

4-丙烯酸-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯 自由基共聚合的研究 (II)*

赵瑞年 王翠芬** 冯汉保 陈金保**

周祥凤 梁文忠 吕起镐

(中国科学院化学研究所)

摘 要

合成了4-丙烯酸-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯(ATMP)。采用AIBN引发剂, 对ATMP及4-甲基丙烯酸-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯(MTMP)分别与St、VAc等单体的自由基二元共聚合及三元共聚合进行了探讨。结果表明单体的相对活性按下列顺序逐渐下降: $St > MMA > MTMP > ATMP > VAc$ 。而与其相应的自由基的相对活性则按下列顺序逐渐增高: $St \cdot < MMA \cdot < MTMP \cdot < ATMP \cdot$ 。本文还研究了ATMP-St, MTMP-St共聚物对丙烯酸- β -甲氧基乙酯-对甲基-N, N-二甲苯胺体系吸氧行为的影响, 结果表明抗吸氧效果随着共聚物中受阻胺基团的增多而提高。

前文^[1]报道了4-甲基丙烯酸-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯(MTMP)-苯乙烯(St)自由基共聚合与共聚物性能的研究结果。吕起镐等^[2]将MTMP-St共聚物用作防老剂, 研究了对聚丙烯纤维性能的影响。最近专利报道国外合成了聚4-丙烯酸-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇酯、聚4-甲基丙烯酸-1-苄基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯及苯乙烯-4-丙烯酸-1-苄基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯共聚物等高分子防老剂^[3]。

我们将4-丙烯酸-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯(ATMP)、MTMP分别与St、VAc等进行自由基二元共聚合及三元共聚合, 制得了数种带位阻胺官能团的共聚物。对单体ATMP及MTMP和相对应的自由基ATMP·及MTMP·的反应活性, 以及共聚物的防老化性能进行了探讨。

实 验 部 分

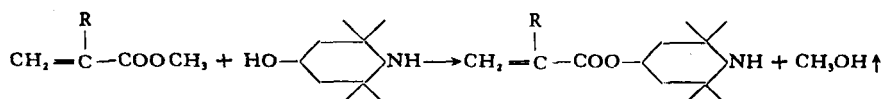
1. ATMP、MTMP的合成

ATMP是以2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇-(4)与丙烯酸甲酯通过酯交换反应合成的。产

* 1980年2月9日收到。

** 王翠芬现在北京建筑塑料制品厂, 陈金保现在通讯处为成都513信箱。

率 70%.



ATMP: R=H; MTMP: R=CH₃.

元素分析: $C_{12}H_{21}NO_2$,

计算值: C, 68.21; H, 10.02; N, 6.63%

实验值: C, 67.67; H, 10.07; N, 6.59%

红外光谱特征吸收峰: 1630 (C=C); 1710, 1170 (α,β -不饱和酯); 3400(>NH).

MTMP 按前文^[4]方法制备.

2. 聚合方法

见文献[1].

结果与讨论

从分子结构上看, ATMP 及 MTMP 均为具有受阻胺基团的丙烯酸酯类单体。它们既有能进行自由基聚合的碳碳双键, 又有能在适当条件下生成氮氧稳定自由基的四甲基哌啶基团。后者能与路易士酸形成季铵盐。因此在不同反应条件下, 可使其分别进行化学反应。

1. St(M₁)/ATMP、MTMP 等(M₂) 共聚合

当溶剂苯/单体为 2/1(V/W), 引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)为单体的 0.5%(W/W), M_1/M_2 为 1/1(W/W), 80℃ 共聚合。转化率与聚合时间的关系如图 1。由图 1 可见, 在相同的反应条件下, St-MMA 共聚反应速度要比 St-MTMP 快。这是因为受阻胺基团位

