

การสังเคราะห์ไตรออร์แกโนทิน โพลีเมอร์สำหรับใช้เป็นตัวยึดในสีกันเปรียง

นางสาว เนตร์ทิพย์ คุ่งงวิริยพันธ์



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2532

ISBN 974-576-341-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

15461

11 19 49 19 17

THE SYNTHESSES OF TRIORGANOTIN POLYMERS AS A BINDER IN ANTIFOULING PAINTS

MISS NETTIP KOOKONGVIRIYAPAN

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science

Program of Petrochemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1989

ISBN 974-576-341-1

Thesis Title THE SYNTHESSES OF TRIORGANOTIN POLYMERS AS A BINDER IN
ANTIFOULING PAINTS
BY Miss Nettip Kookongviriyapan
DEPARTMENT Petro-Polymer Interprogram
THESIS ADVISOR Professor Padet Sidisunthorn , Ph.D.
Mrs. Onusa Saravari

Accepted by the Graduate School , Chulalongkorn
University Partial Fulfillment of the Requirements for a Master'Degree

Thavorn Vajrabhaya
..... Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis committee

Supawon Tantayanon
..... Chairman
(Assistant Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

Suchata Jinachitra
..... Member
(Associate Professor Suchata Jinachitra)

Werasak Udomkichdecha
..... Member
(Assistant Professor Werasak Udomkichdecha, Ph.D.)

Padet Sidisunthorn
..... Member
(Professor Padet Sidisunthorn , Ph.D.)

Onusa Saravari
..... Member
(Mrs. Onusa Saravari)



พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

เนตร์ทิพย์ คู่คงวิริยพันธุ์ : การสังเคราะห์ไตรออร์แกโนทินโพลีเมอร์สำหรับใช้เป็นติวียึด
ในสีกันเปรียง (THE SYNTHESIS OF TRIORGANOTIN POLYMERS AS A BINDER IN ANTI-
FOULING PAINTS) อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร.เผด็จ ลิทธิสุนทร, อ.อรอุษา สรวารี, 115 หน้า.

ได้เตรียมไตรออร์แกโนทินมอนอเมอร์ 2 ชนิดคือ ไตรบิวทิลทิน เมทาคริเลต (TBTM) และ
ไตรบิวทิลทินอะคริเลต (TBTA) โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ที่เคชันระหว่างบิสไตรบิวทิลทินออกไซด์ (TBTO)
กับ กรดเมทาคริลิก (MAA) หรือ กรด อะคริลิก (AA) นำมอนอเมอร์ที่ได้แต่ละตัวไปทำ ปฏิกิริยา
โคโพลิเมอไรเซชัน กับ เมทิลเมทาคริเลต (MMA) และ / หรือ เทอเชียรี บิวทิล อะคริเลต (t-BA)
โดยมีทอลูอินเป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ $75 \pm 1^\circ\text{C}$ และมีเบนโซอิล เพอร์ออกไซด์ (BPO) เป็นตัวเริ่ม
ปฏิกิริยา ในการศึกษาได้แปรค่าอัตราส่วนของมอนอเมอร์ที่ทำปฏิกิริยา. ผลลัพธ์ที่โพลีเมอร์ที่ได้จาก
ปฏิกิริยาสูงกว่าร้อยละ 85 การวิเคราะห์โครงสร้างของมอนอเมอร์และโพลีเมอร์อาศัยเทคนิค โอิ อาร์
(IR), โพรตอน เอ็น เอ็ม อาร์ (^1H NMR) คาร์บอน 13 เอ็น เอ็ม อาร์ (^{13}C NMR) และ ดีบุก
119 มอสบาวเออร์ (^{119}m Sn Moessbauer) สเปกโทรสโกปี องค์ประกอบของ มอนอเมอร์ใน
โคโพลิเมอร์แต่ละชนิดนั้น ได้จากการวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ดีบุกที่มีอยู่ในโคโพลิเมอร์ จากกราฟความ
สัมพันธ์ระหว่าง สัดส่วนโดยโมลของไตรบิวทิลทิน มอนอเมอร์ ในตอนเริ่มต้นกับในโคโพลิเมอร์พบว่า
TBTM-MMA แสดงสมบัติ อะซีโอโทรปิก โพลีเมอร์ในเกือบทุกสัดส่วนของความเข้มข้นสำหรับ TBTM-t-BA
และ TBTA-t-BA โคลิเมอร์ แสดงสมบัติอะซีโอโทรปิก เป็นช่วงกว้างคือที่สัดส่วนความเข้มข้นโดยโมล
ตั้งแต่ 0.20 ถึง 0.58 โมล และตั้งแต่ 0.20 ถึง 0.36 โมล ตามลำดับในขณะที่ TBTA-MMA
โคโพลิเมอร์นั้น ไม่แสดงสมบัติอะซีโอโทรปิกโพลีเมอร์ ซึ่งน่าจะมีการศึกษาหาเหตุผลกลไกในปฏิกิริยา
โดยละเอียดต่อไป จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพของโพลีเมอร์และฟิล์มของโพลีเมอร์ พบว่าปริมาณ
ดีบุกที่เป็นองค์ประกอบของโครงสร้างมีผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) การเพิ่มปริมาณ
หมู่ ออร์แกโนทินมีผลทำให้ T_g มีค่าต่ำลง และอัตราการแห้งตัวของฟิล์มของโพลีเมอร์ช้าลงแต่สมบัติ
การยึดเกาะจะเพิ่มสูงขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์-โพลีเมอร์
สาขาวิชา วัสดุศาสตร์
ปีการศึกษา ๒๕๓๑

