

4-甲基丙烯酸-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯 自由基共聚合的研究

III. 共聚物组成与竞聚率的测定*

冯汉保 周祥凤 梁文忠 吕起镛 赵瑞年

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文以苯为溶剂,在 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下测定了 MTMP (4-甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯, M_1) 与 St (苯乙烯, M_2)、MVK (甲基乙烯酮, M_2)、VAc (醋酸乙烯酯, M_2)、AN (丙烯腈, M_2) 的共聚物组成曲线与竞聚率 (MTMP-St: $\gamma_1 = 0.30 \pm 0.05$ 、 $\gamma_2 = 0.63 \pm 0.05$; MTMP-MVK: $\gamma_1 = 0.53 \pm 0.05$ 、 $\gamma_2 = 0.41 \pm 0.05$; MTMP-VAc: $\gamma_1 = 14 \pm 0.5$ 、 $\gamma_2 = 0.02 \pm 0.01$; MTMP-AN: $\gamma_1 = 13.7 \pm 0.5$ 、 $\gamma_2 = 0.20 \pm 0.05$)。确定了 MTMP 的 Q (0.56) 和 e (0.49) 值。讨论了共聚物结构单元的序列分布。

MTMP 作为一种带有受阻胺基团的官能单体,其自由基聚合的规律,以及共聚物(如 MTMP 与 St 共聚物 PDS)对改进聚丙烯纤维防老化性能的影响已有报道^[1,2]。甲基丙烯酸酯类自由基共聚合竞聚率的测定已有广泛的研究,但带有光稳定基团的丙烯酸酯类的合成、聚合与竞聚率测定的报道还不多^[3-5]。本文分别测定了 MTMP 与 St、MVK、VAc、AN 用苯为溶剂,在 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 时共聚合的竞聚率与共聚物组成曲线,确定了 MTMP 的 Q 、 e 值。最后按伊藤的简化公式^[6]计算并讨论了四种共聚物结构单元的序列分布。

实 验 部 分

MTMP 由本实验室合成,其它试剂均为市售,按常规方法纯化至符合要求。以苯为溶剂,准确称量一定比例的两种单体、引发剂(偶氮二异丁腈(AIBN)或偶氮二异庚腈(ABVN),约 $5.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$),在 N_2 气下,聚合管中。按常规方法于 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温水槽中聚合,转化率控制在 10% 以下。根据不同的共聚物用正庚烷、甲醇或乙醚沉淀。苯溶解,纯化三次, 40°C 或室温真空干燥至恒重,用 Carlo Erba 型元素分析仪测定,计算共聚物组成(MTMP 均聚物的氮含量,理论值 6.22%,实测值 6.20%,偏低 0.02%,以下

* 1981年3月16日收到。

数据均按此校正)。

结果与讨论

1. 共聚物组成曲线

MTMP 与 St、MVK、AN、VAc 共聚时, 共聚物组成与入料比之间关系如图 1。图中可知, MTMP 与 St、MVK 共聚合时, 其共聚物组成曲线呈以对角线为轴的 S 形。在 MTMP-MVK 一对中, 当入料比中 MTMP 含量低于 60% 时, 共聚物中 MTMP 的含量高于入料比, 反之相反。MTMP-St 一对中也有类似的现象。两者与对角线偏离不大, 因此在应用时, 若对共聚物的化学均匀性要求不太严格, 不必按 Hanna 方程^[7]多次投料, 在较高转化率下也可得到化学组成相近的共聚物之混合物。然而, MTMP 与 VAc、AN 的共聚物组成曲线却不同, 入料比中 MTMP 含量低于 40% 时, MTMP 含量的细微变化会引起共聚物中 MTMP 含量变化很大。共聚物中 MTMP 组分远大于投料比, 因此必须按 Hanna 方程严格地多次投料, 才能得到化学组成比较均匀的共聚物。

