

乙烯系单体自由基聚合的阻聚效应

XIV. 4-甲基丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基低聚物的合成及对丙烯酸阻聚的研究*

张自义 李兆陇 李宝庆 陈建新

(兰州大学化学系, 兰州, 邮政编码: 730000)

摘 要

研究了数均分子量 $10^3 \sim 5 \times 10^3$ 的聚4-甲基丙烯酸甲酯的制备及其在甲醇镁存在下和 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基 (TMHPO·) 间的酯交换反应, 合成了聚-4-甲基丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基 (PMTMPO·) 低聚物。同时观察了 4-甲基丙烯酰氧基 2,2,6,6-四甲基哌啶的调聚反应, 同样制得 PMTMPO· 低聚物。利用 IR、EPR 和 TGA 技术对 PMTMPO· 进行了表征。评价了 PMTMPO· 对 AIBN 引发的丙烯酸 (AA) 自由基聚合的影响, 表明 PMTMPO· 对 AA 有良好的阻聚功效。

关键词 稳定大分子自由基、低聚物、阻聚、丙烯酸

4-取代 2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基衍生物具有对光、热和氧较为稳定^[1], 能猝灭激发态, 终止氧化链^[2], 被广泛用作高分子材料抗光、热和氧稳定剂^[3,4], 以及烯烃高效阻聚剂^[5-8]。尽管如此, 作为小分子仍具有耐提取性差, 易挥发和流失等不足。如何克服这些缺点以满足工业要求, 引起人们关注。

将四甲基哌啶氧自由基引入高分子侧链, 以制得分子量适中且溶解性好的大分子阻聚剂, 或许是克服其缺点的有效途径。基于此, 我们制得 $\bar{M}_n$ 为 $10^3 \sim 5 \times 10^3$ 的聚 4-甲基丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基 PMTMPO·。观察 AIBN、CBr₄ 和反应温度对 MMA 和 4-甲基丙烯酰氧基 2,2,6,6-四甲基哌啶 (MTMP) 聚合分子量的影响。利用 IR、EPR 和 TGA 技术对 PMTMPO· 结构确认, 初步评价了 PMTMPO· 对丙烯酸自由基聚合的影响。

实 验 部 分

1. 原料

MMA 和 AA 纯化见前文^[6,7], TMHPO· 浙江瑞安化学厂提供, AIBN、CBr₄ 甲苯

* 1990年4月15日收到。

国家自然科学基金资助项目。

和甲醇常规纯化。

2. 反应

(1) MMA 低聚物制备

5g 新蒸 MMA 中加入 5ml 甲苯、一定量的 AIBN 和 CBr_4 搅拌下 115°C 反应 6h, 产物经石油醚沉淀, 50°C 真空干燥后用 VPO 法测分子量。

(2) PMTMPO·合成

① PMMA 低聚物与 TMHPO·酯交换

摩尔比 1:2 的 PMMA 和 TMHPO·溶解于甲苯中, 加入预先制备好的甲醇镁^[9], 110°C 反应 9h, 产物经石油醚沉淀, 大量水洗至溶液不再呈色, 得橙色固体。 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$, 1729 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$), $1388, 750\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_3$) 和 1364 cm^{-1} ($>\text{N}-\text{O}\cdot$)。

② PMTMP 的氧化

MTMP 自制, 熔点 $58-59^\circ\text{C}$ (文献 $57-58^\circ\text{C}$ ^[10]) 在石油醚和乙酸混合溶剂中用 AIBN 引发 MTMP 聚合, 产物 PMTMP 经乙醚沉淀 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3409 cm^{-1} ($\text{N}-\text{H}$) 和 1725 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$)。 PMTMP 氧化产物^[11]经甲醇溶解、乙醚沉淀后得 PMTMPO·, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1726 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$), 1395 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$) 1364 cm^{-1} ($>\text{N}-\text{O}\cdot$) 和 $1230, 1150\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$)。 $\bar{M}_n$ 用 VPO 法测定。

