

· 研究简报 ·

## 二烷基锡聚合物的研究

### III. 顺丁烯二酸二丁基锡酯与丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯的共聚合\*

吴元辉 杨梅英 陈鸿熙

(福建师范大学,福州,邮政编码: 350007)

**关键词** 顺丁烯二酸二丁基锡酯、有机锡共聚物、竞聚率、 $^1\text{H-NMR}$ 、IR

近年来,新的有机锡聚合物的合成及其在许多领域内的应用研究取得很大的进展<sup>[1]</sup>,然而,侧链上带有有机锡基团的二烷(芳)基锡聚合物的研究报道较少。众所周知,二烷基锡化合物是一类重要的聚氯乙烯热稳定剂。制备对聚氯乙烯具有改性作用的有机锡共聚合型热稳定剂,以实现聚氯乙烯热稳定剂的高分子化和多功能化,是未来热稳定剂的发展方向之一<sup>[2,3]</sup>。我们已研究了顺丁烯二酸二丁基锡酯分别与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯的共聚反应及其共聚物对聚氯乙烯热稳定性的影响<sup>[4,5]</sup>。本文报道顺丁烯二酸二丁基锡酯分别与丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯的共聚反应。

#### 1. 原料

丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸丁酯(BA)为化学试剂,经减压蒸馏纯化。过氧化苯甲酰(BPO)经重结晶,熔程:102—103℃。苯、甲苯、甲醇、氯仿、丙酮、N,N'-二甲基甲酰胺均为分析纯,二甲亚砜为化学纯,苯经脱水处理。顺丁烯二酸二丁基锡酯(DBTM)按照前文<sup>[4]</sup>所述方法制备,熔点:101—102℃,元素分析结果:C, 41.50%; H, 5.84%; Sn, 34.28% (实验值), C, 41.83%; H, 5.81%; Sn, 34.29% (计算值)。

#### 2. DBTM 与 MA、BA 共聚反应竞聚率的测定

先将安瓿抽空、充氮,反复三次,将计算量的单体和引发剂用苯溶解,溶液通氮气后注入安瓿中,封口后置于  $75 \pm 0.2^\circ\text{C}$  恒温水浴中反应。间隔一定时间取出聚合管,用甲醇作沉淀剂,所得聚合物用苯重新溶解,甲醇沉淀,重复三次,经洗涤,真空干燥( $50 \pm 5^\circ\text{C}$ )至恒重。单体转化率控制在10%以下。MA-DBTM 共聚反应的单体总浓度为  $2.5\text{mol/l}$ , 引发剂浓度为  $1.25 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ ; BA-DBTM 共聚反应的单体总浓度为  $2.0\text{mol/l}$ , 引发剂浓度为  $1.0 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ 。

#### 3. 共聚合

将计算量的 DBTM 和苯装入聚合容器中,通氮,置于  $75 \pm 0.2^\circ\text{C}$  的恒温水浴中,待完

\* 1990年11月13日收到;福建省自然科学基金项目; 本文部分内容曾在1989年中国化学会高分子学术论文报告会上宣读。

全溶解后,将计算量的 MA (或 BA)、BPO 以一定方式加入反应器中,每隔一定时间取样(反应时间从单体滴加结束开始计算),用甲醇作沉淀剂,所得聚合物用苯重新溶解,甲醇沉淀,重复三次,经洗涤,真空干燥( $50 \pm 5^\circ\text{C}$ )至恒重。

#### 4. 采用 Gilman 和 Rosenberg 方法<sup>[6]</sup>测定含锡量

用美国 Varian 公司的 80MHzFT-80A 型核磁共振谱仪测定  $^1\text{H}$ -NMR 谱,用美国 Perkin-Elmer 577 型红外光谱仪测定 IR 光谱。用北京光学仪器厂的 LCT-精密天平进行热重分析。

