

温度对4-甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯与 苯乙烯自由基共聚活性的影响

梁文忠 赵瑞年

(中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

本文研究了4-甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯和苯乙烯在不同温度下的自由基共聚合反应。发现在石油醚、苯和二甲基甲酰胺等溶剂中,反应温度对共聚活性的影响不同。用 NMR 法测定了单体与溶剂的络合常数;计算了单体与溶剂相互作用的活化能和活化熵,依此对共聚活性与温度之间的关系进行了讨论。

关键词 4-甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯、共聚活性、络合常数、活化能、活化熵

4-甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯(TMPM)与苯乙烯(St)的共聚物是一种良好的稳定剂^[1]。St-TMPM的自由基共聚合,和它们在60℃时的共聚活性已报道^[2]。本文研究温度对共聚活性的影响。关于温度对St与一些单体的共聚活性的影响,文献上曾有报道^[3-5]。我们测定了单体与溶剂的络合常数,及其相互作用的活化能和活化熵,对共聚活性的温度效应的机理进行了初步探讨。

实 验 部 分

TMPM、St、偶氮二异丁腈、溶剂的纯化及共聚反应步骤,产物处理,共聚物组成测定及竞聚率计算方法均与前文^[2]相同。

结 果 与 讨 论

将不同温度下,在石油醚、苯、二甲基甲酰胺(DMF)三种溶剂中共聚合加料比(以 f_1 代表单体 M_1 的克分子分数)与共聚物组成(以 F_1 代表共聚物中 m_1 链节的克分子分数)列于表1。由表1数据作图1,由图可见,共聚曲线与 F_1-f_1 图的对角线相交,此点即恒比点。在不同溶剂中共聚,此点位置不同。在石油醚中共聚的恒比点P与St-MMA本体共聚时的接近^[2]。而在苯和DMF中共聚时的恒比点,则分别位于P的后段和前段。

用前文方法^[2]得的共聚参数列于表2。

* 1985年7月4日收到。

表 1 St(M_1)-TPM(M_2) 的共聚合*

实验号	反应条件		配 料 比		共聚合物组成	
	溶剂	温度℃	$\bar{x}$	f_1	y	F_1
I-1	石油醚	75	5.8892	0.8548	3.6183	0.7853
I-2			3.5050	0.7780	2.3370	0.7003
I-3			1.4602	0.5935	1.3399	0.5726
I-4			0.7889	0.4410	0.8519	0.4600
I-5			0.7434	0.4264	0.8981	0.4732
I-6			0.3635	0.2685	0.4967	0.3319
II-1	石油醚	90	4.5123	0.8186	2.8518	0.7404
II-2			2.5758	0.7203	1.8170	0.6450
II-3			1.5493	0.6077	1.3110	0.5673
II-4			0.9423	0.4851	0.9373	0.4838
II-5			0.5324	0.3474	0.6801	0.4047
II-6			0.3172	0.2408	0.5053	0.3357
II-7			0.1431	0.1252	0.2651	0.2095
III-1	苯	80	4.6304	0.8224	3.6526	0.7851
III-2			2.2311	0.6905	2.0727	0.6745
III-3			1.5198	0.6031	1.5234	0.6037
III-4			0.8896	0.4708	1.1617	0.5374
III-5			0.3644	0.2671	0.5553	0.3570
III-6			0.2534	0.2022	0.4836	0.3260
III-7			0.0954	0.0871	0.2209	0.1809
IV-1	DMF	90	4.9946	0.8332	2.6822	0.7284
IV-2			3.3268	0.7689	2.0001	0.6667
IV-3			2.2278	0.6902	1.4193	0.5867
IV-4			1.2425	0.5541	0.9940	0.4985
IV-5			0.7188	0.4182	0.6622	0.3984
IV-6			0.4462	0.3085	0.5006	0.3336
IV-7			0.2687	0.2118	0.3238	0.2446
IV-8			0.2165	0.1780	0.2571	0.2045
V-1	本体	80	6.0356	0.8579	4.4820	0.8176
V-2			2.3859	0.7047	2.0960	0.6742
V-3			1.4760	0.5961	1.3340	0.5716
V-4			0.8623	0.4630	0.8521	0.4601
V-5			0.4038	0.2877	0.5390	0.3502
V-6			0.3098	0.2356	0.4118	0.2917

* 反应温度为 60℃ 时数据见文献[2]。 $\bar{x}$ 是由 Kelen-Tüdös 公式^[4]计算得到 M_1/M_2 。 y 为共聚合物链节 m_1/m_2 。 $f_1 = M_1/(M_1 + M_2)$ 。 $F_1 = m_1/(m_1 + m_2)$ 。

将表 2 上石油醚中 r_1, r_2 对共聚温度作图, 用 Arrhenius 公式

$$r_i = e^{\frac{\Delta S_{ii} - \Delta S_{ij}}{R} - \frac{\Delta H_{ii} - \Delta H_{ij}}{RT}}$$

