

甲基丙烯酸三丁基锡酯辐射聚合动力学过程的研究

赵秉熙 陈道勇 阎立峰

(中国科学技术大学 合肥 230026)

朱清仁

(中国科学院结构成分开放实验室 合肥 230026)

摘要 给出了甲基丙烯酸三丁基锡酯(TBTM)辐射聚合反应的动力学方程, 阐述了辐照引发的大致过程。动力学研究表明, 该体系辐照聚合仍属于自由基聚合机制, 其引发过程则为TBTM的双分子反应。

关键词 辐射聚合, 甲基丙烯酸三丁基锡酯, 聚合动力学

在航海科技中, 抗海洋生物污染是个重要课题。由于有机锡具有长效、低毒、低环境污染的特性和很强的抗生物粘附能力而受到人们的重视。尤其是将有机锡接到高分子侧链上制成的高分子有机锡抗污漆, 由于具有可控释放、漆膜力学性能良好等特性而有很大的开发价值。在这些有机锡高分子中, 有代表性的是甲基丙烯酸三丁基锡酯(TBTM)的均聚物及其共聚物。我们用 γ 射线辐照合成聚甲基丙烯酸三丁基锡酯(PTBTM), 为有机锡高分子的合成提供了一个新的途径。

1 实验部分

1.1 单体TBTM的合成

单体TBTM的合成见文献[1]、[5]。

1.2 PTBTM的辐射合成

1.2.1 试剂和实验装置。试剂为溶剂苯(分析纯, 并经重蒸处理)。实验装置包括真空度为0.133Pa的真空封管系统和 ^{60}Co γ 辐射源($2 \times 10^{15}\text{Bq}$)。

1.2.2 辐射聚合实验方法。将配制成一定浓度的TBTM苯溶液移至安瓿瓶中(安瓿瓶的颈部拉成毛细管), 用液氮冷冻、脱气、充氮, 反复三次后用火焰封死瓶颈, 置 ^{60}Co 源辐照台上的不同剂量率位置处进行辐照, 经不同时间照射后开瓶取样, 用红外光谱仪进行分析测谱。

1.3 TBTM辐射聚合反应动力学的研究

韩哲文^[2]等用化学法聚合得到PTBTM, 并用重量法测得了TBTM聚合反应的动力学方程为 $R_p = K_p[\text{AIBN}]^{0.5}[\text{TBTM}]^{1.5}$, (式中 R_p 为反应速率, K_p 为反应速率常数, $[\text{AIBN}]$ 为偶氮二异丁腈引发剂的摩尔浓度, $[\text{TBTM}]$ 为单体TBTM的摩尔浓度)聚合反应的表现活化能为 $17.9\text{kCal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。我们参考文献[3]的方法, 用红外光谱仪(FT-IR)测定了辐照聚合时不同TBTM浓度、不同辐射剂量率(I)以及不同温度下的转化率及聚合速率, 进行了辐射聚合

反应动力学的研究。

由于被测辐照样品里包含了溶剂苯、单体TBTM及聚合物PTBTM,在该体系的谱图中随着转化率的增大,双键的吸收定量减少。利用这一特性,我们选择=C的非平面摇摆振动在 830cm^{-1} 处的吸收峰与溶剂苯中 1815cm^{-1} 处的吸收峰峰面积比值作为定量依据。配制了不同浓度的TBTM苯溶液,用FT-IR谱仪测定了吸收峰面积比 A_{830}/A_{1815} ,绘制了工作曲线(见图1)。然后,对被测的不同辐照条件(单体TBTM浓度、剂量率、温度)的样品,在不同的辐照时间 t ,用FT-IR谱仪分别测得其 A_{830}/A_{1815} ,从工作曲线上可求得辐照反应过程中TBTM浓度的变化,从而求得转化率 $P_t(P_t = M_t/M_0$, 其中, M_0 为辐照起始时的TBTM浓度, M_t 为辐照时间 $t(\text{h})$ 后的TBTM浓度),由转化率 P_t 对辐照时间 t 作图,就可求得反应速率 R_p ,从而得知其动力学方程。

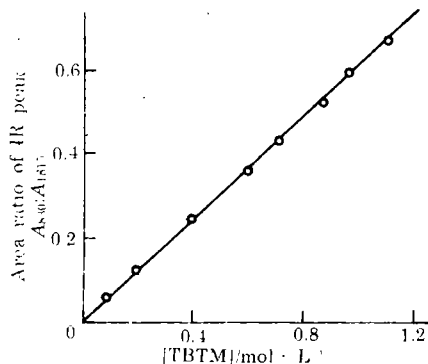


图1 TBTM浓度与红外峰面积比

fig.1 The monomer concentration [TBTM] vs. area ratio of IR absorption peaks A_{830}/A_{1815}

2 结果与讨论

2.1 聚合反应速率与单体浓度的关系

不同单体浓度的转化率与辐照时间的关系以及TBTM浓度与反应速率的关系示于图2、图3。图3系图2曲线的直线部分的斜率与单体浓度的双对数图。

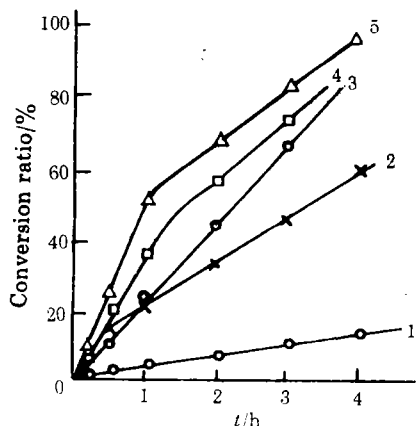


图2 不同单体浓度的转化率与辐照时间的关系

1. $0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 2. $0.6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 3. $0.9\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
4. $1.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 5. $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $I = 10^2\text{Gy} \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Fig.2 Relation between conversion ratio and irradiation time for different monomer concentrations

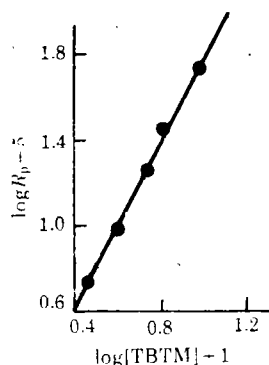


图3 TBTM浓度与反应速率的关系

$I = 10^2\text{Gy} \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Fig.3 Relation between $\log R_p + 5$ and $\log[\text{TBTM}] + 1$

从图中可求得

$$R_p = K_p [\text{TBTM}]^2$$

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既是单体,又是潜在的辐射引发形成的自由基或离子的活性中心。经文献[2]报道,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。

2.2 剂量率与聚合反应速率的关系

在不同剂量率下测得聚合反应转化率,结果见图4。从图4曲线的斜率与对应剂量率作双对数图得图5,由图5求得

$$R_p = K'_p \cdot I^{0.56}$$

式中, K'_p 为常数。

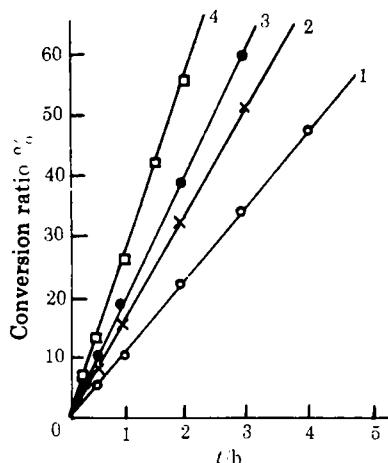


图4 不同剂量率的转化率与辐照时间的关系

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

Fig.4 Relation between conversion ratio and irradiation time for different dose rate

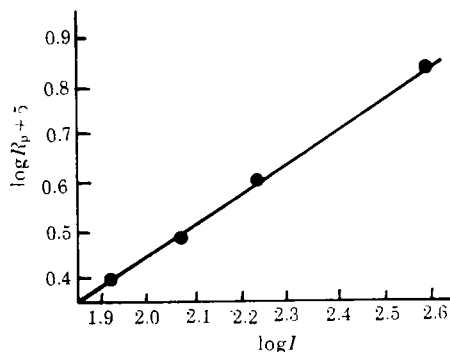


图5 剂量率与反应速率的关系

[TBTM] = $0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$

Fig.5 Relation between $\log I$ and $\log R_p$

文献[4]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为0.5。现测得指数为0.56,这进一步证明TBTM辐射聚合系以自由基反应机制为主。

2.3 温度对反应速度的影响及聚合反应的表现活化能

我们测定了不同温度下聚合反应转化率与时间的关系,结果见图6。由图6的直线斜率取对数 $\log R_p$ 与温度倒数 $1/T$ 作图,得一直线(见图7)。

求得直线斜率后,再由阿累尼乌斯公式

$$R_p = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

可推导出

$$E_a = -\text{斜率} \times 2.303R$$

式中, E_a 为活化能, A 为速率常数, T 为绝对温度, R 为 $8.319 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这样最终求得 E_a 为 $1.32 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。显然, TBTM辐射聚合反应的活化能很低,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 $7.58 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1[2]}$)的活化能低得多, 因此TBTM的辐射聚合较一般化学引发聚合要容易进行, 可在室温获得产率高并且较纯的PTBTM以及其与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的共聚物, 为有机锡高聚物的低温或室温合成开辟了一条新的简便的途径, 也为核技术在高分子领域的应用增添了新的内容。

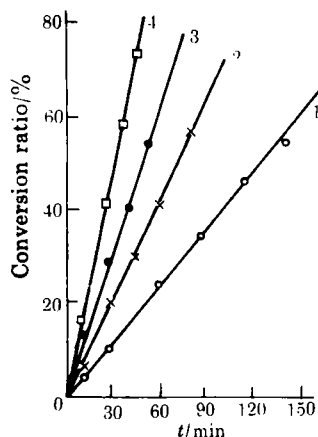


图6 不同温度的转化率与时间的关系

1. 20°C, 2. 35°C, 3. 50°C, 4. 80°C,

$[\text{TBTM}] = 0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $I = 10^2 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$

Fig.6 Relation between conversion ratio and time at different temperature

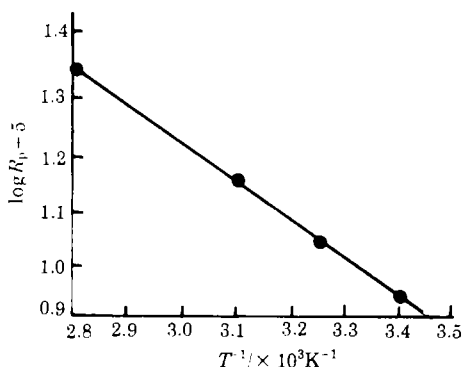


图7 反应温度与反应速率的关系

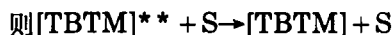
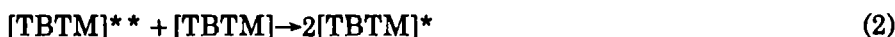
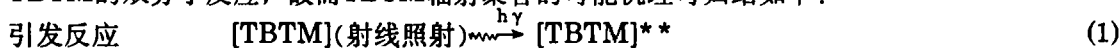
$[\text{TBTM}] = 0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$

Fig.7 Relation between $\log R_p$ and $1/T$

与化学聚合相比较, 由于我们是使用苯这一对射线惰性的溶剂, 因此与化学法聚合机理的主要差别是在引发这一步骤上。由动力学方程式

$$R_p = K_p [\text{TBTM}]^* [\text{TBTM}] = K' [I]^{0.5} [\text{TBTM}]^2 \quad [\text{TBTM}]^* = K [I]^{0.5} [\text{TBTM}]$$

式中, K_p , K' , K 均为常数。可知, 在引发步骤中决定自由基产生速度的步骤是涉及到TBTM的双分子反应, 故而TBTM辐射聚合的可能机理可归结如下:



式(4)是考虑到苯具有很强的能量消散作用。 (4)



因此该动力学方程式为

$$R_p = K_p [\text{TBTM}] [\text{TBTM}]^{**} = K [I]^{0.5} [\text{TBTM}]^2$$

3 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 $R_p = K [I]^{0.5} [\text{TBTM}]^2$, 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现活化能为 $1.32 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明TBTM的

辐射聚合比化学引发剂引发聚合更容易发生, 显示了辐射聚合具有低温聚合的优点。

参 考 文 献

- 1 韩哲文, 张其锦, 等. 中国科学技术大学学报. 1985;12(增刊):215
- 2 韩哲文, 陈昆松, 余竹卿. 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, F15, 1984:218
- 3 赵秉熙, 祝晓红, 穆拉提, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1987; 5(4):24
- 4 张曼维. 高分子辐射化学. 合肥:中国科技大学出版社, 1982:25
- 5 Ghanem N A, *et al.* J Appl Polym Sci, 1981; 26:97

Dynamics of radiation-induced polymerization of TBTM

Zhao Bingxi Chen Daoyong Yan Lifeng

(University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Zhu Qingren

(Structural Laboratory, Academia Sinica, Hefei 230026)

Abstract

In this paper, the dynamics of the radiation initiated polymerization of tributyltin methacrylate was studied and a dynamics equation was given. The equation has shown that the polymerization proceeded with a radical mechanism. And a double-molecule reaction in the initiation process has been presented in accordance with the dynamics equation.

Key words Radiation polymerization, Tributyltin methacrylate(TBTM), Polymerization dynamics