

取代基对系列有机锡单体与 MMA 共聚活性的影响*

韩哲文 陈友强 林际兵 吴平平

(华东化工学院高分子材料系, 上海, 200237)

摘 要

本文采用红外光谱技术测定了共聚物的组成, 用最小二乘曲线拟合法计算了甲基丙烯酸三甲基锡酯 (TMTM), 三乙基锡酯 (TETM), 三丁基锡酯 (TBTM), 和三苯基锡酯 (TPTM) 与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的共聚合竞聚率, 其数值分别为: $r_1 = 1.07$, $r_2 = 0.63$ (TMTM/MMA); $0.87, 0.62$ (TETM/MMA); $0.62, 0.58$ (TBTM/MMA); $0.68, 0.60$ (TPTM/MMA), 并计算了各单体的 Q 和 e 值, 讨论了不同取代基结构对其共聚合相对活性的影响。

关键词 有机锡单体、红外光谱、竞聚率、有机锡聚合物

有机锡聚合物的研究起于 50 年代末, 以它为原料制成的有机锡防污涂料具有长效低毒, 低环境污染的优良特性, 因此被各国广泛应用于海洋轮船及港口设施的防护。

有机锡单体能与多种烯类单体进行共聚, 其共聚物由于烯类单体单元的引入, 可改善其机械性能和成膜性^[1-3], 另一方面由于有机锡单元在链结构中的序列分布变化, 使其在海水环境中水解, 释放有机锡基碎片化合物的速率得到控制, 这些使得有机锡单体与其他烯类单体的共聚合研究具有重要的实际意义。

甲基丙烯酸三烷基锡酯系列单体, 例如甲基丙烯酸三甲基锡酯 (TMTM), 甲基丙烯酸三乙基锡酯 (TETM), 甲基丙烯酸三丁基锡酯 (TBTM) 和甲基丙烯酸三苯基锡酯 (TPTM) 上的锡原子的烷基取代基各不相同, 其空间障碍, 电子效应, 将使各单体的反应活性存在差异。本文以苯为溶剂, 偶氮二异丁腈为引发剂, 分别进行 TMTM, TETM, TBTM 和 TPTM 与 MMA (甲基丙烯酸甲酯) 共聚, 温度为 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 在低转化率下, 利用 FTIR-5DX 测定共聚物组成, 来计算竞聚率和单体结构的半定量参数 Q 和 e 值, 借以比较不同取代基对这系列有机锡单体聚合活性的影响。

实 验 部 分

1. 甲基丙烯酸三烷基锡酯的合成

见文献[4]其反应方程式由于所用起始原料不同分别为:

a. TMTM:

* 国家自然科学基金资助课题; 本刊于 1989 年 7 月 22 日收到。

合物的组成和羰基峰面积比来订定标准定量分析曲线。再测定共聚物的羰基峰面积比用标准曲线计算共聚物的组成。

聚合物 PTMTM、PTETM、PTBTM 和 PTPTM 的有机锡结构单元中均存在锡原子与羰基氧原子的配位,从而使得这些有机锡聚合物的红外羰基吸收峰强烈地向低波数位移,分别为 1622, 1633, 1640 和 1618 cm^{-1} 。而 PMMA 的结构单元的羰基峰为 1732 cm^{-1} 。在红外光谱上,有机锡单元和 MMA 单元的羰基峰能很好地分开。因此,利用 FTIR-5DX 仪,分别测定了 PTMTM、PTETM、PTBTM 和 PTPTM 与 PMMA 共混的红外光谱图(图 1),并通过分峰对峰面积积分得到两羰基峰的面积比(表 1),积分求值程序是由 FTIR-5DX 仪的微机给出的。由此得到共混物中两种结构单元克分子组成与

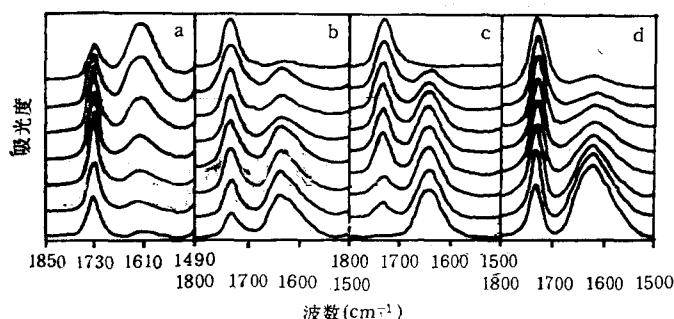


图 1 不同克分子浓度比例的共混物红外羰基吸收峰图。

- a) PTMTM-PMMA, (1622, 1732 cm^{-1}) b) PTETM-PMMA, (1633, 1732 cm^{-1})
c) PTBTM-PMMA, (1640, 1732 cm^{-1}) d) PTPTM-PMMA, (1618, 1732 cm^{-1})

