

研究简报

大分子氮氧自由基的合成及其阻聚作用*

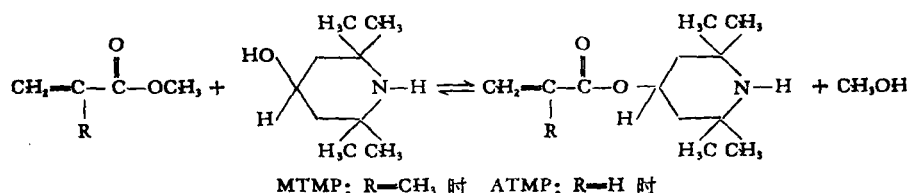
朱力知 潘振远** 李玉良 苏炳录 沈德康

(中国科学院化学研究所)

近年来氮氧稳定自由基化合物已越来越引起人们的注意。但是带有四甲基哌啶氮氧自由基的高分子化合物的合成和应用仍然研究得不多。Keana 等^[1]用甲基丙烯酰氧基氮氧自由基以格氏试剂引发聚合得到低分子量的氮氧自由基聚合物,或将聚甲基丙烯酰氧基和四甲基哌啶醇的氮氧自由基反应而得到相应的氮氧自由基聚合物。Kurosaki 等^[2]则使用氧化含有四甲基哌啶聚合物的方法。

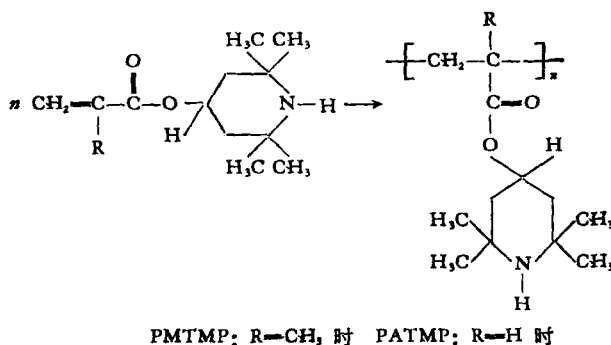
我们用如下过程合成了含有四甲基哌啶氮氧自由基的高分子化合物:

将丙烯酸甲酯(或乙酯),甲基丙烯酸甲酯和 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇在催化剂和少量阻聚剂存在下进行反应,就得到四甲基哌啶醇的不饱和酯类化合物,丙烯酰氧基四甲基哌啶(ATMP)和甲基丙烯酰氧基四甲基哌啶(MTMP):



用甲醇镁或钛酸四丁酯为催化剂、氮氧自由基为阻聚剂时,产率可达 80% 左右。

将 ATMP 和 MTMP 在偶氮二异丁腈引发下进行自由基聚合,分别得到它们的均聚物。

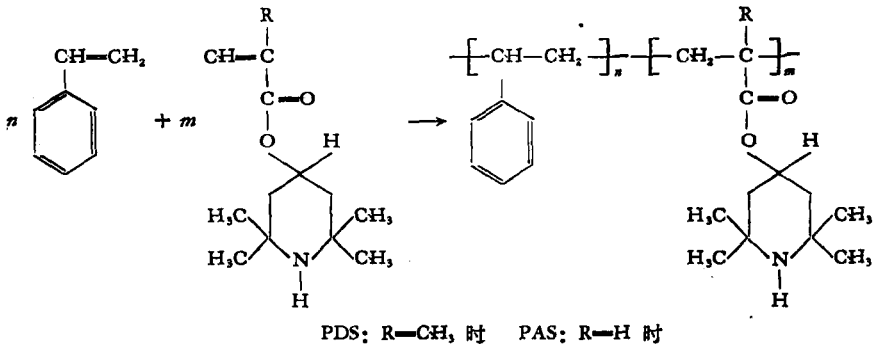


ATMP 和 MTMP 也可分别和苯乙烯在偶氮二异丁腈引发下进行共聚合,得到相应

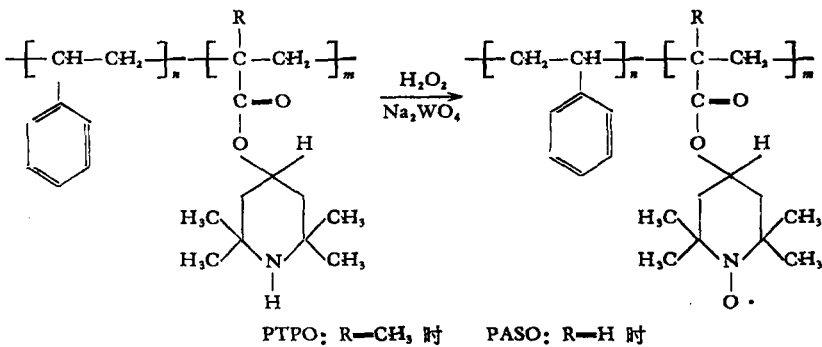
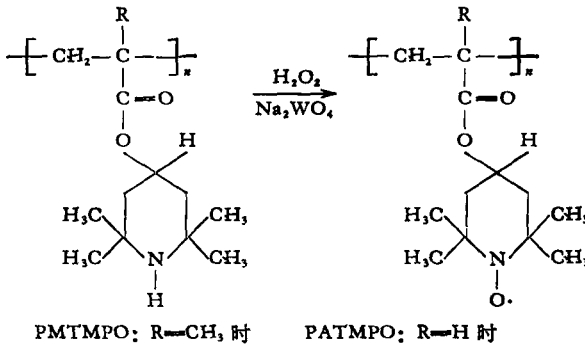
* 本刊于 1981 年 10 月 22 日收到。

