

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)

摘 要

本文研究了不同引发体系对带受阻胺基团的单体 4-甲基丙烯酸 2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯(TMPM)自由基聚合的影响。分析比较了偶氮型引发剂和过氧化物引发聚合的结果,并讨论了以过氧化苯甲酰(BPO)引发 TMPM 聚合的阻聚机理。发现 TMPM 与 BPO 反应生成一个新的化合物——4-甲基丙烯酸-N-苯甲酰氧基 2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯。用 IR、ESR、NMR 及质谱等方法,对此化合物的结构进行了测定与表征。

高分子型稳定剂具有性能稳定,不易流失等优点,近年来受到广泛重视。将带稳定性基团的单体聚合是其主要合成方法。但是一般认为这类单体在自由基聚合中起阻聚作用^[1,2],因此,它们的聚合行为常出现一些特殊现象。

本文对 TMPM 自由基聚合进行了研究,分析比较了采用不同引发体系的聚合结果,讨论了阻聚机理,并对 TMPM 与 BPO 反应产物的结构进行了表征。

实 验 部 分

TMPM 由本实验室合成,产物用丙酮-水重结晶二次,熔点 59.5—60℃。4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧稳定自由基(TMPO·)参照文献^[3]方法合成,熔点 70—72℃,测得强 ESR 信号。其他试剂及单体均按常法纯化后使用。

聚合方法 将一定量的单体、溶剂和引发剂加入聚合管中,反复抽空充氮以排除空气后密封,在恒温浴中聚合,然后分离纯化产物,于 40℃ 减压干燥至恒重。

结 果 与 讨 论

TMPM 是带有受阻胺基团的甲基丙烯酸酯单体。它既含有能进行聚合的碳碳双键,在酯基上又有能生成氮氧稳定自由基的四甲基哌啶基团。众所周知,稳定的氮氧自由基具有捕捉自由基的功能。因此在不同聚合条件下, TMPM 的聚合行为将表现出明显的差别。

* 1983年1月20日收到。曾在庆祝中国化学会成立五十周年论文报告会上宣读(1982年9月,南京)

1. 用 AIBN 引发 TPM 聚合

以石油醚为溶剂, 单体浓度为 2.2 摩尔/升, AIBN 为单体重量的 0.75%, 于 80°C 进行聚合, 见图 1。由图 1 可知, TPM 聚合速度甚快, 反应 160 分钟聚合物收率接近 80%。聚合反应未见明显诱导期。聚合速度、转化率随时间的变化符合一般自由基聚合规律。

2. 用 AIBN、ABVN 引发 TPM-St 共聚合

以石油醚为溶剂, TPM:St = 1:4 (摩尔比), 引发剂量为单体总重量的 1%。分别采用 AIBN、ABVN 等引发剂, 于 60°C 进行共聚合。结果表明以不同的偶氮型引发剂引发共聚合, 反应都能顺利进行。

3. 单体组成对 TPM-St 共聚合的影响

以 AIBN 为引发剂, 石油醚为溶剂, 于 80°C 进行 TPM-St 共聚合, 见图 2。由图 2 可知, 共聚合速度与 TPM-St 单体配比的关系, 与 MMA-St 共聚合的情况相似^[4]。由此可见, 在以 AIBN 引发的条件下, TPM 对自由基聚合并未产生干扰作用。

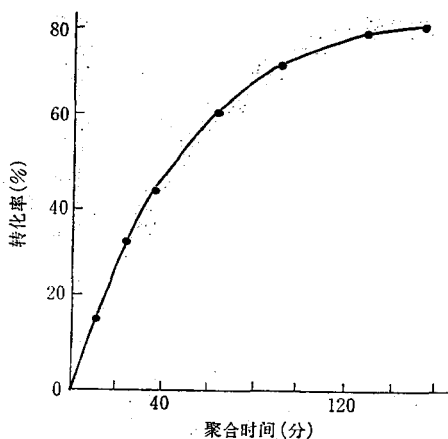


图1 AIBN 引发 TPM 聚合
AIBN/TPM = 0.75/100 (wt.)
[TPM] = 2.2 mole/L.
溶剂: 石油醚; 温度 80°C.

