

甲基丙烯酸三丁基锡酯的辐射聚合*

赵秉熙 穆拉提 祝晓红 韩哲文

(中国科学技术大学)

摘要 本文介绍了用 ^{60}Co γ 辐射引发聚合合成纯度较高的聚甲基丙烯酸三丁基锡酯(PTBTM), 并对它的辐射聚合反应动力学进行了研究。结果表明TBTM浓度与聚合反应速率 R_p 之间的关系为 $R_p = K_p[\text{TBTM}]^2$; 辐射剂量率 I 与反应速率之间的关系为 $R_p = K'p I^{0.66}$; 辐射聚合反应的表现活化能 E_a 为3.12 J/mol。本文还对聚合反应的机制进行了探讨。

关键词 辐射聚合, 聚合速率, 转化率, 自由基, 甲基丙烯酸三丁基锡酯, 聚合反应活化能。

前言

自1958年用化学法合成出聚甲基丙烯酸三丁基锡酯(PTBTM)以来^[1], 有机锡聚合物的研究引起了各国学者的重视。因为有机锡聚合物具有许多独特的性能, 其中最主要的是它在水中能缓慢释放出有机锡碎片(低分子有机锡化合物), 从而能够长效地杀菌、防腐和抗污。以这种有机锡聚合物为基料制备的防污漆^[2~3], 在海水中可以有效地防止海洋生物附着在船体及海港设施上。据报道, 甲基丙烯酸三丁基锡酯(TBTM)与甲基丙烯酸甲酯的共聚物还可以制成自抛光防污漆^[4], 使船体与水流间的磨擦力减小, 从而能使船在航行时得到更高的船速。

用化学法合成有机锡高聚物已有人做了许多工作^[5~7], 而用辐射法合成有机锡高聚物, 目前尚未见报导, 本文介绍在室温和常压下用 ^{60}Co γ 射线合成聚甲基丙烯酸三丁基锡酯的方法, 并研究了聚合反应动力学。

实验部分

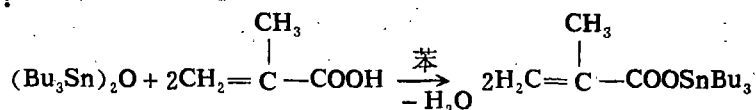
一、试剂与辐射源。

甲基丙烯酸: 上海珊瑚化工厂, 分析纯。

氧化三丁基锡: 英国进口, 分析纯。 ^{60}Co γ 辐射源: 60 kCi。

二、甲基丙烯酸三丁基锡酯(单体)的合成。

合成反应式:



合成方法参见文献[12]

* 中国科学院基金资助的课题

三、甲基丙烯酸三丁基锡酯苯溶液辐射聚合动力学研究。

(1) 辐射聚合方法: 将配成一定浓度的甲基丙烯酸三丁基锡酯(TBTM)苯溶液, 移至安瓿中, 经液氮冷冻、真空脱气三次后封管, 按所需剂量置于 ^{60}Co 源辐照台上进行照射, 每间隔一定时间降温取样。

(2) 聚合反应转化率及反应产率的测定。将辐照后的溶液倒入盛有甲醇水溶液的烧杯中, 沉淀出白色聚合物, 聚合物经苯溶解后, 再以甲醇水溶液反复沉淀三次, 经真空干燥后获得无色透明的聚合物(聚甲基丙烯酸三丁基锡酯、简称PTBTM), 准确称重, 计算聚合反应转化率(P)。

将P对t(辐照时间)作图, 取直线部分的斜率 $\frac{dp}{dt}$, 按下式求得聚合反应速率 R_p :

$$R_p = [M_0] \frac{dp}{dt} \quad (\text{式中}[M_0] \text{为单体的起始浓度}(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}))$$

四、聚合物的表征

(1) 单体及聚合物的红外光谱与核磁共振谱的测定: 用美国 Nicolet 公司制造的 5 DX-FTIR 光谱仪及日本制造的 FX 90 Q NMR 谱仪分别对 TBTM 单体及获得的聚合物(PTBTM)进行测定。由获得的谱图对聚合物进行分析鉴定。

