

甲基丙烯酸三乙基锡酯(TETM)的辐射聚合

赵秉熙 田民权 陈道勇 韩哲文

(中国科学技术大学, 合肥)

摘要 本文介绍了用 ^{60}Co γ 辐射引发聚合合成了纯度较高的聚甲基丙烯酸三乙基锡酯(PTETM), 并研究了温度对其辐射溶液聚合的影响。结果表明, 辐射聚合反应速率及聚合物分子量均随着聚合温度的升高而增大, 影响辐射聚合反应的综合活化能为 18.0 kJ/mol 。本文还研究了聚合物(PTETM)的部分热性质。

关键词 辐射聚合, 甲基丙烯酸三乙基锡酯, 活化能

前言

有机锡聚合物具有杀菌防腐、光热稳定性好等许多特殊性能, 特别是甲基丙烯酸三烷基锡酯的聚合物和共聚物在水中能缓慢水解而释放出有机锡碎片分子, 具有长效的杀菌、防腐和抗污能力, 而且它们在使用过程中释放出的生物毒料最终转化为无毒的无机锡氧化物, 对环境无污染, 因而国际上已成为一类很有应用前景的舰船和海港设施的防污漆^[1~2]。近年来, 用化学法合成有机锡高聚物已有人做了许多工作^[3~6], 而用高能辐射对有机锡单体进行辐射聚合的研究报道很少。1986年我们曾发表了甲基丙烯酸三丁基锡酯(TBTM)辐射聚合和共聚方面的文章^[7, 8]。由于烷基锡酯中的烷基基团(如甲基、乙基、丁基、苯基等)不同, 它们的单体在辐射聚合时动力学过程以及聚合物的结构将会不同, 导致生成的烷基锡酯聚合物如聚甲基丙烯酸三甲基锡酯(PTMTM)、聚甲基丙烯酸三乙基锡酯(PTETM)、聚甲基丙烯酸三丁基锡酯(PTBTM)和聚甲基丙烯酸三苯基锡酯(PTPTM)的缓释放有抗锡碎片的性能及热稳定性等都将会有差异。TETM与TBTM相比, 其乙基($-\text{C}_2\text{H}_5$)取代基比丁基($-\text{C}_4\text{H}_9$)小得多, 它的辐射聚合动力学及其聚合物(PTETM)的立体构型和缓释放速度都将与以丁基为取代基的聚甲基丙烯酸三丁基锡酯(PTBTM)有显著的区别。为了深入研究各种烷基锡酯的辐射聚合过程以及所生成的聚合物的立体构型和不同性质, 了解侧链上的烷基取代的影响, 本文用 ^{60}Co γ 射线引发, 进行了甲基丙烯酸三乙基锡酯在甲苯中的溶液的聚合, 合成较纯的聚合物, 研究了温度对该体系辐射聚合速率及聚合物分子量的影响, 并测定了聚合物的部分热性质及其立体构型(温度对PTETM等规度的影响将另文发表)。

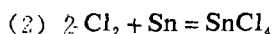
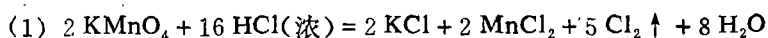
实验部分

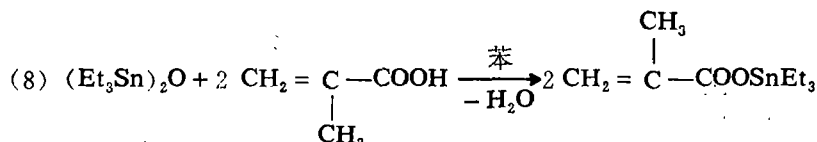
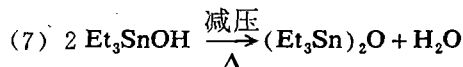
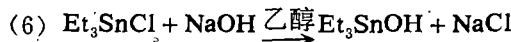
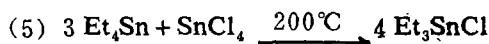
1. 试剂及辐射源

高锰酸钾(A.R.), 浓盐酸(A.R.), 锡粒(A.R.), 溴乙烷(A.R.), 氢氧化钠(A.R.), 甲基丙烯酸(A.R.), 镁粉(A.R.), $11.1 \times 10^{15} \text{ Bq}$ (3万居里) ^{60}Co γ 辐射源。

