

聚甲基丙烯酸三烷基锡酯的溶解性能和 溶度参数的订定*

徐种德 苏诚伟 陈永海
(华东化工学院, 上海)

韩哲文 钱汝正 宋志健
(中国科技大学, 合肥)

摘 要

本文研究了聚甲基丙烯酸三丁基锡酯 (PTBTM) 和聚甲基丙烯酸三甲基锡酯 (PTMTM) 在约六十种溶剂中的溶解性能。测定了它们在不同性质溶剂中的特性粘数, 订定了 PTBTM 和 PTMTM 的溶度参数。并就有机锡聚合物中锡原子上的取代基对其溶解性能的影响进行了讨论。

关键词 有机锡聚合物、聚甲基丙烯酸三甲基锡酯、聚甲基丙烯酸三丁基锡酯、溶液性质、溶度参数

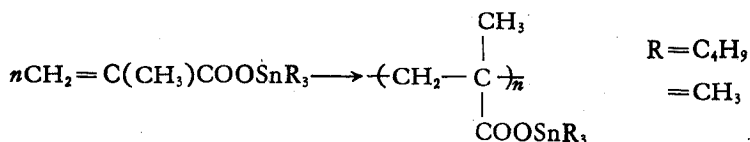
聚甲基丙烯酸三烷基锡酯具有缓慢水解释放有机锡碎片的性能, 可作为自抛光防污涂料的基料, 是一类颇有发展前途的舰船及海洋设施的防污涂料。目前对于这类聚合物的合成^[1-3], 聚合反应动力学^[4], 链结构^[5]和体积排斥色谱表征^[6,7]等已有较多研究。

本文对聚甲基丙烯酸三烷基锡酯的溶解性能作了较为系统的试验, 测定了聚甲基丙烯酸三丁基锡酯 (PTBTM) 和聚甲基丙烯酸三甲基锡酯 (PTMTM) 在各种溶剂中的特性粘度, 订定了 PTBTM 和 PTMTM 的溶度参数, 并讨论了锡原子上所带取代基对有机锡聚合物溶解性能的影响。

实 验 部 分

1. 试样

聚合物 PTBTM 和 PTMTM 的制备采用以苯为溶剂的溶液聚合:



单体浓度为 1.0 M, 以偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂, AIBN 的浓度为 0.01 M, 深度冷冻、真空脱氧反复三次, 在氮气保护下, 于 50℃ 聚合 72—96 小时, 转化率为 70—80%。样品经纯化处理, 室温真空干燥至恒重。

2. 特性粘数测定

PTBTM 和 PTMTM 试样在各种溶剂中的特性粘数, 采用乌氏粘度计在 30±0.05℃,

* 中国科学院自然科学基金资助项目; 本刊 1986 年 9 月 1 日收到。

用逐次稀释法测定。纯溶剂流出时间在 100 秒以上,未作动能校正。

3. 溶解性能试验

在 10ml 磨口试管中,加入约 0.02 克有机锡聚合物试样,倒入约 3 ml 溶剂,室温观察其溶解情况,记录在表 1 中。

4. 溶度参数的订定

由 PTBTM 和 PTMTM 的溶解性能试验,各选出四组溶剂,分别固定 δ_v , δ_h , δ_d 和 δ_{ph} , 观察 δ_h , δ_v , δ_{ph} 和 δ_d 的变化对 PTBTM 和 PTMTM 在不同溶剂中特性粘数的影响,综合分析测定结果,估算 PTBTM 和 PTMTM 的溶度参数。