(2) 聚合物粘均分子量的测定: 将得到的聚合物以环己烷作溶剂, 在 30℃ 的恒温槽中, 用乌氏粘度计测定其特性粘数 $[\eta]$, 由 Mark-Hauwink 关系式 $[\eta] = 9.92 \times 10^{-4} M^{0.765}$ 求得粘均分子量 $\bar{M}_\eta$ 。

五、聚甲基丙烯酸三丁基锡酯的热性能分析

用日本 Shimadzu-TG 30 差热分析仪测定聚合物样品的热失重曲线, 求出其半寿命温度。

结果与讨论

一、聚合物的表征

对单体和所获聚合物分别进行了红外光谱测定, 有关吸收峰列于表 1。

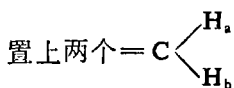
表 1 单体及聚合物的 IR 波数

Table 1. Wavenumbers of Nonomer and Polymer in IR Spectrum

键 摆 动 波数 cm^{-1}	$\text{YC}=\text{O}$ $\text{O}_{(s)}$	$\text{YC}=\text{O}$ $\text{O}_{(s)}$	$\text{OC}=\text{O}$ $\text{O}_{(es)}$	$\text{YC}=\text{C}_{(as)}$	$\text{Y}_{\text{Sn}}-\text{C}_{(as)}$	$\text{Y}_{\text{Sn}}-\text{O}_{(as)}$	$\text{Y}=\text{CH}_2$
单体(TBTM)	1378	1617	693	1659	572	637	826
聚 合 物	/	1643	763	/	552	665	/

经比较可见, 聚合物的谱图中 $\nu_{\text{C}=\text{C}_{(as)}}$ 振动峰及 826 cm^{-1} 左右的 $=\text{CH}_2$ 面外弯曲振动峰都已消失, 说明碳碳双键已在聚合过程中消失, 表明获得的产物是有机锡的聚合物。在聚合物谱图中有些峰位波数稍有变化, 是由于碳碳共轭双键的消失, 使 $\text{C}=\text{O}$ 键振动加强所致。

对单体与所获聚合产物的核磁谱进行分析, 可见所获产物的核磁谱中, 在标志双键存在的位置上两个 $=\text{C}$ 峰已经消失, 表明该产物是有机锡聚合物。



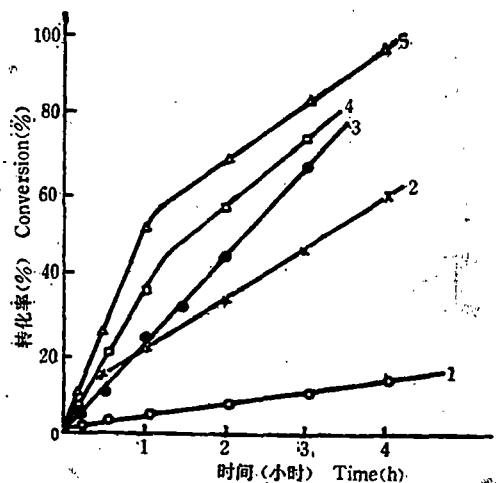


图1 不同单体浓度的转化率与辐照时间关系
Fig. 1 Relation between conversion and time on different concentration

1—0.3 mol·dm⁻³, 2—0.6 mol·dm⁻³, 3—0.9 mol/L
4—1.2 mol·dm⁻³, 5—1.5 mol·dm⁻³, $I = 10^2 \text{ Gy/min}$, $T = 20^\circ \text{C}$

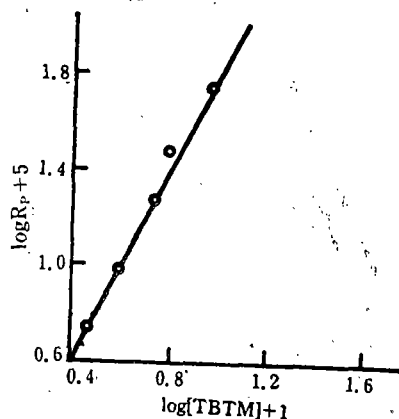


图2 TBTM 浓度与反应速率的关系
Fig. 2 Relation between $\log R_p + 5$
and $\log [\text{TBTM}] + 1$
 $I = 10^2 \text{ Gy/min}$, $T = 20^\circ \text{C}$