#### 5. MA 或 BA( $M_1$ ) 与 DBTM ( $M_2$ ) 共聚合竞聚率

MA 或 BA 与 DBTM 共聚反应的实验数据分别示于表 1 和表 2。

表 1 MA 与 DBTM 共聚反应的实验数据

| 共聚物     | 投 料 比 |       | 得率<br>(wt%) | 共聚物<br>含锡量(wt%) | 共聚物组成 |       |
|---------|-------|-------|-------------|-----------------|-------|-------|
|         | $f_1$ | $f_2$ |             |                 | $F_1$ | $F_2$ |
| MA-DBTM | 0.80  | 0.20  | 6.69        | 3.33            | 0.974 | 0.026 |
| MA-DBTM | 0.70  | 0.30  | 9.51        | 4.09            | 0.967 | 0.033 |
| MA-DBTM | 0.60  | 0.40  | 4.06        | 4.29            | 0.964 | 0.036 |
| MA-DBTM | 0.50  | 0.50  | 3.15        | 5.78            | 0.952 | 0.048 |
| MA-DBTM | 0.30  | 0.70  | 2.07        | 15.62           | 0.818 | 0.182 |

采用 Fineman-Ross 方法<sup>[7]</sup>,在聚合反应初期生成的共聚物的组成比与投料比之间有如下关系:

$$F(f-1)/f = r_1(F^2/f) - r_2$$

式中  $F$  为投料比,  $f$  为组成比。

表 2 BA 与 DBTM 共聚反应的实验数据

| 共聚物     | 投料比   |       | 得率<br>(wt%) | 共聚物<br>含锡量(wt%) | 共聚物组成 |       |
|---------|-------|-------|-------------|-----------------|-------|-------|
|         | $f_1$ | $f_2$ |             |                 | $F_1$ | $F_2$ |
| BA-DBTM | 0.90  | 0.10  | 4.98        | 0.90            | 0.990 | 0.010 |
| BA-DBTM | 0.70  | 0.30  | 3.00        | 2.97            | 0.966 | 0.034 |
| BA-DBTM | 0.60  | 0.40  | 8.30        | 4.55            | 0.948 | 0.052 |
| BA-DBTM | 0.50  | 0.50  | 3.90        | 5.88            | 0.929 | 0.071 |
| BA-DBTM | 0.30  | 0.70  | 6.90        | 9.32            | 0.882 | 0.118 |

利用表 1 数据作图 1,求得  $r_1 = 12.67$ ,  $r_2 = 0.03$ 。利用表 2 数据作图 2,求得  $r_1 = 11.1$ ,  $r_2 = 0$ 。  $r_1 r_2 < 1$ ,说明 MA 或 BA 与 DBTM 易共聚合,此外,  $r_2$  近于或等于零,说明 DBTM 难以均聚。

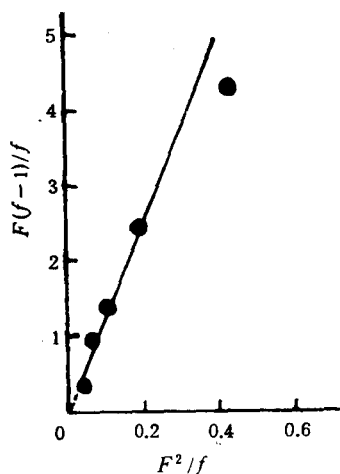


图1 MA-DBTM 共聚物的  
 $F(f-1)/f \sim F^2/f$

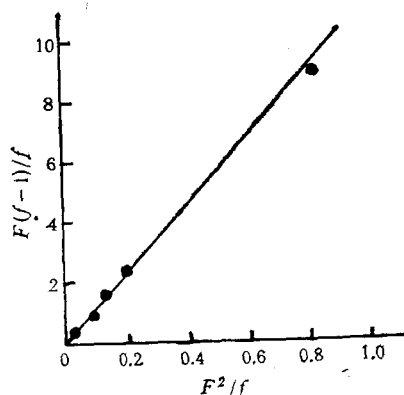


图2 BA-DBTM 共聚物的  
 $F(f-1)/f \sim F^2/f$

## 6. 共聚物的表征

当 DBTM:MA = 3:7 (摩尔比), (DBTM + MA): 苯 = 4:6 (重量比), 引发剂 BPO 为单体总摩尔数的 0.5% 时, 在  $75 \pm 0.2^\circ\text{C}$  下反应 22 小时, 经沉淀、纯化得到脆性白色固体, 产率 47.7%。当 DBTM:BA = 1:1 (摩尔比), (DBTM + BA): 苯 = 1:1 (重量比), BPO 用量为单体总摩尔数的 0.5% 时, 在  $75 \pm 0.2^\circ\text{C}$  下反应 19.5 小时, 经沉淀、纯化得到透明的弹性体, 产率 43.7%。

DBTM 均聚物不溶于氯仿<sup>[8]</sup>, 而聚合产物可溶于氯仿, 说明产物中不含有 DBTM 均聚物。聚丙烯酸甲酯和聚丙烯酸丁酯均溶于丙酮, 而两种聚合产物均不溶于丙酮, 说明其中不含有 PMA 和 PBA。因此, 两种聚合产物为 MA-DBTM 共聚物和 BA-DBTM 共聚物。MA-DBTM 共聚物 (DBTM 为 13.4 mol%) 和 BA-DBTM 共聚物 (DBTM 为 24.1 mol%) 均溶于苯和氯仿, 不溶于甲醇、丙酮和二甲基甲酰胺。

### (1) $^1\text{H-NMR}$ 谱

MA-DBTM 共聚物和 BA-DBTM 共聚物的  $^1\text{H-NMR}$  谱分别示于图 3 和图 4。

从图 3 和图 4 可以看出, 谱图中不出现 DBTM 中的  $-\text{CH}=\text{CH}-$  的化学位移 (6.29 ppm) 和丙烯酸酯中的  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  的化学位移, 有  $-\text{OCH}_3$  (或  $-\text{OCH}_2-$ )、 $\text{CH}_3-$ 、 $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CH}-$  基团的化学位移, 同时, 元素分析结果表明共聚物中含有锡原子, 所以共聚物由 DBTM 和 MA (或 BA) 结构单元构成<sup>[9,10]</sup>。

利用  $^1\text{H-NMR}$  谱计算共聚物组成为 DBTM:MA = 1:6.35 (化学分析结果: DBTM:MA = 1:6.46), DBTM:BA = 1:3.30 (化学分析结果: DBTM:BA = 1:3.15),  $^1\text{H-NMR}$  谱计算的共聚物组成与化学分析结果很好地吻合。

### (2) 红外光谱

MA-DBTM 共聚物和 BA-DBTM 共聚物的红外光谱分析表明, 在  $1730\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动特征吸收峰, 在  $1610-1550\text{cm}^{-1}$  范围出现  $\text{COO}^-$  ( $-\text{COOSn}$  基团)

的非对称伸缩振动特征吸收峰, 在  $576-561\text{cm}^{-1}$  范围出现  $-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}-$  的伸缩振动吸收峰<sup>[11-14]</sup>。

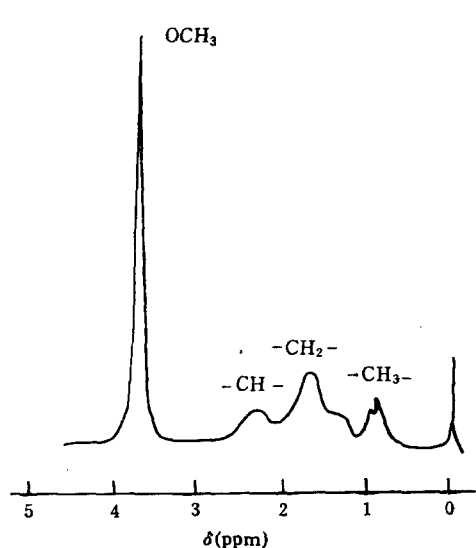


图3 Poly(MA-CO-DBTM) 的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图 ( $\text{CDCl}_3$ , 80MHz, TMS)

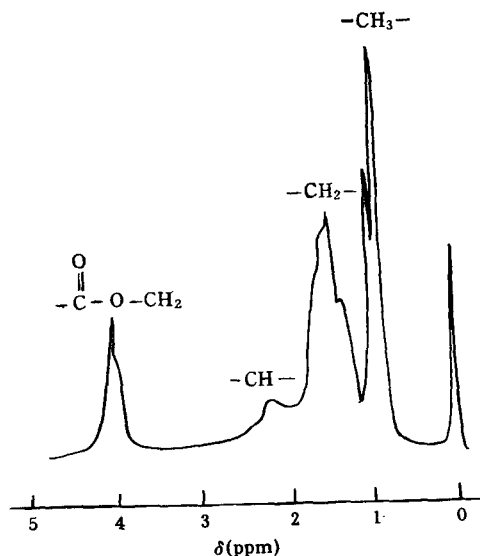


图4 Poly(BA-CO-DBTM) 的  $^1\text{H}$ -NMR 谱图 ( $\text{CDCl}_3$ , 80MHz, TMS)