3. PMTMPO·对 AA 的阻聚采用前法进行^[6]

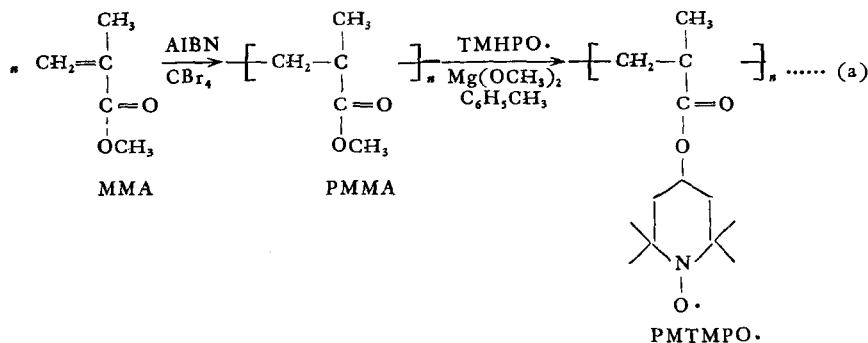
4. 仪器

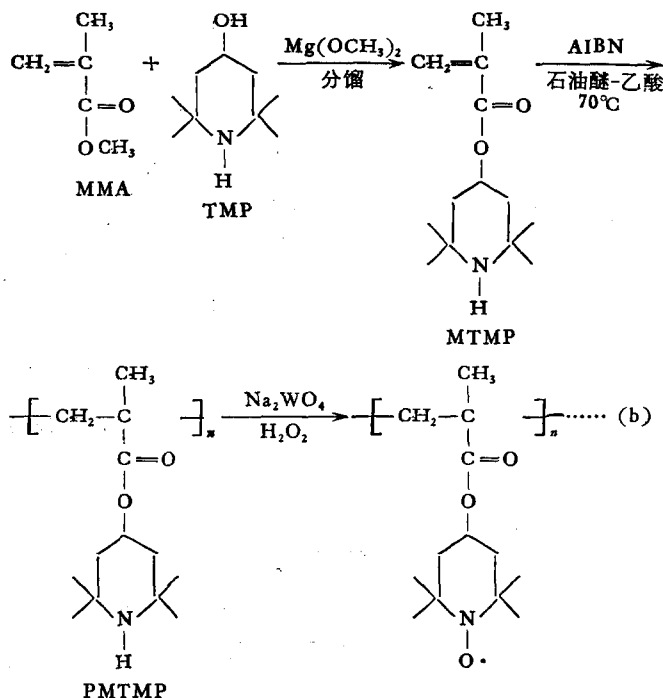
红外光谱 FI-5DX, KBr 压片。元素分析用 Kjeldahl 定氮法。TGA 用 Dupont-1090, N_2 气氛, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮氧自由基相对浓度测定参照文献方法^[12]用 RS-200D EPR 仪。 $\bar{M}_n$ 用 Knauer-VPO 仪, 苯为溶剂。

结 果 讨 论

1. PMTMPO·的合成

据报道, 侧链连接四甲基哌啶氧自由基的 PMMA, 多系 PMTMP 经氧化得到 PMTMPO·^[9,10]。这些制法均未进行聚合物分子量控制, 故所得 PMTMPO·分子量大, 难溶解、不适用作阻聚剂。为制得分子量适宜且溶解性好的 PMTMPO·, 我们采用如下方法合成:





(1) MMA 的分子量控制

1985 年 Левишин 等在 70°C 用 CBr_4 作链转移剂, 制得最小分子量为 2×10^4 PMMA, 并测得 $C_{\text{CBr}_4} = 0.29^{[13]}$ 。我们曾试用异丙醇结果不好, 后改用甲苯作溶剂, CBr_4 为链转移剂, 并提高聚合温度, 得预期的 PMMA (见表 1)

表 1 CBr_4 用量对 MMA 聚合 $\bar{M}_n$ 的影响

编 号	溶 剂	CBr_4 (W%)	AIBN (W%)	产 率 (%)	$\bar{M}_n$
I	甲苯	2	4	100	5000
II	甲苯	5	4	100	2800
III	甲苯	10	4	100	1500
IV	甲苯	15	4	100	1100
V	甲苯	20	4	85	830

MMA: 甲苯=1:1(V), 聚合时间: 6h, 温度: 115°C 。

从表 1 可见, 改变 CBr_4 用量可制得低分子量的 PMMA。其 $\bar{M}_n$ 与 CBr_4 用量的变化符合 m_{xy} 方程^[15]。用 $\bar{X}_n$ 的倒数对 $[\text{CBr}_4]/[\text{MMA}]$ 作图, 呈良好线性关系(图 1)利用线性回归得直线方程:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = 9.4 \times 10^{-3} + 1.843[\text{CBr}_4]/[\text{MMA}] \quad \text{相关系数 } r = 0.9994.$$

从而得出该条件下 CBr_4 对 MMA 的链转移常数 $C_{\text{CBr}_4} = 1.843$ 。

固定 CBr_4 用量为单体重量 10%, 改变 $[\text{AIBN}]$ 和反应温度均对 PMMA 的 $\bar{M}_n$ 产生影响。图 2 和图 3 分别表示其变化。

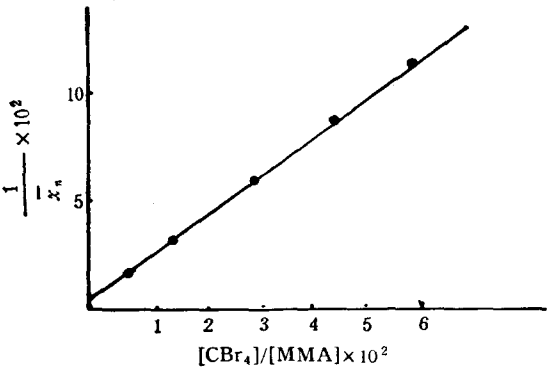


图 1 CBr₄ 用量对数均聚合度影响

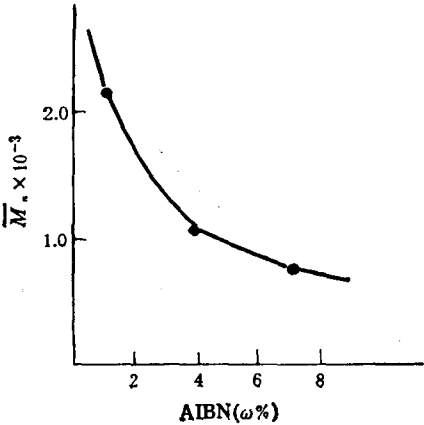


图 2 AIBN 用量对 $\bar{M}_n$ 影响

(2) MTMP 聚合分子量控制

表 2 为 AIBN 用量对 PMTMP 分子量的影响。

表 2 AIBN 用量对 MTMP 聚合分子量的影响

编 号	溶 剂	AIBN (W%)	聚合时间 (h)	产 率 (%)	$\bar{M}_n$
1	石油醚-乙酸	2	7	100	3900
2	石油醚-乙酸	4	7	98	2400
3	石油醚-乙酸	6	7	100	1500
4	石油醚-乙酸	8	7	100	1300
5	甲苯	6	22	30	

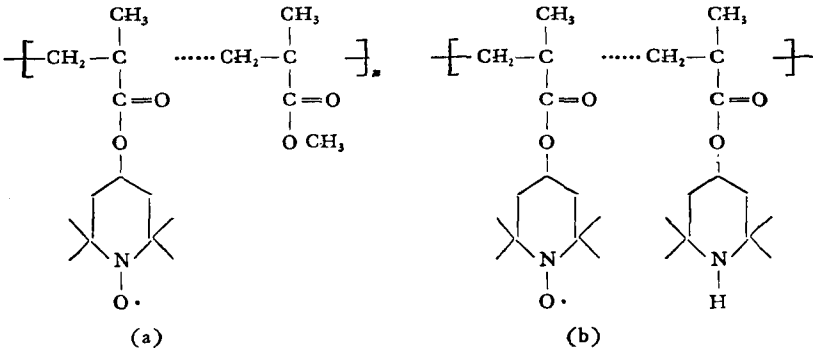
[MTMP] = 0.6mol · l⁻¹; 石油醚:乙酸=7:1(V); 聚合温度: 70℃.

从表 2 看出; MTMP 在较低温度下即可聚合为低分子量的 PMTMP。仅用石油醚, 一般观察不到聚合物生成。只有加入适量乙酸, 聚合速率方可加快。或许由于乙酸和单体中的 >N—H 成盐, 使单体活性增强^[10]。值得指出的是, 如使用 BPO 引发剂得不到 PMTMP。显然由于 BPO 将单体中 >N—H 氧化为 >NO·对聚合产生了抑制。

2. PMTMPO·的表征

(1) PMTMPO·的红外光谱

用(a)和(b)两种方法合成的 PMTMPO·结构示意图如下:



IR 分析表明; a 法 PMTMPO·中 $>C=O$ 1729cm^{-1} $-C-O-C-$ $1270, 1240, 1193$ 和 1148cm^{-1} , $>NO\cdot$ 1364cm^{-1} . b 法 PMTMPO·中 3410cm^{-1} 为未被氧化的 $>N-H$, 1726cm^{-1} $>C=O$, 1230 和 1151cm^{-1} $-C-O-C-$, 1364cm^{-1} $>NO\cdot$ [14].