度计测得其特性粘数为 $[\eta] = 7.70$, 由 Mark-Houwink 关系式计算得粘均分子量 $\bar{M}_v$ 为 1.2×10^5 。

二、TBTM 辐射聚合反应动力学

1. 聚合反应速率与单体浓度的关系。结果示于图1、图2。图2系图1曲线的直线部分的斜率与单体浓度的双对数图。从图中可求得如下关系: $R_p = K_p [\text{TBTM}]^2$ (式中 K_p 为反应速率常数)

在此聚合反应体系中, 溶剂苯与单体 TBTM 相比, 前者是惰性的, 所以 TBTM 即是单体, 又是潜在的辐射引发形成的自由基或离子的活性中心, 据文献报导^[5,10], 对于化学引发剂引发的自由基聚合机制, 引发剂及单体浓度指数的加和为 2.0 ($R_p = K_p [\text{AIBN}]^{0.5} [\text{TBTM}]^{1.5}$), 因此, 我们认为 TBTM 辐射聚合反应的机制是以自由基反应机制为主。

2. 剂量率与聚合反应速率的关系。在不同剂量率时, 测得聚合反应转化率, 结果见图3, 以图3曲线的斜率与对应的剂量率作双对数图得图4, 由图4求得:

$$R_p = K'_p \cdot I^{0.66} \quad (K'_p \text{ 为常数})$$

文献^[11]指出, 辐射聚合反应的机制为自由基机制时, 剂量率与反应速率关系式中的指数约为 0.5。现测得指数为 0.66, 这进一步证明 TBTM 辐射聚合系以自由基反应机制为主。

3. 温度对反应速度的影响及聚合反应表观活化能。测定了不同温度下聚合反应转化率与时间关系, 结果见图5, 由图5曲线的起始线性部分的斜率, 取对数 $\log R_p$ 与温度倒数 $1/T$ 作图, 得一直线 (见图6)。

求得直线斜率, 由阿累尼乌斯公式 $R_p = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$ (式中 E_a 为活化能、 A 为速率常数、 T 为绝对温度) 推导出下式:

$$E_a = -\text{斜率} \times 2.303 R \quad (R \text{ 为 } 8.319 \times 10^3 \text{ J/mol})$$

即求得 E_a 为 $1.32 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。显然, TBTM 辐射聚合反应的活化能是很低的, 比起一般化学引发聚合 (如用偶氮二异丁腈引发的 TBTM 聚合反应的表现活化能为 $7.58 \times 10^4 \text{ J/mol}$ ^[5]), 其活化能低得多, 因此, TBTM 的辐射聚合较一般化学引发聚合要容易进行, 可在室温获得高产

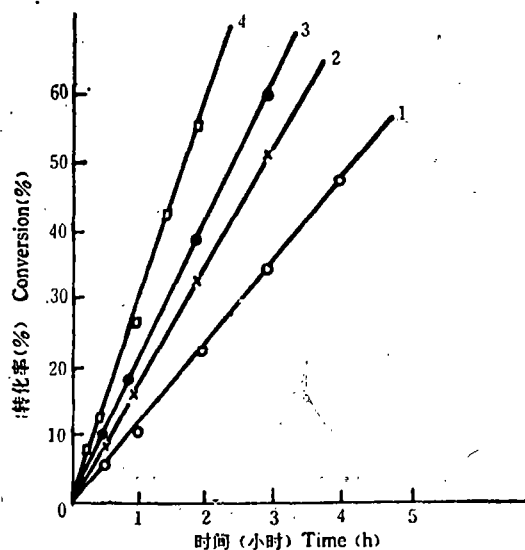


图3 不同剂量率的转化率与辐照时间的关系
Fig. 3 Relation between conversion and time on different dose rate

