

# 溶剂对 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<sup>\*</sup>

梁文忠 赵瑞年

(中国科学院化学研究所)

## 摘 要

本文研究了溶剂对 4-甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯 (TMPM) 与苯乙烯 (St) 自由基共聚的影响。其共聚活性与 TMPM 在不同溶剂中  $\beta$ -C 上质子化学位移差 ( $\Delta\delta H$ ) 之间存在着较好的线性关系。

TMPM-St 共聚物是性能良好的高分子型稳定剂。此体系的共聚合及其共聚物用于丙纶改性的研究已有报道<sup>[1-3]</sup>, 本文研究了石油醚 (P)、苯 (Bz)、氯苯 (CB)、吡啶 (Py) 和二甲基甲酰胺 (DMF) 等溶剂对 St-TMPM 共聚活性和共聚速率的影响, 探讨了共聚活性与单体在溶剂中的结构参数之间的关系。

## 实 验 方 法

TMPM 按文献[4]纯化。St 和偶氮二异丁腈 (AIBN) 按常法纯化。聚合用溶剂均为分析纯; 石油醚沸程为 90°—120°C。所用溶剂经分子筛脱水重蒸。

将单体、AIBN 和溶剂, 按一定比例加入带真空活塞帽的磨口聚合管中, 在干冰浴中以常法用高纯氩气置换体系三次, 关闭活塞; 聚合管置于  $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$  水浴中, 充分摆动, 使单体聚合。以 DMF 为溶剂所得共聚物, 用水沉淀后, 再用正庚烷沉淀; 从其他溶剂中所得共聚物均用正庚烷沉淀。所有沉淀物均用苯溶解, 正庚烷沉淀, 重复两次。共聚物于  $\sim 50^\circ\text{C}$  真空干燥至恒重。元素分析表明 PSt 和 PTMPM 中碳的测定值分别为 92.10% 和 69.14%, 与计算值 92.26% 和 69.29% 接近, 以测定值计算共聚物组成。

<sup>1</sup>H-NMR 系用法国 CAMECA RMN 250 核磁共振谱仪, 以四甲基硅 (TMS) 为内标测定的。

## 结 果 与 讨 论

### 1. 溶剂对 St 和 TMPM 共聚活性的影响

共聚单体配比和共聚物组成, 以 Kelen-Tüdös 公式<sup>[5,6]</sup>计算, 结果见表 1。

用 Kelen-Tüdös 公式处理表 1 结果, 得  $\xi$  和  $\eta$ ; 将  $\xi$ 、 $\eta$  作图, 见图 1, 2, 3。

<sup>\*</sup> 曾在 1982 年 4 月北京化学会学术年会上宣读, 本刊于 1983 年 1 月 24 日收到。

表 1 St( $M_1$ ) - MTMP( $M_2$ ) 共聚配比与共聚物组成

| 实 验 号 | 溶 剂 | $\bar{x}^a$ | $y^b$  | 转化率(%) |
|-------|-----|-------------|--------|--------|
| 1-1   | 石油醚 | 9.6860      | 6.0147 | 1.67   |
| 1-2   |     | 3.3404      | 2.3800 | 10.12  |
| 1-3   |     | 1.8047      | 1.6020 | 6.03   |
| 1-4   |     | 1.1553      | 1.0573 | 10.90  |
| 1-5   |     | 0.7317      | 0.9088 | 9.30   |
| 1-6   |     | 0.3279      | 0.4657 | 29.47  |
| 1-7   |     | 0.1522      | 0.2615 | 5.46   |
| 2-1   | 苯   | 4.4471      | 3.3660 | 3.61   |
| 2-2   |     | 2.2413      | 2.0013 | 28.89  |
| 2-3   |     | 1.4743      | 1.5053 | 9.43   |
| 2-4   |     | 0.9083      | 1.2024 | 11.34  |
| 2-5   |     | 0.7160      | 0.9741 | 4.80   |
| 2-6   |     | 0.3681      | 0.6574 | 17.12  |
| 2-7   |     | 0.2507      | 0.5200 | 22.89  |
| 3-1   | 氯 苯 | 6.9334      | 4.8846 | 6.88   |
| 3-2   |     | 3.5451      | 2.8910 | 5.05   |
| 3-3   |     | 1.4467      | 1.5483 | 7.94   |
| 3-4   |     | 0.8796      | 0.9623 | 8.23   |
| 3-5   |     | 0.3431      | 0.5358 | 12.58  |
| 3-6   |     | 0.2395      | 0.4311 | 17.08  |
| 4-1   | 吡 啶 | 4.9119      | 3.1539 | 4.64   |
| 4-2   |     | 3.9851      | 2.6170 | 2.77   |
| 4-3   |     | 1.9483      | 1.5849 | 5.93   |
| 4-4   |     | 1.3052      | 1.1819 | 2.74   |
| 4-5   |     | 0.9231      | 0.9666 | 8.27   |
| 4-6   |     | 0.4162      | 0.5432 | 12.78  |
| 4-7   |     | 0.2313      | 0.4042 | 14.67  |
| 5-1   | DMF | 4.8234      | 2.5334 | 6.22   |
| 5-2   |     | 3.1379      | 1.5400 | 6.17   |
| 5-3   |     | 1.6926      | 1.1329 | 9.02   |
| 5-4   |     | 0.8081      | 0.6481 | 7.70   |
| 5-5   |     | 0.4686      | 0.4730 | 5.30   |
| 5-6   |     | 0.2698      | 0.2787 | 2.98   |
| 6-1   | 本 体 | 5.3309      | 3.5190 | 7.33   |
| 6-2   |     | 5.3305      | 2.3990 | 9.06   |
| 6-3   |     | 2.2746      | 1.5372 | 2.63   |
| 6-4   |     | 1.7351      | 1.2231 | 11.28  |
| 6-5   |     | 1.0483      | 1.0000 | 14.06  |
| 6-6   |     | 0.6729      | 0.6999 | 3.62   |
| 6-7   |     | 0.3899      | 0.4176 | 3.45   |