2. 甲基丙烯酸三乙基锡酯(单体)的合成

合成方法参见文献[3], 其合成路线如下:





3. 甲基丙烯酸三乙基锡酯甲苯溶液的辐射聚合

(1) 辐射聚合方法: 配成一定浓度的甲基丙烯酸三乙基锡酯(TETM)甲苯溶液, 移取其一定体积加至玻璃封管中, 经液氮冷冻、真空脱气, 融化后再冷冻和脱气, 如此三次后在氮气气氛中封管, 在不同的聚合温度下, 置于 ^{60}Co 源辐照台上辐照, 间隔一定时间降温取样。

(2) 聚合反应转化率及反应速率的测定: 将辐照后的溶液倒入10倍体积的石油醚中, 沉淀出白色聚合物, 经真空干燥, 准确称重, 计算聚合反应转化率(p), 以p对t(辐照时间)作图, 取起始直线部分的斜率 dp/dt , 按下式可求得各温度下聚合反应速率 R_p :

$$R_p = [\text{M}]_0 \text{dp}/\text{dt} \quad \text{式中} [\text{M}]_0 \text{为单体的起始浓度} (\text{mol/L})$$

4. 聚合物的表征及分子量测定

(1) 单体及聚合物的红外光谱与核磁共振氢谱的测定: 用日本制造的IR 400型光谱仪及EM-360 L型核磁共振氢谱仪测定单体及聚合物的IR和 ^1H -NMR谱。由谱图对聚合物进行分析鉴定。

(2) 聚合物粘均分子量的测定: 将制得的聚合物样品以甲苯作溶剂溶解, 在 $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 的恒温水槽中, 用乌氏粘度计测定其特性粘度 $[\eta]$, 由Mark-Houwink关系式 $[\eta] = 2.79 \times 10^{-3} \text{M}^{0.682[9]}$ 求得聚合物的粘均分子量 $\bar{M}_\eta$ 。

5. PTETM的热性能分析

用日制RIGAKU-TG差热分析仪测定聚合物的热失重曲线, 求出其起始热降解温度及半寿命温度。

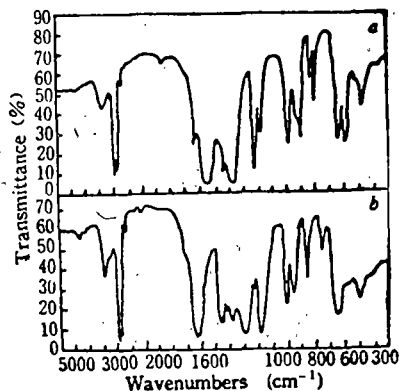


Fig 1. Infrared absorbance spectra of
(a) ETM and (b) PTETM

结果与讨论

1. 聚合物的表征

对单体和聚合物分别进行了红外光谱测定(见图1)。从图中可见, 单体的谱图, 3100 cm^{-1} 处为 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰, 1640 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动吸收峰, 830 cm^{-1} 处为 $=\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动吸收峰。而这些峰在聚合物谱图中都已消失, 表明单体中的碳碳双键已在聚合过程中转变为单键。所以实验中所制得的产物确系有机锡聚合物, 在聚合物IR谱