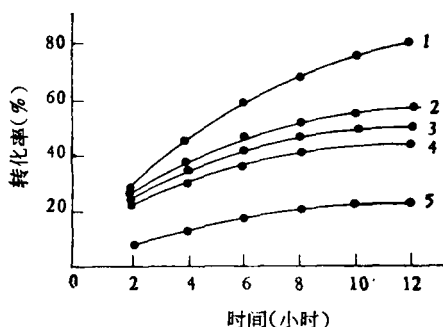


图1 ATMP、MTMP、MMA、VAc与St共聚合
1. PSt; 2. St-MMA; 3. St-MTMP;
4. St-ATMP; 5. St-VAc

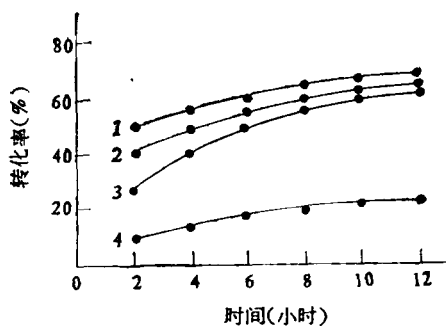


图2 ATP、MTMP、MMA、St与 VAc
共聚合 1. VAc-ATMP; 2. VAc-MTMP;
3. VAc-MMA; 4. VAc-St

阻较大的影响。比较 St-MTMP 与 St-ATMP 共聚结果可知, St-MTMP 反应速度快。由于酯基的极性效应,使 ATMP、MTMP 的 C=C 呈正性,而 α -甲基使双键的正性减弱。因此,仅考虑极性因素,则 ATMP 的反应活性应比 MTMP 大。但实际情况适与此相反。这是由于 MTMP 所形成的自由基与 α -甲基和酯基存在超共轭效应^[4],因而 MTMP·

自由基比 ATMP· 自由基稳定; MTMP 的活性比 ATMP 高。这与文献报道 MMA 的活性比丙烯酸甲酯(MA)高是相一致的。图 1 表明单体活性次序为: $St > MMA > MTMP > ATMP > VAc$ 。

2. VAc(M_1)/ATMP、MTMP 等(M_2)共聚合

当 VAc/M_2 为 $1/1(W/W)$, 反应条件同前, 转化率与反应时间的关系如图 2。从图 2 可见共聚反应速度依下列顺序减小: $VAc-ATMP > VAc-MTMP > VAc-MMA > VAc-St$ 。此顺序与 ATMP、MTMP 等和 St 共聚合相反。

当 ATMP、MTMP 等单体与 $St(M_1)$ 共聚合时, 由于 St 活性大; 而自由基 $St\cdot$ 因共轭效应最稳定, 活性小。在链增长反应中 $\sim M_1\cdot + M_2 \rightarrow \sim M_2\cdot$ 为反应速度控制步骤, 共聚合反应速度主要与 M_2 单体的活性有关。从图 1 实验结果可推断单体的相对活性为 $St > MMA > MTMP > ATMP > VAc$ 。从这顺序可看出单体的相对活性, 主要是随着共轭效应的减小而降低, 空间效应增大亦使单体相对活性有所下降。

不同单体与 St 共聚合, 竞聚率 r_1 , r_2 及 $1/r_1$ 的数值列于表 1。由于 $1/r_1 = k_{12}/k_{11}$, 所列数据都是以 St 为 M_1 , 因而 $1/r_1$ 可代表不同 M_2 对 $St\cdot$ 的相对活性。表 1 表明 M_2 的相对活性顺序为: $MMA > MTMP > VAc$ 。该顺序与从图 1 所得的结果基本上是一致的。而当 ATMP、MTMP 等单体与 VAc 共聚合时, 由于 $VAc\cdot$ 自由基活性很高, 而

表 1 不同单体与 St (M_1) 共聚合^[4,5]

M_2	r_1	r_2	$1/r_1$
MMA	0.52	0.46	1.92
VAc	55	0.01	0.019
MTMP	0.63	0.30	1.59

VAc 活性最小, 因此进攻 VAc 的自由基 $M_2\cdot$ 的活性是决定共聚合速度的关键因素。图 2 得出 $M_2\cdot$ 的活性顺序为: $ATMP\cdot > MTMP\cdot > MMA\cdot > St\cdot$ 。由此可知单体的相对活性次序正与其相应的自由基活性次序相反。此结果和一般烯类单体自由基共聚合规律是相符的。

