

顺丁烯二酸二烷基锡聚合物的研究

IV. 聚合动力学的研究*

吴 元 辉

(福建师范大学实验中心,福州,邮政编码: 350007)

杨 梅 英 陈 鸿 熙

(福建师范大学高分子研究所,福州,邮政编码: 350007)

摘 要

研究了用过氧化苯甲酰作为引发剂,顺丁烯二酸二丁基锡在苯溶液中的聚合反应。即使引发剂用量达到 10% 以上,其聚合速率和单体转化率都是低的。通过红外光谱、热重-差热分析和元素分析等对聚合物进行了表征。Poly (DBTM) 为白色脆性固体,不溶于普通的有机溶剂。测定了 DBTM 聚合反应的表现活化能 E_a 和聚合速率方程。

关键词 顺丁烯二酸二丁基锡、聚合反应动力学、红外光谱

顺丁烯二酸二丁基锡 (DBTM) 是聚氯乙烯有机锡热稳定剂之一。为了实现其高分子化和多功能化,我们已研究了 DBTM 分别与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯^[1], 丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯^[2]的共聚反应,测定了共聚单体的竞聚率,探讨了共聚物合成条件,对共聚物进行了表征。竞聚率测定结果表明: $r_{DBTM} = 0$ (或接近于 0),说明 DBTM 难以进行自由基均聚反应。本文报道 DBTM 均聚物的合成与表征及其均聚反应动力学等方面的研究成果。

实 验 部 分

1. 原料

二丁基氧化锡 (DBTO) 为化学纯;顺丁烯二酸酐为化学纯,经减压蒸馏;过氧化苯甲酰 (BPO) 经重结晶;苯和甲醇均为分析纯,苯经脱水处理。DBTM 按文献[1]所述方法合成,熔点 101—102°C。

2. DBTM 的聚合反应

聚合在 150ml 的反应器中进行,反应混合物约为 30ml。将计算量的 DBTM 和溶剂装入反应器中,待完全溶解后,通入净化氮气 1 小时,加入计算量的引发剂 BPO,继续通入净化氮气,振荡使其溶解,然后将反应器置于一定温度的恒温水浴中,在氮气保护下反应,间隔一定时间取样。以甲醇为沉淀剂,沉淀物用甲醇浸泡,抽滤,甲醇洗涤,重复三次,

* 1990 年 9 月 17 日收到;福建省自然科学基金资助项目;部分内容在 1989 年中国化学会高分子学术论文报告会宣读过。

真空干燥 ($50 \pm 5^\circ\text{C}$) 至恒重, 计算转化率。

3. 样品分析

元素分析采用意大利 CARLOERBA 公司 Mod 1106 型元素分析仪, 红外光谱采用美国 Perkin-Elmer 577 型红外光谱仪测定 (KBr 压片法), 热重和差热分析采用北京光学仪器厂的 LCT 精密天平。

元素分析结果: Poly (DBTM): C, 41.53; H, 6.24; Sn, 34.45. DBTM: C, 41.47; H, 6.07; Sn, 34.33. 按 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Sn}$ (DBTM) 计算: C, 41.83; H, 5.81; Sn, 34.29.

上述实验结果表明, Poly (DBTM) 和 DBTM 的元素分析结果基本相同, 且与计算值十分接近。

4. R_p 的测定

先将安瓿放入真空干燥器中反复抽真空和充净化氮气三次后, 将计算量的单体和 BPO 用苯溶解, 溶液在冰浴冷却情况下通氮气后注入安瓿中, 冰浴冷却密封。置于恒温水浴 ($\pm 0.2^\circ\text{C}$) 中聚合, 在一定时间后取出聚合管。以甲醇作沉淀剂, 根据 2 的方法对沉淀物进行净化和干燥, 单体的转化率控制在 10% 以下。根据沉淀物重量、单体的摩尔质量、反应物的体积和反应时间求得 R_p 。

