

衍生化高效液相色谱法测定 烯烃-酸酐共聚物中的酸酐值

王芳*

(扬州工业职业技术学院, 江苏扬州 225127)

摘要:以烯烃-酸酐共聚物为研究对象,采用 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼作为衍生化试剂,以无水 DMF 作为溶剂,建立高效液相色谱法测定烯烃-酸酐共聚物中的酸酐值,衍生化样品在 90°C 回流反应 60 min 后,反应液经甲醇稀释,得到反应物料。采用 XDB-C18 色谱柱(5 μm ×4.6 mm×250 mm),流动相为甲醇(A)和超纯水(B)(1:1)等度洗脱,流速为 1.0 mL/min,检测波长为 230 nm。对稀释后样品溶液进行测定,记录定量 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼的峰面积;代入峰面积-浓度标准曲线得衍生化反应后 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼的剩余量,反推计算含酸酐的共聚物中酸酐值的真实含量。结果显示,在 7.0~42.0 mg/L 范围内,1-二甲氨基萘-5-磺酰肼标准曲线呈良好的线性关系,相关系数大于 0.999,衍生化后的酸酐共聚物样品在 3 个不同的加标水平下,分析方法回收率在 98.41%~102.36%,RSD 为 0.42% ($n=6$),并与化学滴定法进行了对比。结果表明,该方法解决了化学滴定无法扣除样品中可能已水解的微量羧酸官能团,造成实测值比实际值偏高的难题;操作简便、快速、灵敏,重复性好,适用于烯烃-酸酐共聚物中的酸酐值的检测。

关键词:酸酐值;烯烃-酸酐共聚物;1-二甲氨基萘-5-磺酰肼;高效液相色谱法;衍生化

中图分类号:O657.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)10-0282-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.045

Determination of anhydride value in olefin-anhydride copolymers by derivatization high-performance liquid chromatography

WANG Fang*

(Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225127, China)

Abstract: This thesis focuses on olefin-anhydride copolymers as the research subject, utilizing 1-dimethylaminonaphthalene-5-sulfonylhydrazide as the derivatizing reagent, and anhydrous DMF as the solvent. A high-performance liquid chromatography method is established to determine the anhydride value in olefin-anhydride copolymers. After the derivatized copolymer samples experience a reflux reaction at 90°C for 60 minutes, the reaction solution is diluted with methanol to obtain the reacted material. XDB-C18 chromatographic column (5 μm ×4.6 mm×250 mm) is employed, methanol and ultrapure water at a ratio of 1:1 under isocratic elution is served as the mobile phase with a flow rate of 1.0 mL/min, and the detection wavelength is set at 230 nm. The diluted sample solution is measured to record the peak area of 1-dimethylaminonaphthalene-5-sulfonylhydrazide. The remaining amount of 1-dimethylaminonaphthalene-5-sulfonylhydrazide after derivatization reaction is calculated by substituting into the peak area-concentration standard curve, which is then used to calculate reversely the actual content of the anhydride value in the anhydride-containing copolymer. The results show that within the range of 7.0~42.0 mg/L, the standard curve of 1-dimethylaminonaphthalene-5-sulfonylhydrazide exhibits a good linear relationship with a correlation coefficient greater than 0.999. The recovery rates of the derivatized anhydride copolymer samples at three different spiked levels are between 98.41% and 102.36%, with an RSD of 0.42% ($n=6$). This method is compared with the chemical titration method, and it is found that this method solves the problem encountered by the chemical titration method, where trace amounts of carboxyl functional groups that may have hydrolyzed in the sample cannot be deducted, leading to a measured value higher than actual one. This method is simple, rapid, sensitive, and has good repeatability, suitable for the determination of anhydride values in olefin-anhydride copolymers.