表 1 PTMTM 和 PTBTM 的溶解性能

序 号	溶 剂	溶解性能		序 号	溶 剂	溶解性能	
		PTMTM	PTBTM			PTMTM	PTBTM
1	正庚烷	×	*	34	丙烯腈	×	×
2	环己烯	×	△	35	乙酸丁酯	×	+
3	正己烷	×		36	环氧氯丙烷	*	+
4	溴代正丁烷	×	*	37	丙烯酸乙酯	×	*
5	甲酸正戊酯	×		38	醋酸正戊酯	×	
6	十氢萘	+	*	39	丙酮	*	○
7	环己烷	×	*	40	醋酸乙烯酯	+	×
8	四氯化碳	×	*	41	正丁醛	×	+
9	三溴甲烷	○		42	二氧六环	△	□
10	二硫化碳	×	*	43	$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}$	×	○
11	乙苯	○	*	44	四氢呋喃	×	*
12	苯	×	*	45	乙酸乙酯	×	*
13	甲苯	×	*	46	二甲基亚砷	*	○
14	氯苯	×		47	正辛醇	*	*
15	四氯乙烯	×		48	二甲基甲酰胺	*	○
16	四氢萘	△	+	49	正庚醇	*	
17	二甲苯	×	*	50	间甲苯酚	*	*
18	二氯乙烷	×	□	51	环己醇	×	□
19	二氯甲烷	*	*	52	醋酸	×	×
20	邻硝基甲苯	○	+	53	正戊醇	*	*
21	硝基苯	*	+	54	苯甲醇	*	+
22	苯二甲酸二辛酯	×		55	四氢呋喃甲醇	*	*
23	硝基乙烷	×	×	56	正丁醇	*	*
24	乙醚	×	*	57	异丙醇	×	
25	环己酮	*	*	58	甲基丙烯酸		△
26	丁酮	×	*	59	丙烯醇	*	×
27	硝基甲烷	×	×	60	氯乙醇	△	+
28	三氯乙烯	×	*	61	正丙醇	*	*
29	呋喃	×	*	62	乙醇	*	×
30	苯甲醛	□	○	63	乙醇胺	*	
31	三氯甲烷	*	*	64	甲醇	*	+
32	吡啶	*	*	65	乙二醇	*	○
33	乙二胺	+	×				

*: 完全溶解; △: 几乎溶解; □: 溶胀较好; ○: 溶胀; +: 溶胀不明显; ×: 不溶

结 果 与 讨 论

凝聚体分子间相互作用的范德华力和氢键力的大小通常采用内聚能或内聚能密度来度量。所谓内聚能 ΔE 为一摩尔的凝聚体汽化时所吸收的能量:

$$\Delta E = \tilde{L}_v - RT \quad (1)$$

式中 $\tilde{L}_v$ 为摩尔汽化热, RT 为汽化时所做的膨胀功。内聚能密度 ϵ 为单位体积的内聚能:

$$\epsilon = \frac{\tilde{L}_v - RT}{\tilde{V}} \quad (2)$$

式中 $\tilde{V}$ 为摩尔体积。由于高聚物不能汽化, 因此只能借助于它在不同溶剂中的溶解能力, 间接估计高聚物的内聚能密度。由高聚物溶解过程的热力学分析, 当高聚物与溶剂的内聚能密度接近或相等时, 溶解性能最好。若定义内聚能密度的平方根为溶度参数 δ

$$\delta = \epsilon^{1/2} \quad (3)$$

则可由对某高聚物溶解性能最佳的溶剂的内聚能密度或溶度参数来估算该高聚物的内聚能密度或溶度参数。并由高聚物与溶剂的溶度参数差异来判定高聚物的溶解能力, 这对于高聚物溶剂的选择有重要意义。

Hasen^[8] 认为分子间的相互作用力主要是色散力, 极性力和氢键, 因此其内聚能和溶度参数也可相应地分为三部分:

$$\Delta E = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h \quad (4)$$

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (5)$$

式中下标 d 表示色散力所占部分, p 表示极性力所占部分, h 表示氢键所占部分。式(5)也可写为:

$$\delta^2 = \delta_v^2 + \delta_h^2 \quad \delta_v = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2} \quad (6)$$

$$\text{和:} \quad \delta^2 = \delta_d^2 + \delta_{ph}^2 \quad \delta_{ph} = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (7)$$

式中下标 v 表示范德华力所占部分, 下标 ph 表示极性力和氢键所占部分。各种溶剂的溶度参数见文献[9—11]。

由 PTBTM 的溶解性能试验(表 1), 选出四组溶剂, 分别使得 δ_v , δ_h , δ_d 或 δ_{ph} 不变, 观察 δ_h , δ_v , δ_{ph} 和 δ_d 对 PTBTM 在不同溶剂中特性粘数的影响, 其结果列于表 2。

表 2 溶剂的 δ_v , δ_h , δ_{ph} , δ_d 对 PTBTM 试样 $[\eta]$ 的影响

序 号	溶 剂	δ_v	δ_h	δ_{ph}	δ_d	$[\eta]$ (ml/g)
56	正丁醇	8.30	7.7	8.19	7.81	15.1
45	乙酸乙酯	7.88	4.5	5.20	7.44	15.8
26	丁酮	8.93	2.5	5.06	7.77	16.2
44	四氢呋喃	8.68	3.9	4.80	8.22	26.0
13	甲苯	8.86	1.0	1.22	8.95	28.4
8	四氯化碳	8.65	0	0	8.65	28.9*
7	环己烷	8.18	0	0	8.18	25.0
1	正庚烷	6.75	0	0	6.75	21.6
25	环己酮	9.57	2.5	4.80	8.65	21.1

由表 2 的结果绘制成 δ_v - δ_h - $[\eta]$ 和 δ_d - δ_{ph} - $[\eta]$ 的三维图(图 1, 2), 从图中可看出, 曲面的最高点分别出现在 $\delta_v = 8.65$, $\delta_h = 0$ 处, $\delta_{ph} = 0$, $\delta_d = 8.65$ 处, 因此四氯化碳为 PTBTM 的最佳溶剂, PTBTM 的溶度参数为:

$$\delta_d = 8.65 (\text{Cal/cm}^3)^{1/2} \quad \delta_p = 0 \quad \delta_h = 0$$

$$\delta = 8.65 (\text{Cal/cm}^3)^{1/2}$$

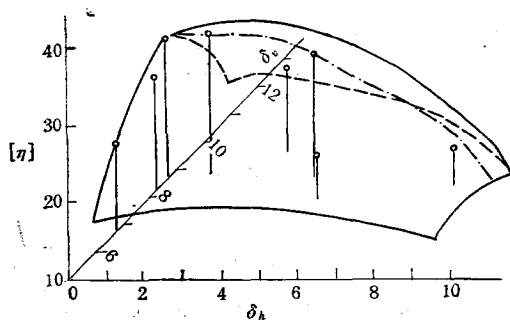


图 1 PTBTM- δ_h - δ_v - $[\eta]$ 三维图

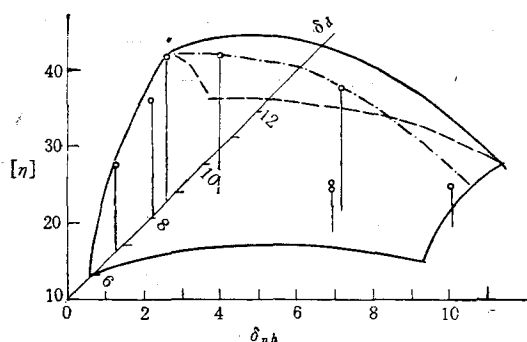


图 2 PTBTM- δ_{ph} - δ_d - $[\eta]$ 三维图

同样, 由 PTMTM 的溶解性能试验和在不同溶剂中的特性粘数, 估算 PTMTM 的溶度参数, 其结果列于表 3 和图 3、4 中, 由表 3 和图 3、4, 曲面的最高点分别出现在 $\delta_h = 9.5$, $\delta_v = 9.14$, $\delta_d = 8.25$, $\delta_{ph} = 10.43$ 处。综合分析上述数据, 估算 PTMTM 的溶度参数为:

$$\delta_d = 8.25 (\text{Cal/cm}^3)^{1/2} \quad \delta_h = 9.5 (\text{Cal/cm}^3)^{1/2}$$

$$\delta_p = \sqrt{\delta_{ph}^2 - \delta_h^2} = 4.31 (\text{Cal/cm}^3)^{1/2}$$

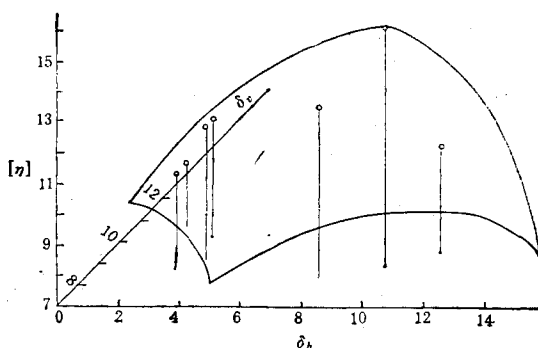
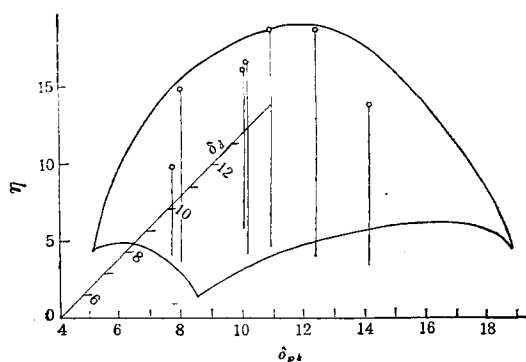
$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = 13.30 (\text{Cal/cm}^3)^{1/2}$$

乙醇为 PTMTM 的最佳溶剂。

比较 PTBTM 和 PTMTM 的溶度参数以及色散力, 极性力和氢键对溶度参数的贡献(表 4), 明显表明聚甲基丙烯酸三烷基锡酯类聚合物, 其锡原子上的取代基对其溶解性能有极大的影响。由于 PTMTM 的锡原子上所带取代基(三个甲基)相对较小, 因此锡

表 3 溶剂的 δ_v , δ_h , δ_{ph} , δ_d 对 PTMTM 试样 $[\eta]$ 的影响

序 号	溶 剂	δ_v	δ_h	δ_{ph}	δ_d	$[\eta]$ (ml/g)
47	正辛醇	7.98	5.5	5.75	7.82	5.8
31	三氯甲烷	8.78	2.8	3.18	8.65	10.1
39	丙酮	9.14	3.4	6.13	7.58	11.4
56	正丁醇	8.30	7.7	8.19	7.81	12.6
48	二甲基甲酰胺	10.63	5.5	8.67	8.25	14.0
62	乙醇	8.85	9.5	10.43	7.73	14.8*
32	吡啶	10.20	2.9	5.19	9.25	10.9
64	甲醇	9.54	10.9	12.94	7.42	10.5
54	苯甲醇	9.36	6.8	7.23	9.05	10.4
19	二氯甲烷	10.75	1.7	6.24	8.96	9.1

图 3 PTMTM- δ_h - δ_v - $[\eta]$ 三维图图 4 PTMTM- δ_{ph} - δ_d - $[\eta]$ 三维图

原子的金属特性能充分显示,有较大的极性相互作用力和与溶剂分子形成氢键的能力,容易溶解在极性溶剂和能形成氢键的溶剂中,如醇类溶剂,而在甲苯、环己烷和四氯化碳等弱极性和非极性溶剂中,则不溶解。在 PTBTM 中,由于锡原子上所带的取代基(三个丁基)相对较大,锡原子为取代基所屏蔽,因此极性力和与溶剂形成氢键的能力未能显示,而色散力起着主要因素,容易溶解在四氯化碳,环己烷和甲苯等非极性和弱极性溶剂中,而

表 4 PTBTM 和 PTMTM 的溶度参数 (Cal/cm³)^{1/2}

聚合物	δ	δ_d	δ_p	δ_h
PTBTM	8.65	8.65	0	0
PTMTM	13.30	8.25	4.3	9.5

不溶于乙醇、甲醇和极性溶剂中。综合上述分析,可以认为锡原子上所带基团对锡原子的屏蔽作用是影响聚甲基丙烯酸三烷基锡酯溶解性能的重要因素。

参 考 文 献

- [1] Deb, P. C., Samui, A. B., *Angew Makromol. Chem.*, 1979, 80, 137.
- [2] Deb, P. C., Samui, A. B., *Angew Makromol. Chem.*, 1982, 103, 77.
- [3] 韩哲文、张其锦、吴景琛,中国科技大学学报,增刊 II, 1985, 215.
- [4] 韩哲文、余竹卿、余茂宽、陈昆松,高分子通讯,1986(4),319.
- [5] Dambatta, Bello B., Ebdon, John R., *British Polym. J.*, 1984, 16, 69.
- [6] Parks, E. J., Johannesen, R. B., and Brinckman, F. E., *J. Chromatogr.*, 1983, 255, 439.
- [7] Parks, E. J., Manders, W. F., Johannesen, R. B., and Brinckman, F. E., *J. Chromatogr.*, 1986, 351, 475.
- [8] Hansen, C. M., *J. paint Tech.*, 1967, 39, 104, 505.
- [9] Brandrup, J., Immergut, E. H., "Polymer Handbook, 2nd Ed." 1975, IV, 337.
- [10] 冯新德、唐敖庆、钱人元等: "高分子化学与物理专论", 1984, 222—223.
- [11] Elias, H. G., "Macromolecules-Structure and Properties" 1979, 205—208.

THE SOLUBLE PROPERTIES AND THE SOLUBILITY PARAMETERS DETERMINATION OF POLYTRIALKYL-TINMETHACRYLATES

XU Zhongde, SU Chengwei, CHEN Yonghai

(East China University of Chemical Technology, Shanghai)

HAN Zhewen, QIAN Ruzheng, SONG Zhijian

(University of Science and Technology of China, Hebei)

ABSTRACT

The soluble properties of Polytributyltinmethacrylate (PTBTM) and Polytrimethyltinmethacrylate (PTMTM) in about sixty solvents have been examined. The intrinsic viscosity method was used for determining the three dimensional solubility parameters of PTBTM and PTMTM. The results are listed below:

PTBTM: $\delta=8.65(\text{Cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, $\delta_d=8.65$, $\delta_p=0$, $\delta_h=0$

PTMTM: $\delta=13.30(\text{Cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, $\delta_d=8.25$; $\delta_p=4.3$, $\delta_h=9.5$

The relationships between the solubility parameters and the structure of polyorganotinmethacrylates were discussed.

Key words solution property, solubility parameter, organotin polymer, polyorganotinmethacrylate, polytrimethyltinmethacrylate, polytributyltinmethacrylate