a  $\bar{x}$  由 Kelen-Tüdös 公式算出的共聚单体配比  $M_1/M_2$ b  $y$  为共聚物链节  $m_1/m_2$

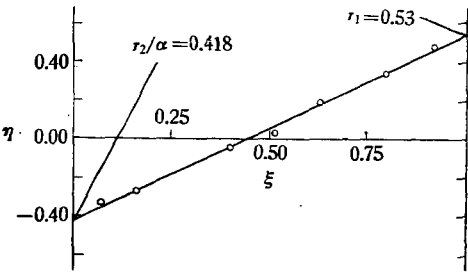


图1 St-TMPM 在石油醚中共聚 (60℃);  $\alpha = 1.18$

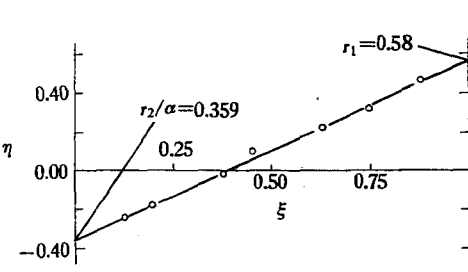


图2 St-TMPM 在苯中共聚 (60℃);  $\alpha = 0.834$

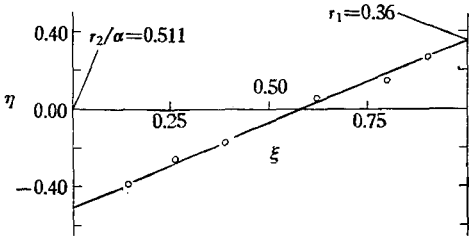


图3 St-TMPM 在 DMF 中共聚(60℃);  $\alpha = 1.55$

用最小二乘法计算  $r_1$ 、 $r_2$ ；求出其误差范围。通过 Alfrey-Price 方程<sup>[7]</sup>求出  $Q_2$  和  $e_2$ ，结果列于表 2。

表 2 St( $M_1$ ) - TMPM( $M_2$ ) 共聚参数<sup>a</sup>

| 溶 剂                 |                    | $r_1$           | $r_2$           | $r_1 \times r_2$ | $Q_2$ | $e_2^b$ |
|---------------------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|-------|---------|
| 给质子能力<br>( $E_T$ )  | 介电常数( $\epsilon$ ) |                 |                 |                  |       |         |
| 石油醚 30.9            | 2.01               | $0.53 \pm 0.02$ | $0.49 \pm 0.02$ | 0.26             | 0.75  | 0.36    |
| 苯 <sup>c</sup> 34.5 | 2.28               | $0.58 \pm 0.01$ | $0.30 \pm 0.01$ | 0.17             | 0.60  | 0.52    |
| 氯苯 37.5             | 5.61               | $0.60 \pm 0.01$ | $0.41 \pm 0.02$ | 0.25             | 0.63  | 0.38    |
| 吡啶 40.2             | 12.3               | $0.49 \pm 0.03$ | $0.44 \pm 0.03$ | 0.20             | 0.76  | 0.44    |
| DMF 43.8            | 36.7               | $0.36 \pm 0.02$ | $0.79 \pm 0.05$ | 0.28             | 1.13  | 0.32    |
| 本体                  |                    | $0.44 \pm 0.02$ | $0.60 \pm 0.05$ | 0.26             | 0.91  | 0.31    |

a 单体浓度  $1.60 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ， $[\text{AIBN}]$  为  $1.60 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   
b  $e_1 = -0.80$   $Q_1 = 1.0$   
c  $r_1 = 0.60 \pm 0.02$ ， $r_2 = 0.31 \pm 0.01$  (胡昌等，高分子通讯 1981(4)257)