Key words: anhydride value; olefin-anhydride copolymers; 1-dimethylaminonaphthalene-5-sulfonylhydrazide; high performance liquid chromatography; derivatization

烯烃-酸酐共聚物^[1]是一种广泛应用的聚合物,泛指烯烃与马来酸酐聚合生成的一类共聚物,常见的有乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物等。由于该类聚合物出色的物理和化学性质,使其在各种工业领域中都有着重要的应用价值^[2-3]。这种聚合物在涂料、黏合剂、玻璃纤维增强塑料等许多领域都有广泛的应用,为这些领域提供

了高效、稳定的解决方案。此外,马来酸酐共聚物还常常作为其他高性能聚合物的原料或添加剂,以提高耐热性、阻燃性以及耐化学腐蚀性。酸酐值越高改性活性越高,因此,准确测定烯烃-酸酐共聚物的酸酐值对于保证产品质量和优化应用性能具有重要的意义。

烯烃-酸酐共聚物酸酐值检测方法主要为化学

收稿日期:2024-12-24;修回日期:2025-08-18

作者简介:王芳(1981-),女,博士,讲师,研究方向为工业分析,通讯联系人,wangfangyz@126.com。

滴定法,目前普遍采用标准法^[4]测定酸酐含量,利用过量的强碱(氢氧化钠或氢氧化钾)与烯烃-酸酐共聚物中的酸酐反应,再用酸碱滴定测定体系中剩余强碱,以指示剂颜色消失为滴定终点,计算烯烃-酸酐共聚物中的酸酐含量。关于烯烃-酸酐共聚物酸酐官能团含量的少数文献报道都是使用化学滴定法^[5-8],这些方法都不能避免酸酐共聚物中已水解的二元羧酸和其他酸性物质对测试结果带来的干扰,结果的准确性存在问题。

为了解决这个问题,建立了一种新的酸酐值测定方法。这种方法首先使用1-二甲氨基萘-5-磺酰肼^[9-10]与烯烃-酸酐共聚物中酸酐基团反应,然后利用高效液相色谱仪测定剩余的1-二甲氨基萘-5-磺酰肼,从而间接推算出共聚物中的酸酐值。这种方法避免了滴定法中已水解成羧酸部分或其他酸性物质对测定结果的干扰,相较于滴定法更为准确可靠,可以更准确地测定马来酸酐共聚物的酸酐值,从而更好地控制和优化其性能和下游应用。

1 实验部分

1.1 试剂和溶液

乙烯-马来酸酐共聚物样品($M_w = 48\ 000$,自制)^[11],1-二甲氨基萘-5-磺酰肼(97%,上海TCI公司),甲醇、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基苯胺(DMA)(色谱纯,上海Dikma公司),超纯水(电阻率 $>18.2\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 仪器与设备

1260 II 高效液相色谱仪(美国Agilent公司),色谱柱为Agilent XDB-C18($5\ \mu\text{m}\times 4.6\ \text{mm}\times 250\ \text{mm}$),检测器为VWD检测器;SCS XJ220A分析天平(瑞士Precisa公司,精度0.1 mg)。

1.3 色谱条件

流动相A:超纯水,流动相B:甲醇;柱温: 35°C ,检测器波长: $230\ \text{nm}$,流速: $1.0\ \text{mL}/\text{min}$,进样量: $5.0\ \mu\text{L}$,等度洗脱程序:流动相A和B的体积比为50:50。

1.4 标准溶液的配制

精密称取0.1 g(精确至0.000 1 g)1-二甲氨基萘-5-磺酰肼于50 mL容量瓶中,用甲醇溶解定容摇匀后作为标准一级储备溶液备用;分别称取0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g的标准一级储备溶液于50 mL容量瓶中,用甲醇定容摇匀后配置成7、14、21、28、35 mg/L的标准溶液。

1.5 样品预处理

取待测酸酐共聚物样品0.5 g(精确至0.000 1 g)