表 1 共混聚合物结构单元的克分子组成及其羰基峰面积比

M_1	Mole Ratio $P[M_1]/P[\text{MMA}]$				Area Ratio $A(M_1)/A(\text{MMA})$			
	PTMTM	PTETM	PTBTM	PTPTM	PTMTM	PTETM	PTBTM	PTPTM
1	0.0503	0.0588	0.1300	0.1110	0.1835	0.0700	0.1220	0.2980
2	0.0861	0.1764	0.2010	0.2500	0.2211	0.4339	0.2200	0.3610
3	0.1339	0.2268	0.2990	0.4290	0.2940	0.5497	0.4120	0.6110
4	0.2009	0.3528	0.3950	0.6660	0.3530	0.7388	0.6400	0.9220
5	0.3014	0.5292	0.5990	1.0000	0.4818	1.2574	1.1840	1.1700
6	0.4688	0.7938	0.7870	1.5000	0.6549	1.5046	2.1690	1.6600
7	0.8036	1.2348	0.9990	2.3330	1.0930	2.2374	3.8980	2.3500
8	0.9001	1.5876	1.1920	4.0000	1.2890	2.4015	3.8440	3.5300

相应羰基峰面积比的关系图(图 2)。也就是说对未知组成物可利用红外光谱的羰基峰面积比,经图 2 的曲线求得其组成比。

有机锡单体与 MMA 的共聚物中,有机锡单元同样存在锡原子与羰基氧原子的配位,并以单元内的配位形式存在, MMA 的羰基并没有发生配位,其吸收峰值仍为 1732 cm^{-1} ,而有机锡单元的峰值分别为 1622(TMTM)、1633(TETM)、1640(TBTM)和 1618 cm^{-1} (TPTM),与共混物的红外光谱极为相似(图 3)。表 2 列出共聚物组成的测定结

果, 左边一项是共聚合起始共聚单体组成比, 中间项为共聚物中两种结构单元的羰基峰面积比, 由 FTIR-5DX 仪上微机从测得共聚物光谱图后, 确定好积分峰的波数范围就直接读出。利用图 2 的结构单元克分子组成和羰基峰面积比的关系曲线回归出相应的共聚物的克分子组成, 即为表 2 右边一项所列出的结果。有了表 2 中的单体浓度比与共聚物组成比就可以计算竞聚率等共聚合参数了。

2. 竞聚率计算及单体活性比较

我们用表 2 中的 $[M_1]/[M_2]$ 及 $d[M_1]/d[M_2]$ 的实验数据, 首先由 Fineman Ross 法进行直线拟合求得初始值 r'_1 和 r'_2 (图 4), 然后代入考虑实验点权重的更合理的最小二乘曲线拟合法, 利用微分组成方程直接求得各共聚体系的 r_1 和 r_2 值, 其结果如图 5 和表 4 所示。

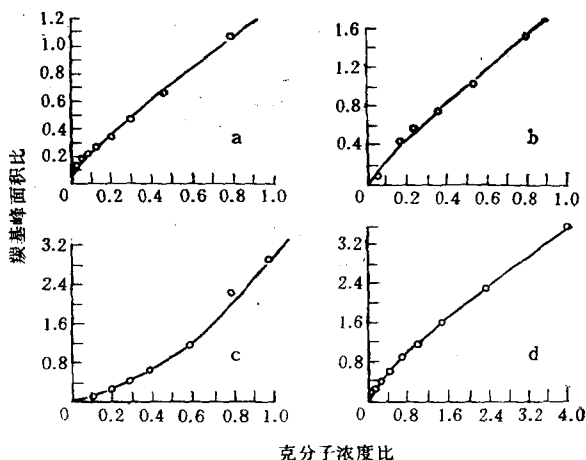


图 2 两种结构单元克分子组成与相应羰基峰面积比的关系曲线。
a) PTMTM/PMMA; b) PTETM/PMMA
c) PTBTM/PMMA; d) PTPTM/PMMA

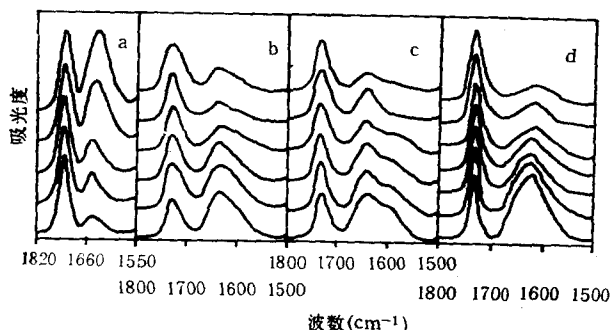
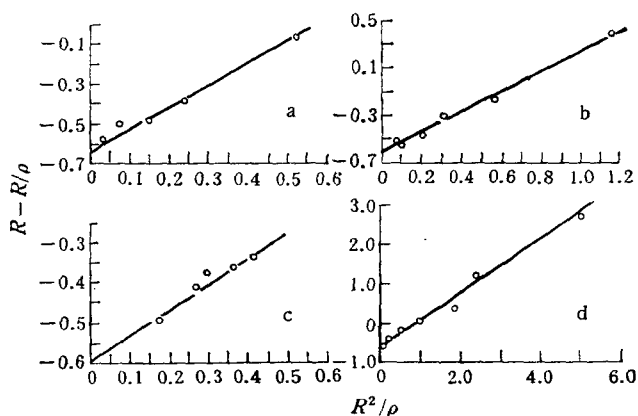