计算活化能和活化熵, 结果列于表 3。

由表 3 和图 2 知, 单体活性 ($1/r$) 随温度增加而上升, 这可能是石油醚为非良溶剂,

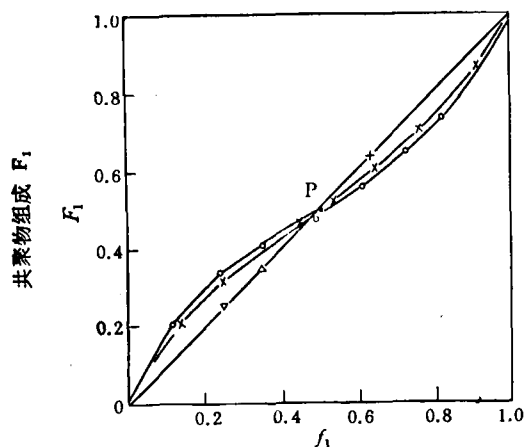


图1 St-TMPM 在不同溶剂中的恒比
点与 f_1 的关系

P 点为石油醚的 $F_1 - f_1$; 曲线($\times$, 60 $^{\circ}\text{C}$; $\circ$, 90 $^{\circ}\text{C}$)与其对
角线的交点, 即恒比点: $+$ 为在 60 $^{\circ}\text{C}$, 80 $^{\circ}\text{C}$ 苯中共聚的恒
比点; ∇ , Δ 分别为在 60 $^{\circ}\text{C}$, 80 $^{\circ}\text{C}$ DMF 共聚的恒比点。

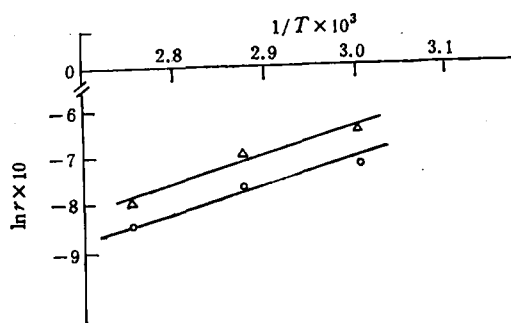


图2 $\ln r$ 与共聚温度关系
 $\Delta \ln r_1$; $\circ \ln r_2$

表2 St(M_1)-TMPM(M_2) 共聚参数*

溶剂	聚合温度 $^{\circ}\text{C}$	r_1	r_2	$r_1 r_2$	Q_1^{**}	e_1^{**}
石油醚	60	0.53 ± 0.02	0.49 ± 0.02	0.26	0.75	0.36
	75	0.50 ± 0.02	0.47 ± 0.03	0.23	0.77	0.40
	90	0.45 ± 0.02	0.43 ± 0.01	0.19	0.80	0.48
苯	60	0.58 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.17	0.60	0.52
	80	0.63 ± 0.01	0.37 ± 0.02	0.23	0.60	0.40
DMF	60	0.36 ± 0.02	0.79 ± 0.05	0.28	1.13	0.32
	90	0.40 ± 0.01	0.69 ± 0.01	0.28	1.01	0.33
本体	60	0.44 ± 0.02	0.60 ± 0.05	0.26	0.91	0.35
	80	0.65 ± 0.03	0.63 ± 0.02	0.41	0.72	0.15

* 单体浓度为 $1.60 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, AIBN 浓度为 $3.20 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

** $Q_1 = -0.8$, $e_1 = 1.0$.

表3 St-TMPM 共聚活化能和活化熵

溶 剂	$\Delta H_{11} - \Delta H_{12}$ (千卡/克分子)	$\Delta H_{22} - \Delta H_{21}$ (千卡/克分子)	$\Delta S_{11} - \Delta S_{12}$ (卡/克分子 $\cdot$ 度 $^{-1}$)	$\Delta S_{22} - \Delta S_{21}$ (卡/克分子 $\cdot$ 度 $^{-1}$)
石油醚	-1.31	-1.0	-5.2	-4.6
苯	0.96	2.5	1.8	5.0
DMF	0.84	-1.1	0.5	-3.7
本体	4.56	0.57	12.1	0.70

温度增加, 体系粘度下降之故^[7,8], 为此测定了 St-TMPM 在石油醚中浓度增大一倍, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 时的共聚活性。所得结果列于表 4。

由表 2 和表 4 知: 体系浓度增加, 使粘度增加, 共聚活性下降。此与温度上升, 粘度下降, 活性上升是一致的。

表 4 St-TMPM 共聚参数(单体浓度 $3.20\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