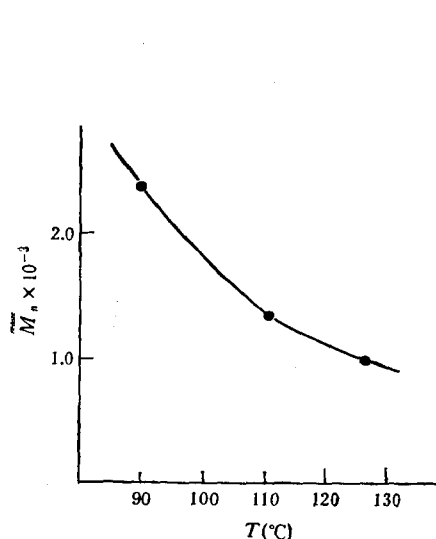
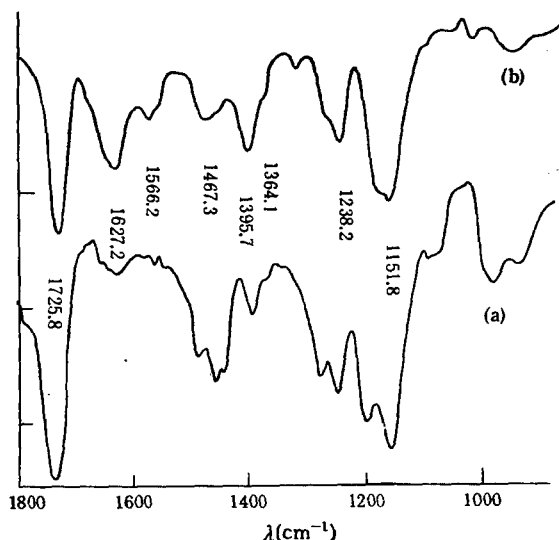
图3 聚合温度对 $\bar{M}_n$ 影响

图4 PMTMPO·的红外光谱图

(2) PMMA 分子量对酯交换程度影响

对 a 法 PMTMPO·的元素分析表明, PMMA 低聚物分子量大小对酯交换程度产生影响。PMMA 分子量过大或过小均不利于酯交换。结果见表 3。

(3) PMTMPO·的 EPR 分析

对两种方法制得 PMTMPO·进行 EPR 测定,均显示典型 $>NO\cdot$ 三线谱 [10]。

取 b 法制备的诸样品,在相同条件下测试 EPR,并以中央峰相对强度确定 $>NO\cdot$ 相对浓度 [12]。

表3 PMMA 分子量对 PMTMPO·(a)含氮量影响

PMMA $\bar{M}_n$	5000	1500	830
PMTMPO· (N%)	1.03	2.74	1.42

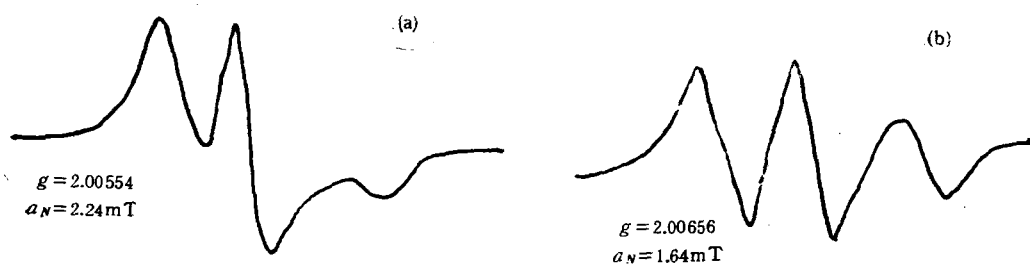


图5 PMTMPO·的 EPR 谱(溶剂苯 25°C)

结果显示; PMTMPO•的 EPR 峰相对强度随分子量增大而减小, 但阻聚效果却随 EPR 中央峰相对高度增加即 $\text{>NO}\cdot$ 浓度增大而增加。

(4) PMTMPO•的 TGA 测定当引入 PMMA 后, PMTMPO•热稳定性显著提高。不同含氮量的 PMTMPO•(a) 的 TGA 谱表现出较小差异(图 7)。含氮量较高的 2[#]样品, 起始失重率较其它两个样品大。300℃后的大幅度失重可能为分子链中单体的降解。三个样品起始失重率的比值 1[#]:2[#]:3[#] = 1.00:3.10:1.06, 与它们含氮量比值接近。550℃后含氮量较大的 2[#]样品剩余量最大, 这些似乎都与含氮量有关。

