

研究简报

用红外光谱研究苯乙烯-4(甲基丙烯酸)2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯共聚物的序列结构*

张 宪 旺 冯 汉 保

(中国科学院化学研究所)

苯乙烯(简称 St)-4(甲基丙烯酸)2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯(简称 MTMP)共聚物(简称 PDS)是七十年代发展起来的一种新型高效光稳剂^[1-4]。本文用 IR 研究了一系列自由基聚合的 PDS 共聚物,找出了 MTMP 对序列结构敏感的吸收峰,发现 MTMP 的 1152.5 厘米⁻¹ 峰位置与三单元序列分布 F_{SMS} 值有一定线性关系,还对通过测量 MTMP 羰基伸缩振动 $\nu_{C=O}$ 峰位置来计算二单元序列分布 P_{mm} 的关系进行了讨论。

实 验 部 分

样品

PDS 以及丙烯腈 (AN)-MTMP 共聚物均由实验室制备,方法见文献[5]

红外光谱测量

试样均用 Perkin-Elmer 180 型红外光谱测绘,用标准聚苯乙烯薄膜的 1601.4 厘米⁻¹ 吸收峰校正波数,制样均采用 KBr 压片法,吸收峰透过率均在 80—30% 之间。 $\nu_{C=O}$ 峰位置测量条件同文献[6],测其余峰的条件均为:分辨率在 1220 厘米⁻¹ 为 1 厘米⁻¹,扫描速度约每分钟 1 厘米⁻¹,横坐标扩展为 $\times 2.5$,扫描范围从 1220 厘米⁻¹ 到 1100 厘米⁻¹,波数标记: 5 厘米⁻¹,每个样品均反复测量二次以上,波数的重复测量误差均小于 0.5 厘米⁻¹。

结 果 和 讨 论

MTMP 均聚物 IR 吸收峰在 PDS 中相应峰之变化

对比 MTMP 均聚物与 MTMP 含量低的 PDS 二者的 IR 谱图,在 PDS 中除 MTMP 的 $\nu_{C=O}$ 峰 1725.3 厘米⁻¹ 向低波数位移外,主要是 1100 厘米⁻¹ 至 1220 厘米⁻¹ 范围的谱带变化较大,由一系列 MTMP 含量不同的 PDS 在此范围的 IR 谱图(图 1)看出,随 St 含量增加,MTMP 的 1152.5 厘米⁻¹ 峰向低波数位移(表 1),位移可高达 35 厘米⁻¹。参考聚甲基丙烯酸甲酯 (mmaA) 相应峰的归属^[7],将 1152.5 厘米⁻¹ 峰归属为 MTMP 骨架振动与 CH 变形振动相互耦合,用 $[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)}]_M$ 表示。PDS 中 $\nu_{C=O}$ 峰和 $[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)}]_M$ 峰位移,显然是与 St 共聚后由 St 影响所致。说明 $\nu_{C=O}$ 峰和 $[\nu_{(C-C)} +$

* 曾在 1982 年全国光谱学与光谱分析学术报告会上宣读。本刊于 1981 年 10 月 26 日收到。

$\delta_{(C-H)]_M}$ 峰对环境敏感,是研究序列分布应选择的谱带。

$[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)]_M$ 峰位置与序列分布的关系

MTMP-St 共聚物属于一级 markov 链反应模型^[8], 由共聚理论和 markov 一级模型假定计算 F_{SMS} 值:

$$F_{SMS} = (P_{ms})^2 \quad (1)$$

F_{SMS} 指以 MTMP 单元为中心的四种三单元组 MMM、MMS、SMM、SMS 中 SMS 的克分子分数, P_{ms} 为 MTMP 单元邻接 St 单元的几率, P_{ms} 值可由单体投料比与竞聚率求得:

$$P_{ms} = 1/(1 + r_m/x) \quad (2)$$

$x = [S]/[M]$ 为克分子投料比, r 为竞聚率, r_m 和 r_s 分别为 0.30 和 0.63^[5]. 由 P_{ms} 可求 P_{mm} 值:

$$P_{mm} = 1 - P_{ms} \quad (3)$$

P_{mm} 指 MTMP 单元邻接 MTMP 单元的几率, 将由(1)式计算的 F_{SMS} 值和由(3)式计算的 P_{mm} 值及测出的 $[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)]_M$ 峰位置和 $\nu_{C=O}$ 峰位置之波数值列于表 1.

