

·研究简报·

甲基丙烯酸三丁基锡酯共聚甲基丙烯酸甲酯的 竞聚率测定方法准确性探讨*

赵秉熙 陈文明 陈道勇 阎立峰

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

朱清仁

(中国科学院结构成分开放实验室 合肥 230026)

韩哲文 陆志豹

(华东理工大学材料科学系 上海 200237)

关键词 竞聚率, 甲基丙烯酸三丁基锡酯, 甲基丙烯酸甲酯

有机锡作为抗海洋生物污染涂料中的毒料, 具有长效低毒等优点. 目前的海洋抗污涂料大都是由小分子有机锡加入基料中制成. 但是存在着毒料释放不均匀, 与基料的相容性差等问题. 将有机锡接到高分子侧链上而制成的抗污涂料本身可以作为基料, 且通过在海水中的水解反应来降解释放有机锡碎片. 因此释放速度均匀, 时间长, 从而克服了小分子有机锡的缺点. 该类高聚物中具有代表性的是甲基丙烯酸三丁基锡酯(TBTM)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的共聚物. 要控制该共聚物的规格就必须要对共聚反应的动力学加以研究, 测定出其共聚参数——竞聚率 r . TBTM与MMA共聚合参数的测定工作有很多文献报道, 采用的方法基本上为重量法和FT-IR法两种^[1,2]. 但是测定出的数据间差异较大. 重量法的操作步骤烦琐, 耗时多, 所得样品量较小, 称重误差较大; FT-IR法是一种简便、快速的方法, 重复性较好. 本文在已有方法的基础上又增加了元素分析、原子吸收、紫外双波长法和核磁共振法测定竞聚率, 对这五种方法进行比较.

1 单体 TBTM 与 MMA

单体 TBTM 的合成参见文献[2]. MMA(甲基丙烯酸甲酯), 上海珊瑚化工厂产品. 经减压蒸馏提纯.

2 共聚物(PTBTM-co-MMA)的制备

共聚方法采用辐射共聚合制备, 详见文献[2]; 辐射源为加拿大产钴-60 辐射源, 放射性活度为 $2.1 \times 10^{17} \text{Bq}$; 共聚合条件为单体的总浓度为 $0.08 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 共聚合反应的温度为 10°C , 剂量率为 $3.3 \times 10^4 \text{rad} \cdot \text{hr}^{-1}$, 单体摩尔比(M_1/M_2 , M_1 是 TBTM 的摩尔浓度, M_2 是 MMA 的摩尔浓度)分别为 0.20, 0.26, 0.33, 0.41, 0.50, 0.60, 其共聚反应转化率分别

* 1994-09-26 收稿; 1995-03-05 修稿

为 5.0%, 6.2%, 5.6%, 6.3%, 7.7%, 5.4%.

3 竞聚率的测定

共聚物链段比的测定方法是将各个不同 TBTM 与 MMA 摩尔比的苯溶液经辐照共聚后得到的一系列共聚物分别用元素分析法, FT-IR 法, 原子吸收法, 紫外吸收法及核磁共振法测定其链段比; 各测定方法的原理分别为: FT-IR 法参见文献[2]; 元素分析法用元素分析仪可以测定共聚物的 C、H、O、Sn 含量, 从而通过计算就可求出 TBTM 与 MMA 在共聚物中的链段比; 原子吸收法将共聚物样品在马弗炉中灼烧后用浓硫酸与浓硝酸溶解, 在一定的酸度下测定 Sn 的含量, 然后将锡的含量根据其 TBTM 的分子结构, 算出 TBTM 单元的含量; 紫外双波长法先测定 PTBTM 溶液在波长 λ_1 (270nm) 处的吸收系数为 A_1 , 在 λ_2 (220nm) 处的吸收系数为 A_{21} , 再测出 PMMA 环己烷溶液在波长 λ_1 处的吸收系数为 A_2 , 在 λ_2 处的吸收系数为 A_{22} , 然后分别在 λ_1 和 λ_2 处测出共聚物的吸收分别为 ϵ_1 和 ϵ_2 , 则由公式

$$\epsilon_1 = A_1 C_1 + A_2 C_2 \quad (1)$$

$$\epsilon_2 = A_{21} C_1 + A_{22} C_2 \quad (2)$$

(C_1 、 C_2 为链单元摩尔浓度)

就可解得 C_1 及 C_2 , 从而得知链段比; 核磁共振法是 PTBTM-co-MMA 的 ^{13}C -NMR 谱图中, TBTM 的羰基共振位置在 $\delta = 172$ 处, MMA 单元的羰基吸收在 $\delta = 167$ 处, 先用 PTBTM 与 PMMA 以不同的摩尔比共混, 从而测得该条件下吸收面积比与链单元摩尔比之间的关系为 $A_{172}/A_{167} = 1.15 M_{\text{TBTM}}/M_{\text{mma}}$, 因此, 可通过测定共聚物的 ^{13}C -NMR 吸收来确定共聚物的链段比.