1— $0.5 \times 10^2 \text{ Gy/min}$, 2— $0.7 \times 10^2 \text{ Gy/min}$, 3— $1.0 \times 10^2 \text{ Gy/min}$, 4— $2.0 \times 10^2 \text{ Gy/min}$
[TBTM] = 0.9 mol/L , $T = 20^\circ\text{C}$

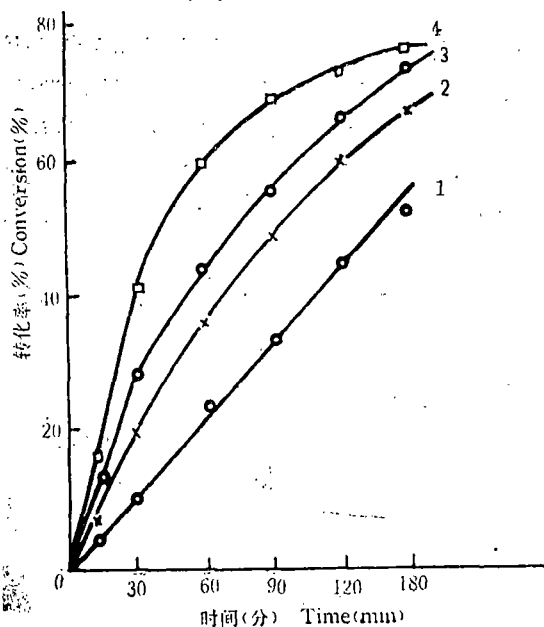


图5 不同温度的转化率与时间的关系
Fig. 5 Relation between conversion and time

1— 20°C , 2— 35°C , 3— 50°C , 4— 80°C
[TBTM] = $0.9 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 10^2 \text{ Gy/min}$

物的热稳定性, 这是由于有机锡基团可以和高分子降解的活性中心反应或是与降解过程中欲释放出来的小分子发生配位, 阻止其从高分子骨架上脱下, 所以聚甲基丙烯酸三丁基锡酯的起始失重

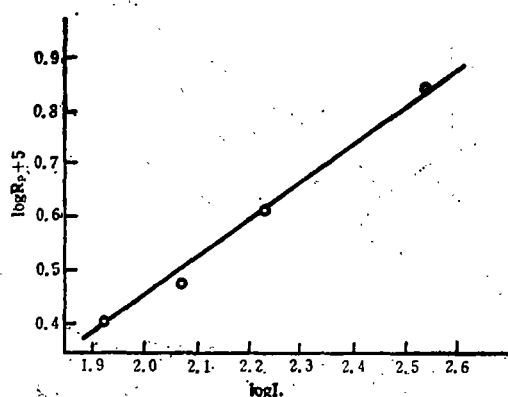


图4 剂量率与反应速率的关系
Fig. 4 Relation between $\log R_p$ and $\log I$
[TBTM] = $0.9 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $T = 20^\circ\text{C}$

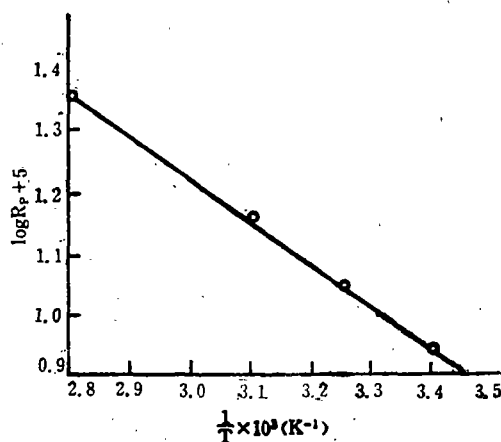


图6 反应温度与反应速率的关系
Fig. 6 Relation between $\log R_p$ and $1/T$
[TBTM] = $0.9 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $T = 20^\circ\text{C}$

率的并较纯的聚合物(PTBTM), 为有机锡高聚合物的合成开辟了一种新的途径。

三、聚甲基丙烯酸三丁基锡酯的热稳定性。

测得聚甲基丙烯酸三丁基锡酯的热失重曲线如图7所示, 由此可求出聚合物(PTBTM)的起始失重温度及半失重温度(即半寿命温度), 并与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)进行比较(见表2)。可见有机锡基团引入可显著提高聚合