于预先称重的100 mL回流管中,再加入10 mL无水DMF溶解。准确称取6.0 g(精确至0.000 1 g)1-二甲氨基萘-5-磺酰肼至50 mL容量瓶,无水DMF定容。向回流管中缓慢滴加上述50 mL衍生化溶液(约30 min),滴加完后用少量DMF润洗容量瓶内壁并倒入回流管中, 90°C 回流反应60 min后准确称取回流管和反应液总重,称取混匀后的反应液0.5 g于50 mL容量瓶,用甲醇定容摇匀,再称取1.0 g于50 mL容量瓶,甲醇定容。

1.6 样品检测

采用上述的色谱条件对预处理后样品溶液进行测定,记录定量1-二甲氨基萘-5-磺酰肼的峰面积;代入峰面积-浓度标准曲线得衍生化反应后1-二甲氨基萘-5-磺酰肼的剩余量,反推酸酐官能团的真实含量。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件选择

2.1.1 衍生化试剂的选择

分别选用衍生化试剂1-二甲氨基萘-5-磺酰肼、*N,N*-二甲基对苯二胺、4-氯苄胺、*N,N*-二甲基苄胺与乙烯-马来酸酐共聚物(滴定法酸酐值为73.62%)进行衍生化反应,准确控制乙烯-马来酸酐共聚物中酸酐官能团和衍生化试剂的摩尔比为1:5。以无水DMF为溶剂, 90°C 回流进行衍生化反应,得到待测液。通过测定计算剩余衍生化试剂的量,反推酸酐官能团的含量。各衍生化试剂测出试样酸酐值结果如表1所示,根据测试结果衍生化试剂选用1-二甲氨基萘-5-磺酰肼衍生化效率最高。

表1 不同衍生化试剂酸酐值测定结果

衍生化试剂	酸酐值测定结果/%
<i>N,N</i> -二甲基对苯二胺	65.99
4-氯苄胺	66.18
<i>N,N</i> -二甲基苄胺	52.27
1-二甲氨基萘-5-磺酰肼	73.18

2.1.2 衍生化溶剂选择

选用衍生化试剂1-二甲氨基萘-5-磺酰肼与乙烯-马来酸酐共聚物(滴定法酸酐值为73.62%)进行衍生化反应,准确控制乙烯-马来酸酐共聚物中酸酐官能团和衍生化试剂的摩尔比为1:5。分别以无水DMF或DMA为溶剂, 90°C 回流进行衍生化反应,得到待测液。通过测定计算剩余衍生化试剂的量,反推酸酐官能团的含量。不同溶剂测出试样

酸酐值结果如表 2 所示,根据测试结果溶剂选用 DMF 衍生化效率最高。

表 2 不同溶剂酸酐值测定结果

溶剂	酸酐值测定结果/%
DMF	73.18
DMA	70.36

2.2 HPLC 色谱图

按照 1.3 的色谱进样分析方法,DMF 和乙烯-马来酸酐共聚物样品衍生化后的 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼能够较好地分离,且峰型对称,如图 1 所示。

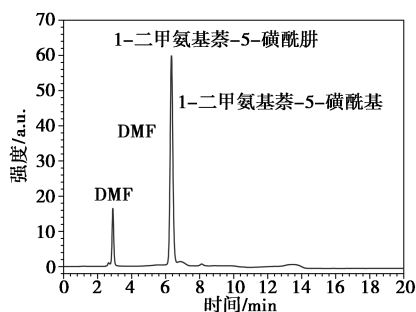


图 1 试样衍生化后的测试图谱

2.3 方法学验证

2.3.1 标准品工作曲线

采用上述的色谱条件对不同浓度的标准溶液进行测定,记录目标组分的峰面积,绘制峰面积-浓度标准曲线,得到标准曲线线性方程,见表 3。

表 3 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼标准溶液的线性范围、线性回归方程、相关系数

线性范围/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性方程	相关系数 R^2
7.0~42.0	$Y=77.80X+0.68$	0.9998