实验号	f_1	F_1	r_1	r_2	$r_1 r_2$	Q_2	e_2
VI-1	0.9509	0.9312	0.67 ± 0.01	0.54 ± 0.01	0.36	0.57	0.21
VI-2	0.8125	0.7763					
VI-3	0.5702	0.5632					
VI-4	0.3542	0.4126					
VI-5	0.2535	0.3236					
VI-6	0.1875	0.2462					

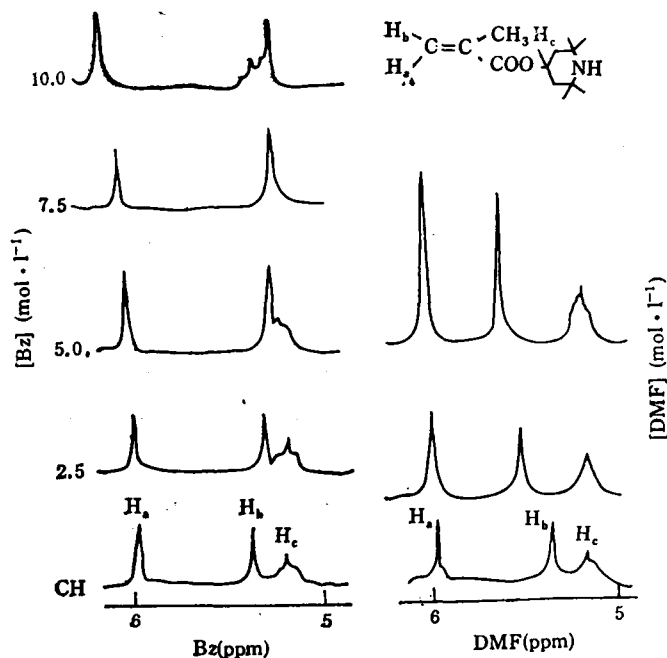
图 3 TPM β -质子化学位移(20°C)

表 5 TPM 在不同浓度的溶剂中化学位移*

$[\text{Bz}]^{**}$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	$\Delta\delta H_{a-b}$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	$\Delta\delta H_b$ (ppm)	$[\text{DMF}]^{**}$ (ppm)	$\Delta\delta H_{a-b}$ (ppm)	$\Delta\delta H_b$ (ppm)
0	0.64		0	0.064	
2.5	0.70		2.0	0.045	-0.190
5.0	0.73	0.060	3.75	0.041	-0.230
7.5	0.82	0.074	5.0	0.040	-0.262
10.0	0.91	0.096	7.5	0.040	
			10.0	0.040	

* $[\text{TPM}] = 0.10\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 测定温度为 20°C ; $\Delta\delta H_{a-b} = \delta H_a - \delta H_b$; $\Delta\delta H_b = \delta H_b$ (环己环) $- \delta H_b$ (Bz 或 DMF); 前者扫描宽度为 3000Hz , 后者为 600Hz . ** 环己烷中.

表 2 苯中 r_1 , r_2 和 DMF 中 r_1 随温度增加而上升, 而 DMF 中的 r_2 随温度增加而下降; 这两种溶剂都是良溶剂, 温度对体系粘度的影响是次要的, 可能是溶剂与单体的络合随温度而异是主要的.

以环己烷为烯溶剂, 测定不同浓度下苯溶液和 DMF 溶液中 TMPM 的核磁共振谱图, 结果见图 3 和表 5。

由图 3 和表 5 知: TMPM 周围的 DMF 浓度下降, $\Delta\delta H_{a-b}$ 增加, 按溶剂效应^[2], r_1 上升, r_2 下降。在苯中 $\Delta\delta H_{a-b}$ 随浓度的下降而变小, 依溶剂效应^[2], r_1 应降低, r_2 应增大, 与实验结果不一致, 为此进一步测定溶剂与单体作用的络合常数。

将表 5 上的结果按下式处理^[9], 作图

4.

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{K\Delta_0[D]_0} + \frac{1}{\Delta_0}$$

Δ 相当表上的 $\Delta\delta H_b$; Δ_0 为 TMPM 与苯所成络合物单独存在苯中的反式质子的化学位移与 TMPM 在环己烷中的反式质子的化学位移之差值; $[D]_0$ 为苯的浓度。

由此得络合常数 $K = 0.07$; 由 H_b 得到的 K 定为 K_b , $K_b = 0.07$ 。同样得 $K_s = 0.03$, $K_e = 0.06$ 。用此法求出的其他温度下的络合常数列于表 6。

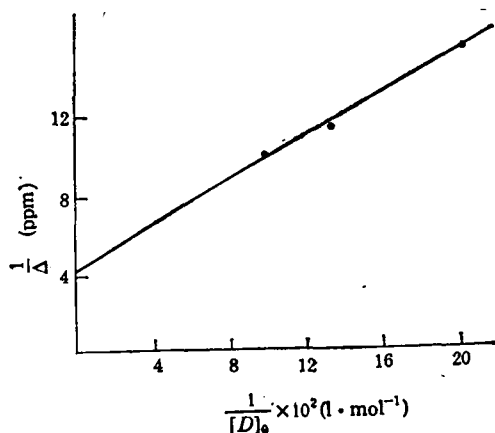


图 4 TMPM 的 $1/\Delta$ 与 $[D]_0$ 的关系

表 6 单体与溶剂络合常数

单 体	TMPM								St							
	Bz				DMF				Bz				DMF			
溶 剂																
温度(℃)	20	40	55	70	20	40	55	70	20	40	55	70	20	40	55	
K_b	0.07	0.05	0.03	0.02	0.72	0.60	0.55	0.49	0.33	0.20	0.12	0.09	0.20	0.10	0.08	

由表 6 知, TMPM 与 DMF 的络合常数大, 且温度对其影响也大。因此在考查温度对共聚合活性的影响时, 这是不能忽略的因素。TMPM 与 B_2 的络合常数小。温度对其影响也小, 因此在考查温度对 r_1 ($=\frac{K_{11}}{K_{12}}$) 的影响时, 主要是考查反应温度对其影响。由 St-MMA 在 60℃, 80℃ 的 r_1 ^[10,11] 计算出 $\Delta\Delta H$, $\Delta\Delta S$ 分别为 0.98 (千卡/克分子) 和 1.8 (卡/克分子·度⁻¹), 与 St-TMPM 的一致。而考查温度对 r_2 ($=\frac{K_{22}}{K_{21}}$) 的影响时, 因为溶剂影响 M_1 和 M_2 , 故除反应的温度外, 还得考虑溶剂的影响。St-MAN 在甲苯中共聚时, 在 90℃ 以下, r_2 变化大, 而高于 90℃, 则 r_2 变化小^[1]。算出 $\Delta\Delta H$, $\Delta\Delta S$ 分别为 2.0 (千卡/克分子) 和 3.7 (卡/克分子·度⁻¹), 与 St-TMPM 在苯中的接近。

按下式

$$K = e^{\frac{\Delta S/R - \Delta H/RT}$$

计算 DMF 与 TMPM 作用的 $\Delta H = -1.4$ (千卡/克分子), $\Delta S = -5.6$ (卡/克分子·度⁻¹)。若与溶剂络合的单体的共聚合活化能与活化熵为溶剂与单体络合的活化能与活化熵和未络合溶剂的单体共聚合时的活化能与活化熵之和, 则 St-TMPM 本体共聚合时的 ΔH_{22} -

ΔH_{21} , $\Delta S_{22}-\Delta S_{11}$ 分别为 0.3 (千卡/克分子) 和 1.9 (卡/克分子·度⁻¹), 这与表 3 上的值基本接近。

参 考 文 献

- [1] 吕起镛、郑国琇、梁文忠、冯汉保、孙若讷、后晓淮、周祥凤、苏炳录、赵瑞年、沈德康, 高分子通讯, 1979(5)285.
- [2] 梁文忠、赵瑞年, 高分子通讯, 1987(2), 87.
- [3] Rudin, A. and Yule, R. G., *J. Polym. Sci.*, A-1, 1971, 9, 3009.
- [4] Barson, C. A. and Turner, M. J., *Eur. Polym. J.* 1974, 10, 1053.
- [5] Johnson, A. F., Khaligh, B., Ramsay, J. and O'Driscoll, K., *Polym. Comm.*, 1983, 24, 35.
- [6] Kelen, T. and Tüdös, F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977, 15(12), 3047—74.
- [7] Pichot, C., Zaganianis, E., and Guyot, A., *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Symp.*, 1975, 52, 55.
- [8] Busfield, K. and Low, R. B., *Eur. Polym. J.*, 1975, 11, 309.
- [9] Foster, R., "Organic Charge Transfer Complexes", Academic Press, London, New York, 1969, P. 142.
- [10] Yoshihara, M., The 2nd China-Japan Symposium Radical Polym., Beijing, China, May 11—13, 1982.
- [11] Ito, T. and Otsu, T., *J. Macromol. Sci. Chem.* 1969, 3, 197.

THE EFFECTS OF TEMPERATURE UPON RADICAL COPOLYMERIZATION OF 2, 2, 6, 6-TETRAMETHYL PIPERIDINYL METHACRYLATE WITH STYRENE

LIANG Wenzhong and ZHAO Ruinian

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The effects of temperature on the reactivity ratios are different in various solvents. The complex constants for monomers and solvents have been determined by NMR spectroscopy. The values of enthalpy and entropy for monomers interacting with solvents have been calculated. In accordance with these results, the dependence of monomers reactivity ratio on the polymerization temperature has been discussed.

Key words 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl methacrylate, Copolymerization activity, Complex constant, Enthalpy, Entropy