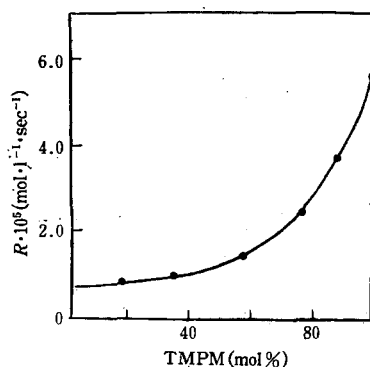


图2 单体组成与聚合速度的关系
AIBN: 单体总重量 = 1:100
单体总浓度 [St] + [TPM] = 3.3 mol/L
溶剂: 石油醚, 温度 80°C, 时间 1 小时.

4. 用过氧化物引发聚合

分别用 BPO、LPO 及 DCPD* 等过氧化物引发 TPM 均聚及 TPM-St 共聚合, 结果列于表 1。

由表 1 可知; 除 LPO 引发得到少量聚合物之外, 用 BPO、DCPD 等引发聚合反应未能进行。

以 BPO 引发聚合, 随着时间的延长, 反应液颜色逐渐变深, 析出结晶。用石油醚为溶剂重结晶二次, 得橙色结晶。将其溶于苯中, 用 ESR 鉴定, 测得强的电子自旋共振信号, 见图 3。按常规方法计算出超精细分裂常数 (hyperfine splitting constant) a_N 为 17.0 高

* DCPD: 过氧化二碳酸二环己酯。

表1 BPO、LPO、DCPD 引发 TPM、St 聚合*

TPM:St (重量比)	引发剂 种类	引发剂/单体 (重量%)	聚合温度 (°C)	时 间 (小时)	聚合物 收率(%)
1:4	BPO	1	80	4	0
1:2	BPO	1.5	80	4	0
1:2	BPO	1	80	4	0
1:0	BPO	2	80	4	0
1:0	BPO	3	80	4	0
1:2	DCPD	1	60	4	0
1:4	LPO	1	80	6	少量
1:4	LPO	1	80	12	少量

* 溶剂: 石油醚, 单体浓度: 500 克/升

斯, 与文献报道^[5]相一致。由此可见 TPM 被氧化生成4-甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧稳定自由基 (TMPMO·)。在 ESR 谱图上具有明显的三线峰, 这可能是由于氧原子上的未配对电子, 与氮原子核的自旋发生磁相互作用所致。Coppinger 等^[6]曾对此作出类似的解释。

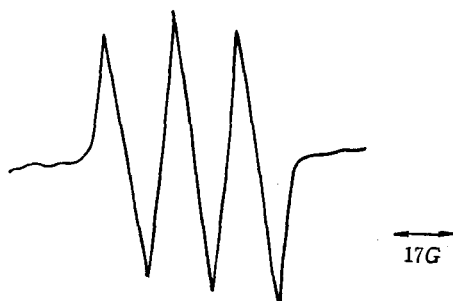


图3 TMPMO· ESR 谱图

溶剂: 苯; 室温。

为了对比, 将2,2,6,6-四甲基哌啶酮-4(TMPD) 与 BPO 在相同条件下反应, 观察到相似的现象。由此可知, 在反应过程中, TPM 及 TMPD 的仲胺基被氧化生成氮氧稳定自由基而呈现橙红色。文献也报导带2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基的衍生物呈橙红色^[7,8]。

5. TMP 及 TMPO·对自由基聚合的影响

在相同反应条件下, 于 AIBN 引发 St、MMA 及 TPM 聚合体系中, 分别加入单体重量 1.4—15.7% TPM 的母体化合物 2,2,6,6-四甲基哌啶醇-4(TMP) 及相应的氮氧稳定自由基 (TMPO·), 观察对聚合的影响。结果表明添加 TMP 对聚合没有明显影响; 而 TMPO·则对聚合起阻聚作用。