用 5 种方法测得的共聚物链段比如表 1, 2, 3, 4, 5 所示.

Table 1 Segment ratio determined by FT-IR

No.	M_1/M_2	F_1	m_1/m_2			Value	f_1	
			First	Second	Mean		Determined error	Mean error
1	0.2000	0.1667	0.2620	0.2680	0.2650	0.2095	2.3%	1.07%
2	0.2600	0.2063	0.3270	0.3290	0.3280	0.2470	0.6%	
3	0.3350	0.2509	0.4080	0.4120	0.4100	0.2908	0.9%	
4	0.4100	0.2908	0.5000	0.4980	0.4990	0.3329	0.4%	
5	0.5000	0.3333	0.5720	0.5780	0.5750	0.3651	1.0%	
6	0.6000	0.3750	0.6600	0.6680	0.6640	0.2990	1.2%	

Note: F_1 : Mole fraction of TBTM in Copolymerization system; M_1/M_2 : Mole ratio of TBTM and MMA in copolymerization system; m_1/m_2 : Mole ratio of TBTM and MMA in copolymer; f_1 : Segment ratio of TBTM in copolymer

Table 2 Segment ratio determined by element analysis

No.	M_1/M_2	F_1	m_1/m_2			Value	f_i	
			First	Second	Mean		Determined error	Mean error
1	0.2000	0.1667	0.2630	0.2620	0.2625	0.2079	3.8%	2.22%
2	0.2600	0.2063	0.3370	0.3320	0.3345	0.2507	1.5%	
3	0.3350	0.2509	0.4130	0.4120	0.4125	0.2920	2.4%	
4	0.4100	0.2908	0.5045	0.4980	0.5013	0.3339	1.3%	
5	0.5000	0.3333	0.5820	0.5790	0.5805	0.3673	0.5%	
6	0.6000	0.3750	0.6700	0.6450	0.6575	0.3967	3.8%	

Note: M_1/M_2 , F_1 , m_1/m_2 , f_i see Table 1

Table 3 Segment ratio determined by Atom-Absorption spectrum

No.	M_1/M_2	F_1	m_1/m_2			Value	f_i	
			First	Second	Mean		Determined error	Mean error
1	0.2000	0.1667	0.2520	0.2540	0.2530	0.2019	0.7%	4.7%
2	0.2600	0.2063	0.3300	0.3540	0.3420	0.2548	7.0%	
3	0.3350	0.2509	0.3870	0.4210	0.4040	0.2877	8.4%	
4	0.4100	0.2908	0.5010	0.4820	0.4915	0.3295	3.9%	
5	0.5000	0.3333	0.5760	0.5600	0.5680	0.3622	2.8%	
6	0.6000	0.3750	0.6710	0.6350	0.6530	0.3950	5.5%	

Note: M_1/M_2 , F_1 , m_1/m_2 , f_i see Table 1

Table 4 Segment ratio determined by Ultraviolet Absorbed method

No.	M_1/M_2	F_1	m_1/m_2			Value	f_i	
			First	Second	Mean		Determined error	Mean error
1	0.2000	0.1667	0.2610	0.2700	0.2655	0.2098	3.4%	3.08%
2	0.2600	0.2063	0.3220	0.3380	0.3300	0.2481	4.8%	
3	0.3350	0.2509	0.4030	0.4150	0.4090	0.2903	2.9%	
4	0.4100	0.2908	0.5070	0.4920	0.4995	0.3331	3.0%	
5	0.5000	0.3333	0.5720	0.5740	0.5730	0.3643	0.3%	
6	0.6000	0.3750	0.6450	0.6450	0.6585	0.3970	0.4%	

Note: M_1/M_2 , F_1 , m_1/m_2 , f_i see Table 1

Table 5 Segment ratio determined by NMR

No.	M_1/M_2	F_1	m_1/m_2			Value	f_i	
			First	Second	Mean		Determined error	Mean error
1	0.2000	0.1667	0.2770	0.2830	0.2800	0.2188	2.0%	1.8%
2	0.2600	0.2063	0.3150	0.3270	0.3210	0.2430	3.7%	
3	0.3350	0.2509	0.4280	0.4340	0.4310	0.3012	1.3%	
4	0.4100	0.2908	0.5120	0.5070	0.5095	0.3375	0.9%	
5	0.5000	0.3333	0.5940	0.6080	0.6010	0.3754	2.3%	
6	0.6000	0.3750	0.6790	0.6820	0.6805	0.4049	0.4%	

Note: M_1/M_2 , F_1 , m_1/m_2 , f_i see Table 1

使用 RREVM^[3] 软件对五种方法的实验结果进行了处理, 计算出了不同方法给出的共聚反应的竞聚率. 该软件使用非线性迭代法使得结果无限逼近于真实值, 同时, 它还可将实验误差加以处理, 由给出的 95% 置信区间的大小及位置来反应实验误差对计算结果的影响(见图 1).