将 F_{SMS} 值与 $[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)]_M$ 峰位置的波数值作图(图 2), 图 2 中在 MTMP 含量为 50.5%, F_{SMS} 值为 0.47 处是一拐点, 两端分别都有良好的线性关系, 此拐点为实验值, 这可能与共聚体系有关. 在 MTMP 含量高于 50.5% 时, F_{SMS} 值低于 0.47 区间, 从图 2 可得到由所测峰位置波数 ν_1 来计算 F_{SMS} 值的公式(4):

$$\nu_1 = 3.76 \times 10^{-2}(1152.5 - \nu_1) \quad (4)$$

当 MTMP 含量低于 50.5%, F_{SMS} 值高于 0.47 区间, 同理可得公式(5): 即

$$\nu_2 = 0.47 + 1.82 \times 10^{-2}(1140.0 - \nu_2) \quad (5)$$

ν_1, ν_2 为 $[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)]_M$ 吸收峰位置 (厘米⁻¹), 其中 1152.5 厘米⁻¹ $\geq \nu_1 \geq 1140.0$ 厘米⁻¹, 1140.0 厘米⁻¹ $\geq \nu_2 \geq 1117.5$ 厘米⁻¹, 由(4)、(5)式得到的 F_{SMS} 实验值与由(1)式计算的 F_{SMS} 理论值一致, 其数据见表 2.

表 1 PDS 结构参数与相应 IR 峰位置数据

样 品 序 号	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11
投料比 (St 摩尔 %)	0	16.8	25.2	33.2	39.8	50.0	60.0	69.9	76.7	85.7	90.9
共聚物 (St 摩尔 %)	0	29.5	36.5	45.3	49.5	54.3	62.5	68.8	71.6	84.3	89.0
F_{SMS}	0	0.16	0.28	0.39	0.47	0.59	0.69	0.79	0.84	0.90	0.94
$[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)]_M$ 厘米 ⁻¹	1152.5	1148.5	1145.0	1142.5	1140.0	1132.5	1127.5	1122.5	1120.0	1117.5	1117.5
P_{mm}	1.00	0.59	0.47		0.31	0.23	0.17	0.12	0.08	0.05	0.03
$\nu_{C=O}$ 厘米 ⁻¹	1725.3	1723.8	1723.3		1722.9	1722.5	1722.3	1722.1	1721.8	1721.8	1721.8

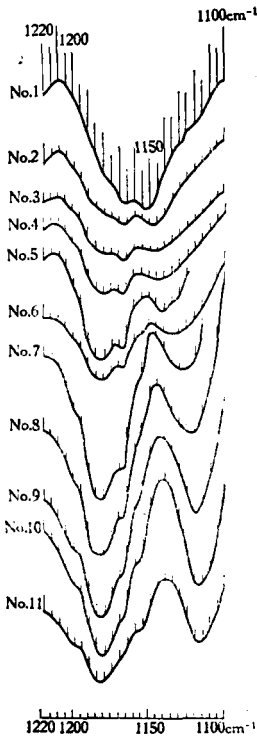


图 1 MTMP 含量不同的 PDS 之 IR 图

表 2 PDS 之 F_{SMS} 实验值与理论值数据

$[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)}]_M$	1152.5	1148.5	1145.0	1142.5	1140.0	1132.5	1127.5	1122.5	1120.0	1117.5
F_{SMS} 实验值	0	0.15	0.28	0.38	0.47	0.61	0.70	0.79	0.83	0.88
F_{SMS} 理论值	0	0.16	0.28	0.39	0.47	0.59	0.69	0.79	0.84	0.90
测量误差	0	-0.01	0.00	-0.01	0.00	+0.02	+0.01	0.00	-0.01	-0.02