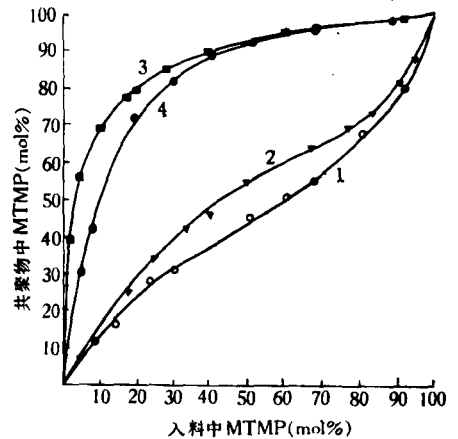


图 1 MTMP 与 St(1)、MVK(2)、VAc(3)、AN (4) 共聚物的组成关系

2. 竞聚率和 Q 、 e 值的测定

用 Mayo-Lewis 的直线交叉法所得结果与用 Fineman-Ross 简易法处理的结果基本一致(见表 1)。从表 1 可见, MTMP 与 St、MVK 都能很好共聚($r_1 \cdot r_2 \ll 1$)。从 Alfrey-Price 公式^[8]求得 MTMP 的 Q 、 e 值分别为 0.56 和 0.49 (以苯乙烯 $Q = 1.0$, $e = -0.8$ 计算)。这个结果与甲基丙烯酸异冰片酯非常接近^[9], MTMP 的酯基构象无论以椅式或船式存在, 都占有较大的、与冰片酯基相近的空间位置, 因此我们考虑酯基的空间位阻对共聚合可能具有重要作用。

表 1 MTMP 与 St、MVK、VAc AN 共聚合竞聚率*

M_1	M_2	r_1		r_2		$1/r_1$	$r_1 \cdot r_2$
		直线交叉法	简易法	直线交叉法	简易法		
	St**	0.30 ± 0.05	0.32 ± 0.05	0.63 ± 0.05	0.65 ± 0.05	3.33	0.189
MTMP	MVK**	0.53 ± 0.05	0.52 ± 0.05	0.41 ± 0.05	0.45 ± 0.05	1.89	0.217
	VAc	14 ± 0.5	14 ± 0.5	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.07	0.281
	NN	13.7 ± 0.5	13.6 ± 0.5	0.20 ± 0.05	0.18 ± 0.05	0.07	2.74

* $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 苯, AIBN 引发; ** 用 ABVN 引发。

3. 共聚物的微观序列分布

伊藤曾指出, 当知道两单元组共聚合的竞聚率和入料时的克分子比后, 即可知每一单

元组在分子链上的微观序列分布(假设共聚合与共聚物链上倒数第二个单体单元的性质无关,只与其末端自由基的性质有关),并服从下式

$$\overline{L_n M_1} = 1 + r_1 \cdot X_1$$

其中 $\overline{L_n M_1}$ 表示 M_1 单元为数均链段长度, X_1 表示入料时 M_1 与 M_2 的克分子数之比。上述四种共聚物中 M_1 (或 M_2) 单元为数均链段长度与入料比的关系见图 2、3。