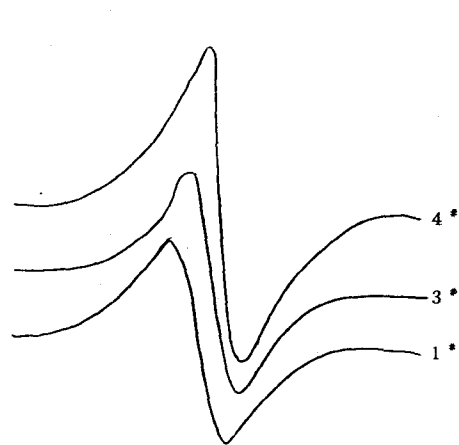


图 6 PMTMPO•(b)样品 EPR 谱
(固体样品 5.0mg)
1[#] $\overline{M}_n = 3900$; 3[#] $\overline{M}_n = 1500$;
4[#] $\overline{M}_n = 1300$.

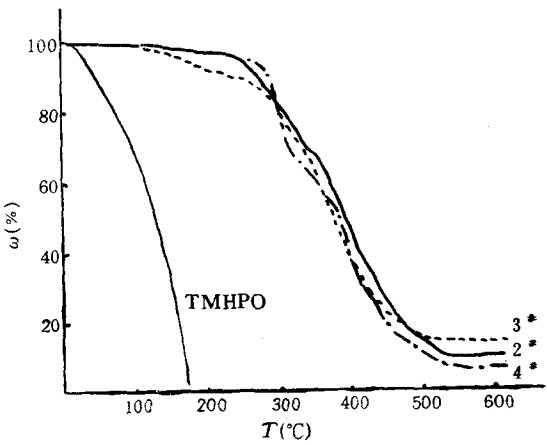


图 7 PMTMPO•(a)样品的 TGA 分析
2[#]—— N% = 1.03; 3[#]..... N% = 2.74;
4[#] . — . — N% = 1.42.

3. PMTMPO•的阻聚作用

实验表明; PMTMPO•对常用的单体如: St、AN、AA、MMA 等在室温下有着较好的溶解性能。作者观察了 PMTMPO•对 AA 在 AIBN 引发下阻聚试验, 表明其效果

表 4 PMTMPO•和其它阻聚剂对 AA 聚合的影响
(AA5ml AIBN 10000ppm 温度 90℃±0.2℃)

阻聚剂 (ppm)	混浊-爆炸时间 (s)	阻聚剂 (ppm)	混浊-爆炸时间 (s)
空白	60	PMTMPO• (b) (1000)	111
TMHPO•(10000)	337	1 [#] ($\overline{M}_n = 3900$) (5000)	189
BQ (5000)	89	(10000)	250
BQ (10000)	102	3 [#] ($\overline{M}_n = 1500$) (1000)	116
HQ (10000)	90	(5000)	212
CA (10000)	66	(10000)	313
PMTMP (5000)	89	4 [#] ($\overline{M}_n = 1300$) (1000)	124
TBC (10000)	116	(5000)	222
PT (10000)	120	(10000)	383

BQ、HQ、CA、TBC 和 PT 分别为苯醌、对苯二酚、四氯苯醌、对叔丁基邻苯二酚和酚噻嗪。

优于一些通用的阻聚剂。阻聚实验用混浊-爆炸法评价^[5]。结果见表 4。

从表 4 结果可见: PMTMPO·与小分子的 TMHPO·对 AA 有相似的阻聚效果, 且分子量较低的 4# 样品还略优于 TMHPO·。由此可见; PMTMPO·的阻聚能力取决于分子中 $>\text{NO}\cdot$ 的量, 对于 PMTMPO·(b), 其阻聚能力与 EPR 方法测定的 $>\text{N}-\text{O}\cdot$ 相对浓度一致。

表 5 PMTMPO·-BQ-PT 混合对 AA 的阻聚结果

编 号	阻聚剂 (ppm)	混浊-爆炸时间 (s)
1	PMTMPO· (2500) BQ(2500)	228
2	PMTMPO· (10000) BQ (10000)	450
3	PMTMPO· (5000) BQ (5000) PT (1000)	585
4	PMTMPO· (10000) BQ (10000) PT (1000)	780
5	PMTMPO· (10000) BQ (10000) PT(5000)	5400