结果与讨论

1. 引发剂用量对 DBTM 聚合反应的影响

以苯为溶剂, DBTM 浓度为 1.79mol/l , 使用不同量的引发剂 BPO, 在 $80 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 下反应 50 小时, 分别测定其单体转化率, 结果如表 1 所示。

表 1 引发剂用量与单体转化率的关系

DBTM (g)	苯 (g)	BPO* (mol%)	反应时间 (h)	转化率 (wt%)
5.0	6.0	0.43 (0.3)	50	1.5
5.0	6.0	1.43 (1.0)	50	8.6
5.0	6.0	4.30 (3.0)	50	23.3
5.0	6.0	7.20 (5.0)	50	32.0
5.0	6.0	9.70 (7.0)	50	45.8
5.0	6.0	12.90 (9.0)	50	55.3

* 括号内为重量百分比 (wt%)

从表 1 可知, 随着 BPO 用量增加, 单体转化率提高。但是, 即使 BPO 用量高达 12.9% ($23.1 \times 10^{-3}\text{mol/l}$), 反应 50 小时, 单体转化率仅达到 55.3% , 说明 DBTM 聚合反应是比较困难的。

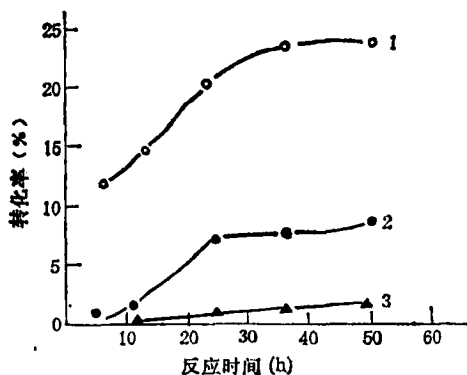
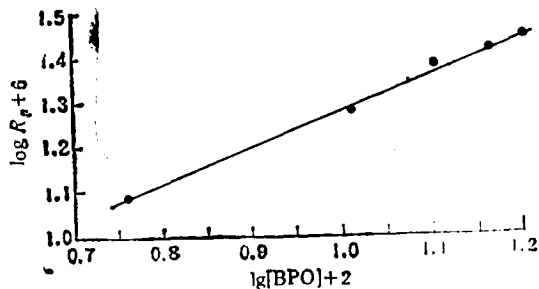


图1 DBTM 聚合反应的动力学曲线

浓度 mol/l (1) $[BPO] = 7.7 \times 10^{-2}$;
 (2) $[BPO] = 2.5 \times 10^{-2}$;
 (3) $[BPO] = 7.2 \times 10^{-3}$

图2 $\lg R_p$ 对 $\lg[BPO]$ 的关系图

溶剂: 苯; $T = 75 \pm 0.2^\circ\text{C}$; 浓度 (mol/l):
 $[DBTM] = 1.07$; $[BPO] = 0.057, 0.100,$
 $0.127, 0.159$

2. DBTM 聚合反应动力学曲线

使用不同数量的引发剂,在上述反应条件下进行聚合反应,间隔一定时间取样,测定单体转化率与时间的关系,其结果如图1所示。

从图1可以看出,以 BPO 作引发剂时, DBTM 聚合反应为自由基聚合机理,聚合反应分为加速阶段和减速阶段,聚合动力学曲线呈 S 形状(如曲线2和曲线3所示),但是 DBTM 聚合速率很小,且单体转化率不高。当 BPO 用量为 DBTM 摩尔数的 0.43% (即 $7.2 \times 10^{-3} \text{mol/l}$), 聚合反应 12 小时,尚未检测到聚合物的形成;即使反应时间延长至 50 小时时,单体转化率也仅达 1.5%。当 BPO 用量高达 DBTM 摩尔数的 4.3% (即 $7.7 \times 10^{-2} \text{mol/l}$), 反应 50 小时,单体转化率也仅达 23.3%, 其聚合速率很小,这与顺丁烯二酸酐在苯溶液中,以 BPO 为引发剂的聚合情况相似^[3]。

