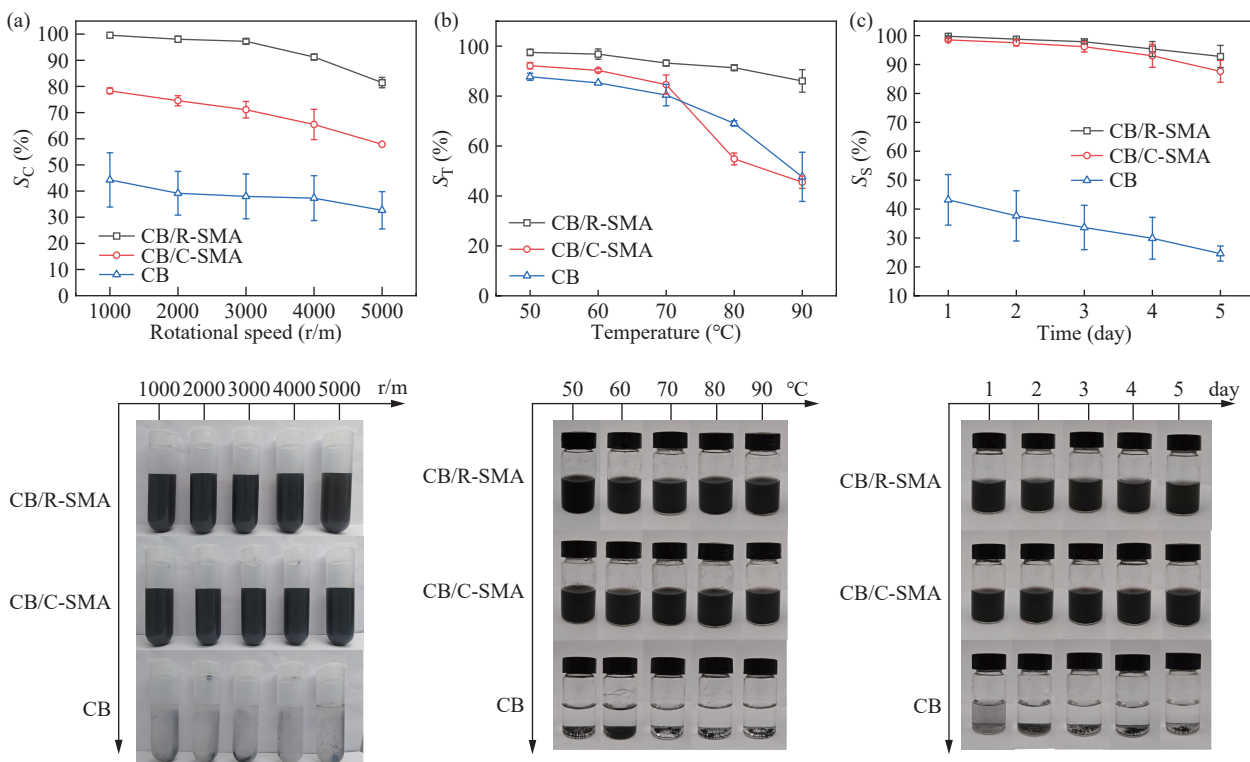


图10 CB、CB/C-SMA与CB/R-SMA分散体系稳定性(含实物图):(a)离心稳定性,(b)热稳定性,(c)储存稳定性

Figure 10 Stability of the dispersions of CB, CB/C-SMA and CB/R-SMA (with photographs): (a) centrifugal stability, (b) thermal stability and (c) storage stability