ลายมือชื่อนิติ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

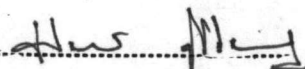
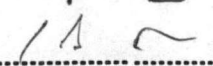
พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

NETTIP KOOKONGVIRIYAPAN : THE SYNTHESIS OF TRIORGANOTIN POLYMER AS BINDER FOR ANTIFOULING PAINT. THESIS ADVISOR : PROF.PADET SIDISUNTHORN, Ph.D., MRS.ONUSA SARAVARI, 115 pp.

Two triorganotin monomers, tri-n-butyltin methacrylate (TBTM) and tri-n-butyltin acrylate (TBTA) were synthesized by esterification of methacrylic acid (MA) or acrylic acid (AA) with bis (tributyltin) oxide (TBTO). Each monomer was copolymerized with methyl methacrylate (MMA) or tertiary butyl acrylate (t-BA) in toluene solution at $75 \pm 1^\circ\text{C}$ having benzoyl peroxide (BPO) as initiator. The proportion of monomer feeds were varied to give polymer products of over 85% yield. The structures of monomers and polymers were characterized by IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and $^{119\text{m}}\text{Sn}$ Moessbauer spectroscopic technics. The mole fraction of monomer compositions in each copolymer was obtained from tin analysis in the copolymers using AAS technic. From the copolymerization curves of monomer feeds versus monomers in the copolymers, TBTM-MMA showed azeotropic polymer at almost all compositions. The azeotropic compositions for TBTM-t-BA and TBTA-t-BA were in a wide range from 0.20-0.58 and 0.20-0.36 mole respectively, whereas TBTA-MMA gave no azeotropic composition. The reasons were under investigation. However, the study should be continued. Tin contents in the copolymers had great influence on some physical properties and film forming properties of the copolymers. Tg values of the polymers decreased whereas drying time and adhesion increased with increasing organotin contents in the copolymers.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ - โพลีเมอร์
สาขาวิชา วัสดุศาสตร์
ปีการศึกษา ๒๕๓๑

ลายมือชื่อนิสิต 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere appreciation and gratitude to Prof. Dr. Padet Sidisunthorn, my advisor for his valuable advice, criticism and broad views and to my co-advisor, Mrs. Onusa Saravaree for her helpfulness in the proof of this thesis.

I am very grateful to Dr. Peter. J. Smith and Dr. Jong Ho Kim for their kindly assistance and useful papers. My special thanks are due to all instructors of organotin research project and Prof. Koichiro Hayashi for their kindness and helpfulness throughout this research.

Thanks are also extended to my eldest sister Ms. Kamolsri, my good friends, Dr. Dawan Kungwachakul, Mr. Sarawoot Lerdmaleewong and Mr. Thanunt Sirisitichote for their assistance and encouragement during this work.

The financial assistance for the research from The Scientific and Technology Development Board (STDB) are gratefully acknowledged. Finally, I wish to thank the thesis committee for their comments. Thanks are also due to everyone who has contributed suggestions and support in this thesis.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in THAI).....	iv
ABSTRACT.....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
ABBREVIATION.....	xiv
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	
1. Antifouling Coating Containing Organotin.....	3
1.1 Conventional Paint System.....	3
1.2 Elastomeric System.....	8
1.3 Organotin Polymer System.....	10
1.4 Organotin Monomer Synthesis.....	13
1.5 Synthesis of Organotin Polymer and Copolymer.....	14
1.5.1 Organotin Groups in Polymer Backbone.....	14
1.5.2 Organotin Groups in Polymer Side Chain.....	15
A. Organotin Polyolefins.....	15
B. Organotin Polymers with Tin Atom in an Ester Group	16
II. EXPERIMENTAL	
2.1 Materials and Instruments.....	20
2.1.1 Materials.....	20
2.1.2 Instruments.....	21
2.2 Purification of Materials.....	23