由表 2 知：共聚体系的  $r_1$ 、 $r_2$  在石油醚中较接近，在 Bz 和 DMF 中相差大；其  $Q_2$  序列为： $Q_2(\text{Bz}) \leq Q_2(\text{CB}) < Q_2(\text{P}) \leq Q_2(\text{Py}) \leq Q_2(\text{DMF})$ ，即 TMPM 在 Bz 中活性最小，在 DMF 中活性最大。

2. 溶剂对共聚速度的影响

为了进一步探讨溶剂对单体共聚的影响，测定了不同配比下的 St-TMPM 在 Bz 和 DMF 中的共聚速度，结果见图 4。由图 4 知：St-TMPM 共聚速度介于 St 和 TMPM 的

均聚速度之间,且随单体配比中 TPM 增加而上升;在 Bz 和 DMF 中,其在变化程度上虽有差别,但变化规律是一致的。TPM 在 DMF 中均聚速度大于在苯中的,而 St 在这两种溶剂中的均聚速度基本相同,这表明溶剂对 TPM 聚合活性有影响,对 St 的聚合活性基本无影响。

### 3. 共聚活性与单体在溶剂中的结构参数间的关系

为了描述这种关系,Itō 等测定了单体在共聚溶剂中的烯键和酯基的红外光谱位移<sup>[8]</sup>,但一些体系的  $r_1$ 、 $r_2$  与单体烯键和酯基的吸收峰位移之间不存在规律性的关系<sup>[9,10]</sup>。以文献[8,9]方法,将  $r_1$ 、 $r_2$  对溶剂给质子能力( $E_T$ )或溶剂介电常数( $\epsilon$ )作图,得图 5、图 6。由图 5 知: $r_1$ 、 $r_2$  与溶剂  $E_T$  之间不存在线性关系;由图 6 知,石油醚与苯的  $\epsilon$  接近,但石油醚中的  $r_2$  远偏离直线。类似情况也出现于其他共聚体系中<sup>[10,11]</sup>。由此可见,不能简单地用溶剂的一些物理参数来描述溶剂对共聚活性的影响。本工

作测定了在近似共聚条件下,溶剂中单体的  $^1\text{H-NMR}$  谱图,结果见表 3。由表 3 可知,St 在不同溶剂中的  $\beta\text{-C}_2$  上质子化学位移差的变化不大,而 TPM 的则变化较大,这与图 4 的结果相一致。

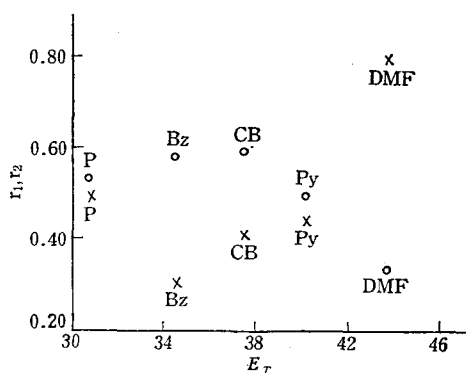


图 5  $r_1$ 、 $r_2$  与溶剂给质子能力( $E_T$ )的关系

○—— $r_1$ ; ×—— $r_2$

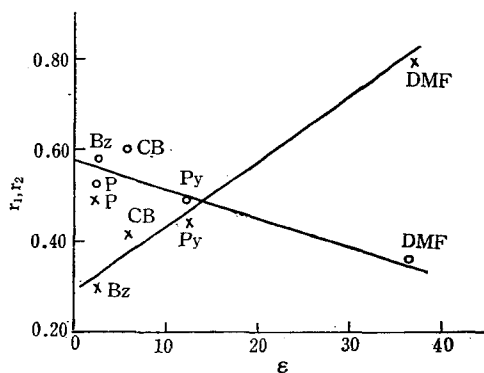


图 6  $r_1$ 、 $r_2$  与溶剂介电常数( $\epsilon$ )的关系

○—— $r_1$ ; ×—— $r_2$

以  $r_1$ 、 $r_2$  与溶剂中 TPM 上  $\beta\text{-C}$  的质子化学位移差作得图 7。由图 7 知,在不同溶剂中共聚, St-TPM 的  $r_1$ 、 $r_2$  与 TPM 上  $\beta\text{-C}$  的质子化学位移差 ( $\Delta\delta\text{H}$ ) 之间存在较好的线性关系。

