

研究简报

甲基丙烯酸三乙基锡酯的聚合反应动力学的研究*

韩哲文 余竹卿** 余茂宽** 陈昆松

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥)

有机锡聚合物可以用于防污涂料, 与低分子有机锡化合物相比, 具有低环境污染、长效等特点。近年来, 人们对有机锡单体的合成、纯化、聚合和共聚合进行了研究^[1-5]。但有关动力学的研究报道甚少^[6,7], 而甲基丙烯酸三乙基锡酯 (TETM) 的聚合动力学未见报道。

本文用红外光谱法研究了 TETM 在苯溶液中, 以偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂的聚合反应动力学。在 50—80°C 的范围内, 求得了聚合速度与单体浓度、引发剂浓度的依赖关系, 测得其动力学方程为:

$$R_p = K_p[\text{TETM}]^{1.5}[\text{AIBN}]^{0.5}$$

聚合反应表观活化能为 16.6 kcal/mol。

1. TETM 的合成及聚合反应转化率的测定

单体 TETM 按前文^[8]所述的方法合成, 用轻石油醚重结晶三次纯化, 熔点 74.5°C, 置于五氧化二磷干燥器中低温存放。

引发剂 AIBN 用甲醇重结晶三次纯化。溶剂苯为分析纯试剂, 用前经蒸馏、钠丝干燥处理。

聚合在 50ml 反应瓶中进行, 反应混合物约为 10ml, 按计算量加入单体、引发剂和溶剂, 经深度冷冻、真空脱气处理三次, 通入高纯氮后, 移入恒温浴中, 电磁搅拌下进行聚合反应。用计时器提示每隔一定时间取样测定反应混合物的红外光谱, 用归属单体双键峰的减少计算单体的转化率。

红外光谱的测定是在 5DX-FTIR 仪上进行, 使用 0.05mm 厚的液体池, 扫描 60 次累加平均以提高信噪比。

2. 被测吸收峰的确定

由于引发剂的含量很低, 被测反应混合物实际上是三组分体系。在比较了单体 (TETM), 聚合物 (PTETM) 和溶剂苯的红外吸收光谱 (图 1) 后, 认为归属单体分子中 $\nu = \text{CH}_2$ 的非平面摇摆振动的 827cm^{-1} 的吸收峰是代表单体浓度最合适的被测峰, 不受苯和聚合物的影响。同理, 可以选择与 827cm^{-1} 峰强度相当的苯的 1815cm^{-1} 的吸收峰做为内标峰, 用这两个峰的相对强度值做为单体转化率的量度, 能减少池厚和测定光谱时温度的微小差异而带来的误差。

* 中国科学院科学基金资助课题, 本刊于 1975 年 7 月 11 日收到。

** 安徽大学化学系。

3. 峰高比 (H_{827}/H_{1815}) 与单体浓度的关系

在 20°C 用配制好一系列的已知浓度的单体的苯溶液, 测其吸光度光谱, 以 827cm^{-1} 和 1815cm^{-1} 的峰高比对单体浓度做图, 得到通过圆点的曲线(图 2)。实际测定中, 依靠这条工作曲线, 计算聚合反应的起始单体浓度和反应过程中单体浓度的变化。其聚合反应单体转化率为

$$C_t(\%) = [(H_{827}/H_{1815})_0 - (H_{827}/H_{1815})_t] / (H_{827}/H_{1815})_0 \cdot 100$$