2.3	Preparation of Organotin Monomers.....	24
2.4	Preparation of Homopolymers.....	26
2.4.1	Preparation of Organotin Homopolymers.....	26
2.4.2	Preparation of Poly MMA and Poly t-BA.....	27
2.5	Preparation of Copolymers.....	28
2.5.1	Copolymerization of Tri-n-butyltin Methacrylate with Methyl Methacrylate and with Tertiary butyl Acrylate.....	28
2.5.2	Copolymerization of Tri-n-butyltin acrylate with Methyl methacrylate and with tertiary butyl Acrylate.....	29
2.6	Characterization of Monomers and Polymers	
2.6.1	^{119m} Sn Moessbauer Spectra.....	31
2.6.2	Infrared (IR) Measurement.....	32
2.6.3	Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Measurement...	32
2.6.4	Molecular Weight Determination.....	32
2.6.5	Glass Transition Temperature (Tg).....	33
2.7	Analysis of Copolymer Compositions.....	34
2.7.1	Determination of Tin in Copolymers.....	34
A.	Principle.....	34
B.	Method.....	34
C.	Preparation of Standard Solutions for Plotting Tin Calibration Curves.....	35
2.8	Polymers Film Testing	
2.8.1	Preparation of Varnishes.....	36
2.8.2	Preparation of Standard Panels for Varnishes Testing.....	36
2.8.3	Measurement of Film Thickness.....	37
2.8.4	Cross-Cut Test.....	38

2.8.5	Drying Time Test.....	40
III.	RESULTS AND DISCUSSION	
3.1	Preparation of the Organotin Monomers.....	42
3.1.1	Tri-n-butyltin Methacrylate.....	42
3.1.2	Tri-n-butyltin Acrylate.....	46
3.2	Preparation of Homopolymers	
3.2.1	Preparation of the Poly TBTM and Poly TBTA.....	53
3.2.2	Preparation of Poly MMA and Poly t-BA.....	58
3.3	Study on the TBTM and TBTA Copolymers	
3.3.1	Characterization of Copolymers.....	63
3.3.2	Analysis of Copolymer Compositions.....	83
3.3.3	Physical Properties and Film Testing of Copolymers.....	93
A.	Effect of Organotin Monomer Contents on Tg.....	93
B.	Determination of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Copolymers.....	100
C.	Effect of Organotin Monomer Contents on Physical Properties and Polymer Film.....	101
1.	Effect on Adhesion Test.....	101
2.	Effect on Drying Time.....	104
IV.	CONCLUSION.....	107
	REFERENCES.....	110
	APPENDIX.....	113
	VITA.....	115

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1.1 Comparison of marine biocidal activities of common antifoulants	3
1.2 Vinyl rosin marine antifouling paints.....	5
1.3 Chlorinated rubber marine antifouling paints.....	6
1.4 Principal factors influencing leaching of organotin antifoulants.....	8
1.5 Neoprene 351 formulation.....	9
2.1 List of chemicals.....	20
2.2 Proportions by mole of the reactants used for preparation of copolymers.....	30
2.3 Classification of test results.....	39
3.1 Variation of with R in R_4Sn and R_3SnOH derivatives...	51
3.2 The ^{119m}Sn Moessbauer data of monomers and copolymers.....	79
3.3 Copolymerization of TBTM (M_1) with MMA (M_2).....	84
3.4 Copolymerization of TBTM (M_1) with t-BA (M_2).....	84
3.5 Copolymerization of TBTA (M_1) with MMA (M_2).....	85
3.6 Copolymerization of TBTA (M_1) with t-BA (M_2).....	85
3.7 Elemental microanalysis.....	86
3.8 Molecular weight and Tg of copolymers.....	96
3.9 The effect of side chain lengths and Tg for acrylate and methacrylate polymers.....	97
3.10 Adhesion test of polymer films.....	102
3.11 Drying time test.....	105

