

# 丁烯二酸三乙基錫酯的共聚\*

胡宏紋 王德粉 周庆立 林思聰 生楚君 顧庆超

(南京大学化学系)

为了研究金属原子的存在对聚合物性能的影响,作者等除合成二甲基丙烯酸二烷基錫酯  $R_2Sn[OCO-C(CH_3)=CH_2]_2$ <sup>[1]</sup>, 研究它們和甲基丙烯酸甲酯的共聚,并測定共聚物的物理性能<sup>[2]</sup>外,还合成了順-及反-丁烯二酸的三乙基錫酯  $(C_2H_5)_3SnOCOCH=CHCO-OSn(C_2H_5)_3$ , 并研究它們与苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚合反应。本文报告后面一項工作。

丁烯二酸与三乙基錫氧化錫  $(C_2H_5)_3SnOH$  或六乙基氧化錫  $(C_2H_5)_3Sn-O-Sn(C_2H_5)_3$  在无水乙醇中作用,生成丁烯二酸三乙基錫酯(熔点:順式 116—118°, 反式:182—184°)。順丁烯二酸三乙基錫酯和苯乙烯的混合物聚合后生成透明的有机玻璃。反丁烯二酸三乙基錫酯在冷的苯乙烯中溶解度很小,加热后溶解,聚合得到的聚合物为白色粉末。将这两种聚合物溶解于苯,再用甲醇将聚合物沉淀出来,过滤分离后,放在 Soxhlet 提取器中,用甲醇提取,以除去未作用的单体。分析結果証明聚合物經提取后仍含有錫。将反丁烯二酸三乙基錫酯溶于氯苯中,加入引发剂后回流数小时,冷却后有晶体析出,其熔点与原料相同,将母液用大量甲醇稀释,亦无沉淀析出,說明它不能自聚。用类似方法証明順丁烯二酸三乙基錫酯也不能自聚。因此,上述含錫聚合物为丁烯二酸三乙基錫酯与苯乙烯的共聚物。从聚合物的热机械曲綫(图 1)可以看出它們的玻璃化温度比聚苯乙烯显著提高。

順丁烯二酸三乙基錫酯和甲基丙烯酸甲酯的混合物聚合后也得到透明的有机玻璃。順丁烯二酸三乙基錫酯在冷的甲基丙烯酸甲酯中溶解度很小,加热时才能溶解,溶液温度降低,錫酯立即析出。因此,我們最初认为得到的是錫酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物。但将聚合物样品溶解于苯,随后用甲醇把它沉淀出来,再用甲醇长时间地提取,干燥后样品中并不含錫。将聚合物样品飽成粉末后,直接用甲醇提取,提取后的样品也不含有錫。从甲醇提取液中蒸去溶剂,再分析

剩余物中的含錫量,由此計算出来的含錫总量与配料中的含錫量相近。因此,得到的有机玻璃并不是含錫的共聚物,可能是順丁烯二酸三乙基錫酯和聚甲基丙烯酸甲酯生成的固

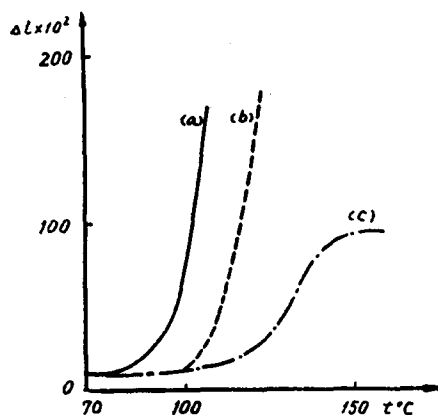


图 1 热机械曲綫

- (a) S 聚合物  $\tau_g = 96^\circ\text{C}$
- (b) S + 5% 順 Sn 酯  $\tau_g = 108^\circ\text{C}$
- (c) S + 5% 反 Sn 酯  $\tau_g = 120^\circ\text{C}$

\* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

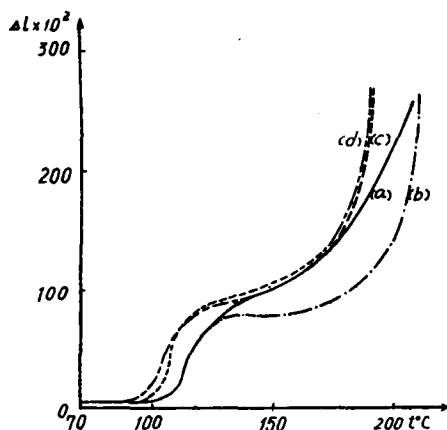


图2 热机械曲线

- (a) MMA 聚合物  $\tau_g = 110^\circ\text{C}$   
 (b) MMA + 3% 顺 Sn 酯  $\tau_g = 110^\circ\text{C}$   
 (c) MMA + 5% 顺 Sn 酯  $\tau_g = 101^\circ\text{C}$   
 (d) MMA + 10% 顺 Sn 酯  $\tau_g = 99.5^\circ\text{C}$