表 3 AN-MTMP 共聚物结构参数与 $[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)}]_M$ 峰位置数据

投料比 (AN 摩尔%)	0	11.07	48.67	60.13	69.95	80.10	80.67	84.98	90.15	94.99
共聚物 (AN 摩尔%)	0	3.34	7.16	9.45	19.55	28.80	30.77	40.32	57.96	69.36
F_{AMA}	0	0	0.004	0.010	0.021	0.051	0.054	0.084	0.159	0.352
$[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)}]_M$ 厘米 ⁻¹	1152.5	1152.0	1150.0	1149.0	1148.0	1147.0	1142.0	1142.0	1130.0	1128.0

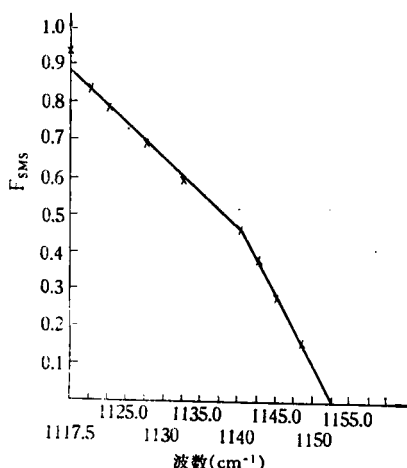


图 2 PDS 的 $[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)}]_M$ 与 F_{SMS} 值关系图

$[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)}]_M$ 峰位置与三单元序列分布 F_{XMX} 关系的适用范围

我们曾用 IR 研究了 mmA-St 共聚物, 随 mmA 的 $[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)}]_M$ 峰位置向低波数位移, F_{SMS} 值增加, 在 F_{SMS} 由 0—0.66 区间有良好的线性关系^[6], 这与本文研究的 St-MTMP 共聚物的结果是极为相近的。而结构差别在于酯基的结构完全不同, 可以推测将酯基改为其它结构, 苯乙烯-甲基丙烯酸酯这类共聚物仍可得类似结果。

我们研究了 AN-MTMP 共聚物, 两者结构的不同, 在于改变了近邻单元, 也得到类似的结果 (表 3、图 3)。可以推测把近邻单元改变为其它结构, 同样有类似结果。可以预期甲基丙烯酸酯类二元共聚物的 $[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)}]_M$ 峰位置与三单元序列分布 F_{XMX} 有关, 随 $[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)}]_M$ 峰向低波数位移, 而 F_{XMX} 值增加, 很可能在某个区间有线性关

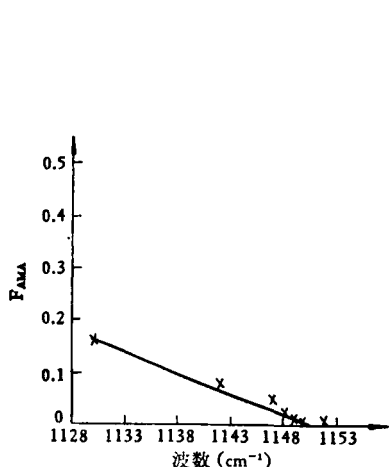


图3 AN-MTMP 共聚物 $[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)}]_M$ 与 F_{AMA} 关系图