于是可知任一入料比时,共聚物中 MTMP 与 St、MVK、VAc、AN 的数均链段长度。当 $M_1/M_2 = 1$ 时,四种共聚物的数均链段

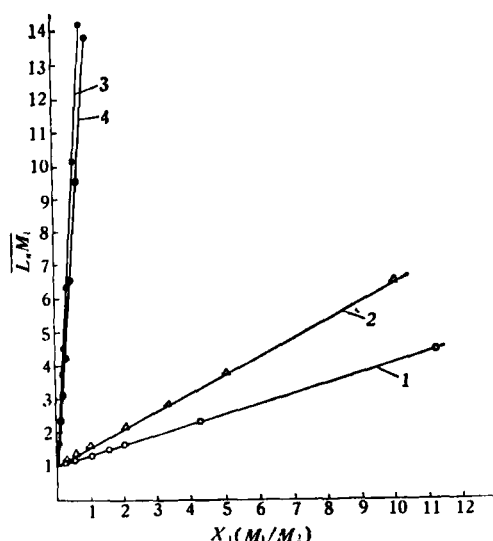


图 2 共聚物中 MTMP 的数均链段长度

1. MTMP-St; 2. MTMP-MVK
3. MTMP-VAc; 4. MTMP-AN

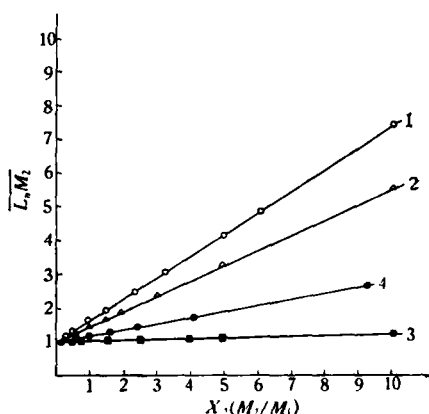


图 3 共聚物中 M_2 的数均链段长度

1. MTMP-St; 2. MTMP-MVK
3. MTMP-VAc; 4. MTMP-AN

长度见表 2。由图 2、3 及表 2 可知, MTMP 与 St、MVK 共聚物中,两单元组均接近短序列;而 MTMP 与 VAc 和 AN 的共聚物中, MTMP 单元组趋向长序列。

表 2 MTMP 与 M_2 共聚物的数均链段长度 (当 $M_1:M_2 = 1$ 时)

M_2	$\overline{L_n M}$	$\overline{L_n M_1}$	$\overline{L_n M_2}$
St		1.30	1.63
MVK		1.53	1.41
VAc		15	1.02
AN		14.7	1.20

致谢: 元素分析由我所元素组测定,本工作承王葆仁教授指导,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 吕起镇等, 高分子通讯, 1979 (5), 285.
- [2] 冯汉保等, 高分子通讯, 1981 (1), 87.
- [3] Garg, B. K., et al., *J. Macromol., Sci., -Chem.*, A11(9), 1567(1971).
- [4] 胡昌, 冯汉保, 蒋大智, 高分子通讯, 1981 (4), 275.

- [5] Karrer, F. E., *Makromol. Chem.*, **181**(3), 593(1980).
[6] Koichi Ito and Yuya Yamashita, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 2165(1965).
[7] Hanna, R. J., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 208(1957).
[8] Alfrey, T., Price, C., *J. Polym. Sci.*, **2**, 101(1947).
[9] Minoru Imono, et al., *J. Polym. Sci.*, **A2**, 1407(1964).

STUDIES ON THE COPOLYMERIZATION OF 2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-PIPERIDINYL-ACRYLATES(III)

Feng Hanbao, Zhou Xiangfeng, Liang Wenzhong,

Lu Qihao and Zhao Ruinian

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The copolymerization of MTMP(2, 2, 6,6-tetramethyl-4-piperidinylmethacrylate, M_1) with St(styrene, M_2), MVK(Methylvinylketone, M_3), AN(acrylonitrile, M_4) and VAc(vinyl acetate, M_5) was conducted in benzene at $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ by using ABVN (or AIBN) as initiator. The composition curves of the copolymers and the monomer reactivity ratios of four pairs of monomers have been determined (MTMP-St: $\gamma_1=0.30 \pm 0.05$, $\gamma_2=0.63 \pm 0.05$; MTMP-MVK: $\gamma_1=0.53 \pm 0.05$, $\gamma_2=0.41 \pm 0.05$; MTMP-VAc: $\gamma_1=14 \pm 0.5$, $\gamma_2=0.02 \pm 0.01$; MTMP-AN: $\gamma_1=13.7 \pm 0.5$, $\gamma_2=0.20 \pm 0.05$). The $Q(0.56)$ and $e(0.49)$ values of MTMP have been calculated and the microstructure of the copolymer has been described.