PMTMPO·(a) 法样品 III*($\bar{M}_n = 1500$);

AA 5ml, AIBN 10000ppm, 聚合温度: $90^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

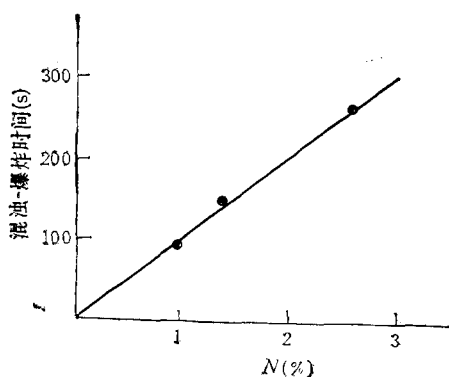


图 8 PMTMPO·(a) 含氮量与阻聚时间关系

对于 PMTMPO·(a) 阻聚功效也与分子中 $>\text{N}-\text{O}\cdot$ 浓度有关, 实验表明; PMTMPO·(a) 中氮含量高者对 AA 的阻聚效果越好。BQ 对缺电子单体 AA 的阻聚效果甚差。但与 PMTMPO·混合使用时, 可使阻聚能力成倍提高, 如再和 PT 一起混合, 效果更佳(表 5)。这一现象表明; 含有稳定 $>\text{NO}\cdot$ 官能团的大分子阻聚剂 PMTMPO·和小分子 TMHPO·一样, 与醌类间也存在着均匀的协同效应^[6]。

参 考 文 献

- [1] Rozantsev, E.G., and Sholl, V.D., *Synthesis*, **1971**, 3, 190; **1971**, 8, 401.
- [2] Young, R.H., Martin, R.L., Fertozi, D., Brewer, D., and Kagser, R., *Photochem. Photobiol.*, **1973**, 17, 233.
- [3] Usilton, J. T., and Patel, A. R., *Polymer Preprints*, **1977**, 18(1), 393.
- [4] Keisuke, M., and Shoji, M., *Ger. Offen*, **1971** 2, 040, 083.
- [5] 张自义、刘照蓉, 高分子通讯, **1980**, 3, 182.

- [6] 张自义、魏秀英, 高等学校化学学报, **1983**, 4(2), 244.
- [7] 张自义、刘照蓉、魏秀英, 高等学校化学学报, **1986**, 7(9), 845.
- [8] 张自义、沈一丁、张琳, 化学世界, **1983**, 5, 83.
- [9] “高分子实验技术”复旦大学出版社, **1983**, p.354.
- [10] Kurosaki, T. Lee, K.W., and Okawara, M., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1972**, 10, 3295.
- [11] 张自义, 兰州大学学报(自然科学版) **1980**, 2, 112.
- [12] Hodgeman, D.K.C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, **1981**, 19, 807.
- [13] Лешин, В.В., Зилбьерман, Е.Н., Абрамова, Л.И., Турилова, Н.И., *Хим. Хим. Техн.*, **1986**, 29(5), 114.
- [14] Karrer, F.E., *Macromol. Chem.*, **1980**, 181, 595.
- [15] Mayo, F.R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, 65, 2324.

INHIBITING EFFECT ON THE RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS

XIV. STUDIES ON THE SYNTHESIS OF THE OLIGOMER OF POLY-4- METHACRYLOYLOXY-2, 2, 6, 6-TETRAMETHYLPYPERIDINE-1-OXIDE AND ITS INHIBITION ON POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID

ZHANG Ziyi, LI Zhaolong, LI Baoqing and CHENG Jianxin

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou, Post code: 730000)

ABSTRACT

The oligomer of poly-4-methacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxide (PMTMPO.) has been prepared by ester exchange reaction of its precursor oligomer ($\bar{M}_n$ range from 10^4 — 5×10^3) with 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxylpiperidine-1-oxide (TMHPO) in presence of magnesium methoxide. Other kind of PMTMPO. was also obtained by controlling polymerization of 4-methacryloyloxy-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine (MTMP) in petroleum ether and acetic acid. The structure of the resultant stable radical oligomer was characterized by IR. EPR and TGA techniques. The inhibiting effect of PMTMPO for bulk polymerization of acrylic acid, initiated by AIBN, at 90°C has been studied. The results show that the efficiency of inhibition was found to depend on the concentrations of the nitroxyl radical in PMTMPO.

Key words Nitroxyl stable radical, Oligomer, Inhibition, Acrylic acid