

甲基丙烯酸三丁基锡酯 与甲基丙烯酸甲酯的辐射共聚*

赵秉熙 祝晓红 穆拉提 韩哲文

(中国科学技术大学)

摘要 甲基丙烯酸三丁基锡酯与甲基丙烯酸甲酯的共聚物是一种优良的自抛光防污漆的基料。我们研究了用 ^{60}Co γ 辐射在室温进行合成的新方法,并且对其共聚反应的动力学过程进行了探讨,由反应速率与辐射剂量率的关系 $R_p = K_p I^{0.52}$,共聚反应中两种单体的竞聚率小于1,以及表观活化能仅为 $1.29 \times 10^4 \text{ J/mol}$,初步确认该共聚反应是自由基反应机制。

关键词 辐射共聚;防污漆;聚合反应动力学;有机锡聚合物;聚合速率。

前言

有机锡聚合物作为防污漆的基料,在海水中能发生水解、缓慢地从漆膜表面层游离出有杀菌作用的有机锡基团^[1],因此可以有效地防止海洋生物(海藻及贝壳等)对船体的粘附,其慢释放的有效期可达四年之久。

近年来的研究发现^[2,3],甲基丙烯酸三丁基锡酯(TBTM)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的共聚物可以调制成自抛光防污漆,释放出的有机锡碎片不仅能起到防污作用、而且在舰船航行时,由于共聚物漆膜在水流反复冲刷下的抛光作用,表面趋向平滑,使得摩擦力减小,舰船能得到较高的航速。从60年代开始,英、日等国对有机锡共聚物作为自抛光防污漆的研究做了许多工作^[4-5],我国近年来在有机锡化合物的化学合成方面也开展了研究^[6-7]。而用高能辐射引发有机锡单体共聚的研究还尚未见报道。本文介绍用 ^{60}Co γ 射线引发 TBTM 与 MMA 共聚的研究结果。比起化学引发聚合,辐射引发聚合的优点是合成有机锡聚合物的反应可以在室温和常压下进行,合成的有机锡共聚物纯度很高,内中不含有引发剂等任何杂质,而且辐射引发聚合的产率也比较高。

实验部分

1. 试剂及辐射源

氧化三丁基锡(A.R)、甲基丙烯酸(A.R)、甲基丙烯酸甲酯(A.R), $6 \times 3.7 \times 10^{14} \text{ Bq}$ ($6 \times 10^4 \text{ Ci}$) ^{60}Co γ 辐射源。

2. TBTM 的合成及鉴定

参阅文献[6]。

3. TBTM 与 MMA 的辐射共聚

将 TBTM 等溶液与 MMA 苯溶液按 1:3 的摩尔比混合后加入安瓿中,经液氮冷冻真空脱气后封管,置于辐射场中进行辐射。反应后,以甲醇溶液沉淀出共聚物,干燥称重,计算共聚反应

* 中国科学院基金资助的课题

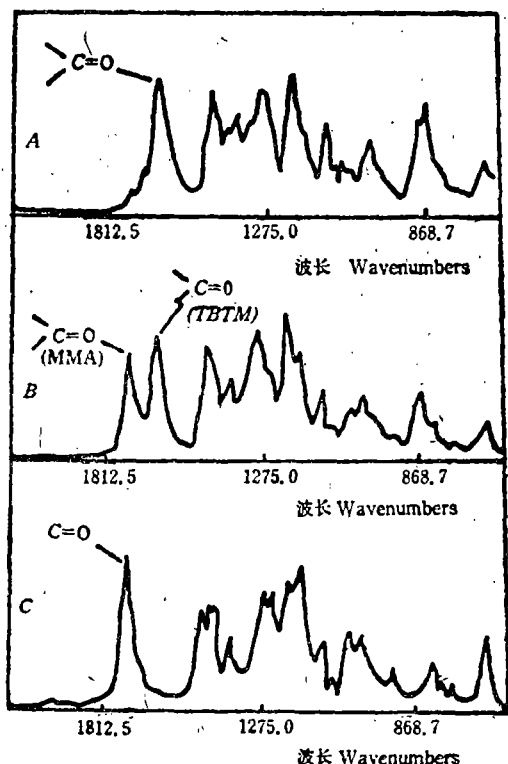


图1 三种聚合物的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of three polymer

A. 聚甲基丙烯酸三丁基锡酯 (PTBTM)

Polytrioutyltin methacrylate

B. 甲基丙烯酸三丁基锡酯与甲基丙烯酸甲酯的共聚物 (Cop(TBTM-MMA))

C. 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)

Polymethylmethacrylate.

产率。

4. 红外光谱法测定 TBTM 和 MMA 的竞聚率

 r_1, r_2

比较 PTBTM 和 PMMA 的红外谱图 (图 1A 及 1C), 发现 PTBTM 和 PMMA 的羰基峰互为孤立峰, 分别为 1641 cm^{-1} 及 1732 cm^{-1} 。

因此可用该二峰的相对强度 (峰面积) 来测定共聚物 Cop(TBTM-MMA) 中两单体的相对含量, 从而据 Mayo-Lewis 公式^[9]用截距法求出 r_1 及 r_2 。

结果与讨论

1. TBTM 与 MMA 的共聚。

(1) 共聚反应速率 R_p 与剂量率 I 的关系: 结果见图 2、图 3, 图 3 系图 2 各曲线的直线部分的斜率 (即 R_p) 与剂量率 I 所作的双对数图, 由此求得 $R_p = K \cdot I^{0.52}$ 。可见 TBTM 与 MMA 的共

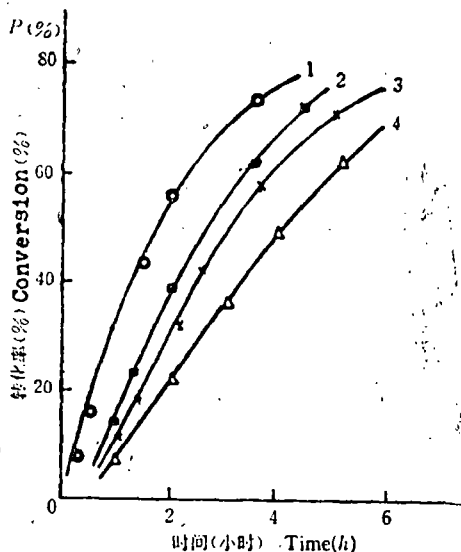
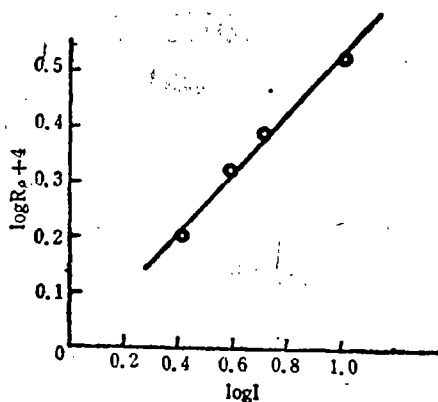


图2 不同剂量率时的反应转化率曲线

Fig. 2 Conversion curve for various dose

 $(T = 20^\circ\text{C} [T_{\text{TBTM}}]:[M_{\text{MMA}}] = 1:3)$ 1— $10 \times 10^3\text{ Gy/h}$, 2— $5 \times 10^3\text{ Gy/h}$, 3— $3.7 \times 10^3\text{ Gy/h}$, 4— $2.5 \times 10^3\text{ Gy/h}$ 。图3 反应速率 R_p 与剂量率 I 的关系Fig. 3 Relationship between reaction rate R_p and dose rate I

聚反应是以自由基机制为主^[8]。图2还表明该聚合反应似乎有诱导期,随着剂量率的增高诱导期缩短,这可能是因为该反应需要在溶液中的自由基浓度积聚到一定量时才能发生。

(2) 温度对共聚反应速率的影响 结果见图4及图5,从图4可见,相同剂量率下,温度越高,转化率越高,共聚反应的速率随温度的升高而增大,也说明了TBTM与MMA共聚反应的机制是以自由基机制为主。从图5可求得反应的活化能 E_a 为 $1.29 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。文献报导^[8]一般化学引发TBTM与MMA共聚反应的活化能为 $7.5 \times 10^4 \text{ J/mol} \sim 8.5 \times 10^4 \text{ J/mol}$,可见辐射引发TBTM与MMA共聚反应的活化能是很低的,说明TBTM-MMA的辐射共聚反应可在常温或较低温度进行,并可获很高的产率。

2. 共聚反应中TBTM和MMA的竞聚率 r_1 及 r_2

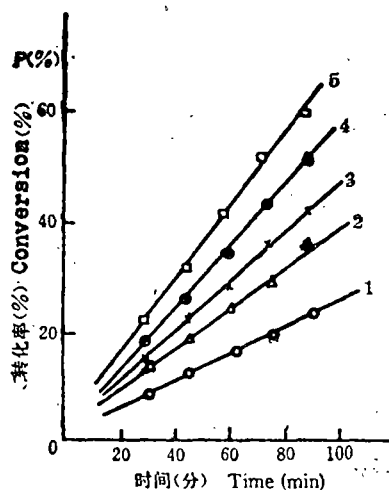


图4 不同温度的反应转化率曲线

Fig. 4 Conversion curve on various temperature

1—0°C, 2—20.6°C, 3—35.8°C,
4—50°C, 5—62.6°C

(I— $4 \times 10^3 \text{ Gy/h}$, $[M_{\text{TBTM}}]:[M_{\text{MMA}}] = 1:3$)

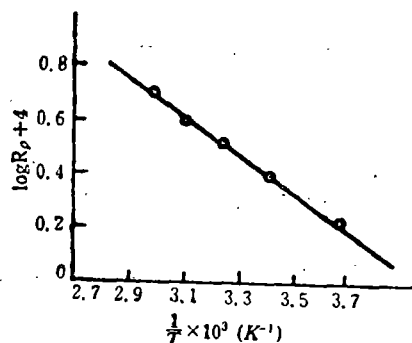


图5 反应速率 R_p 与温度 T 的关系

Fig. 5 Relationship between reaction rate R_p and temperature T

(2) 竞聚率 r_1 及 r_2 : 取TBTM与MMA不同摩尔比($\frac{M_{\text{TBTM}}}{M_{\text{MMA}}}$)的封管,在剂量率为 10^4 Gy/h

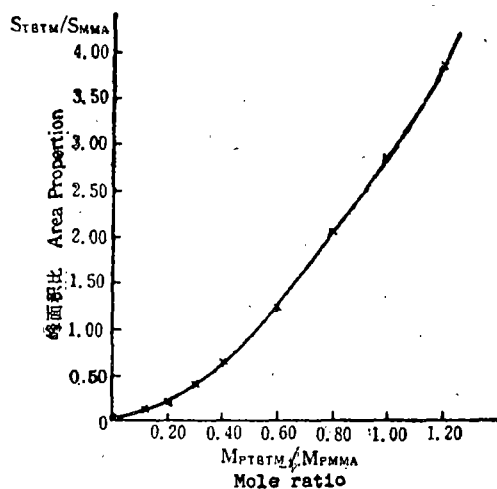


图6 标量线

Fig. 6 Standard curve

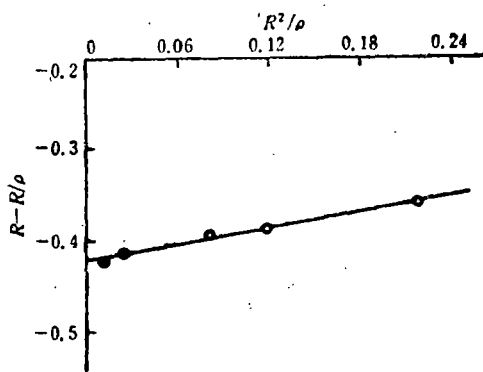


图7 $(R - R/p)$ 与 R^2/p 的关系

Fig. 7 Relation between $(R - R/p)$ and R^2/p

(1) 标量线: 测得一组已知的不同摩尔比($\frac{M_{\text{PTBTM}}}{M_{\text{PMMA}}}$)的样品的红外光谱,由谱图求得 1641 cm^{-1} 与 1732 cm^{-1} 处羰基峰的面积比 S_T/S_M ,以此作图得标量线(图6)。

时辐照 15 min, 从所得共聚产物的红外谱图上求得对应于各 $\frac{M_{\text{PTBTM}}}{M_{\text{MMA}}}$ 的 $\frac{S_{\text{T}}}{S_{\text{M}}}$, 再由上述标量线上查出相对应的 $\frac{M_{\text{PTBTM}}}{M_{\text{PMMA}}}$, 即为共聚物中两种单体的摩尔比, 根据公式 $R - \frac{R}{\rho} = \frac{R^2}{\rho} \cdot r_1 - r_2^{[9]}$, 以 $\left(R - \frac{R}{\rho}\right)$ 对 $\frac{R^2}{\rho}$ 作图 (见图 7), 由直线可求得斜率为 $r_1 = 0.580$ 截距 $r_2 = 0.442$ (式中 R 为原料中 $\frac{M_{\text{PTBTM}}}{M_{\text{MMA}}}$, ρ 为共聚物中 $\frac{M_{\text{PTBTM}}}{M_{\text{MMA}}}$)。TBTM 与 MMA 在辐射共聚反应中的竞聚率 (即 r_1 及 r_2) 目前尚未见报道, 故我们所获的 r_1 及 r_2 尚属国内第一组数据。

$r_1 < 1$, $r_2 < 1$, 说明 TBTM 与 MMA 共聚反应速率大于两种单体各自的均聚速率。这从测得的聚合反应表观活化能也可以得到解释, TBTM 辐射均聚的 E_a 为 $1.33 \times 10^4 \text{ J/mol}$, MMA 辐射均聚的 E_a 为 $1.78 \times 10^4 \text{ J/mol}$, 而 TBTM 与 MMA 共聚的 E_a 为 $1.29 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。

3. 共聚物的溶解性。

结果见表 1, 可见 PTBTM 和 PMMA 在丙酮和四氯化碳中只能溶胀不能溶解, 而所获共聚产物在这两种溶剂中能很好溶解, 说明所获产物确系 TBTM 与 MMA 的共聚物, 内中并不含有 PTBTM 和 PMMA 均聚物。

表 1 三种聚合物的溶解性质 (25℃)

Table 1. Solubility of three polymers (25℃)

样品 Sample	溶剂 Solvent	甲醇 Meth. alc.	氯仿 Chloroform	苯 Benzene	甲苯 Methyl benzene	四氯化碳 Carbon tetrachloride	丙酮 Acetone	环己烷 Cyclohexane
PTBTM		-	+	+	+	+	δ	+
PMMA		-	+	+	+	δ	+	-
Cop(TBTM -MMA)		-	+	+	+	+	+	δ

注: +—溶 ———不溶 δ—溶胀

Note: +—Soluble, ———Insoluble; δ—Swelling

参 考 文 献

- [1] R. V. Subramaian and B. K. Garg, J. Macromol. Sci., Part A. 11(9), 1567(1977).
- [2] 谢天禄, 涂料工业, 4, 36(1984)。
- [3] 赵全生, 涂料工业, 3, 40(1982)。
- [4] 日本专利, 昭和 50—140532。
- [5] E. J. Rarks and V. J. Castaui, J. Appl. Polym. Sci., 26(9), 2967(1981)。
- [6] 韩哲文, 张其锦, 甲基丙烯酸三丁基锡酯聚合反应动力学的研究, 全国特殊性能高分子学术会议论文预印集(1984 年)桂林。
- [7] 韩哲文, 余竹卿, 合成橡胶工业, 2, 111(1986)。
- [8] 张曼维, 高分子辐射化学, 中国科学技术大学出版, (1982)。
- [9] R. Houwink, J. Prakt. Chem., 157, 15(1940)。

(1986 年 7 月 14 日收到)

RADIATION COPOLYMERIZATION OF TRIBUTYLTIN METHACRYLATE AND METHYLMATHACRYLATE

Zhao Benxi Zhu Xiaohong Murat Han Zhewen

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

ABSTRACT The copolymer of tributytin methacrylate and methylmethacrylate is a useful self-polishing antifouling paints materials. It was synthesized by radiation polymerization using ^{60}Co γ ray at room temperature. It was carried out to study the copolymerization kinetics of the pair of monomers. The relationship between the reaction rate and the dose rate was found to be $R_p = K_p \cdot I^{0.53}$ and the reactivity ratios were measured to be less than 1. The overall activation energy was $1.29 \times 10^4 \text{ J/mol}$. It was supposed that the copolymerization was of radical mechanism.

KEY WORDS Radiation Copolymerization; Antifouling paints; polymerization kinetics; Organotin polymer; Polymerization rate.

(上接第 56 页)

EXTRAPOLATION CHAMBER FOR ELECTRON OR BETA RAY DOSIMETRY

Gin Tao Zhou Guanfwen Zhang Minjian

(Xinjiang Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT This paper mainly reports the extrapolation chamber for electron or Beta ray dosimetry with removable electrodes. It is equivalent to air, tissue and silicon. The diameters of the collecting electrode are 1.5 mm, 3 mm, 10 mm and 30 mm respectively. Convertible range is 0.2 mm–15 mm. It has the characteristics of measuring the internal temperature in ionization cavity, changing automatically the thickness of equivalent material layers above the chamber window and being controlled by a microcomputer etc. It may be applied to measure the electron of no more than 10 MeV energy with a range of 10^5 – 10^{-3} Gy/h absorbed dose rate. The uncertainty of the whole system is 2.3% in measuring the surface dose rate of the ^{204}Tl isotope Beta ray source. It is about 3.0% in measuring the depth absorbed dose rate of silicon and "Hami" melons for electron.

KEY WORDS Extrapolation chamber; Electron dose; Beta dose; Temperature in ionization cavity.