3. 聚合反应动力学

(1) 引发剂浓度对聚合反应速率的影响

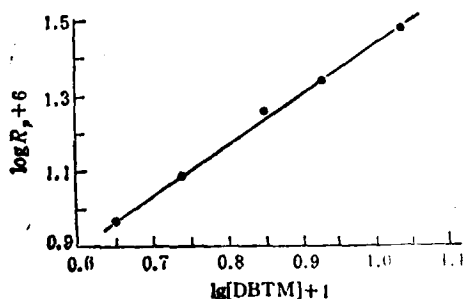
DBTM 浓度为 1.07mol/l , 聚合温度为 $75 \pm 0.2^\circ\text{C}$, 改变引发剂 BPO 浓度, 测定随之变化的聚合反应速率, 然后以 $\lg R_p$ 对 $\lg[BPO]$ 作图, 其结果如图2所示。求出直线斜率为 0.78, 说明聚合速率与引发剂浓度的 0.78 次方成正比。

(2) 单体浓度对聚合反应速率的影响

引发剂 BPO 浓度为 0.159mol/l , 聚合温度为 $75 \pm 0.2^\circ\text{C}$, 改变单体 DBTM 浓度, 进行聚合反应动力学测定, 然后以 $\lg R_p$ 对 $\lg[DBTM]$ 作图, 其结果如图3所示。求得直线的斜率为 1.30, 说明聚合反应速率与单体浓度的 1.30 次方成正比。得到聚合反应动力学方程为

$$R_p = K_p [DBTM]^{1.30} [BPO]^{0.78}$$

上式说明, DBTM 的聚合反应速率与引发剂浓度的 0.78 次方成正比, 与单体浓度的 1.30 次方成正比。这与顺丁烯二酸酐或一般有机烯类单体的自由基聚合反应速率与引发剂浓度的平方根成正比, 与单体浓度的一次方成正比有所偏离^[4]。这是由于 DBTM 较顺丁烯二酸酐或一般有机烯类单体有较大的空间位阻, 所以单体与初级自由基的反应速率

图3 $\lg R_p$ 对 $\lg[\text{DBTM}]$ 的关系图

溶剂: 苯; $T = 75 \pm 0.2^\circ\text{C}$; 浓度(mol/l):
 $[\text{BPO}] = 0.159$; $[\text{DBTM}] = 0.45, 0.55,$
 $0.70, 0.85, 1.07$

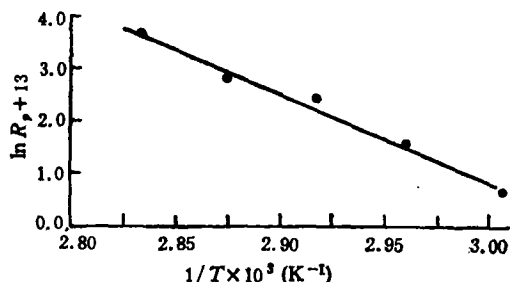


图4 聚合温度对反应速度的影响

浓度(mol/l): $[\text{DBTM}] = 1.07$;
 $[\text{BPO}] = 0.159$; $t = 60, 65, 70, 75, 80^\circ\text{C}$

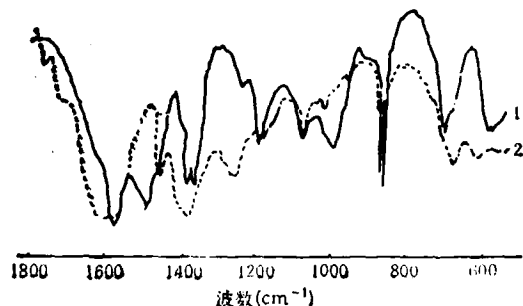
小,成为速率控制过程,致使聚合反应速率与单体浓度的关系偏离一级反应关系。同时,因为 DBTM 的空间位阻较大,不利于双基终止反应,反应中可能兼有双基终止和单基终止,所以在本研究中 DBTM 的聚合反应速率与引发剂浓度的 0.78 次方成正比^[5]。在某些乙烯类金属有机化合物的自由基聚合反应中,类似地,聚合反应速率偏离与单体浓度的一次方成正比或偏离与引发剂浓度的平方根成正比的正常动力学关系^[6,7]。

(3) 聚合反应温度对聚合反应速率的影响

单体 DBTM 浓度为 1.07mol/l, 引发剂 BPO 浓度为 0.159mol/l, 聚合温度分别为 $60 \pm 0.2, 65 \pm 0.2, 70 \pm 0.2, 75 \pm 0.2$ 和 $80 \pm 0.2^\circ\text{C}$, 测定聚合反应速率, 聚合温度对聚合反应速率的影响如图 4 所示。求算图 4 的直线斜率, 并根据 Arrhenius 公式, 计算得聚合反应的表现活化能为 17.5KCal/mol, 该数值比一般烯类单体的表现活化能高。

4. 聚合物的表征

当 DBTM: 苯 = 1:1.4 (重量比), 引发剂 BPO 用量为 DBTM 摩尔数的 4.3% 时, 在 $80 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 下反应 50 小时, 产率为 23.3%。得到的 Poly (DBTM) 为白色脆性固体, 不溶于甲醇、乙醇、氯仿、丙酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、二氧六环、四氯化碳等, 微溶于苯和甲苯。Poly (DBTM) 在 0.1% LiCl 的 DMF 溶液在 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下的特性粘数 $[\eta] = 0.032\text{dl/g}$ 。

图5 DBTM 和 Poly (DBTM) 的红外光谱
(KBr 压片法)

(1) DBTM, (2) Poly (DBTM)

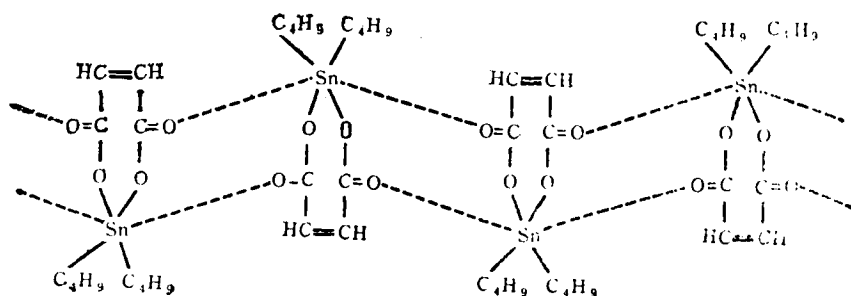
(1) 红外光谱

DBTM 和 Poly (DBTM) 的红外光谱示于图 5。

在 DBTM 红外光谱中, 700cm^{-1} 为 $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{cis})$ 的特征吸收, 880 和 860cm^{-1} 为 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 中的 $=\text{CH}-$ 基团的面外弯曲振动特征吸收, 1000cm^{-1} 为 $=\text{CH}-$ 的面外变角振动吸收, 1490cm^{-1} 为 $=\text{CH}-$ 的平面摇摆振动吸收, 1570cm^{-1} 是与

C=O 共轭的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的伸展振动吸收。在 Poly (DBTM) 红外光谱中, 上述与 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基团有关的特征吸收峰全部消失, 说明 Poly (DBTM) 分子中不存在 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基团, 但在 $1570-1610\text{ cm}^{-1}$ 范围出现了强吸收峰, 这是有机羧酸盐的 $-\text{COO}^-$ 反对称伸展振动的特征吸收, 表明在 Poly (DBTM) 的 $-\text{COOSnR}_2\text{OOC}-$ 基团中存在与有机羧酸盐类似的 $-\text{COO}^-$ 基团, 则 >SnR_2 与 $-\text{COO}$ 之间的键具有一定的离子性质^[4,9-10]。

DBTM 红外光谱中没有出现羰基在 1720 cm^{-1} 的正常吸收峰, 这是由于锡原子具有空的 d 轨道, 容易同具有未共用电子对的羰基中的氧原子形成配位键, 导致羰基中碳氧之间的电子云密度降低, 键极性增大的缘故。而在 1360 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 处出现吸收峰, 其原因是 DBTM 分子之间的羰基与锡原子之间形成非桥联结构的配位化合物^[11,12], 可用下式表示。



许多有机锡酯类化合物存在桥联和非桥联两种配位结构^[11,12], 由于 DBTM 分子内的锡原子与羰基上的氧原子之间被 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 基团相隔, 它们之间不可能形成配位键, 不存在桥联结构。所以 DBTM 红外光谱中没有出现 $1420-1430\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰。在 Poly (DBTM) 红外光谱中也没有出现 $1420-1430\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰, 仅存在很弱的 1720 cm^{-1} 处

的羰基吸收峰, $615-630\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 骨架振动与 $\text{Sn}-\text{O}$ 伸缩振动的

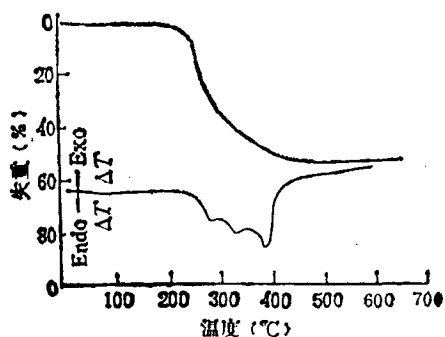


图6 Poly (DBTM) 的 TGA 和 DTA 曲线

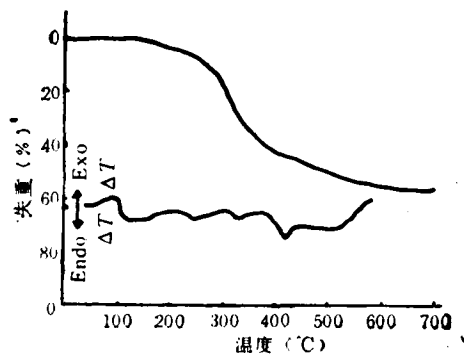
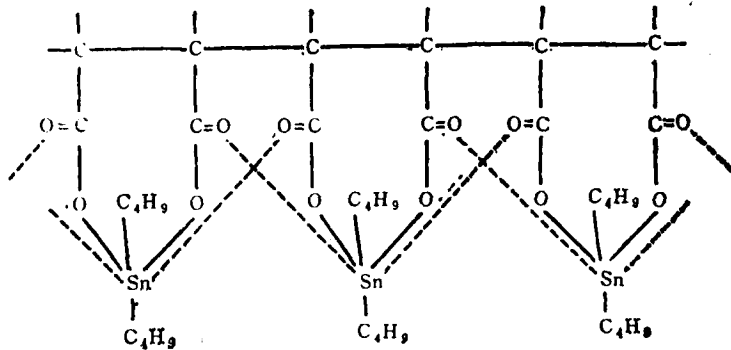


图7 DBTM 的 TGA 和 DTA 曲线

偶合,而在 1370cm^{-1} 处出现的吸收峰,说明 Poly(DBTM) 分子中 DBTM 结构单元的羰基上氧原子与锡原子之间形成配位键,可用下式表示。



(2) 热重分析和差热分析

在干燥空气中,以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 的升温速率,分别对 Poly(DBTM) 和 DBTM 进行热重分析和差热分析,其结果如图 6、图 7 及表 2 所示。

表 2 Poly(DBTM) 和 DBTM 的热分析数据

样 品	熔融温度 ($^\circ\text{C}$)	开始分解失重温度 ($^\circ\text{C}$)	停止继续失重温度 ($^\circ\text{C}$)
DBTM	101*	>200	>590
Poly (DBTM)	255**	>255	>441

* 毛细管法测定熔点为 $102-103^\circ\text{C}$;

** 毛细管法测定 Poly (DBTM) 的开始熔融温度, 240°C 以上开始熔化,但试样的颜色变深

比较图 6 和图 7 可以看出, Poly (DBTM) 与 DBTM 的热重和差热分析曲线的形状差别很大, Poly (DBTM) 的热稳定性略高于 DBTM。DBTM 热失重的最后保留重量为 45.0%, Poly (DBTM) 热失重的最后保留重量为 44.8%, 二者十分接近, 并且与根据 DBTM 分子式计算的 SnO_2 含量(43.4%)接近, 说明 Poly (DBTM) 和 DBTM 的分解产物均为 SnO_2 , 且它们分解前的各元素组成比一定相等。这一结果与元素分析结果和红外光谱测试结果很好地一致。

参 考 文 献

- [1] Chen Hongxi, Wu Yuanhui, Jin Zhangyan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1990**, 41, 427
- [2] 吴元辉、杨梅英, 全国高分子学术论报告, 成都, **1989**, p. 66
- [3] Lang J. L., Pavelich W. A., Clarey H. D., *J. Polym. Sci., Part A*, **1963**, 1(4), 1123
- [4] Joshi R. M., *Die Makromol. Chem.*, **1962**, 53, 33
- [5] 潘祖仁、于在璋合编, 自由基聚合, 化学工业出版社, 北京, **1983**, p. 49-50
- [6] George M. H., Hayes G. F., *J. Polym. Sci. Chem.-Ed.*, **1975**, 13, 1049
- [7] 韩哲文、余竹卿、余茂宽、陈昆松, 高分子学报, **1986**, 4, 317
- [8] Sharabash M. M., Guile R. L., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1976**, A10(6), 1019
- [9] Rzaev Z. M., *Topics in Current Chemistry 104: Organotin Compounds*, Springer-Verlag, New

York, 1982, p. 108

[10] 董庆年编著, 红外光谱法, 石油化学工业出版社, 北京, 1977, p. 110; p. 149

[11] 林展如编著, 金属有机聚合物, 成都科技大学出版社, 成都, 1987, p. 128

[12] Okawara R. Ohara M., Organotin Compounds, Marcel Dekker, New York, 1971, 2, p.259

STUDIES ON THE DIBUTYLTIN POLYMERS IV. SYNTHESIS OF POLY (DIBUTYLTIN MALEATE) AND POLYMER- IZATION KINETICS OF DIBUTYLTIN MALEATS

WU Yuanhui

(*Experimental Center, Fujian Teachers University, Fuzhou, Post code: 350007*)

YANG Meiyong, CHEN Hongxi

(*Institute of Polymer Science, Fujian Teachers University, Fuzhou, Post code: 350007*)

ABSTRACT

Dibutyltin maleate (DBTM) homopolymer [Poly(PDBTM)] was synthesized in benzene solution at 80°C using benzoyl peroxide as an initiator. The polymerization rate and ultimate conversion of monomer, even on raising the initiator to over 10 mol%, were low. The solubility, intrinsic viscosity, IR spectrum and thermal behavior of Poly (DBTM) were studied. Poly (DBTM) was a white and brittle solid, and is insoluble in common organic solvents. The polymerization kinetics of DBTM has been studied in benzene solution in the temperature range 60—80°C. We have obtained the following polymerization rate equation:

$$R_p = K_p [\text{DBTM}]^{1.30} [\text{BPO}]^{0.78}$$

The apparent activation energy of polymerization was found to be 17.5 kcal/mol.

Key words Dibutyltin Maleate, Polymerization kinetics, Infrared spectrum