

聚合温度对聚甲基丙烯酸三丁基锡酯等规度的影响(I)*

韩哲文 黎松 朱泽进 朱清仁**

(中国科技大学材料科学与工程系,合肥)

摘 要

本文测定了0—130℃温度范围内,由 ^{60}Co - γ 射线和两种活性不同的引发剂引发聚合的聚甲基丙烯酸三丁基锡酯的等规度。利用 ^{13}C -NMR测定聚合物分子链的等规度,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。作者认为影响聚合物等规度的因素主要是取代基的极性效应。计算出的控制等规度的活化能参数与聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸三甲锡酯的属同一数量级,可相互比较。

关键词 等规度、活化能参数、聚甲基丙烯酸三丁基锡酯、 ^{13}C 核磁共振

聚甲基丙烯酸三丁基锡酯具有生物活性,可作为自抛光防污的基料,能用作海洋设施的防污涂料。有关单体的合成、纯化、自由基均聚和共聚合,以及在防污涂料方面的应用已进行了广泛的研究。其防污的生物活性是通过有机锡酯聚合物水解释放出有机锡碎片来起作用的,而这类聚合物的水解性能应受分子微观链结构的影响。然而对这类聚合物链结构的研究却报道不多^[1,2]。因此,研究聚合温度对聚合物链结构的影响很有意义。

我们利用 ^{13}C -NMR测定了聚甲基丙烯酸三丁基锡酯的等规度,从聚合温度与等规度的关系计算出控制聚合物等规度的活化能参数,并对影响甲基丙烯酸三烷基锡酯类聚合物等规度的因素进行了较详细的讨论。

实 验 部 分

1. 聚合物的合成

甲基丙烯酸三丁基锡酯(TBTM)单体是由甲基丙烯酸与三丁基氧化锡反应而制得^[3],经30—60℃的石油醚重结晶三次,熔点为18℃。

偶氮二异丁腈(AIBN)为化学纯试剂,经乙醇重结晶纯化。异丙苯过氧化氢(CPO)为分析纯试剂。溶剂苯、甲苯及二甲苯均为分析纯试剂,常压蒸馏后,压入钠丝备用。

按表1中条件,移取10—15 ml的反应液到聚合瓶中,深度冷冻,抽真空脱氧通氮处理三次后,保持在氮气下进行聚合。聚合物用90%的甲醇水溶液沉淀,再用苯溶解、甲醇沉淀提纯,在50℃下真空干燥恒重。

* 国家自然科学基金资助课题;1988年1月21日收到。 ** 在中国科技大学结构测试中心工作。

表 1 甲基丙烯酸三丁基锡酯的聚合条件

No	聚合条件	单体浓度	引发剂浓度	聚合时间	$[\eta]$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}^{**}$
1	0°C, 甲苯, Rad.	1.001 mol/L	0.33*	3.0h	8.20	1.45
2	18°C, 甲苯, Rad.	1.001 mol/L	0.33*	3.0h	12.5	2.66
3	50°C, 苯, AIBN	1.000 mol/L	1.00×10^{-3} mol/L	72h	19.6	5.06
4	70°C, 苯, AIBN	1.001 mol/L	1.00×10^{-3} mol/L	34h	13.2	2.87
5	110°C, 二甲苯, CPO	1.000 mol/L	2.71×10^{-2} mol/L	24h	6.76	1.11
6	130°C, 二甲苯, CPO	1.000 mol/L	2.71×10^{-2} mol/L	24h	5.83	0.90

* 辐射剂量率, 单位 Mkad. ** 由 $[\eta] = 2.12 \times 10^{-3} \bar{M}_n^{0.695}$ 算出^[4].

2. 聚合物的 ^{13}C -NMR 测定

聚合物的 ^{13}C -NMR 测定采用日本 JEOLFX90Q FTNMR 仪, 用 CDCl_3 作溶剂. 测定时, 配成浓度为 10—15% 的聚甲基丙烯酸三丁基锡酯 (PTBTM) 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 4000Hz (200 ppm), 用 8 K 数据点, 脉冲宽度为 $8 \mu\text{s}$ ($\sim 38^\circ$), 扫描 $\sim 10^4$ 次.

结果与讨论

通过 ^{13}C -NMR 测定可得到自由基聚合的 PTBTM 的 ^{13}C 全谱(图 1), 各碳原子的化学位移由表 2 所示. 从图中放大的季碳原子峰谱可清楚地看出有三重裂分, 其中 I 表

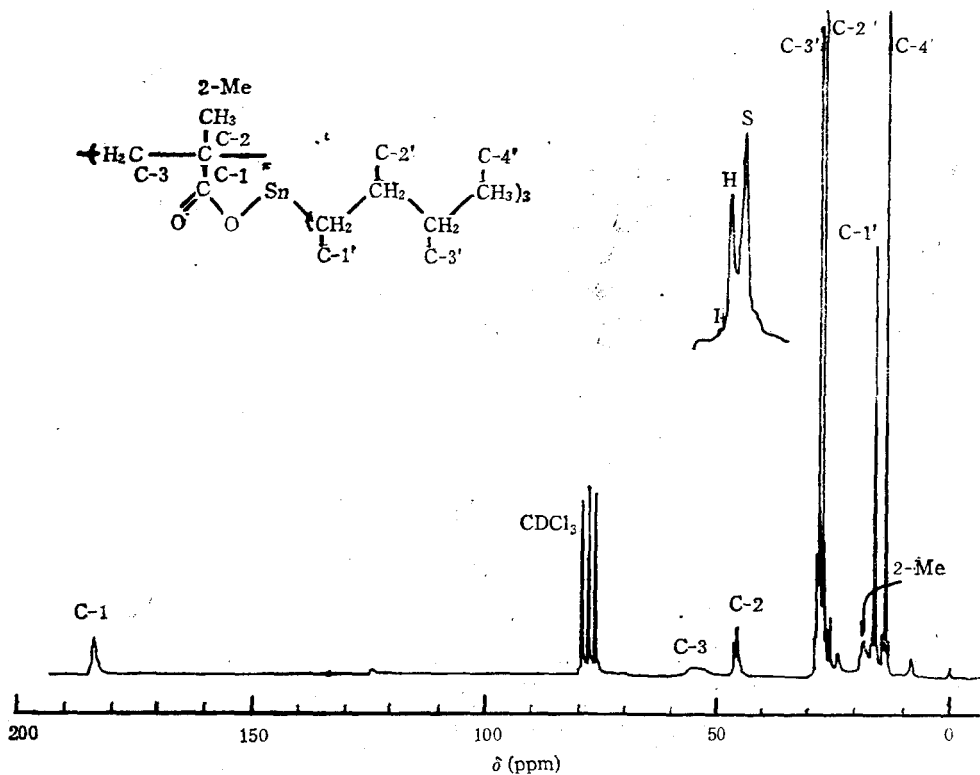


图 1 自由基聚合的 PTBTM 的 ^{13}C NMR 谱图, 以 TMS 为内标

示全同、H表示杂同、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^[1]相似。对于H峰和S峰的自旋和晶格驰豫时间 T_1 在40℃下分别为 770 ± 10 和 760 ± 10 毫秒，考虑到实验误差，可认为基本相同^[1]。I峰由于很小因而难以确定其 T_1 值，不过即使I峰的 T_1 值与S和H峰的 T_1 值略有差别，仍可用三个峰的面积来代表三种构型的相对含量。

若用 P_m 表示聚合物分子链全同排列的几率，从贝努里方程得到的I、S和H含量分别为：

$$I = P_m^2, S = (1 - P_m)^2, H = 2P_m(1 - P_m).$$

季碳原子峰谱放大后，通过对S和H峰的拟合延伸，剪纸称重，从比值求出 P_m ，再进一步得到I、S、H的含量，结果见表3。

表2 图1中各归属碳原子的化学位移(ppm)

归属原子	C-1	C-2		C-3	2-Me	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'
		H	S						
化学位移	183.71	45.92	45.15	55.22	18.48	16.01	26.86	27.83	13.69

表3 聚合温度对PTBTM等规度的影响

No	聚合条件	I(%)	H(%)	S(%)	P_m
1	0℃, 辐射聚合	3.0	28.6	68.4	0.173
2	18℃, 辐射聚合	3.8	31.2	65.0	0.194
3	50℃, AIBN 引发	4.1	32.4	63.5	0.203
4	70℃, AIBN 引发	5.2	35.2	59.6	0.228
5	110℃, CPO 引发	6.4	37.7	55.9	0.252
6	130℃, CPO 引发	7.7	40.2	52.1	0.278

从表3可以看出聚甲基丙烯酸三丁基锡酯分子链的空间排列均以间同为主，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^[6]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：