78%, 而且随着离心速度的增加, 其离心稳定性也一直高于CB, 这是因为炭黑表面C-SMA的空间位阻和静电斥力减少了碰撞絮凝概率。与CB/C-SMA对比, CB/R-SMA在低转速(≤ 3000 r/min)下离心稳定性基本不变, 超过97%。转速继续增加到4000 r/min, CB/R-SMA离心稳定性仍然高于90%, 可以看出其明显优于CB/C-SMA离心稳定性。这是因为宽分子量分布的C-SMA短链在炭黑表面吸附作用弱, 在离心剪切力下容易发生解吸附, 无法提供有效的稳定作用, 而其中长链容易发生链卷曲或链间缠结, 导致其在颗粒表面的铺展效率降低, 引发架桥絮凝^[21]; 窄分子量分布的R-SMA分子链长度均一, 能够均匀包覆在炭黑表面, 形成均一的空间位阻, 阻止炭黑颗粒团聚。

从图10(b)可以看出, CB耐热稳定性随温度上升而显著下降, 这是因为温度升高加速了炭黑颗粒的布朗运动, 增加了颗粒之间的碰撞絮凝概率, 促使颗粒团聚。CB/C-SMA在70 °C前耐热稳定性保持在80%~95%之间, 而70 °C后耐热稳定性大幅降低, 甚至低于CB。这是因为宽分子量分布C-SMA短链在高温下从炭黑颗粒表面解吸附, 而长链产生链折叠, 在颗粒间产生架桥作用, 反而促进团聚。CB/R-SMA耐热稳定性在80 °C之前在90%以上, 而当温度升高到90 °C时其粒径开始增大, 但是仍高于80%。这是因为窄分子量分布的R-SMA在炭黑表面形成均匀的吸附层, 形成稳定的空间位阻效应, 阻止颗粒团聚。

从图10(c)可以看出, CB分散液在静置储存1天之后发生了严重沉降, 储存稳定性仅为43%; 当静置5天时, CB储存稳定性仅有24%, 这是因为炭黑颗粒随着时间增加而团聚。静置4天时, CB/C-SMA储存稳定性仍然高达90%以上, 当静置时间超过4天, 储存稳定性才开始明显下降。相比之下, CB/R-SMA储存稳定性始终保持在90%以上, 表明其储存稳定性要明显优于CB/C-SMA^[22]。

3 结论

阐明了RAFT试剂与引发剂对苯乙烯-马来酸酐共聚物分子量及其分布的影响, 实现了SMA共聚物的可控合成。结果表明, RAFT法合成的SMA共聚物分子量可控, 分子量分布窄至1.3以下; 当RAFT试剂和引发剂分别为PPB和AIBN时,

分子量分布 D 低至1.13。

¹H-NMR与¹³C-NMR测试结果表明, RAFT法合成的SMA共聚物中苯乙烯与马来酸酐单元摩尔比为1:1, 而且其碳谱显示出交替结构特有的单一马来酸酐羰基信号, 结合红外光谱中完整的酸酐特征峰, 证明了其高度交替的链结构。

将RAFT法合成的SMA应用于炭黑的水相分散, 并与市售SMA进行分散性能对比。结果表明, 以RAFT法合成的SMA为分散剂, 炭黑水分散液粒径仅为151 nm, 形成了单分散体系, 而且其离心稳定性、耐热稳定性及储存稳定性均保持在80%以上, 分散性能明显优于市售SMA。这主要归因于RAFT法合成的SMA具有的窄分子量分布和规整的分子结构, 能够均匀吸附在炭黑表面, 形成稳定的空间位阻效应, 从而具有优异的分散性能。