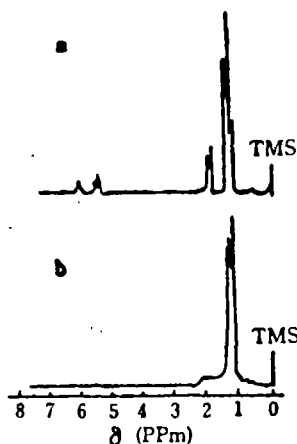


Fig 2. ^1H -NMR Spectra of (a) TETM and (b) PTETM

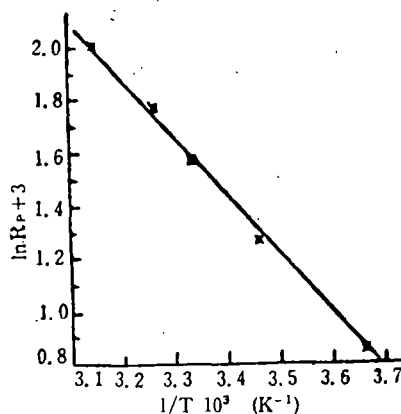


Fig 3. Relation between $\ln R_p$ and $1/T$

中, $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动吸收峰由单体中的 1580 cm^{-1} 移至 1625 cm^{-1} 位置, $\text{Sn}-\text{C}$ 键伸缩振动吸收峰由单体中的 670 cm^{-1} 移至 760 cm^{-1} 位置, $\text{Sn}-\text{O}$ 键伸缩振动吸收峰由单体中 610 cm^{-1} 移至 650 cm^{-1} 位置。这些键振动吸收峰向高波数移动是由于 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 共轭效应的消失, 导致 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{Sn}-\text{C}$ 、 $\text{Sn}-\text{O}$ 等键的键振动加强而引起。

单体和聚合物的核磁共振氢谱见图 2。从图中可以看到, 单体在 6.0 ppm 及 5.45 ppm 处有两个接在不饱和碳上的质子的核磁共振吸收峰, 这是与单体中存在的 $\text{C}=\text{C}$ 双键相吻合的。 5.45 ppm 处的质子吸收峰是多重峰, 这是由于丙烯型质子偶合引起的。上述两个质子吸收峰在聚合物谱图中都已消失, 表明碳碳双键在聚合过程中消失了。

2. 温度对 TETM 辐射聚合速率的影响

不同温度下, TETM-甲苯溶液(浓度为 0.6900 mol/L)的辐射聚合速率 R_p (辐照剂量率及时间均相同)如表 1。

Tab 1. Radiation polymerization rate at different temperatures

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	0	16	27	34	45
$R_p (\text{mol/L}\cdot\text{h}^{-1})$	0.117	0.176	0.238	0.286	0.370

* $[\text{TETM}] = 0.6900\text{ mol/L}$, 溶剂为甲苯, $I = 25\text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$, $t = 1.6\text{ h}$

从表 1 可以看出, 随着聚合温度的升高, TETM 的辐射聚合速率随之增大。由反应速率常数与温度之间的 Arrhenius 经验式可以得到: $\ln R_p = C - \frac{E_R}{RT}$, 以 $\ln R_p$ 对 $1/T$ 作图(见图 3), 由直线的斜率可求得影响辐射聚合反应的综合活化能为 $E_R = 18.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

在理论上可以知道, 自由基聚合反应机制中, 影响反应的综合活化能为 $E_R = E_p - 1/2 E_t + 1/2 E_a^{[10]}$, 其中链增长反应活化能 E_p 一般为 $29\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 链终止反应活化能 $E_t \approx 17\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 对于辐射引发聚合 $E_a = 0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 故理论上 $E_R \approx 20.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。本文实验得的 $E_R = 18.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与理论推测值是吻合的。

对于用化学引发剂的聚合反应, 因 $E_a \approx 125\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 故理论上应有 $E_R = 83\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。显

然, TETM 辐射聚合反应活化能比起一般化学引发聚合要低得多, 因此 TETM 的辐射聚合较一般化学引发聚合更容易进行, 且温度对聚合速率的影响较小, 在较低的温度(0°C)也能聚合, 这为有机锡的室温合成开辟了一条新的途径。

3. 温度对辐射聚合的 PTETM 分子量的影响

在不同聚合温度下, 所得聚合物溶液的特性粘数及粘均分子量如表 2 所示。

Tab 2. Effect of Radiation polymerization on the molecular weight of PTETM

Temperature($^{\circ}\text{C}$)	0	16	27	34	45
$[\eta](\text{ml}\cdot\text{g}^{-1})$	8.30	9.84	10.4	12.7	14.3
$M_{\eta}\times 10^{-5}$	1.77	2.28	2.86	3.37	4.00

*[TETM] = 0.6900 mol/L, 溶剂为甲苯, $I = 25 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$, $t = 1.6 \text{ h}$