** 中国科技大学 78 年毕业生。

的共聚物。

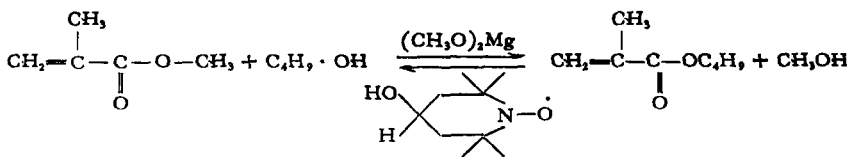


将 PATMP, PMTMP, PAS 和 PDS 在二氧六环中用双氧水在钨酸钠存在下氧化, 分别得到含有氮氧自由基的高聚物 PATMPO, PMTMPO, PASO 和 PTPO。



氮氧稳定自由基化合物用作阻聚剂, 近年来才受到人们的注意。Гольфейн 等^[3]报道氮氧自由基阻止苯乙烯的聚合, 一些专利^[4]也报道了用氮氧自由基作为丙烯酸酯类熟化料中的稳定剂。

我们用氮氧稳定自由基化合物于甲基丙烯酸酯类的合成中。当使用四甲基哌啶醇氮氧自由基作为阻聚剂时, 产物可获得高的产率。

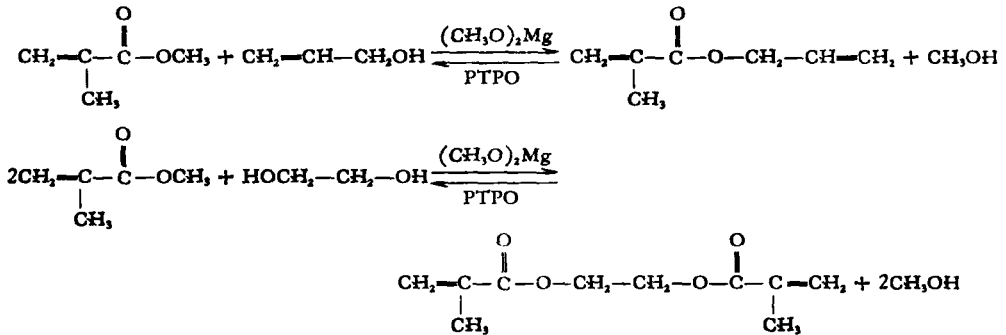


从表 1 看出,当四甲基哌啶氮氧自由基加入量为万分之五时,即有效地阻止甲基丙烯酸酯在合成和精制过程中的聚合。

表 1 氮氧自由基在甲基丙烯酸丁酯合成中的阻聚效果

	无阻聚剂时	加入 0.05% 四甲基哌啶氮氧自由基
甲基丙烯酸丁酯产率(%)	52	92
蒸馏釜底残留物量(加入量的%)	47	~1

合成沸点较高的甲基丙烯酸酯类时,使用大分子的氮氧自由基较合适,因为大分子的氮氧自由基不挥发。我们用 PTPO 为阻聚剂,合成了甲基丙烯酸丙烯醇酯和双甲基丙烯酸乙二醇酯,获得较高的产率。结果见表 2。



从表 2 看出使用常规的邻苯三酚或对苯二酚作阻聚剂,不仅用量大,而且产率较低。

表 2 不同阻聚剂在甲基丙烯酸酯类合成中的影响

		甲基丙烯酸丙烯醇酯	双甲基丙烯酸乙二醇酯
文献方法	阻聚剂	焦枞酸 1.5% ^[5]	对苯二酚 ^[6]
	酯的产率	50%	46.5%
	产品折射率	n^{20} 1.4364	n^{20} 1.4545
氮氧自由基方法	阻聚剂	PTPO 0.15%	PTPO 0.3%
	酯的产率	80%	82%
	产品折射率	n^{20} 1.4362	n^{20} 1.4545

表 3 各种大分子氮氧自由基在双甲基丙烯酸乙二醇酯合成中的阻聚作用

阻聚剂	配料比 MMA:乙二醇二苯	催化剂 甲醇镁/乙二醇	阻聚剂 用量(%)	产率(%)	产品折光率 n^{20}
PATMPO	3:1:6	0.1	0.3	77	1.4546
PMTMPO	3:1:6	0.1	0.3	84	1.4543
PASO	3:1:6	0.1	0.3	82	1.4545
PTPO	3:1:6	0.1	0.3	82	1.4545

不同的四甲基哌啶氮氧自由基高分子具有相似的阻聚作用,从表 3 看出, PATMPO, PMTMPO, PASO 和 PTPO 在双甲基丙烯酸乙二醇酯的合成中作阻聚剂时,其效果是相似的。