参考文献

- 1 Lv, D. J.; Zhang, X. L.; Gao, G. C.; Tang, J.; Zhang, Z. L.; Liu, Y. H.; Wang, R.; Liu, L. F. Preparing and applying a poly(styrene-co-maleic anhydride)-g-polyetheramine hyperdispersant. *Pigment. Resin Technol.*, **2023**, 52(5), 634–640.
- 2 Kumari, S.; Nigam, D.; Nigam, I. Synthesis and characterization of alkali modified styrene-maleic anhydride copolymer (SMA) for dispersion of carbon black. *Int. J. Plast. Technol.*, **2011**, 15(2), 112–132.
- 3 汪羽翎, 梁栋, 姚远. 可控活性聚合制备颜料超分散剂研究进展. *化学通报*, **2025**, 88(3), 262–271.
- 4 崔勇胤, 汤琦, 潘宏伟, 宗成中. 苯乙烯-马来酸酐无规共聚物的研究进展. *橡胶科技*, **2020**, 18(9), 493–497.
- 5 Perrier, S. 50th Anniversary perspective: RAFT polymerization: a user guide. *Macromolecules*, **2017**, 50(19), 7433–7447.
- 6 Ogura, Y.; Artar, M.; Palmans, A. R. A.; Sawamoto, M.; Meijer, E. W.; Terashima, T. Self-assembly of hydrogen-bonding gradient copolymers: sequence control via tandem living radical polymerization with transesterification. *Macromolecules*, **2017**, 50(8), 3215–3223.
- 7 金远智. 可控/活性自由基聚合文献综述. *新型工业化*, **2022**, 12(4), 59–63.
- 8 王建广, 褚书逵, 文治天, 刘云, 卢星河. 苯乙烯-马来酸酐共聚物的合成研究进展. *淮海工学院学报(自然科学版)*, **2015**, 24(1), 53–58.
- 9 李鹏飞, 程终发, 王东海, 周靖仁, 高灿柱, 李翠. 分子量及其分布与聚合物阻垢分散效果的影响关系. *水处理信息报导*, **2017**(5), 10–15.
- 10 张连兵, 房宽峻, 付少海, 张霞, 田安丽. 可聚合型高

- 分子分散剂的合成及应用. 印染, **2010**, 36(11), 1–4.
- 11 Yin, H.; Li, Z.; Guo, X. F.; Feng, A. C.; Zhang, L. Q.; Tang, H. Y. Selection principle of RAFT chain transfer agents and universal RAFT chain transfer agents. *Prog. Chem.*, **2022**, 34(6), 1298–1307.
- 12 Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules*, **1998**, 31(16), 5559–5562.
- 13 Keddie, D. J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. RAFT agent design and synthesis. *Macromolecules*, **2012**, 45(13), 5321–5342.
- 14 Moad, G. RAFT polymerization to form stimuli-responsive polymers. *Polym. Chem.*, **2017**, 8(1), 177–219.
- 15 Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization*. Oxford: Elsevier, **2006**. 49–166.
- 16 杜定淮, 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. 波谱学杂志, **2003**, 20(4), 363–372.
- 17 石教学, 张文, 兰云军, 高秀云, 邹祥龙. 苯乙烯-*alt*-马来酸酐共聚物的合成及其复鞣填充作用. 精细化工, **2011**, 28(11), 1120–1123.
- 18 吴子尧, 李因文, 马登学, 李兴建, 宋慧, 徐守芳. 自由基共聚合教学中需要说明的几个问题. 高分子通报, **2024**, 37(5), 694–700.
- 19 Harrison, A. J.; Corti, D. S.; Beaudoin, S. P. Capillary forces in nanoparticle adhesion: a review of AFM methods. *Part. Sci. Technol.*, **2015**, 33(5), 526–538.
- 20 陈哲敏, 胡朋兵, 孟庆强. 动态光散射及电子显微镜纳米颗粒测量方法的比较研究. 光散射学报, **2015**, 27(1), 54–58.
- 21 Zhao, W.; Liu, Z. L.; Yang, S.; Xu, N.; Li, X. K.; Luo, G.; Wu, Z. J.; Liu, S. J.; Yang, C. Mechanism of the effect of esterified modified polystyrene-maleic anhydride on the dispersion and stability of carbon black in colour paste. *Prog. Org. Coat.*, **2023**, 183, 107745.
- 22 Lee, J.; Bae, J.; Kim, W.; Lee, S. A study on aqueous dispersing of carbon black nanoparticles surface-coated with styrene maleic acid (SMA) copolymer. *Polymers*, **2022**, 14(24), 5455.