2.3.2 精密度实验

分别称取 6 份不同质量的同一批次聚乙烯-马来酸酐共聚物样品,制样条件参照 1.5,采用上述的色谱条件进行分析,记录剩余衍生化试剂 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼的峰面积,利用标准曲线计算得到剩余 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼含量,反推酸酐官能团的真实含量,以测得的含量计算相对标准偏差 (RSD),结果如表 4 所示。

表 4 精密度实验 ($n=6$)

样品	测试含量/%	RSD /%
聚乙烯-马来酸酐共聚物	70.13 69.89 69.47 70.18 70.05 69.59	0.42

从表 4 可以看出,该方法测定结果的 RSD 符合精密度要求,重复性较好。

2.3.3 加标回收实验

称取已知组分含量的 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼溶液 9 份加入聚乙烯-马来酸酐共聚物样品中,再分别定量加入 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼标准溶液,采用上述的色谱条件测定,计算 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼加标回收率,结果如表 5 所示。

表 5 样品的加标回收率实验 1

次数	已知含量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加入含量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定含量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %
1		4.12	10.20	100.49
2		4.12	10.13	98.79
3		4.12	10.19	100.24
4		5.99	12.03	99.67
5	6.06	5.99	12.08	100.50
6		5.99	12.04	99.83
7		8.05	14.06	99.38
8		8.05	14.08	99.63
9		8.05	14.20	101.12
平均值				99.96
RSD				0.70

从表 5 中可以看出,分析方法回收率在 98.79%~101.12%,说明该方法检测准确度高。

配制 10% 聚乙烯-马来酸酐 DMF 溶液 5 份,分别向溶液中加入聚乙烯-马来酸酐共聚物,加入过量的 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼标准溶液,再采用上述的方法进行制样和检测,计算酸酐的摩尔数,进行加标回收率实验,结果如表 6 所示。

表 6 样品的加标回收率 2

次数	原始酸酐的 摩尔数/mol	加标后酸酐计算 总摩尔数/mol	酸酐测定 摩尔数/mol	回收率/ %
1		0.006173	0.006155	99.30
2		0.006118	0.006178	102.36
3	0.003573	0.007071	0.007015	98.41
4		0.008582	0.008623	100.82
5		0.008580	0.008634	101.09

从表 6 中可以看出,分析方法回收率在 98.41%~102.36%,说明该方法检测准确度有保障。

2.4 与化学滴定法的对比

分别称取 5 份不同批次聚乙烯-马来酸酐共聚

物样品, 制样条件参照 1.5, 采用上述的色谱条件进行分析, 记录剩余衍生化试剂 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼的峰面积, 利用标准曲线计算得到剩余 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼含量, 反推酸酐官能团的真实含量与采用化学滴定法测得酸酐含量进行对比。

表 7 液相外标法和化学滴定法数据对比

批次	衍生化液相法测定酸酐含量/%	化学滴定法测定酸酐含量/%
EMA-1	65.42	66.01
EMA-2	70.36	71.03
EMA-3	69.55	69.98
EMA-4	67.96	68.66
EMA-5	63.23	63.83

从表 7 中可以看出, 乙烯-马来酸酐共聚物酸酐值采用化学滴定法测定结果较衍生化液相法测定酸酐结果高。而且化学滴定法测定直接水解后测定羧酸官能团再反推酸酐官能团含量, 缺点是无法扣除样品中可能已水解的微量羧酸官能团, 因此, 实测值偏高。采用衍生化液相法测定聚乙烯-马来酸酐共聚物的酸酐含量能够排除水解后的酸对检测干扰。

2.5 抗干扰实验

分别称取 4 份同一批次聚乙烯-马来酸酐共聚物样品, 制样条件参照 1.5, 并在每一份样品中分别加入 0、0.01、0.02、0.03 g 马来酸, 采用上述的色谱条件进行分析, 记录剩余衍生化试剂 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼的峰面积, 利用标准曲线计算得到剩余 1-二甲氨基萘-5-磺酰肼含量, 反推酸酐官能团的真实含量与采用化学滴定法测得酸酐含量进行对比。结果如表 8 所示。