实 验 部 分

四甲基哌啶不饱和酯类的合成

除加适量苯作溶剂外,按文献[7]方法进行。结果见表4。

表4 酯交换法合成四甲基哌啶不饱和酯类

名 称	产率(%)	熔点(°C)	实验式	元 素 分 析					
				计算值(%)			分析值(%)		
				C	H	N	C	H	N
MTMP ^[7]	80	56-58	C ₁₁ H ₂₃ O ₂ N	69.33	10.22	6.22	68.79	10.16	6.30
ATMP	80	53-55	C ₁₂ H ₂₁ O ₂ N	68.27	9.95	6.64	68.63	9.96	6.74

ATMP 和 MTMP 的均聚合及其与苯乙烯的共聚合

均聚时按一份(重量)ATMP 或 MTMP 与二份苯投料; 共聚时按一份 ATMP 或 MTMP 与二份苯乙烯,六份苯投料,加入 1% 偶氮二异丁腈(按单体计),在 70°C, 聚合 10 小时,分别用 50% 甲醇水溶液或甲醇沉淀聚合物,在 100°C 下真空干燥。结果见表 5, 表 6。

表5 四甲基哌啶不饱和酯类的均聚合反应

聚合物	转化率(%)	数均分子量(用 VPO 法测定)
PMTMP	91	8.3×10 ³
PATMP	80	7.3×10 ³

表6 四甲基哌啶不饱和酯类和苯乙烯的共聚合反应

共聚物	配 料 比 哌啶酯:苯乙烯	共聚物组成 哌啶酯:苯乙烯	转化率(%)	数均分子量 (VPO 法测定)
PDS	1:2	20:80	66	~3×10 ⁴
PAS	1:2	19:81	52	1.5×10 ⁴

大分子氮氧自由基的合成

将 PATMP, PMTMP, PAS, PDS 分别溶于二氧六环中,少量钨酸钠溶解于 30% 双氧水中,搅拌下将双氧水滴加到二氧六环溶液中,加完后继续搅拌 2 小时,室温下放置过夜。滴加水即析出淡红色聚合物,过滤,水洗数次,真空干燥。结果见表 7。

表7 大分子氮氧自由基的制备

原料聚合物	溶剂:原料 聚合物	双氧水:原料 聚合物	自由基产率 (%, ESR 法测定)	产 物
PMTMP	10:1	2.5:1	18	PMTMPO
PATMP	10:1	2.5:1	15	PATMPO
PDS	10:1	2.5:1	21	PTPO
PAS	10:1	2.5:1	24	PASO

甲基丙烯酸酯类的合成

在新制得的甲醇镁中加入所需的醇(丁醇、烯丙醇和乙二醇)及过量的甲基丙烯酸甲酯和溶剂苯,少量氮氧自由基阻聚剂,在有分馏柱的反应瓶中加热回流,从分馏柱顶部取出反应生成的甲醇。柱顶温度逐渐升到苯的沸点,在全回流下 10 分钟保持不变时,反应即达终点。反应完后加水分解甲醇镁,滤去沉淀,分去水相,水洗数次,用无水硫酸钠干燥过夜。蒸去过量的甲基丙烯酸甲酯和苯,减压蒸馏即得产品。结果见表 1、表 2 和表 3。

致谢:元素分析由本所元素分析组测定。侯贵、傅乐虞同志测定 ESR。本工作得到王葆仁教授关怀和帮助,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Keana, J. F. W., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5072 (1967).
- [2] Kurosaki, T., et al., *J. Polym. Sci.*, A-1, **10**, 3295 (1972).
- [3] Гольфейн, М. Д., и др. *Высокомолекулярное Соединение*, сер А, **16**(3), 672(1974).
- [4] *Brit.*, **1**, 271, 618 (1972); *Chem. Abstr.* **77**, 35686, (1972). *Ger. Offen.*, 2,060,645 (1972); *Chem. Abstr.* **77**, 102923_k (1972). *U. S. Pat.*, 3,682,875 (1972); *Chem. Abstr.* **77**, 127497_a (1972).
- [5] Cohen, S. G., et al., *J. Polym. Sci.*, **3**, 264 (1948).
- [6] Фролова, Е. А., и др. *Ж. Прикл. Хим.*, **51**, 2366(1978).
- [7] 沈德康等, *高分子通讯*, **1979**(5), 285.

STUDIES ON SYNTHESIS OF POLYMERIC NITROXYLS AND ITS INHIBITION OF POLYMERIZATION

Zhu Lizi, Pan Zhenyao, Li Yuliang, Su Pinlo and Shen Dekang
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Polymethacryloyl 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine and polyacryloyl 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine and copolymers of styreneacryloyl 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine were prepared. Corresponding polymeric nitroxyls were obtained by oxidation of these polymers containing tetramethylpiperidine. When these polymeric nitroxyls used as inhibitor in the synthetic process of unsaturated ester, allylmethacrylate and glycol bis-methacrylate were prepared with high yield.