3. ATMP、MTMP 与 St、VAc 三元共聚合

在与前述相同反应条件下, 进行 St-VAc-ATMP, St-VAc-MTMP 和 St-VAc-MMA 三元共聚合, 单体配比 $St:VAc:M_3 = 1:1:2$ (重量) 时, 转化率与聚合时间的关系如图 3。图 3 表明 St-VAc 共聚反应速度甚低, 三元共聚合的反应速度比它明显增加。Walling 曾报道^[6-7] St:VAc 为 1:1, 60℃ 时共聚反应速度约为 St 均聚速度的一半。当加入 ATMP、MTMP 或 MMA 等第三单体时, 共聚合较易进行。

St-VAc-ATMP, St-VAc-MTMP, St-VAc-MMA 等三元共聚合的情况较为复杂。在链增长过程中, 有三种单体和相应的自由基参加反应, 因而影响共聚反应的因素较多。从极性因素来分析, 在 VAc 分子中由于乙酰基的作用, 显然其碳碳双键是属于给电子性的; St 由于苯基的关系, 使 $\beta-C$ 有条件给出电子。所以 VAc 和 St 都较易与带酯基的 $ATMP\cdot$ 、 $MTMP\cdot$ 、 $MMA\cdot$ 自由基相结合。同理 ATMP, MTMP, MMA 也都易与极性效应相反的 $St\cdot$ 及 $VAc\cdot$ 自由基相结合。因此上述各组三元共聚合能够顺利进行。

4. ATMP-St, MTMP-St 共聚物的抗吸氧性能

在丙烯酸- β -甲氧基乙酯-对甲基-N, N-二甲苯胺厌氧胶体系中, 分别加入一定量的 ATMP-St, MTMP-St 共聚物。参照文献^[3]的方法, 用 CY-4A 极谱型测氧仪, 测定了

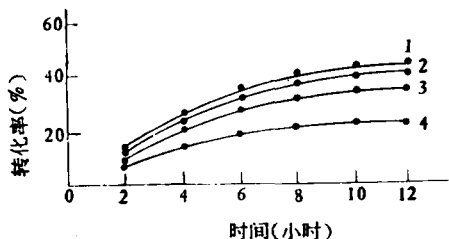


图3 ATMP、MTMP、MMA 与 St、VAc 三元共聚合
1. St-VAc-MMA; 2. St-VAc-MTMP;
3. St-VAc-ATMP; 4. St-VAc

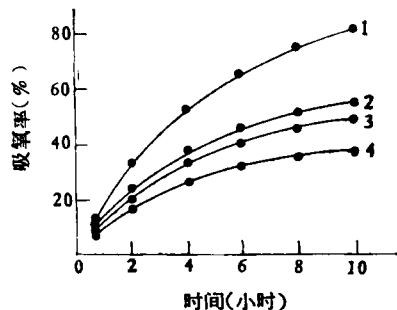


图4 ATMP-St、MTMP-St 吸氧曲线
1.空白(对照);
2.添加 MTMP-St(MTMP/St = 1/2 克分子比);
3.添加 ATMP-St(ATMP/St = 1/2 克分子比);
4.添加 MTMP-St (MTMP/St = 4/1 克分子比)

吸氧行为的变化, 结果如图 4。从图 4 可见 ATMP-St 和 MTMP-St 共聚物都具有抑制吸氧的作用。比较曲线(2)(4)可知, 随着共聚物中受阻胺基团的增加, 其抗吸氧效果增大。

致谢: 元素分析由我所元素分析组测定, 抗吸氧性能测试承北京大学曹维孝同志协助, 本项工作承王葆仁教授关怀和指导, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] 冯汉保、周祥风、梁文忠、吕起镐、赵瑞年, 高分子通讯 1981(1).
- [2] 吕起镐等, 高分子通讯, 1979(5), 285.
- [3] Japan Kokai 79 21489, *Chem. Abstr.*, 90, 205740w(1979).
- [4] Young, L. J., in "Copolymerization", G. Ham, Ed., Interscience, 1964, p. 8.
- [5] 胡昌等, 未发表工作.
- [6] Walling, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1930(1949).
- [7] