

## 4-甲基丙烯酸-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯 自由基聚合的研究\*

周祥凤 赵瑞年

(中国科学院化学研究所)

带受阻胺基团的聚合物是一类新型光稳定剂。这类聚合物的合成研究已有一些报道<sup>[1-3]</sup>,但是关于单体分子中的亚胺基对自由基聚合影响报道各不相同。

本文用偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,对4-甲基丙烯酸-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯(MTMP)的均聚及其与苯乙烯(St)的共聚合进行了研究。同时也考察了MTMP的母体化合物4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶(TMP)对St及甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合的影响。并对St-MTMP共聚合体系中介质的影响进行了初步探讨。

### 实验部分

MTMP由北京化工三厂供给,以丙酮-水重结晶二次,熔点59.5—60°C。TMP北京市化工研究院供给,以苯为溶剂重结晶二次,熔点133—134°C。其它试剂均按常规方法纯化后使用。

聚合方法 将单体、溶剂及引发剂加入聚合管中,冷却,反复抽空充氮以排除空气。在恒温浴中聚合一定时间后,分离聚合物。于40°C减压干燥至恒重。

### 结果与讨论

#### 1. MTMP 均聚及 MTMP-St 共聚合

以石油醚为溶剂,引发剂AIBN用量为单体总重量的1%,单体总浓度为3.3mol/L,于80°C聚合1小时。聚合速度与单体组成的关系如图1。

从图1结果可知MTMP-St共聚合速度 $R_c$ 介于MTMP及St均聚速度 $R_{MTMP}$ 及 $R_{St}$ 之间。在MTMP中加入少量St,聚合速度迅速下降;而在St中加入少量MTMP,则聚合速度缓慢上升。这个结果与文献报道St-MMA共聚合的情况相似<sup>[4]</sup>。由此可见在所试条件下,MTMP的亚胺基对MTMP-St共聚合反应没有明显干扰作用。

#### 2. TMP对St、MMA聚合的影响

在相同反应条件下,于St聚合体系中加入MTMP的母体化合物TMP,观察对聚合的影响。结果如表1。

从表1可知,在St聚合体系中加入不同量的TMP,对聚合物收率没有明显影响。

\* 1981年6月10日收到。

表 1 TMP 对 St 自由基聚合的影响

单 体	AIBN/St (重量比)	TMP/St (重量比)	聚合温度 (°C)	时 间 (小时)	聚合物收率 (%)
St	1.2/100	0	80	2	40
St	1.2/100	1.4/100	80	2	41
St	1.2/100	4.3/100	80	2	37
St	1.2/100	8.1/100	80	2	37

溶剂: 石油醚; 单体浓度: 4.8mol/L.

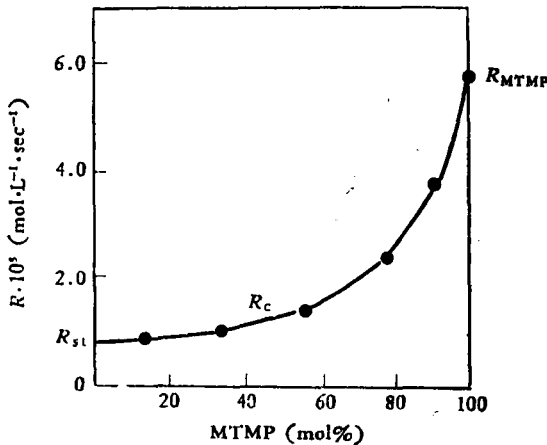


图 1 聚合速度与单体组成的关系

引发剂 AIBN: 单体总重量 1:100; 单体总浓度  $[St] + [MTMP]$ : 3.3mol/L; 溶剂: 石油醚; 聚合温度 80°C; 时间: 1 小时;  $R_{St}$ 、 $R_{MTMP}$ 、 $R_c$  分别为 St、MTMP 均聚及 St-MTMP 共聚合速度。