末端为苯乙烯链节的链自由基具有负电性<sup>[9,12]</sup>, DMF 具有

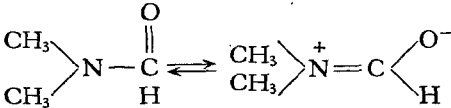
表 3 St 和 TPM 在溶剂中的化学位移(ppm)<sup>a, b</sup>

| 溶 剂              | <div><math display="block">\begin{array}{c} \text{H}_B \\ \text{H}_A \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{H}_D \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}</math></div> |                    |                        |                    | <div><math display="block">\begin{array}{c} \text{H}_b \\ \text{H}_a \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ H}_c \\ \text{COO} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}</math></div> |                    |                        |                    |                                     |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|-------------------------------------|
|                  | $\delta\text{H}_A$                                                                                                                                                              | $\delta\text{H}_B$ | $\Delta\delta\text{H}$ | $\delta\text{H}_D$ | $\delta\text{H}_a$                                                                                                                                                                                                                                                                                           | $\delta\text{H}_b$ | $\Delta\delta\text{H}$ | $\delta\text{H}_c$ | $\delta\text{H}_\alpha-\text{CH}_3$ |
| 石 油 醚            | 5.58                                                                                                                                                                            | 5.07               | 0.51                   | 6.57               | 5.96                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 5.36               | 0.60                   | 5.19               | 1.86                                |
| 苯                | 5.58                                                                                                                                                                            | 5.05               | 0.53                   | 6.56               | 6.10                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 5.31               | 0.79                   | 5.28               | 1.90                                |
| 氯 苯              | 5.58                                                                                                                                                                            | 5.07               | 0.53                   | 6.56               | 6.07                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 5.38               | 0.69                   | 5.23               | 1.90                                |
| 吡 啶              | 5.70                                                                                                                                                                            | 5.16               | 0.54                   | 6.69               | 6.10                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 5.47               | 0.63                   | 5.29               | 1.93                                |
| DMF              | 5.79                                                                                                                                                                            | 5.20               | 0.59                   | 6.77               | 5.98                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 5.54               | 0.44                   | 5.17               | 1.89                                |
| 苯乙烯 <sup>c</sup> |                                                                                                                                                                                 |                    |                        |                    | 6.06                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 5.54               | 0.52                   | 5.23               | 1.89                                |

a 单体浓度为 1.60mol · l<sup>-1</sup>;温度为 60℃

b  $\Delta\delta\text{H} = \delta\text{H}_A - \delta\text{H}_B$  或  $\delta\text{H}_a - \delta\text{H}_b$

c 本体共聚



结构<sup>[33]</sup>, TPM 在石油醚中的  $\delta\text{H}_b$  比在 DMF 中的小,这可能是在 DMF 中, TPM 双键上的电子密度比石油醚中的低,相当于 DMF 对 TPM 的双键起了去屏蔽作用,而使  $\delta\text{H}_b$  走向低场。在 DMF 中, TPM 双键的电子密度降低,增加了与苯乙烯链节的链自由基的共聚活性。在苯中, TPM 的  $\delta\text{H}_b$  比在石油醚中的小,表明苯对哌啶酯基有作用。根据烯氢计算公式<sup>[4]</sup>, TPM 在苯中的  $\Delta\delta\text{H}$  与石油醚中的不同。苯是给电子溶剂,与哌啶酯基的作用可能使 TPM 双键上电子密度增加,从而降低了与苯乙烯链自由基的共聚活性。

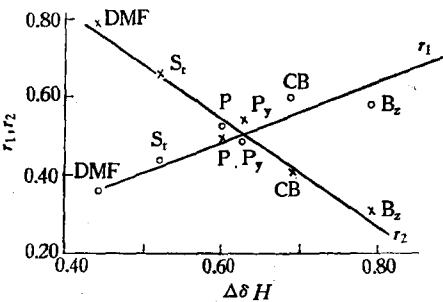


图 7  $r_1$ 、 $r_2$  与 TPM 的化学位移差( $\Delta\delta\text{H}$ )的关系

表 2 中 St-TMPM 在苯、DMF 以及本体共聚中的  $r_1$  与文献上 St-MMA 在相似条件下的  $r_1$  接近<sup>[8,9,15-18]</sup>,由此可知尽管 TPM 带有庞大的哌啶基团,因它不直接连在双键上,故对末端为苯乙烯键节的链自由基的共聚活性影响较小,接近于 MMA 与 St 的共聚活性。表 3 中 TPM 在苯中的  $\Delta\delta\text{H}$  与 MMA 在苯中的  $\Delta\delta\text{H}$  接近<sup>[49]</sup>,这可能是两种单体在苯中有着相近的共聚活性的内在根据。