### (3) 热重分析

热重分析结果如图5所示。从图5可知, MA-DBTM 共聚物和 BA-DBTM 共聚物

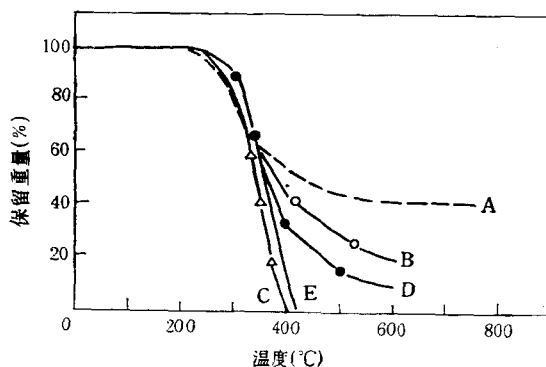


图5 TGA 曲线

(A) DBTM, (B) Poly(MA-CO-DBTM), (C) PMA, (D) Poly(BA-CO-DBTM), (E) PBA.

的热性能优于 DBTM, 而且由于有机锡基团的引入, 使得共聚物的热稳定性分别优于 PMA 和 PBA<sup>[15]</sup>。同时, 在 PVC 加工成型温度范围内, 没有失重现象发生。

### 7. 反应条件对共聚反应的影响

#### (1) MA 和 BA 的加入方式对共聚反应的影响

MA 和 BA 的加入方式对共聚反应的影响见表3和表4。从表3和表4可知, MA

和 BA 的加入方式对单体转化率和共聚物组成有较大影响。这是因为在共聚条件下，

表 3 MA 加入方式对共聚反应的影响\*

| MA 加入方式  | 投料比<br>(DBTM:MA) | 反应时间<br>(h) | 单体转化率<br>(wt%) | 共聚物组成<br>(DBTM:MA) |
|----------|------------------|-------------|----------------|--------------------|
| 一次加入     | 3:7              | 24          | 42.0           | 6.4:93.6           |
| 2h 内均匀加入 | 3:7              | 24          | 47.0           | 13.4:86.6          |

\* 反应条件：反应物浓度 40%；引发剂 BPO 用量为单体总摩尔数的 0.5%。

表 4 BA 加入方式对共聚反应的影响\*

| BA 加入方式    | 投料比<br>(DBTM:BA) | 反应时间<br>(h) | 单体转化率<br>(wt%) | 共聚物组成<br>(DBTM:BA) |
|------------|------------------|-------------|----------------|--------------------|
| 一次加入       | 3:7              | 8           | 40.3           | 5.6:94.4           |
| 2.5h 内均匀加入 | 3:7              | 8           | 53.0           | 10.3:89.7          |

\* 反应条件：反应物浓度 50%；引发剂 BPO 用量为单体总摩尔数的 0.5%。

$k_{22} < k_{21}$ ，而  $k_{11} > k_{12}$  的缘故。为了提高单体转化率和共聚物组成中 DBTM 的含量，均采用 MA(或 BA) 在一定时间内均匀加入的方法。上述实验结果与顺丁烯二酸甲基三丁基锡酯与丙烯酸甲酯共聚合的实验结果一致<sup>[9]</sup>。

(2) 单体组成比和引发剂加入方式对共聚反应的影响

DBTM:MA(BA) = 1:1 (摩尔比)，DBTM:MA(BA) = 3:7 (摩尔比)，BPO 用量为单体总摩尔数的 0.5%，且溶于 DBTM 的苯溶液中，MA 均在 2 小时内 (BA 均在 2.5 小时内)均匀滴加到反应器中，共聚单体组成比对单体转化率和共聚物组成的影响如图 6 所示。