用 AIBN 引发 TPM 分别与乙酸乙烯酯、丙烯腈、甲基乙烯酮、MMA 共聚合, 反应都顺利进行^[9,10]; 但当换用 BPO 引发时, 都出现阻聚现象。分别用 AIBN、BPO 引发 2,2,6,6-四甲基哌啶丙烯酸酯 (TMPA) 均聚及与 St 共聚合, 也得到与上述相似的结

果。

综上所述可见, 用 AIBN 引发时, 分解生成的异丁腈自由基与 TPM 碳碳双键加成, 随后进行聚合; 而用 BPO 引发时, TPM 氧化生成相应的稳定自由基 TPMO $\cdot$, 从而起阻聚作用。

6. TPM 与 BPO 反应产物的测定与表征

将 TPM 与 BPO 在石油醚中于 80℃ 反应, 观察到随着反应的进行, 反应液发生如下变化: 无色→淡黄→橙红→浅橙→无色。冷却后析出结晶。过滤, 用石油醚洗涤三次, 再用乙酸乙酯为溶剂重结晶, 得无色针状结晶。熔点 154—155℃。与 TPM、TPMO $\cdot$ 及 BPO 的熔点都不相同, 示如表 2。

表 2 结晶产物、TPM、TPMO $\cdot$ 、BPO 的熔点

化 合 物	TPM	TPMO $\cdot$	BPO	结晶产物
熔点(℃)	59.5—60	88.7	104—105	154—155

我们认为 TPM 被 BPO 氧化生成 TPMO $\cdot$, 随后可能再和 BPO 分解产生的自由基相结合而生成 N-苯甲酰氧基-4-甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯 (BTMPM)。我们用元素分析、IR、ESR、NMR 及质谱等方法, 对此化合物的结构进行了鉴定和表征。

(1) 元素分析 $C_{20}H_{27}NO_4$: 计算值: C, 69.16; H, 7.85; N, 4.05 实测值: C, 68.99; H, 8.20; N, 4.00

(2) IR 谱特征吸收峰: 用 Perkin-Elmer 180 分光光度计测定(KBr 压片)。1720 cm^{-1} ($C=O$); 1650 cm^{-1} ($C=C$, $>N-O$); 1190 cm^{-1} ($C-O$); 1550, 700—800 cm^{-1} (C_6H_5 苯基)。

(3) ESR 测定: 未观察到氮氧稳定自由基 (TPMO $\cdot$) 信号。

(4) ^1H NMR: 用 CAMECA250MHz 超导核磁共振仪测定。(扫场宽度 3000 赫, 射频磁场 30 dB, 滤波 20 赫, 溶剂 $CDCl_3$)。化学位移 δ (ppm): 1.42—1.46 (CH_3^d , CH_3^e); 1.82—2.0 (H^f , H^g , CH_3^i); 5.12—5.22 (H^h); 5.5 (H^j); 6.02 (H^k); 7.22—7.3, 7.94—8.02

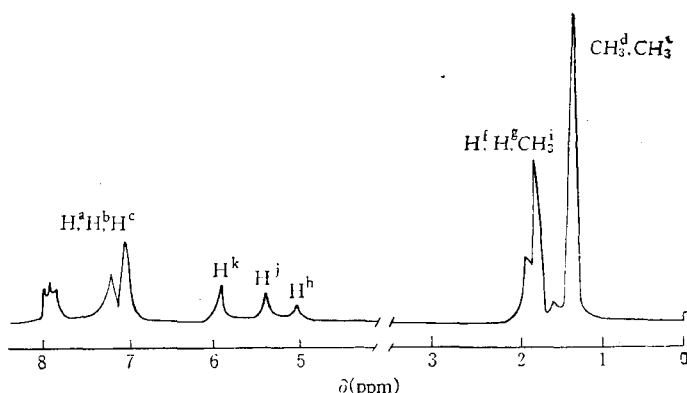
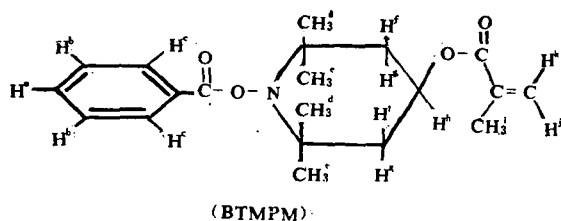