利用 RREVM 软件计算得的竞聚率为:

FT-IR 法: $r_1 = 0.2464$, $r_2 = 0.5689$;

元素分析法: $r_1 = 0.6760$, $r_2 = 0.6577$;

原子吸收法: $r_1 = 0.6714$, $r_2 = 0.6709$;

紫外双波长法: $r_1 = 0.6399$, $r_2 = 0.6505$;

核磁法: $r_1 = 0.7127$, $r_2 = 0.6431$;

4 准确性探讨

各方法的竞聚率的置信区间给出在图 1 中的 1, 2, 3, 4, 5. 从图 1 中可以看出, 由 FT-

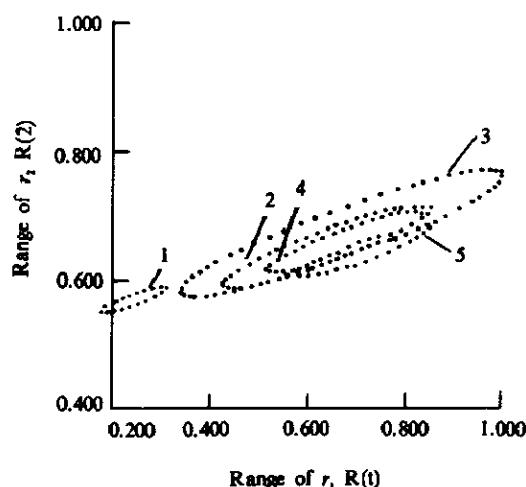


Fig. 1 The credible regions of reactivity ratios

IR 法测出的竞聚率置信区间(曲线 1)范围较小, 说明该法测量的精度较高, 但是, 该区间与其它几种方法测定的竞聚率区间不相容, 因为从逻辑上来分析, 尽管该方法的精度高, 重显性好, 但其系统误差较大, 所测得的竞聚率其真实度差, 原因是在测定共聚物链段比的过程中由于两个羰基吸收峰部分重叠, 使得峰面积的确定较为困难. 一般是使用对称延伸的方法来确定轮廓, 积分其面积. 其基线上移的方法导致相当大的误差^[1,2]. 用核磁法测定竞聚率时也同样会遇到相似的确峰面积的问题, 所以, 该方法测定的竞聚率的置信区间与另外三种方法比较, 重合部分较少(曲线 5).

原子吸收法(曲线 3)测得的置信区间范围较大, 是因为操作步骤较多, 引入误差较多, 导致所测结果精度差.

比较而言, 紫外双波长法(曲线 4)和元素分析法(曲线 2)的测定结果较为准确, 这两种方法用于共聚反应竞聚率的测定比较好.

REFERENCES

- 1 Chen Qingmin(陈庆民), Yan Xiaohu(严晓虎), Han Zhewen(韩哲文), et al. Chinese J Microwave and Radio-Frequency Spectroscopy(波谱学), 1987, 4: 131 ~ 135
- 2 Zhao Bingxi(赵秉熙), Zhu Xiaohong(祝晓红), Han Zhewen(韩哲文), et al. J Radiation Research and Radiation Processing(辐射研究与辐射工艺学报), 1987, 5(4): 24 ~ 28
- 3 Dube M A, Amin S R, Reilly P M, et al. Documentation for Reactivity Ratio Calculator, J University of Waterloo, Canada, 1991, 3

INQUIRE IN TO THE METHODS OF MEASUREMENT FOR THE DETERMINATION OF REACTIVITY RATIOS

ZHAO Bingxi, CHEN Wenming, CHEN Daoyong, YAN Lifeng

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ZHU Qingren

(Academia Sinica USTC Structural Research Laboratory, Hefei 230026)

HAN Zhewen, LU Zhibao

(Department of Material Science, University of Engineering and Science of Eastern China, Shanghai 200237)

Abstract Five methods were used to measure the reactivity ratios of copolymerization of Tributyltin Methacrylate with MMA. The mean error was gotten from the duplicate experiments and the 95 % credible regions of the reactivity ratios were drawn by the RREVM computer software. Through comparison of credible regions, the evaluation of the accuracy of methods is given. Copolymers PTBTM-co-MMA were prepared by radiation copolymerization which is radical reaction. The result shows that the method of element analysis and UV or AAS all of these can use to measure the reactive ratios of this copolymer precisely. We made a comparison by the RREVM computer software and discovered the method of UV and element analysis is the best method, but AAS is better than other methods. So we found some better methods than the reference says.

Key words Reactivity ratios, Tributyltin Methacrylate, Methyl Methacrylate