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

以 $\ln [P_m / (1 - P_m)]$ 对 $1/T$ 作图(图2)，由拟合直线的斜率算出

$$\Delta(\Delta H^\ddagger) = 4.07 \text{ KJmol}^{-1},$$

由截距可算出 $\Delta(\Delta S^\ddagger) = 1.78 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 。

热力学数据也说明生成间同立构的过程比生成全同立构有利。

通常决定链结构的立体化学因素可从三个方面考虑，一个是单体在链增长瞬间与活性中心相互作用而取向，另一个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。只有在离子型，特别是配位络合离子型聚合时才有明显的单体与催化活性中心的相互作用，在自由基聚合时，一般只考虑极性和空间效应。

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。然而陈庆民、韩哲文等人测得的三种同系列聚甲基丙烯酸三烷基锡酯的间规含量顺序为^[2]: 聚甲基丙烯酸三甲基锡酯 (PTMTM, $P_r = 0.71$) 最高, 其次是聚甲基丙烯酸三乙基锡酯 (PTETM, $P_r = 0.59$), 最低的是 PTBTM ($P_r = 0.56$), P_r 表示间规立构的含量。这正好与三烷基锡酯取代基的体积大小顺序相反。也就是说取代基体积越小越有利于间规立构的生成, 这用体积的排斥作用解释就不合适了。我们知道链末端自由基具有平面或近似平面构型, 没有立体异构现象, 只有新单体加成上去瞬间, 原为末端的单体单元才产生立体异构, 或为间同或为全同, 两者产生的比例, 正是由间同增长速率常数 k_t 和全同增长速率常数 k_m 相对比值决定的, 立体异构的产生是新加成单体的瞬间, 原自由基末端的主链碳碳单键的内旋转所致。因此, 我们认为动力学因素在起作用,

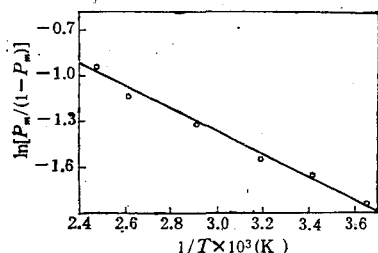
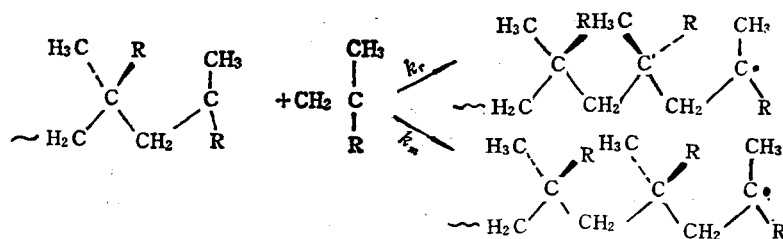


图2 不同温度下自由基聚合的 PTBTM 的 $\ln[P_m/(1-P_m)]$ 对 $1/T$ 作图, P_m 是全同加成的几率



也就是说无论取代基大小如何, 热力学上总有排斥作用, 间同立构的生成总比全同更有利。但取代基体积小, 单键内旋转就更自由一些, 因而容易取得热力学有利的间同立构, 而体积大, 单键的内旋转就受阻, 随机性变大, 无规增长的情况更突出, 得到的间同立构比例就会少一些。J. Niezette 和 V. Desreux 报道了自由基聚合的甲基丙烯酸酯类聚合物的微观立构等规度^[7], 也证明酯基体积越小, 间规含量越高, 但没能对体积效应的机理作出解释。

我们认为取代基的极性排斥也起着重要的作用, 将聚甲基丙烯酸三烷基锡酯的结果同聚甲基丙烯酸三烷基碳酯^[7]比较, 锡酯的间规含量明显地要大得多, 例如酯基为 $-O-Sn(CH_3)_3$ 时 $P_r = 0.71$, 而为 $-O-C(CH_3)_3$ 时 $P_r = 0.52$, 为 $-O-Sn(C_2H_5)_3$ 时 $P_r = 0.59$, 而为 $-O-C(C_2H_5)_3$ 时 $P_r = 0.33$ 。仅从体积效应而言, 锡酯取代基比碳酯大得多, 本应碳酯的间规立构度高。这里极性排斥效应起着更重要的作用, 锡酯的极性显然要比碳酯高得多, 因此, 锡酯的间规度较相应的碳酯也高得较多。

为了得到更多的实验证明, 我们在 60°C 下用苯作溶剂进行自由基聚合, 考查甲基丙烯酸三甲基锡酯 (TMTM)、三甲基硅酯 (TMSM) 和三甲基碳酯 (TBMA) 系列聚合物的间规立构度, 结果是 PTMTM 的 $P_r = 0.68$, PTMSM 的 $P_r = 0.66$, PTBMA 的 $P_r = 0.60$, 仍然是取代基极性越大, 间规立构含量越高。单体 TMTM 在 DMF 中溶解得更好, 在其他聚合条件均与以上相同时, 得到的 PTMTM (DMF) 的 $P_r = 0.76$, 说明

在极性溶剂中取代基的极性效应增强,间规立构度有较大的提高。

甲基丙烯酸甲酯是这一系列中取代基体积最小的单体,在类似的聚合条件下可以得到很高的间规立构度,其 $P_r = 0.65^{[7]}$,用体积的排斥作用来解释显然不合适,只有用在决定立体异构的瞬时单键内旋转自由度最大来解释。

从聚合温度对高分子链立构规整度的影响可以测得全同和间同增长的活化能参数的差值,我们测定的 PTBTM 的活化焓差 $\Delta(\Delta H^\ddagger)$ 为 4.07 KJmol^{-1} , Bovey 测定的 PMMA 为 3.24 KJmol^{-1} , Otsu 等人^[8]测定的 PMMA 为 4.01 KJmol^{-1} 。看来具有一定的极性,但体积位阻较大的三丁基锡酯基团和体积位阻较小,而极性不大的甲酯基团对立构规整度的影响相当,而我们将在另篇报道的聚甲基丙烯酸三甲基锡酯,由于极性很大,其活化焓差有较高的值 (6.27 KJmol^{-1})。有关锡酯的极性大小可从它们的最佳溶剂的极性来定性比较^[9], PTBTM 的最佳溶剂是四氯化碳,而 PTPTM 的最佳溶剂是乙醇。

因此,我们认为在自由基型聚合时,不饱和键上的取代基的极性排斥作用是决定间规立构度的主要因素。在极性相差不大的同系列比较中,体积的位阻效应主要影响自由基末端在转化为次末端单元时的碳碳主链单键的内旋转自由度,取代基体积越小,越容易旋转到更稳定的间规立构,体积越大,旋转越受阻,随机立构的取向几率越大。

参 考 文 献

- [1] Dambatta, B. B. and Ebdom, J. R., *British Polym. J.*, **1984**, 16, 69.
- [2] 陈庆民,严晓虎,徐种德,韩哲文,王源身,波谱学杂志, **1937**, 4, 132.
- [3] Gary, B. K., Corredor, J. and Subramanian, R. V., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1977**, A11, 1567.
- [4] 徐种德,韩哲文等,全国高分子学术论文报告会预印集(中国化学会), **1987**, p. 570.
- [5] Johnson, L. F., Heatley, F. and Bovey, F. A., *Macromol.*, **1970**, 3, 175.
- [6] Bovey, F. A., *J. Polym. Sci.*, **1960**, 46, 59.
- [7] Niezette, J. and Desreux, V., *Macromol. Chem.*, **1971**, 149, 177.
- [8] Otsu, T., et al, *J. Macromol. Chem.*, **1966**, 1, 61.
- [9] 徐种德,韩哲文等,“聚甲基丙烯酸三烷基锡酯的溶解性能和溶度参数的订定”,高分子学报,(待发表).

EFFECT OF POLYMERIZATION TEMPERATURE ON THE TACTICITY OF POLY (TRIBUTYL TIN METHACRYLATE) (I)

HAN Zhewen, LI Song, ZHU Zhejin and ZHU Qingren

*(Department of Material Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei)*

ABSTRACT

A series of poly(tri-n-butyl tin methacrylate) samples have been synthesized in the range of 0° to 130°C by the radiation initiation and in the higher temperature using initiators. 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 sequences decreases as the polymerization temperature increases. The tacticity of polymers is mainly influenced by the polarity of substituent group of vinyl monomer. The activation parameters governing the tacticity are similar to those of poly(methyl methacrylate), but smaller than those of poly(trimethyl tin methacrylate).

Key words Tacticity, Activation parameters, Poly(tributyl tin methacrylate), ^{13}C -NMR