聚合反应初始速度为 $R_p = [M]_0 dC/dt$, 其中 $[M]_0$ 为单体的起始浓度, t 为反应时间。

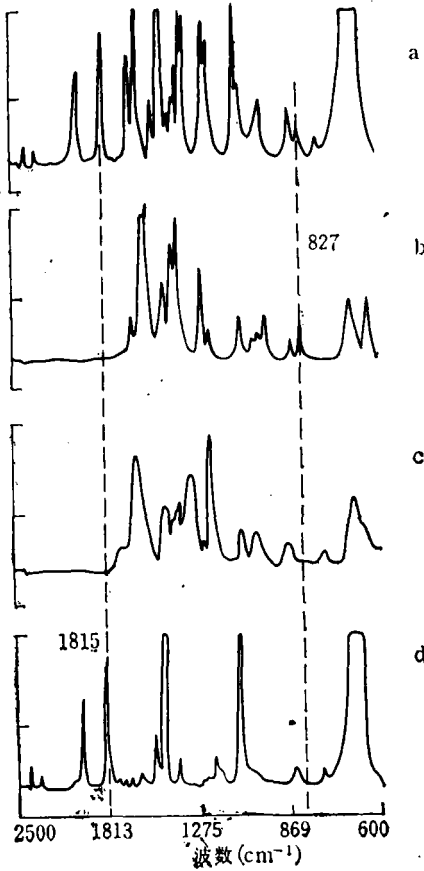


图 1 聚合反应混合物及其各组分的红外吸收光谱
a. 混合物; b. TETM; c. PTETM; d. 苯

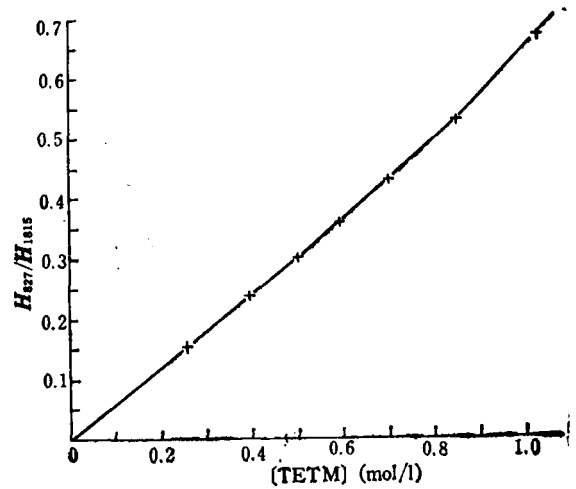


图 2 峰高比 H_{827}/H_{1815} 与单体 $[TETM]$ 浓度的关系曲线

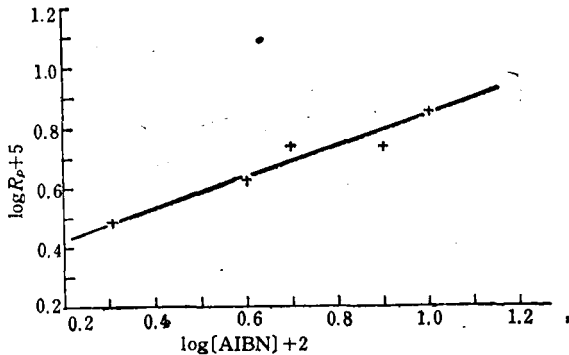
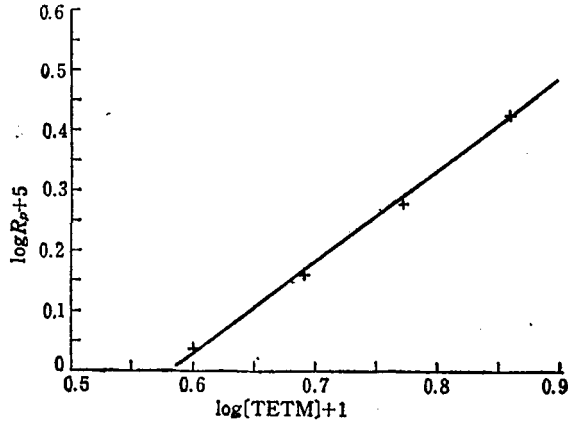


图 3 $\lg R_p$ 对 $\lg [AIBN]$ 的关系图
 $[TETM] = 1.0 \text{ mol/l}; T = 60 \pm 0.2^\circ\text{C}$

图 4 $\lg R_p$ 对 $\lg [TETM]$ 的关系图

$[AIBN] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}; T = 60 \pm 0.2^\circ\text{C}$

4. 引发剂浓度对聚合反应速度的影响

改变引发剂浓度进行苯溶液聚合, 其实验结果如图 3 所示。从图 3 的双对数关系线可求出斜率为 0.50, 说明聚合体系符合一般有机烯类单体的引发聚合规律, 聚合速度与引发剂浓度的平方根成正比。