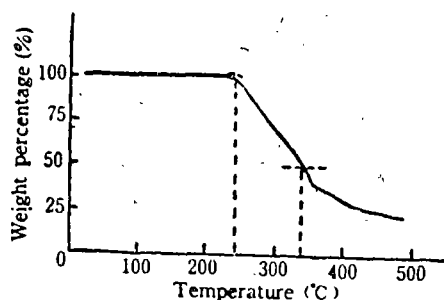


Fig 4. TG curve of PTETM

Tab 3. Thermal stability of PTETM and PMMA

Polymer	PTETM	PTBTM	PMMA
Initial weightloss temperature ($^{\circ}\text{C}$)	240	290	210
Half-life temperature	340	350	238

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 PTETM 及 PTBTM 的起始失重温度及半寿命温度均高于 PMMA、

从表 3 还可看出, 在聚合物主链上, 随着侧基的增大, 从 PMMA、PTETM 至 PTBTM, 聚合物的起始失重温度及半寿命温度逐渐升高, 亦即热稳定性依次增加。

从表 2 可以看出, γ 射线引发聚合时, PTETM 的分子量随着温度的升高而增大。这与用引发剂引发聚合的情形不同。陈友强^[11]等人研究了用 AIBN 与 BPO 引发 TETM 苯溶液聚合, 发现 PTETM 分子量随着聚合温度的升高而降低。这种差异有待进一步探讨。

4. 聚甲基丙烯酸三乙基锡酯的热稳定性

测得聚甲基丙烯酸三乙基锡酯的热失重曲线如图 4 所示, 由此可求出聚合物(PTETM)的起始失重温度及半寿命温度, 并与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲基丙烯酸三丁基锡酯(PTBTM)进行比较^[7](见表 3)。可见在聚合物主链的侧基上引入有机锡基团能显著地提高聚合物的热稳定性。这是由于有机锡基团可以和高分子降解活性中心反应或是与降解过程中欲

参 考 文 献

- [1] 赵全生, 涂料工业, 3, 40(1982)。
- [2] 谢天禄, 涂料工业, 4, 36(1984)。
- [3] 韩哲文, 张其锦, 中国科技大学学报, 增刊(II), 215(1985)。
- [4] P. C. Deb and A. B. Samui, Angew. Makromol. Chem., 80, 137(1979)。
- [5] P. C. Deb, and A. B. Samui, Angew. Makromol. Chem., 103, 77(1982)。
- [6] Han Zhewen et al., J. Macromol. Sci. Chem., A 24, 301(1987)。
- [7] 赵秉熙, 穆拉提, 祝晓红, 韩哲文, 辐射研究与辐射工艺学报, 4(4), 23(1986)。
- [8] 赵秉熙, 祝晓红, 穆拉提, 韩哲文, 辐射研究与辐射工艺学报, 5(4), 24(1987)。

[9] H. Mark, *Der Feste Korper Leipzig* (1938).

[10] G. Odian, *Principle of Polymerization*, McGraw-Hill, New York, 1970, p 170—175.

[11] 韩哲文, 黎松, 朱泽进, 朱清仁, 高分子学报, (5), 601 (1989).

(稿件收到日期: 1990 年 8 月 7 日)

RADIATION POLYMERIZATION OF TRIETHYLTIN METHACRYLATE (TETM)

Zhao Bingxi, Tian Minquan, Chen Dayong and Han Zhewen

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT The radiation polymerization of triethyltin methacrylate (TETM) was introduced in this paper, and the effect of temperature on the radiation polymerization of TETM has been researched. The results show that both the radiation polymerization rate of TETM and the molecular weight of poly (triethyltin methacrylate) (PTETM) increase as the polymerization temperature increases. The overall activation energy for the rate of radiation-polymerization E_R was determined to be $18.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and the overall activation for the degree of radiation polymerization is $13.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. the thermal preperities of PTETM have also been investigated.

KEYWORDS Radiation polymerization, Triethyltin methacrylate, Activation energy

上接 245 页 (Continued from p 245)

PLASMA POLYMERIZATION OF VINYLDIMETHYLE- THOXSILANE

Zhou Heping, Zhou Maotang, Wang Shicai and Chen Jie

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT In a capacitively coupled discharge apparatus with external electrodes, vinyl dimethylethoxysilane were polymerized, and the effects of system pressure, discharge power and substrate distance on the polymerization rate were studied. The polymer structure was researched by IR spectroscopy and XPS, some properties of the polymer such as thermostability and surface characteristics were also determined.

KEYWORDS Vinyl dimethylethoxysilane, Plasma polymerization, Contact angle