体溶液。将不同分量的顺丁烯二酸三乙基锡酯与甲基丙烯酸甲酯混合后进行共聚。从所得聚合物的热机械曲线(图2)可以看出:加入锡酯分量愈多,聚合物的玻璃化温度愈低。说明顺丁烯二酸三乙基锡酯起了增塑剂的作用。

将反丁烯二酸三乙基锡酯和甲基丙烯酸甲酯溶解于氯苯中,聚合后,用甲醇将聚合物沉淀出来,所得沉淀用甲醇提取,每隔一小时取出一部分聚合物,干燥后测定含锡量。实验结果说明聚合物中锡的含量随着提取时间的加长而不断降低,最后接近于零。因此,反丁烯二酸三乙基锡酯也没有和甲基丙烯酸甲酯发生共聚。

## 实 验 部 分\*

### 顺丁烯二酸三乙基锡酯

将 13.0 克(0.11 克分子)顺丁烯二酸和 48 克(0.11 克分子)六乙基氧化锡溶解于 150 毫升无水乙醇中。在水浴上回流 2 小时,然后蒸出大部分乙醇(约 120 毫升)。冷却后有无色晶体析出。将晶体滤出并用冷的乙醇洗涤。干燥后的顺丁烯二酸三乙基锡酯重 47.5 克(80%),熔点  $112-115^\circ$ 。从 1,4-二氧六环中重结晶后,熔点:  $116-118^\circ$ 。

分析:  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Sn}_2$

计算值%: C, 36.56; H, 6.09; Sn, 45.24

实验值%: C, 36.27, 36.30; H, 5.93, 5.69; Sn, 45.11, 45.13

用三乙基氢氧化锡代替六乙基氧化锡时,顺丁烯二酸三乙基锡酯的产量为 65%。

### 反丁烯二酸三乙基锡酯

将 9.4 克(0.08 克分子)反丁烯二酸, 35.0 克(0.08 克分子)六乙基氧化锡和 150 毫升无水乙醇一起回流 6 小时,冷却后有无色晶体析出。过滤干燥后重 35.5 克(84%),熔点  $180-184^\circ$ 。从乙醇或乙酸乙酯中重结晶后,熔点  $182-184^\circ$ 。

分析:  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Sn}_2$

计算值%: C, 36.56; H, 6.09; Sn, 45.24

实验值%: C, 36.39, 36.00; H, 6.41, 6.34; Sn, 45.18, 45.25

用三乙基氢氧化锡代替六乙基氧化锡时,反丁烯二酸三乙基锡酯的产量为 65%。

### 反丁烯二酸三乙基锡酯与苯乙烯的共聚

将苯乙烯 4.80 克,反丁烯二酸三乙基锡酯 2.00 克,过氧化苯甲酰 25 毫克放在聚合管中,减压(10 毫米),抽出管中的空气后通入用 Fischer 溶液洗涤过的氮气。重复减压和通

\* 元素分析由王源身、叶温温、张道信、何纪元代作。热机械曲线由华幼雍、胡国有代作,谨此致谢。

入氮气四次后将聚合管封好。在 135—140° 的聚合炉中加热 9 小时。冷却到室温后，将产物用 20 毫升苯溶解，再加 500 毫升甲醇使聚合物沉淀出来。过滤后放在 Soxhlet 提取器中用甲醇提取 4 小时和 5 小时后，各取出一部分聚合物，干燥至恒重，重复分析其中的含锡量。分析结果如下：

第一次 Sn, %: 12.47 12.52

第二次 Sn, %: 12.35 12.48

将提取后的聚合物粉末加压成型后用 Hoppler 稠度计测定热机械性能(压力 2.5 千克,升温速度 1°C/分钟,恒温时间每次 10 分钟),根据所得热机械曲线(见图 1)读出的玻璃化温度为 120°C。

### 顺丁烯二酸三乙基锡酯与苯乙烯的共聚

将 4.275 克苯乙烯, 0.225 克顺丁烯二酸三乙基锡酯和 14 毫克过氧化苯甲酰封闭在聚合管中,在恒温槽中加热 48 小时(温度从 55° 开始。最后达到 100°),冷却后得到透明的有机玻璃。

将所得聚合物照前一节中叙述的方法溶解和沉淀后,用甲醇提取。每隔一小时取出一部分聚合物,干燥后分析其中的含锡量。结果如下:

第一次 Sn, %: 1.56

第二次 Sn, %: 1.24

第三次 Sn, %: 1.30

将提取过的聚合物加压成型后,测定其热机械性能。从所得热机械曲线(见图 1)读出的玻璃化温度为 109°C。将 2.00 克顺丁烯二酸三乙基锡酯和 20 毫克过氧化苯甲酰溶解在 10 毫升苯中,加热回流 12 小时后,将溶液滴入大量甲醇中,并无沉淀析出。

### 反丁烯二酸三乙基锡酯与甲基丙烯酸甲酯混合物的聚合

将 2.40 克甲基丙烯酸甲酯, 2.00 克反丁烯二酸三乙基锡酯, 3.00 克氯苯, 22 毫克过氧化苯甲酰照前面叙述的方法封入聚合管中,并在同样条件下进行聚合。溶液冷却后,滤出沉淀出来的锡酯,滤液在猛烈搅拌下滴入 300 毫升甲醇中。沉淀出来的聚合物放在 Soxhlet 提取器中,用甲醇提取 5 小时,每隔一小时取出一部分聚合物,干燥至恒重后,测定其含锡量。所得结果如下:

第一次 Sn, %: 0.50

第二次 Sn, %: 0.46

第三次 Sn, %: 0.75

第四次 Sn, %: 0.30

第五次 Sn, %: 0.14 (接近实验误差范围)

将 3.00 克反丁烯二酸三乙基锡酯, 氯苯 6.00 克, 过氧化苯甲酰 60 毫克用上面的方法封入聚合管中,在同一温度下加热 9 小时,冷却后过滤,得到晶体 2.80 克,熔点 176.5—178.5°,即为原来的锡酯。将母液滴入甲醇中时无沉淀生成。

### 顺丁烯二酸三乙基锡酯与甲基丙烯酸甲酯混合物的聚合

将 10.952 克甲基丙烯酸甲酯 0.576 克顺丁烯二酸三乙基锡酯和 23 毫克偶氮二异丁腈放在锥形瓶中,在 85—90° 下加热,进行预聚,待溶液变稠后倒入模型中,封闭后在 55° 下加热 36 小时。得到的聚合物为透明的平板有机玻璃。用同样方法得到含锡量不同的

样品(錫酯的百分含量分別为 3%, 5%, 和 10%)。

將所得样品用 Hoppler 稠度計測定热机械性能, 从热机械曲綫上讀出的玻璃化温度分別为 110°, 101°, 99.5°。

將錫酯含量为 5% 的聚合物 26 克加热溶解于 750 毫升苯中, 然后将溶液慢慢加入 1200 毫升甲醇中, 同时猛烈攪拌, 將析出的沉淀滤出, 用甲醇洗滌后在減压下干燥, 产物重 23 克。含錫量在 0.1% 以下, 即在实验誤差范围内。將同样的聚合物在車床上鉋細后, 分析其含錫量, 两次分析 (2.10; 2.14) 的平均值为 2.12%。取一部分样品精确称量后直接用甲醇提取 10 小时, 干燥后含錫量降至 0.1% 以下。將甲醇溶液蒸干后, 將剩余物分解, 測定其中含錫总量, 再根据原来所用样品重量計算, 含錫量为 1.96%。

## 摘 要

合成了順-及反-丁烯二酸三乙基錫酯, 并研究了它們和苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的共聚合反应。两种錫酯都能与苯乙烯共聚, 与甲基丙烯酸甲酯未能得到共聚物。

## 参 考 文 献

- [1] J. C. Motermoso, T. M. Andrews, L. P. Marinelli, *J. Polymer Sci.* **32**, 523 (1958); 瘦育宸, 科学通报 **1959**, 89; Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев, М. Ф. Шостаковский, С. П. Калинина, Г. И. Кузнецова, В. В. Борисенко, *Высокомол. соед.* **1**, 482, 1507 (1959); М. Ф. Shostakovskii, S. P. Kalinina, V. N. Kotrelev, D. A. Kochkin, G. I. Kuznetsova, L. V. Laine, A. I. Borisova, V. V. Borisenka, *J. Polymer Sci.* **52**, 223 (1961).
- [2] 胡宏紋、王德粉等, 未发表的工作。

## COPOLYMERIZATION OF TRIETHYLTIN MALEATE AND FUMARATE WITH STYRENE AND METHYL METHACRYLATE

HU HUNG-WENG, WANG DE-FENG, CHOW CHING-LIH, LIN SY-TSONG,  
SUN TSU-CHUN AND KOO CHING-CHAU  
(Nanking University)

### ABSTRACT

Triethyltin maleate and fumarate were synthesized and copolymerized with styrene and methyl methacrylate. Copolymers were obtained only when styrene was used.