表 2 PTBTM 与 PMMA 的热稳定性

Table. 2 Thermal Stability of PTBTM and PMMA

聚 合 物 名 称	聚甲基丙烯酸三丁基锡酯 PTBTM	聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA
起始失重 温度(°C)	290	210
半失重 温度(°C)	350	238

温度及半失重温度均高于聚甲基丙烯酸甲酯。

结 论

1. 甲基丙烯酸三丁基锡酯辐射聚合反应动力学方程为 $R_p = K_p[TBTM]^2$; $R_p = K'_p I^{0.66}$

并由此认为该反应是以自由基机制为主。

2. 甲基丙烯酸三丁基锡酯辐射聚合的表观活化能为 1.32×10^4 表明 TBTM 的辐射聚合比一般化学引发剂引发聚合要容易发生, 显示了辐射聚合具有低温聚合的优点, 并可望在室温获得高产率、纯度好的有机锡高聚物。

3. 聚甲基丙烯酸三丁基锡酯的热失重半寿命温度为 350°C , 表明聚合物中引进有机锡基团可以显著提高其耐热性。

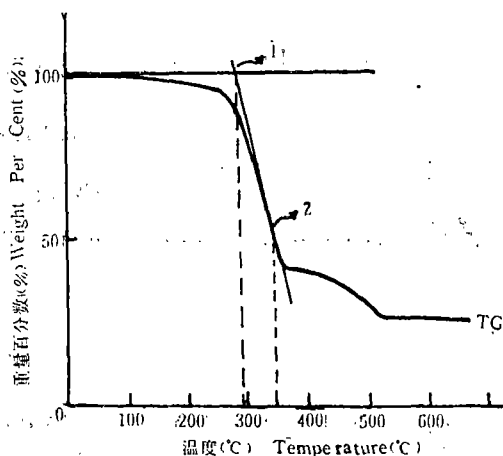


图 7 聚甲基丙烯酸三丁基锡酯的热失重曲线
Fig. 7 The therm-less weight curve of PTBTM
1: 起始失重温度 2: 半失重温度(半寿命温度)

参 考 文 献

- [1] N. A. Ghanem et al, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 97 (1981).
- [2] R. V. Subramaian et al, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 11 (9) 1567 (1977).
- [3] 谢天禄: 涂料工业, 4. 36 (1984).
- [4] 赵全生: 涂料工业, 3. 40 (1982).
- [5] 韩哲文等: 甲基丙烯酸三丁基锡酯的聚合反应动力学研究. 全国第一次高分子学术会议论文集 F 15 (1984 年桂林)
- [6] N. A. Ghanem et al, *Eur. Polym. J.*, 16. 339 (1980).
- [7] N. N. Messiha et al, *Eur. Polym. J.*, 16. 1047 (1980).
- [8] H. Mark, *Der Feste Korper*, leipzig (1938).
- [9] R. Houwink, *J. Prakt. Chem.*, 157. 15 (1940)
- [10] P. C. Dek and A. B. Samui, *Angew. Makromol. Chem.* 80. 137. (1979).
- [11] 张曼维, 高分子辐射化学. 中国科技大学出版 (1982).
- [12] 韩哲文、张其锦等, 中国科学技术大学学报(增刊) 12. 215. (1985).

(1985 年 12 月 11 日收到)

RADIATION POLYMERIZATION OF TRIBUTYL TIN METHACRYLATE

Zao Benxi Murat Zun Sionbu Han Zhewen

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China)

ABSTRACT This paper introduced the Radiation Polymerization of Polytributyltin Methacrylate (PTBTM) and its kinetics. The results are shown Fig1~6. The relationship between rate R_p and Concentration of TBTM are shown $R_p = K_p[TBTM]^2$. The relation dose rate I and rate R_p are shown $R_p = K'_p I^{0.69}$. The overall activation energy of polymerization E_a is 1.32 J/mol. This paper also investigates the machine of polymerization for TBTM.

KEY WORDS Radiation Polymerization; Polymerization rate; Conversion rate; Radical Tributyl Tin Methacrylate; Activation energy of polymerization.