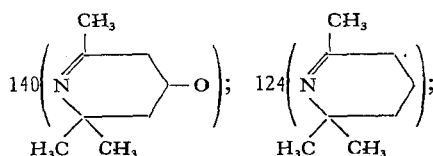
图 4 BTMPM ^1H -NMR 谱图

(H^a, H^b, H^c). 见图 5.



(5) 质谱: 用 MS-50 型质谱仪测定. m/e : 345(M^+); 330(BTMPM 失去一个 CH_3^d

或 CH_3^c 碎片峰); 244 (BTMPM 失去 $CH_2=C(CH_3)-COO$ 及一个 CH_3^d 或 CH_3^c 碎片峰);



121($C_6H_5-C(=O)-O$); 105($C_6H_5-C(=O)$). 见图 5.

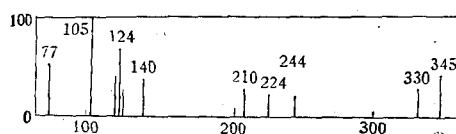


图 5 BTMPM 质谱图

致谢 元素分析由我所元素分析组测定,李立朴、傅乐虞、英新芳和黄庆文等同志分别进行核磁、顺磁、红外和质谱测试,本研究承王葆仁教授关怀,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Tirrell, D., Bailey, D. B., Vogl, O., *Polymer Preprints* 1977, 18(1), 542.
- [2] 冯汉保,周祥凤,梁文忠,吕起镭,赵瑞年,高分子通讯, 1981, (1), 37.
- [3] Розанцев, Э. Г., *Изв. АН. СССР, ОТД, ХИМ.*, 1963, 1669.
- [4] Walling, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 1930.
- [5] Kurosaki Y. Lee, K. W., Okawara, M., *J. Polym. Sci., A-1*, 1972, 10, 3295.
- [6] Coppinger, G. Swallen, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 4900.
- [7] Rozantsev, E. G., Sholl, V. D., *Synthesis*, 1971, (4), 190.
- [8] Шапиро, А. Б., *Высокомогл. Соед.*, 1973, 15 (12), 2673.
- [9] 冯汉保,周祥凤,梁文忠,赵瑞年,高分子通讯, 1982(2), 126.
- [10] 赵瑞年,王翠芳,冯汉保,陈金保,周祥凤,梁文忠,吕起镭,高分子通讯, 1981, (1), 42.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF 2,2,6,6-TETRAMETHYL PIPERIDINYL METHACRYLATE (TMPM)

ZHOU Xiangfeng and ZHAO Ruinian

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The radical homo- and copolymerization of TMPM with various initiators have been studied. It was found that, with azo-type initiators, the polymerization proceeded readily, and an increase of the concentration of TMPM in the TMPM-styrene system raised the rate of copolymerization. While with acyl peroxied initiators, the polymerization was inhibited effectively because of the formation of the stable TMPM-oxyl radical, identified by ESR. This observation was further confirmed by the adsence of inhibition effect on the addition of 2, 2, 6,6-tetramethyl 4-piperidinol to the polymerization system, whereas remarkable inhibition was observed on the addition of the stable 2, 2, 6, 6-tetramethyl 4-piperidinol N-oxyl radical. The reaction mechanism was discussed.

We also found that when TMPM reacted with BPO in petroleum ether, N-benzoyloxy 2, 2, 6, 6-tetramethyl 4-piperidinyll methacrylate was formed, and this novel compound has been characterized with IR, ESR and NMR and MASS Spectroscopy.