图 3 共聚物的红外羰基吸收峰

a) P(TMTM-CO-MMA); b) P(TETM-CO-MMA)
c) P(TBTM-CO-MMA); d) P(TPTM-CO-MMA)

表 2 共聚单体和转化率下共聚物组成的实验结果

No	Monomer mole ratio $[M_1]/[M_2]$				Area ratio of $\nu_{C=O}(M_1/M_2)^{\dagger}$				Monomer unit ratio $d[M_1]/d[M_2]$			
	TMTM	TETM	TBTM	TPTM	TMTM	TETM	TBTM	TPTM	TMTM	TETM	TBTM	TPTM
1	0.0567	0.1376	0.2320	0.2500	0.2361	0.5255	0.4130	0.5000	0.0891	0.2087	0.3220	0.3420
2	0.1276	0.1411	0.3470	0.6660	0.3635	0.5507	0.8580	1.0200	0.2050	0.2101	0.4580	0.8020
3	0.2187	0.2850	0.3810	0.9980	0.4840	0.8819	0.8900	1.2800	0.3100	0.3732	0.5050	1.0600
4	0.3402	0.4330	0.4480	1.4990	0.6546	1.2494	1.0040	1.4500	0.4700	0.5782	0.5540	1.2200
5	0.7047	0.6725	0.4900	2.3320	1.2298	1.5830	1.0950	2.3600	1.0010	0.8018	0.5920	2.3000
6		1.2838		3.9780		2.3078		3.0000		1.4104		3.1300

图4 计算竞聚率 r_1' 、 r_2' 的 Fineman-Ross 直线

a) TMTM/MMA; b) TETM/MMA
c) TBTM/MMA; d) TPTM/MMA.

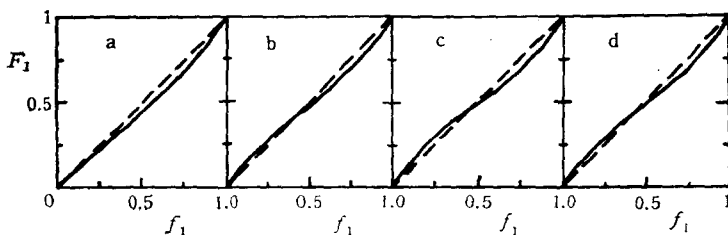


图5 由最小二乘曲线拟合法绘制了共聚合微分组成曲线

a) TMTM/MMA; b) TETM/MMA;
c) TBTM/MMA; d) TPTM/MMA.

表3 各对单体的竞聚率 Q 和 e 值

monomer pairs		F-R method		NLS method		parameters		
M_1	M_2	r_1'	r_2'	r_1	r_2	$1/r_2$	Q_1	e_1
TMTM	MMA	1.07	0.63	1.07	0.63	1.59	0.92	-0.23
TETM	MMA	0.87	0.62	0.84	0.62	1.61	0.88	-0.39
TBTM	MMA	0.62	0.58	0.63	0.58	1.72	0.85	-0.61
TPTM	MMA	0.68	0.60	0.67	0.61	1.67	0.84	-0.54

Note: F-R/Fineman-Ross, NLS/Nonlinear Least Squares.

从表3中 $1/r_2$ 项可比较四种有机锡单体对同一种 MMA 自由基的活性, 其活性顺序为:

$$\text{TBTM} > \text{TPTM} > \text{TETM} > \text{TMTM}.$$

被比较相对活性的单体都是 1,1-双取代的乙烯, 其取代基大小的差别应是相当大的, 而结果是取代基最大的反而活性最高, 这又一次说明了 1,1-双取代的乙烯单体取代基的体积效应影响不显著。

3. 单体结构的半定量参数 Q 、 e 值计算及对相对活性的影响

根据 Alfrey-Price 的 $Q-e$ 方程:

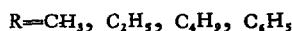
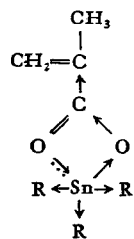
$$r_1 = Q_1/Q_2 \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = Q_2/Q_1 \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

据已知的 MMA 的 Q 和 e 值, $Q_2 = 0.74$, $e_2 = 0.40^{[5]}$, 则可计算各有机锡单体的 Q_1 和 e_1 值, 其结果列在表 3 中。

从 Q 值来看, 四种有机锡单体由单体变成自由基的共振稳定性相差不大, 说明它们自聚的活性相差不大, 其中甲基丙烯酸三甲锡酯的 Q 值较高, 在与 MMA 共聚时有较高的自聚倾向 ($r_1 = 1.07$)。

从表 4 中的 e 值来看, 有机锡酯基团呈推电子效应, 增加双键电子云密度, 我们认为取代基的推电子能力是来源于金属锡原子的给电子性, 如右图所示的各键电子云的走向, 对锡原子来说, 成化学键的电子云偏向 R 基和醚氧原子, 醚氧原子通过羰基碳原子将电子云最终推向烯烃双键上, 那么有两个作用与向双键推电子的走向相反, 一个是 R 基的吸电子效应, 一个是羰基氧原子向锡的配位效应, 这两个作用越小, 就越有利于锡原子向双键提供电子云, 其单体与 MMA 的共聚活性越高。R 基的吸电子效应来说丁基, 乙基, 甲基是相差不大的, 而苯基既有吸电子效应, 又有推电子效应, 这是苯环 π 电子元的特殊性质。而配位效应相差是较大的, 其配位能力大小的顺序为 $-\text{Ph} > -\text{CH}_3 > -\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{C}_4\text{H}_9$ (参考 PTPTM、PTMTM、PTETM 和 PTBTM 的羰基吸收峰的波数), 而苯基的 π 电子元也有向锡原子的配位能力, 这与 R 基的吸电子作用正好相反, 略增强锡原子的向双键的给电子性, 因此最终使锡原子向双键的给电子大小顺序为 $-\text{C}_4\text{H}_9 > -\text{Ph} > -\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{CH}_3$, 也就是反映了与 MMA 共聚的有机锡单体活性顺序为 $\text{TBTM} > \text{TPTM} > \text{TETM} > \text{TMTM}$ 。



综上所述, 我们利用红外光谱测定共聚物组成技术, 测定了四种单体与 MMA 共聚的竞聚率。并以 MMA 的 Q 、 e 值为基础, 通过各组的 r_1 和 r_2 值计算了四种单体的 Q 和 e 值。由 $1/r_2$ 值比较了四种取代基不同的有机锡单体相对于 MMA 自由基活性顺序为: $\text{TBTM} > \text{TPTM} > \text{TETM} > \text{TMTM}$ 。并讨论了取代基的结构对其共聚活性的影响。

参 考 文 献

- [1] Ghanen, N. A., Messiha, N. N., Ikladious, N. E., Shaaban, A. F., *Eur. Polym. J.*, 1979, 15, 823.
- [2] Ghanen, N. A., Messiha, N. N., Ikladious, N. E., Shaaban, A. F., *Eur. Polym. J.*, 1980, 16, 339.
- [3] Ghanen, N. A., Messiha, N. N., Ikladious, N. E., Shaaban, A. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 97.
- [4] 韩哲文, 张其锦, 吴景琛, 中国科学技术大学学报, 增刊 (II), 1985, 215.
- [5] 潘祖仁主编, 高分子化学, 化学工业出版社, 1986, 99.
- [6] 韩哲文, 余竹卿, 刘文长, 合成橡胶工业, 1986, 9(2), 111.

EFFECT OF THE DIFFERENT SUBSTITUENT ON POLYMERIZATION ACTIVITY OF A SERIES OF ORGANOTIN MONOMERS

HAN Zhewen, CHEN Youqiang, LIN Jibing and WU Pingping

*(Department of Polymer Science and Engineering, East China University
of Chemical Technology, Shanghai, 200237)*

ABSTRACT

In the present work, the reactivity ratios of trimethyltin (TMTM), triethyltin (TETM), tributyltin (TBTM) and triphenyltin (TPTM) methacrylates with methyl methacrylate (MMA) have been determined. The experimental determination of the copolymer compositions formed from several different comonomer feed compositions involves the technique of FTIR spectroscopy. The nonlinear least-squares procedure is employed in estimating the r_1 and r_2 values which are 1.07/0.63 (TMTM/MMA); 0.87/0.62 (TETM/MMA); 0.62/0.58 (TBTM/MMA); 0.68/0.60 (TPTM/MMA), respectively. The Q and e values of these trialkyltin methacrylate monomers have been calculated. The relative reactivities of the organotin monomers have been compared and the effect of the different substituent on their copolymerization activity has been discussed.

Key words Organotin monomer, FTIR spectroscopy, Reactivity ratio, Organotin polymer