

·研究简报·

马来酸二丁基锡的合成及其共聚合*

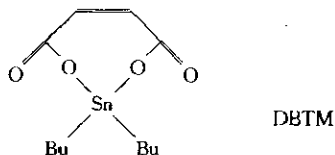
刘云桥 金根河 李福绵

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 马来酸二丁基锡, 醋酸乙烯酯, 交替共聚物, 光聚合

关于马来酸酐^[1], 马来酰亚胺-N-取代物^[2,3]与富电子烯类单体如苯乙烯, 醋酸乙烯酯, 烯基烷基醚类的共聚合已有较详细的报道. 然而关于马来酸含金属衍生物如马来酸二丁基锡(DBTM)与富电子烯类单体的共聚合公开报道较少. 本文由马来酸酐与二丁基锡氧化物合成了马来酸二丁基锡单体, 并研究了它与醋酸乙烯酯在自由基引发剂下及在紫外光引发下的共聚合. 所得共聚物可作为PVC的高分子稳定剂, 也可考虑作为高分子有机锡催化剂来使用.

关于马来酸二丁基锡单体的合成, 由于二丁基锡氧化物与马来酸酐有可能生成锡原子数为2~4的寡聚环状单体等, 我们在温和条件下以较高产率得到了如下式的马来酸二丁基锡单体. 即0.105 mol的二丁基锡氧化物与0.1 mol的马来酸酐在80 ml四氢呋喃中, 50℃下搅拌反应12 h. 滤掉未反应的微量二丁基锡氧化物后, 旋转蒸发掉溶剂可得粗产物. 用乙酸乙酯-石油醚重结晶, 则以90%产率得到熔点为113~115℃的白色晶体.



元素分析: 实测值(%) C:41.67, H:5.85, Sn:34.40*

计算值(%) C:41.55, H:5.81, Sn:34.19

* Sn 采用 ICP 法测定

红外光谱在 1720 cm^{-1} 处有与碳-碳双键共轭的 $\text{C}=\text{O}$ 键峰、 1580 cm^{-1} 处有碳-碳双键、 1285 cm^{-1} 、 1085 cm^{-1} 处有 $\text{C}-\text{O}$ 键的特征吸收峰.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3): 6.27(s, 2H, $-\text{HC}=\text{CH}-$), 1.80~1.27(m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0.99~0.82(t, 6H, $-\text{CH}_3$)

GPC 及 MS(FAB)测定结果表明没有 Sn 原子数大于2的低聚物, 主要产物是 DBTM 单体. DBTM 能溶于除石油醚外的一般有机溶剂.

像马来酸酐一样, DBTM 难于均聚, 但易于与富电子单体共聚合. 这种聚合是通过形

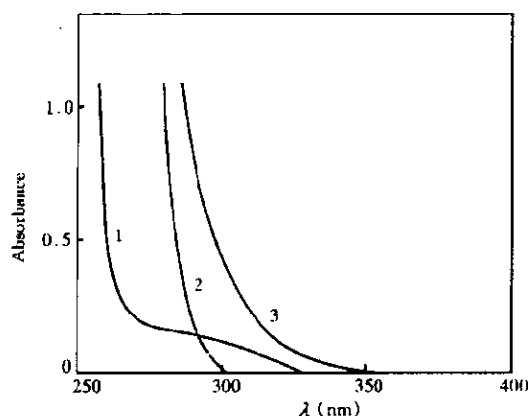


Fig. 1 Absorption spectra of DBTM, VAc and their mixture at room temperature in cyclohexane

[1] VAc(5.3 mol/L); [2] DBTM(0.02 mol/L); [3] [A] + [B]

成电荷转移复合物过程来进行的。

图 1 是 VAc 加入到 DBTM 前后的紫外吸收光谱图, 可以看到有新的吸收产生, 表明和马来酸酐一样, 它和给电子双键化合物形成了基态电荷转移复合物 (CTC), 从而它们之间可以进行交替共聚合, 聚合是在苯中以 AIBN 引发, 转化率控制在 10% 以下进行, 测定 Sn 含量确定共聚物组成。

表 1 是 DBTM 与 VAc 用 AIBN 引发共聚合时起始投料 (f_1 %) 与共聚物中的组成 (F_1 %) 关系。可以看到 VAc 与 DBTM 共聚时呈现典型的交替共聚特征。

Table 1 Molecular fraction of DBTM in the feed mixtures (f_1) and in the copolymers (F_1) initiated by AIBN

f_1 (%)	3.0	5.0	8.0	11.0	15.0	20.0	30.0	50.0
F_1 (%)	46.6	47.2	48.4	47.8	48.7	51.0	51.0	51.5

DBTM 与 VAc 所形成的 CTC, 在紫外光下也可以发生交替共聚合。表 2 是 1:1 摩尔比的 DBTM 与 VAc 在 385 nm 紫外光照下不同转化率下的共聚物组成。聚合是在除氧气氛下不加任何光敏剂进行的。

Table 2 Percentage of conversion (Conv.) and molecular fraction of DBTM in the copolymers (F_1)

DBTM-VAc(1:1 mol) polymerized by UV irradiation at 365 nm

Conv. (%)	1.2	2.2	3.0	3.8
F_1 (%)	47.3	49.8	51.5	51.9

可以看到, 无论是自由基引发剂还是紫外光照射下, DBTM 皆可与富电子烯类单体 VAc 进行聚合, 其聚合能力与马来酸酐相似, 所得聚合物皆为交替共聚物。

REFERENCES

- 1 Kazuo Kiyoto, Akiza Nazita, Akiza Miki. Japan patent, 7330, 1973, 9:622~628
- 2 Asmus E, Kropp B, Moczko F M. Z Aual Chem, 1971, 256:276~278
- 3 Andrews T M, Bower F A, Lalibert B R, et al. J Am Chem Soc, 1958, 80:4102~4104
- 4 Li X F, Chen G H, Li S J, et al. Makromol Chem, Rapid Commun, 1988, 9:195~202

SYNTHESIS AND COPOLYMERIZAION OF DIBUTYLTIN MALEATE

LIU Yunqiao, JIN Genhe, LI Fumian

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Dibutyltin maleate (DBTM) was synthesized by the reaction of maleic anhydride with dibutyltin oxide in THF at 50°C for 12 h. The monomer was characterized to be monomeric which containing only one tin atom by ICP, GPC, ¹H-NMR, FT-IR and elemental analysis. Its copolymerization with VAc using AIBN or under the UV irradiation was carried out. The CTC formation of DBTM with VAc was confirmed by absorption spectra. A typical alternative copolymer was obtained either by AIBN or upon UV irradiation as maleic anhydride did.

Key words Dibutyltin maleate, Vinyl acetate, Alternative copolymer, Photopolymerization