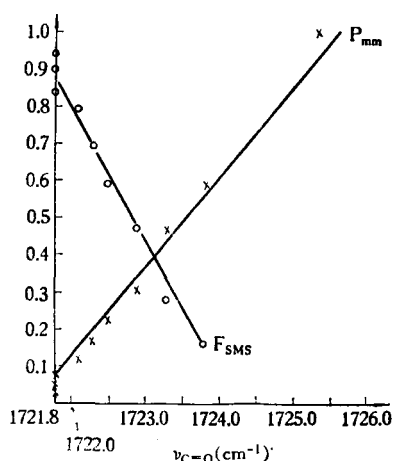


图4 PDS 之 $\nu_{C=O}$ 与 P_{mm} 、 F_{SMS} 关系图

系。

$\nu_{C=O}$ 峰位置与序列分布的关系

含酯基的其它二元共聚物 $\nu_{C=O}$ 峰对序列结构敏感已有报导^[6,9]。本实验结果 PDS 的 $\nu_{C=O}$ 峰随共聚物中 MTMP 含量减少, $\nu_{C=O}$ 峰向低波数方向位移, 含量低于 28.4% 后, $\nu_{C=O}$ 峰位置趋于不变。

将 $\nu_{C=O}$ 峰位置波数值分别与 F_{SMS} 值、 P_{mm} 值(表1)作图(图4)。图4中 F_{SMS} 值从 0.16 到 0.87 区间与 $\nu_{C=O}$ 峰位置波数值有良好的线性关系。但其间 $\nu_{C=O}$ 峰位移只有 2 厘米⁻¹。图4中 P_{mm} 值从 0.08 到 1.00 几乎整个区间与 $\nu_{C=O}$ 峰位置波数值有良好的线性关系, 在 P_{mm} 值低于 0.08 之后, $\nu_{C=O}$ 峰位置趋不变, 由此可得从测量 $\nu_{C=O}$ 峰位置波数值计算 P_{mm} 值的公式(6):

$$P_{mm} = 8 \times 10^{-2} + 0.24(\nu_{C=O} - 1721.8) \quad (6)$$

本文研究结果表明: 用 IR 研究甲基丙烯酸酯类二元共聚物的序列结构, 可直接从所测之 $[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)}]_M$ 峰位置及 $\nu_{C=O}$ 峰位置分别计算 F_{SMS} 和 P_{mm} 值, 特别是 $[\nu_{(C-C)} + \delta_{(C-H)}]_M$ 峰位移高达 30 厘米⁻¹, 用普通 IR 均可方便地进行研究, 是一个方便而有效的方法。

致谢 本工作承蒙朱善农同志关心和指导, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Kurosaki, T., et al., *J. Polym. Sci., A-1*, 1972, 10(11), 3295.
- [2] 冯汉保等, 高分子通讯, 1981 (1), 37.
- [3] 吕起锦等, 高分子通讯, 1979 (5), 285.
- [4] 吴世康等, 高分子通讯, 1981 (3), 234.
- [5] 冯汉保等, 高分子通讯, 1982 (2), 126.
- [6] 张宪旺等, 高分子通讯, 1980 (2), 123.
- [7] Nagai, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1963, 7, 1697.
- [8] 胡昌等, 高分子通讯, 1981 (4), 275.
- [9] Nabumi, O.L., et al., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 1973, 46, 634.

STUDY ON THE SEQUENCE STRUCTURE OF STYRENE- 2, 2, 6, 6- TETRAMETHYL-4-PIPERIDINYL METHACRY- LATE COPOLYMER BY INFRARED SPECTROSCOPY

Chang Xianwang and Feng Hanbao

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A series of styrene (st) and 2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinyll methacrylate (MTMP) copolymers were prepared by free radical copolymerization and their IR spectra were measured.

It was discovered that the 1152.5 cm^{-1} band of MTMP was shifted to lower wave numbers with a decrease in the content of MTMP in the copolymer.

This displacement of wave number of this band is approximately proportional to F_{mm} , which is called triad sequence distribution.

The diad sequence distribution P_{mm} which was calculated through measuring the position of the $\nu_s = 0$ of MTMP was discussed.