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Toxicant release vs. time.....	7
1.2 Diffusion model for leaching of toxicant from a paint film.....	7
1.3 Mechanism of antifoulant release.....	12
3.1 IR spectrum of bis (tributyltin oxide).....	44
3.2 IR spectrum of tri-n-butyltin methacrylate.....	44
3.3 ¹ H-NMR spectrum (CDCl ₃) of TBTM monomer	45
3.4 ¹³ C-NMR spectrum (CDCl ₃) of TBTM monomer.....	45
3.5 IR spectrum of tri-n-butyltin acrylate.....	47
3.6 ¹ H-NMR spectrum (CDCl ₃) of TBTA monomer.....	47
3.7 ¹³ C-NMR spectrum (CDCl ₃) of TBTA monomer.....	48
3.8 ^{119m} Sn Moessbauer spectrum of TBTA monomer	50
3.9 IR spectrum of poly (tri-n-butyltin methacrylate).....	56
3.10 IR spectrum of poly (tri-n-butyltin acrylate).....	56
3.11 ¹ H-NMR spectrum (CDCl ₃) of poly TBTM.....	57
3.12 ¹³ C-NMR spectrum (CDCl ₃) of poly TBTM.....	57
3.13 IR spectrum of poly methyl methacrylate.....	60
3.14 ¹ H-NMR spectrum (CDCl ₃) of poly MMA.....	60
3.15 ¹ H-NMR spectrum (CDCl ₃) of MMA monomer.....	61
3.16 IR spectrum of poly (tert-butyl acrylate).....	61
3.17 ¹ H-NMR spectrum (CDCl ₃) of poly tertiary butyl acrylate... 62	62
3.18 ¹³ C-NMR spectrum(CDCl ₃) of poly tertiary butyl acrylate... 62	62
3.19 IR spectrum of TBTM-MMA copolymer (0.08:0.02 mole).....	67

3.20	IR spectrum of TBTM-t-BA copolymer (0.04:0.06 mole).....	67
3.21	IR spectrum of TBTA-MMA copolymer (0.03:0.07 mole).....	68
3.22	IR spectrum of TBTA-t-BA copolymer (0.03:0.07 mole).....	68
3.23	Comparison of IR spectra of TBTM-MMA at various mole ratio (0.03:0.07), (0.04:0.06), (0.08:0.02).....	69
3.24	Comparison of IR spectra of TBTM-t-BA at various mole ratio (0.03:0.07), (0.04:0.06), (0.06:0.04).....	70
3.25	Comparison of IR spectra of TBTA-MMA at various mole ratio (0.02:0.08), (0.03:0.07), (0.05:0.05).....	71
3.26	Comparison of IR spectra of TBTA-t-BA at various mole ratio (0.02:0.08), (0.03:0.07), (0.04:0.06).....	72
3.27	¹ H-NMR spectrum (CDCl ₃) of poly TBTM-MMA.....	74
3.28	¹³ C-NMR spectrum (CDCl ₃) of poly TBTM-MMA.....	74
3.29	¹ H-NMR spectrum (CDCl ₃) of poly TBTM-t-BA.....	75
3.30	¹³ C-NMR spectrum (CDCl ₃) of poly TBTM-t-BA.....	75
3.31	¹ H-NMR spectrum (CDCl ₃) of poly TBTA-MMA.....	76
3.32	¹³ C-NMR spectrum (CDCl ₃) of poly TBTA-MMA.....	76
3.33	¹ H-NMR spectrum (CDCl ₃) of poly TBTA-t-BA.....	77
3.34	¹³ C-NMR spectrum (CDCl ₃) of poly TBTA-t-BA.....	77
3.35	^{119m} Sn Moessbauer spectrum of TBTM-MMA (III) copolymer....	81
3.36	^{119m} Sn Moessbauer spectrum of TBTM-t-BA (III) copolymer...	82
3.37	Copolymer compositions (F ₁) as the function of feed compositions(f ₁) for the copolymerization of TBTM with MMA..	89
3.38	Copolymer compositions(F ₁) as the function of feed compositions(f ₁) for the copolymerization of TBTM with t-BA..	90
3.39	Copolymer compositions as the function of feed compositions(f ₁) for the copolymerization of TBTA with MMA...	91
3.40	Copolymer compositions as the function of feed compositions(f ₁) for the copolymerization of TBTA with t-BA..	92

- 3.41 DSC thermogram of Triorganotin copolymers (mole fraction of organotin monomer : comonomer = 0.30:0.70)..... 94
- 3.42 Tg of TBTM-MMA and TBTA-MMA copolymers at various mole ratio of MMA..... 98
- 3.43 Tg of TBTA-t-BA copolymers at various mole ratio of t-BA.... 99



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABBREVIATIONS

TBTM	=	tri-n-butyltin methacrylate
TBTA	=	tri-n-butyltin acrylate
TBTO	=	bis (tri butyltin) oxide
MMA	=	methyl methacrylate
t-BA	=	tertiary butyl acrylate
BPO	=	benzoyl peroxide
IR	=	infrared
NMR	=	nuclear magnetic resonance
DSC	=	differential scanning calorimeter
GPC	=	gel permeation chromatography
AAS	=	atomic absorption spectroscopy
IS	=	isomer shift
Δ Eq	=	quadrupole splitting
ν	=	symmetric stretching
δ	=	chemical shift
Mw	=	weight average molecular weight
Mn	=	number average molecular weight
MWD	=	molecular weight distribution

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย