

聚合温度对甲基丙烯酸三乙基锡酯 辐射聚合物立构规整度的影响

赵秉熙 田民权 朱清仁 陈道勇

(中国科学技术大学, 合肥)

韩哲文

(华东化工学院, 上海)

摘要 本文测定了在 0—50℃ 温度范围内, 由 ^{60}Co γ 射线引发聚合的聚甲基丙烯酸三乙基锡酯的立构规整度。用 ^{13}C -NMR 测定聚合物分子链的立构规整度, 如预料的那样, 以间同立构为主, 并随着聚合温度的升高间同立构等规度降低。由实验结果计算出的控制立构规整度的活化能参数是: 全同和间同增长的活化焓与活化熵的差值分别为 $10.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $19.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。本文还测定了 ^{119}Sn 与 ^{13}C 原子之间的自旋偶合常数。

关键词 立构规整度, 活化能参数, 甲基丙烯酸三乙基锡酯辐射聚合物, ^{13}C 核磁共振, 自旋偶合常数

前 言

聚甲基丙烯酸三乙基锡酯(PTETM)具有生物活性, 可作为自抛光防污涂料的基料, 因而有广泛的用途。其杀菌防污的生物活性是通过有机锡酯聚合物在海水中缓慢水解而释放出有机锡碎片来起作用的, 而这类聚合物的缓释放性能受聚合物分子微观链结构的影响。目前关于有机锡酯辐射聚合物链微观结构的研究报道很少^[1-3], 因此, 研究聚合温度对有机锡酯辐射聚合物链结构的影响很有意义。

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聚合反应, 合成了较纯的聚合物。利用 ^{13}C -NMR 测定了聚甲基丙烯酸三乙基锡酯(PTETM)的立构规整度, 从聚合温度与立构规整度的关系计算出辐射聚合时控制聚合物立构规整度的活化能参数。

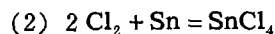
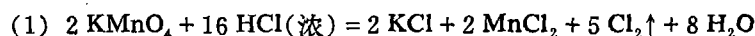
实 验 部 分

1. 试剂及辐射源

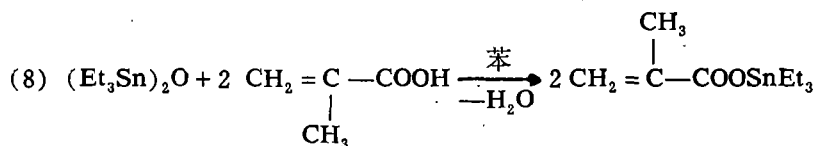
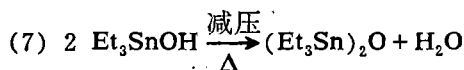
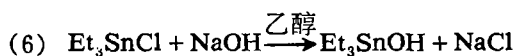
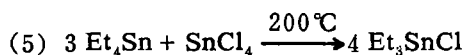
高锰酸钾(A.R.), 浓盐酸(A.R.), 锡粒(A.R.), 镁屑(A.R.), 溴乙烷(A.R.), 氢氧化钠(A.R.), 甲基丙烯酸(A.R.), $11.1 \times 10^{14} \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ γ 辐射源。

2. 甲基丙烯酸三乙基锡酯(单体)的合成

合成路线如下:



本工作为国家自然科学基金资助课题



合成方法参见文献[4], 所得单体经沸程 30—60℃石油醚重结晶三次, 熔点为 75.5℃。

3. 甲基丙烯酸三乙基锡酯辐射聚合物(PTETM)的合成

将 0.6900 mol/L 的甲基丙烯酸三乙基锡酯(TETM)甲苯溶液, 移取一定体积加至玻璃封管中, 经液氮冷冻、真空脱气反复三次后, 在氮气气氛下封管, 控制不同的聚合温度置于 ^{60}Co 源辐照台上进行照射至所需剂量。辐射完毕后, 将溶液倒入 10 倍体积的轻石油醚中沉淀出白色聚合物, 经甲苯溶解-石油醚沉淀反复三次后得纯聚合物, 真空干燥备用。各聚合物样品的辐射聚合温度见表 1。

Tab 1. Radiation polymerization condition of TETM

Number	Irradiation temperature(°C)	Concentration of monomer(mol/L)	Dose rate (kGy/h)	Time(h)	$[\eta]$	$M\eta \times 10^{-5}$
I	0	0.6900	2.5	1.6	8.30	1.77
2	16	0.6900	2.5	1.6	9.84	2.28
3	27	0.6900	2.5	1.6	11.4	2.86
4	34	0.6900	2.5	1.6	12.7	3.37
5	45	0.6900	2.5	1.6	14.3	4.00

4. 聚合物的 ^{13}C -NMR 测定

聚合物(PTETM)及单体(TETM)的 ^{13}C -NMR 测定采用日本 JEOLFX 90 Q FTNMR 仪, 用 CDCl_3 作溶剂。测定时, 配成浓度为 10%—15% 的 PTETM 或 TETM 的 CDCl_3 溶液, 用 TMS 作内标。样品的测试温度为 $40 \pm 0.2^\circ\text{C}$, 谱宽范围为 4500 Hz(200 ppm), 用 8 k 数据点, 脉冲宽度 8 μs (约 38°), 扫描约 3000 次。

结 果 与 讨 论

通过 ^{13}C -NMR 测定可得到单体及辐射引发聚合的 PTETM 的 ^{13}C 全谱(图 1), 各碳原子的化学位移由表 2 所示。从数据结果可以看出, 单体聚合成高分子后, 双键上碳原子由于双键断裂, 化学位移有较大的变化。首先, 季碳原子由单体的 137.85 ppm 处的单峰分裂为聚合物的 47.31、45.95、45.26 ppm 处三峰(间同 45.26 ppm, 无规 45.95 ppm, 全同 47.31 ppm), C-3 的化学位移则由 124.19 ppm 变为 54.0 ppm, 羰基由于失去与碳碳双键的共轭, 造成 C-1 的化学位移由 172.76 ppm 增加到 184.02 ppm。2-Me 及锡原子上的 C-1'、C-2' 的化学环境变化较小, 所以化学位移改变较小。

从图 1 中放大的聚合物季碳原子峰谱可更清楚地看出有三重裂分, 其中 I 表示全同、H 表示无

Tab 2. Chemical shift of TETM and PTETM (ppm)

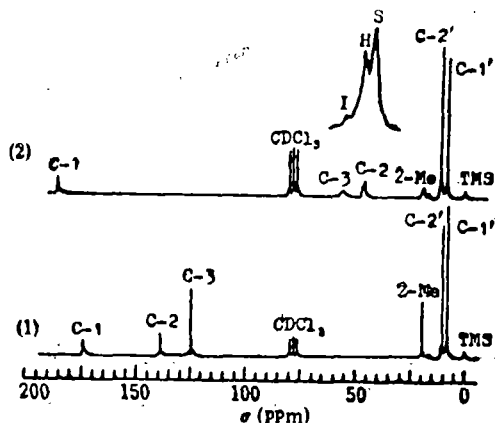
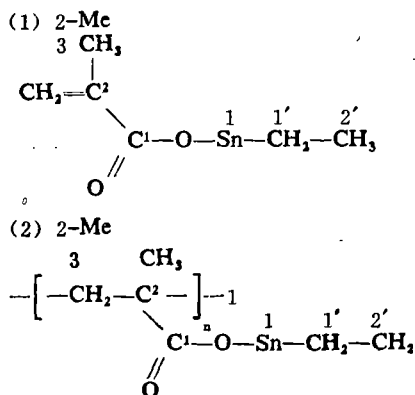
	C-1	C-2			C-3	2-Me	C-1'	C-2'
		I	H	S				
TETM	172.76		137.85		124.19	18.93	7.77	9.72
PTETM	184.02	47.31	54.95	45.26	55.0—53.0	18.20	7.38	10.06

Tab 3. Effect of radiation polymerization temperature on the tacticity of PTETM

Number	Radiation polymerization temperature(°C)	I(%)	H(%)	S(%)	Pm
1	0	1.2	19.2	79.6	0.108
2	18	1.9	23.6	74.5	0.137
3	27	2.2	25.2	72.6	0.148
4	34	2.7	27.2	70.1	0.163
5	45	3.6	30.8	65.6	0.160

I Degree of isomerization H Degree of disorder S Dgree of syndiotacticity

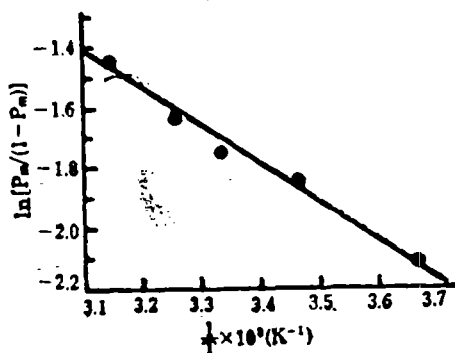
规、S表示间同立构的三单元，与聚甲基丙烯酸甲酯的季碳原子的裂分相似^[6]。对于H峰和S峰的自旋和晶格弛豫时间 T_1 在40℃下分别为 770 ± 10 和 760 ± 10 ms，考虑到实验误差，可认为基本相同^[1]。I峰由于很小而难以确定其 T_1 值，不过即使I峰的 T_1 值与S和H峰的 T_1 值稍有差别，仍可用三个峰的面积来代表三种构型的相对含量。

Fig 1. ^{13}C -NMR spectra of TETM and PTETM

甲基丙烯酸三烷基锡酯的辐射聚合是自由基型聚合反应，故近似有 $4 \text{I} \cdot \text{S} / \text{H}^2 = 1$ ，符合柏努利方程。若用Pm表示聚合物分子链全同排列增长的几率，则可以得到I、S和H的含量分别为^[7]

$$\text{I} = \text{P}_m^2, \text{S} = (1 - \text{P}_m)^2, \text{H} = 2 \text{P}_m(1 - \text{P}_m)$$

季碳原子峰谱放大后，通过对S和H峰的积分，由两个峰的峰面积比值可求出Pm，再进一步得到I、H和S三种构型的含量，结果见表3

Fig 2. Relation between $\ln \text{Pm}/(1 - \text{Pm})$ and $1/T$

从表 3 可以看出, 辐射聚合时, 聚甲基丙烯酸三乙基锡酯分子链的空间排列均以间同立构为主, 并随着聚合温度的升高, 形成间同立构的几率降低。

利用 Bovey 的方法^[8], 可以估算出全同和间同增长的活化焓与活化熵的差值。由方程式

$$\ln[\text{Pm}/(1-\text{Pm})] = -\frac{\Delta(\Delta H^\ddagger)}{RT} + \frac{\Delta(\Delta S^\ddagger)}{R}$$

式中 $\Delta(\Delta H^\ddagger) = \Delta H^\ddagger - \Delta H^\ddagger_s$, $\Delta(\Delta S^\ddagger) = \Delta S^\ddagger - \Delta S^\ddagger_s$, 以 $\ln[\text{Pm}/(1-\text{Pm})]$ 对 $1/T$ 作图(图 2), 由拟合直线的斜率算出 $\Delta(\Delta H^\ddagger) = 10.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由截距可算出 $\Delta(\Delta S^\ddagger) = 19.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

陈友强等人报道用甲苯作溶剂, 以 AIBN 等引发剂引发 TETM 聚合时, 测得 PTETM 聚合物全同和间同增长的活化焓与活化熵的差值分别为 $4.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $5.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从热力学数据的对比可以看出, TETM 在辐射引发聚合时, 生成间同立构的过程比 AIBN 等引发剂引发聚合时更为容易。韩哲文等人报道^[3]辐射引发 TBTM 聚合时, 在 18°C 时间同含量为 65%, 而本文中获得的 TETM 在 18°C 辐射聚合时的间同立构含量为 75%, 这说明随着取代基体积的减小会有利于间规立构的生成, 这用体积的排斥效应难以进行解释(传统的说法是体积具有排斥效应, 因此取代基体积大应有利于间规立构的生成^[3])。通常决定链结构的立体化学因素可从三个方面考虑, 一是单体在链增长瞬间与活性中心相互作用而取向, 另一是单体取代基的极性效应, 即静电排斥作用, 第三个因素是取代基的体积效应。在自由基聚合时, 一般只考虑极性和体积效应。聚甲基丙烯酸三乙基锡酯中连于锡原子上的三个乙基体积比较适中, 其空间位阻效应在同系列的聚甲基丙烯酸三烷基锡酯中不是非常明显, 因此生成立体异构时单键内旋转比较自由, 在热力学上较有利于生成间同立构; 另外, PTETM 中接于锡原子的小取代基仅能部分屏蔽 Sn 原子, 使得聚合物的极性较大, 取代基的极性排斥也有利于生成间同立构。正是这两个原因使得辐射聚合时 PTETM 生成间同立构的含量大于 PTBTM。

此外, 在对 TETM 和 PTETM 进行 ^{13}C -NMR 研究过程中, 测得 ^{119}Sn - ^{13}C 两相近原子的偶合常数为 184.6 Hz , ^{117}Sn - ^{13}C 两相近原子的偶合常数为 175.8 Hz , 远程原子的偶合常数 $J_{^{119}\text{Sn}-\text{C}-^{13}\text{C}}$ 在单体中为 12 Hz , 而在聚合物中为 9 Hz 。这表明, 原子越大, 在核磁共振谱中自旋偶合裂分也就越明显, 且近程自旋偶合裂分效应大于远程自旋偶合作用; 另外, TETM 在聚合过程中由于双键消失, 双键与羰基的共轭作用也随之消失, 这导致锡碳原子的远程自旋偶合作用减弱。

参 考 文 献

- 1 Dambatta B B, Ebdom J R. Brit. Polym. J., 1984, 16:69
- 2 陈庆民, 卢晓虎, 徐钟德, 韩哲文. 波谱学杂志, 1987, 4:132
- 3 韩哲文, 黎松, 朱泽进, 朱清仁. 高分子学报, 1989, 5:600
- 4 韩哲文, 张其锦, 吴景琛. 中国科技大学学报, 增刊(II), 1985:215
- 5 赵秉熙, 穆拉提, 祝晓红, 韩哲文. 辐射研究与辐射工艺学报, 1986, 4(4):23
- 6 Johnson L F, Heatley F, Bovey F A. Macromol., 1970, 3:17
- 7 Bovey F A, Tiers G V D. J. Polym. Sci., 1960, 44:173
- 8 Bovey F A. J. Polym. Sci., 1960, 46:59

(稿件收到日期: 1990 年 10 月 15 日)

EFFECT OF RADIATION POLYMERIZATION TEMPERATURE ON THE TACTICITY OF POLY (TRIETHYLTIN METHACRYLATE)

Zhao Bingxi Tian Minquan Zhu Qingren Chen Daoyong

(University of Sci. and Tech. of China, Hefei)

Han Zhewen

(East China University of Chemical Technology, Shanghai)

ABSTRACT A series of poly(triethyltin methacrylate) samples have been synthesized in the range of 0°C to 50°C by the radiation. The tacticity of the polymers has been measured by ^{13}C -NMR. The results show that the polymers are all predominantly syndiotactic, as expected, and the tendency to form syndiotactic sequence decreases as the polymerization temperature increases. The result of the activation parameters governing the tacticity is that the activation enthalpy and the activation entropy between isotactic and syndiotactic placement are $10.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $19.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectively. The spin-spin coupling constant between ^{119}Sn and ^{13}C has also been determined.

KEYWORDS Tacticity, Activation parameters, Radiation polymerization, Triethyltin methacrylate, ^{13}C -NMR, Spin-spin coupling constant

(上接第 50 页 Continued from p50)

THE MUTAGISM EFFECT OF STREPTOMYCES AND ASPERGILLUS NIGER WITH FAST NEUTRON IRRADIATION

Zhang Shengjun Wu Jimin* Wang Shixian**

Zhou Shuxin Fang Xiaoming

(Shanghai University of Science and Technology, Shanghai)

* (Shanghai Institute of Material Medica, Academia Sinica, Shanghai)

** (Kunshan Biochemical Production Factory, Kunshan City)

ABSTRACT The present paper describes the effect of irradiation on some Streptomyces and Aspergillus niger with fast neutron. It was obtained that the results with regard to about death rate(%), production rate (% W/V), and heredities were determined and analysed. Particularly, five variant types of Strepto. griseus No. 1 will be researched in depth.

KEYWORDS Irradiation, Fast neutron, Streptomyces, Aspergillus niger, Mutagenic breeding