5. 单体浓度对聚合反应速度的影响

改变单体浓度, 进行聚合反应动力学测定, 其实验结果如图 4 所示。从双对数关系线求得斜率为 1.50。说明聚合速度与单体浓度的 1.5 次方成正比。从而得到聚合动力学方程为

$$R_p = K_p [TETM]^{1.5} [AIBN]^{0.5}$$

一般有机烯类单体在大多数情况下, 聚合速度是与单体浓度的一次方成正比。在本研究体系中, 我们认为单体与初级自由基反应较慢, 成为速度控制过程。可能是由于有机锡单体有较大的空间位阻, 使其与初级自由基反应并不快, 以致不能忽略这个反应对引发反应速度的影响。

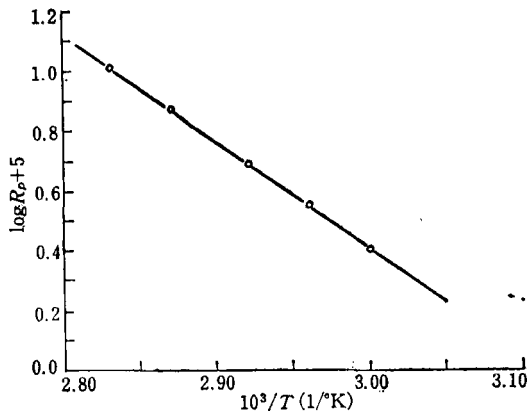


图 5 温度对聚合速度的影响

$[TETM] = 0.429 \text{ mol/l}; [AIBN] = 5.03 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

6. 温度对反应速度的影响

本文分别在 80、75、70、65 和 60°C 的温度下进行聚合反应。温度对聚合速度的影响如图 5 所示。从图中的直线斜率, 根据 Arrhenius 公式, 求得聚合反应表观活化能为 16.6kcal/mol。

综上所述, 利用红外光谱的定量分析方法进行了甲基丙烯酸三乙基锡酯的聚合反应动力学测定。TETM 虽属含金属原子的有机锡单体, 其聚合行为非常类似于一般有机烯类单体, 可以和甲基丙烯酸酯类单体相比较。只是单体的体积较大, 克分子浓度低, 在本文所研究的浓度范围内, 其聚合反应速度方程为

$$R_p = K_p[AIBN]^{0.5}[TETM]^{1.5}$$

表观聚合反应活化能为 16.6kcal/mol。

参 考 文 献

- [1] Ghanen, N. A., Messiha, N. N., Ikladious, N. E., Shaaban, A. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1981**, *26*, 97.
- [2] Grag, B. K., Corredor, J., Subramanian, R. V., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1977**, *A11* (9), 1567.
- [3] Ghanen, N. A., Messiha, N. N., Ikladious, N. E., Shaaban, A. F., *Eur. Polym. J.*, **1979**, *15*, 823.
- [4] Ghanen, N. A., Messiha, N. N., Ikladious, N. E., Shaaban, A. F., *Eur. Polym. J.*, **1980**, *16*, 339.
- [5] Messiha, N. N., Ghanen, N. A., Ikladious, N. E., Shaaban, A. F., *Eur. Polym. J.*, **1980**, *16*, 1047.
- [6] Deb, P. C., Samui, A. B., *Angew. Makromol. Chem.*, **1979**, *80*, 137.
- [7] Deb, P. C., Samui, A. B., *Angew. Makromol. Chem.*, **1982**, *103*, 77.
- [8] 韩哲文、张其锦、吴景琛, 中国科学技术大学学报, 增刊(II), **1985**, 215.

STUDY ON THE KINETIC OF POLYMERIZATION OF TRIETHYLTIN METHACRYLATE

HAN Zhewen, YU Zhuqing*, YU Maokuan* and CHEN Kunsong

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

ABSTRACT

In this paper, studies on the kinetic of polymerization of triethyltin methacrylate (TETM) in benzene solution at 60—80°C in the presence of azobisisobutyronitrile (AIBM) were reported. It was shown that the rate equation of polymerization could be expressed as follows:

$$R_p = K_p [TETM]^{1.5} [AIBN]^{0.5},$$

where [AIBN] and [TETM] were the concentrations of the initiator and the monomer, respectively. The action energy of polymerization was found to be 16.6 kcal/mol.

* Department of Chemistry, University of Anhui, Hefei.