为了探讨溶剂对 TPM 的链自由基活性的影响,测定了 70℃ 时聚 TPM 在 B<sub>2</sub> 和 DMF 中的  $\delta H_c$  分别为 5.30ppm 和 5.09ppm; 由此及表 3 可知,溶剂对单体和聚合物中的哌啶酯基的作用是一致的,由此推论,末端为 TPM 链节的链自由基上的  $\delta H_c$ , 在苯中比在 DMF 中大,故溶剂对自由基活性存在着影响。其作用机理,有待进一步探讨。

**致谢** 本工作的元素分析、NMR 谱图由本所元素分析组和核磁组测定。本工作得到王葆仁教授关怀与指导,在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Kurosaki, T., Lee, K. W., Okawara, M., *J. Polym. Sci., A-1*, **1972**, *10*, 3295.
- [2] 吕起镐,郑国秀,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.
- [3] 冯汉保,周祥凤,梁文忠,吕起镐,赵瑞年,高分子通讯, **1981**(1), 37.
- [4] 梁文忠,赵瑞年,化学试剂, **1981**(5), 37.
- [5] Kelen, T., Tüdös, F., Turcsányi, B., *J. Polym. Sci., A-1*, **1977**, *15*, 3047.
- [6] Mcfarlane, R. C., Reilly, P. M., O'driscoll, K. F., *J. Polym. Sci., A-1*, **1980**, *18*, 251.
- [7] Alfrey, T., Price, C., *J. Polym. Sci.*, **1947**, *2*, 101.
- [8] Ito, T., Otsu, T., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A3**, **1969**, 197.
- [9] Bonta, G., Gallo, B. M., *Polymer* **1975**, *16*, 429.
- [10] Cameron, G. G., Esslemont G. F., *Polymer* **1972**, *13*, 435.
- [11] Van Der Meer, R., Aarts, M. W. A. M., German, A. L., *J. Polym. Sci., A-1*, **1980**, *18*, 1347.
- [12] Tsuda, K., *J. Polym. Sci., A-1*, **1968**, *6*, 41.
- [13] Ronayne, T., Williams, D. H., "Ann Rev. NMR Spectroscopy" Vol 2, London, Academic Pr., **1969**, p. 83—124.  
梁晓天,核磁共振-高分辨氢谱的解析和应用,科学出版社, **1976**, p. 264.
- [14] Matter, U. E., Pascual, C., Pretsch, E., Pross, A., Simos, W., Sternhell, S., *Tetrahedron*, **1969**, *25*, 691.
- [15] Kamachi, M., Fujii, M., Ninomiya, S., Katsuki, S., Nozakura, S., *Polymer J.*, **1981**, *13*, 41—50.
- [16] Wall, F. T., Florin, R. E., Delbecq, C. J., *J. Am. Chem. Sci.*, **1950**, *72*, 4769.
- [17] Lewis, F. M., Walling, C., Cummings, W., Briggs, E. R., Mayo, F. R., *J. Am. Chem. Sci.*, **1948**, *70*, 1519.
- [18] Russo, S., Gallo, B. M., Bonta, G., *Chim. Ind. (Milan)* **1972**, *54*, 521.
- [19] Allen, P. E. M., Bateup, B. O., *Europ. Polym. J.*, **1973**, *9*, 1283.

## THE EFFECT OF SOLVENT UPON RADICAL COPOLYMERIZATION OF 2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-PIPERIDINYL METHACRYLATE WITH STYRENE

LIANG Wenzhong and ZHAO Ruinian

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

### ABSTRACT

The radical copolymerization of 2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinyll methacrylate (TPM) with styrene has been studied in various solvents: benzene, chlorobenzene, pyridine, dimethyl formamide and petroleum ether. The reactivity ratios were calculated by the linear graphical method of Kelen-Tüdös. It is observed that in all these systems there is a marked solvent effect on both  $r_1$  and  $r_2$ , which can be correlated to the difference in chemical shifts of  $\beta$ -olefinic protons of TPM.