表 8 抗干扰实验数据

样品	马来酸/g	衍生化液相法测定酸酐含量/%	化学滴定法测定酸酐含量/%
1	0	69.89	70.66
2	0.01	70.18	71.84
3	0.02	70.13	72.55
4	0.03	70.05	73.49

从表 8 中可以看出, 随着马来酸的加入量增加, 衍生化后测定含酸酐的共聚物中酸酐值的方法测得的酸酐含量并未有明显变化或呈现递增趋势; 而采

用化学滴定法测定的酸酐含量随着马来酸的加入, 测定的酸酐值逐渐增加, 表明该方法能够抗酸干扰, 检测的准确度更高。

3 结论

建立了一种新的酸酐值测定方法, 该方法首先使用 1-二甲氨基萘磺酰肼与烯烃-酸酐共聚物中的酸酐基团反应。然后利用高效液相色谱仪测定剩余的 1-二甲氨基萘磺酰肼, 从而间接推算出共聚物中的酸酐值。传统的滴定法容易受到已水解成羧酸部分或其他酸性物质的干扰, 导致测定结果不准确。新方法通过化学反应和高效液相色谱分离, 有效避免了这些干扰。高效液相色谱仪在测定过程中具有高分辨率和高灵敏度, 能够精确分离和定量分析复杂混合物中的特定成分, 从而提高酸酐值测定的准确性和可靠性。该方法适用于烯烃-酸酐共聚物的酸酐值测定, 能够更准确地控制其性能和优化下游应用, 提升产品质量和稳定性。

参考文献

- [1] Phetwarotai W, Zawong M, Phusunti N, *et al.* Toughening and thermal characteristics of plasticized polylactide and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films; Influence of compatibilization [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183(8): 346-357.
- [2] 聂扬扬, 杨观涛, 王海燕, 等. 改性苯乙烯-马来酸酐共聚物色谱固定相用于磷脂分离分析[J]. *色谱*, 2023, 41(10): 921-928.
- [3] 孙蕊, 孙凡淇, 董宴华, 等. 聚 α -烯烃对苯乙烯-马来酸酐共聚物的改性及应用研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(10): 139-142.
- [4] ASTM.D 3644—15. Standard test method for acid number of styrene-maleic anhydride resins[S]. US: ASTM, 2015.
- [5] 杨振宇, 唐炳涛, 张淑芬, 等. 苯乙烯-马来酸酐共聚物中酸酐含量测定方法研究[J]. *高分子通报*, 2011, (11): 64-68.
- [6] 廖正福, 李达凡, 罗朝明. 苯乙烯/马来酸酐共聚物的合成及性能研究[J]. *弹性体*, 2004, (6): 19-21.
- [7] 盘文辉, 陈勇. 苯乙烯-马来酸酐共聚物中的酸酐官能团含量测定[C]. 第二十届中国覆铜板技术研讨会论文集, 2019.
- [8] 高永芝, 张建斌, 刘建伟. 酸碱滴定法测定马来酸酐接枝聚丙烯中的酸酐含量[J]. *工程塑料应用*, 2005, (5): 46-48.
- [9] 龚淑果, 梁勇, 唐丽云, 等. 丹磺酰肼衍生-高效液相色谱-荧光检测法测定包装纸中的甲醛和乙醛[J]. *色谱*, 2017, 35(7): 755-759.
- [10] 王芳, 罗敏, 黄杰军, 等. 丹磺酰肼衍生-高效液相色谱-荧光检测器法测定水中痕量 3-羟基丙醛[J]. *理化检验: 化学分册*, 2024, 60(1): 79-82.
- [11] 张留乔, 丁克鸿, 王根林, 等. 一种烯烃功能聚合物的制备方法及其应用; CN 202310660342.5[P]. 2023-09-12. ■