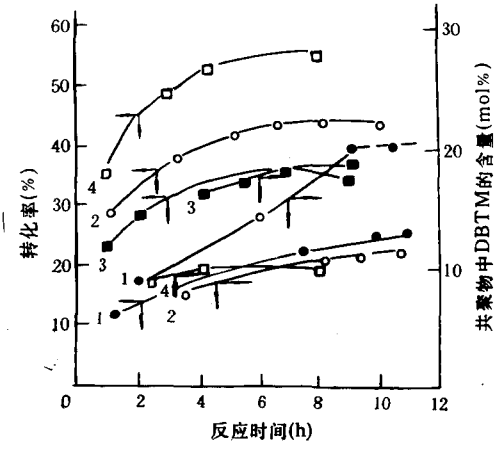


图 6 MA、BA 与 DBTM 的共聚合

(1) DBTM:MA = 1:1, (2) DBTM:MA = 3:7, (3) DBTM:BA = 1:1, (4) DBTM:BA = 3:7.

共聚物组成中 DBTM 的含量随着共聚单体组成比 DBTM/MA (BA) 的增大而提高;在同一共聚单体组成比时,随着聚合时间延长,共聚物中 DBTM 的含量随着单体转化率的提高而增加,这是由于  $r_1$  (MA 或 BA)  $\gg r_2$  (DBTM), 随着反应时间延长,共聚单体组成比 DBTM/MA(BA) 值增大的缘故。

引发剂 BPO 的加入方式不同对共聚反应的影响不大。

### 参 考 文 献

- [1] Rzaev, Z. M., Topics in Current Chemistry 104: Organotin Compounds, Springer-Verlag, New York, 1982.
- [2] 朱谱强,化工科技动态,1987,4,1.
- [3] 丁著明,现代化工,1987,7(4),22.
- [4] Chen, H. X., Wu, Y. H., and Jin, Z. Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, 41, 427.
- [5] 陈鸿熙、吴元辉、金章岩,福建师范大学学报(自然科学版),1989,增刊,51.
- [6] Gilman, H. and Rosenberg, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 3592.
- [7] Fineman, M. and Ross, S.D., *J. Polym. Sci.*, 1950, 5, 259.
- [8] 吴元辉、杨梅英,全国高分子学术讨论会论文预印集,成都,1989,p.68.
- [9] 吴元辉、许国强、杨梅英、甘景镐,应用化学,1985,2(3),18; *ibid.*, 1986, 3(6), 40.
- [10] Hdipi, K., *Die Macromol. Chem.*, 1973, 164, 283.
- [11] Socrats, G., Infrared Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 1980.
- [12] Reichle, W. T., *J. Polym. Sci.*, 1961, 49, 521.
- [13] Maslowsky, E. J., Vibrational Spectra of Organometallic Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.
- [14] Ikiadious, N. E., *Polymer*, 1983, 24, 1635.
- [15] 陈镜泓、李传儒编著,热分析及其应用,科学出版社,北京,1985.

## STUDIES ON THE DIALKYL TIN POLYMERS

### III. COPOLYMERIZATION OF DIBUTYL TIN MALEATE WITH METHYL ACRYLATE AND BUTYL ACRYLATE

WU Yuanhui, YANG Meiyang and CHEN Hongxi

(Fujian Teachers University, Fuzhou, Post code: 350007)

#### ABSTRACT

Benzoyl peroxide (BPO) was used for initiator in copolymerization of dibutyltin maleate (DBTM,  $M_2$ ) with methyl acrylate (MA,  $M_1$ ) in benzene and the reactivity ratios of copolymerization  $r_1$  and  $r_2$  were found to be 12.67 and 0.03, respectively. But in copolymerization of DBTM ( $M_2$ ) with butyl acrylate (BA,  $M_1$ )  $r_1$  and  $r_2$  were 11.1 and 0, respectively. The copolymerization conditions, such as amount of initiator, ratios of monomers and addition method of initiator were examined. Copolymers were characterized by  $^1\text{H-NMR}$ , IR, elemental and TG analyses. MA-DBTM copolymer is a white and brittle solid, while BA-DBTM copolymer is a transparent elastomer at room temperature.

**Key words** Dibutyltin maleate, Copolymer, Reactivity ratios, IR,  $^1\text{H-NMR}$