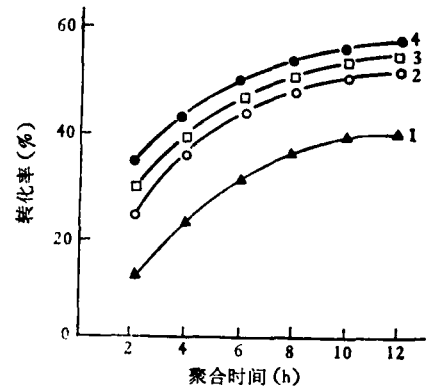


图 2 溶剂对 St-MTMP 共聚合的影响

引发剂 AIBN: 单体总重量 = 1:100; 单体总浓度: 4mol/L; St:MTMP = 4:1(mol); 聚合温度: 80°C; 溶剂: 1, 苯; 2, 二氧六环; 3, 乙酸乙酯; 4, 环己酮

此外,在以 AIBN 引发的 MMA 聚合体系中,加入单体重量 5.3—15.7% 的 TMP,于 60°C 聚合 2 小时,对聚合物收率也未见明显影响。

由以上结果可知,带四甲基哌啶基团的化合物,对以 AIBN 为引发剂的自由基聚合没有明显阻聚作用。

### 3. 溶剂对 MTMP-St 共聚合的影响

在相同的聚合条件下,分别用苯、二氧六环、乙酸乙酯及环己酮为溶剂,进行 St-MTMP 共聚合。溶剂对转化率的影响示如图 2。

从图 2 可见溶剂对 St-MTMP 共聚活性具有明显的影响。对此现象可提出以下可能的解释。(1) 极性溶剂与 MTMP 的羰基发生溶剂化作用,改变羰基的拉电子能力,而影响 MTMP 碳碳双键的电荷密度,从而影响单体活性。Fujihara 等<sup>[5]</sup>在研究溶剂对 St-MMA 共聚活性的影响时,提出了类似的解释。(2) 极性溶剂与增长链自由基相互作用,而影响其活性。Bonta 等<sup>[6]</sup>提出极性溶剂促使增长链自由基极化,是 St-MMA 在不同溶剂中共聚活性改变的主要原因。(3) MTMP 溶液电导率测定结果表明,随着溶液的稀释电导率增大(表 2)。因此单体在溶液中聚集缔合也是对聚合活性的可能影响因素。近年来一些

研究报告溶剂对自由基共聚合有明显影响, 并提出各种不同的解释<sup>[5-8]</sup>。我们认为 St-MTMP 在不同溶剂中共聚活性的改变是由单体与溶剂和增长链自由基与溶剂相互作用, 以及在溶液中发生物理变化等因素引致的综合结果。关于溶剂对于 St-MTMP 共聚合竞聚率及其乘积 ( $r_1 \cdot r_2$ );  $Q, e$  值等参数及共聚物组成影响规律的研究正在进行。

表 2 MTMP 溶液电导率测定结果\*

MTMP ( $W \cdot t\%$ )	1.74	9.5	6.6	4.5	3.4
电导率 $\times 10^7$ ( $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	1.4	1.6	1.8	2.2	2.5

\* 溶剂: 环己酮; 温度: 室温。

致谢 本工作承王葆仁教授关怀指导, 北京化工三厂、北京市化工研究院支援单体和试剂, 一并致谢。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Kurosaki, T., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 3295(1972).
- [ 2 ] 冯汉保等, 高分子通讯, 1981 (1), 37.
- [ 3 ] Karrer, F. E., *Makromol. Chem.*, **181**, 593(1980).
- [ 4 ] Walling, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1930(1949).
- [ 5 ] Fujihara, H., et al., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A13**, 1081(1979).
- [ 6 ] Bonta, G., Gello, B. M. and Russo, S., *Polymer*, **16**, 429(1975).
- [ 7 ] Ito, T. and Otsu, T., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A3**, 197(1969).
- [ 8 ] Madruga, E. L., Roman, J. S. and Del Puerto, M. A., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A13**, 1105(1979).

## STUDIES ON THE FREE RADICAL POLYMERIZATION OF 2,2,6,6-TETRAMETHYL PIPERIDINYL METHACRYLATE (MTMP)

Zhou Xiangfeng and Zhao Ruinian

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The homopolymerization of MTMP and the copolymerization of this monomer with styrene were investigated. Homopolymerizations of styrene and methyl methacrylate were performed separately in the presence of model compound, 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidine, under identical conditions. In the above polymerization with AIBN as initiator, the inhibition effect of compounds bearing piperidinyl imino group, is not obvious. The influence of solvents on the copolymerization of MTMP with styrene was discussed.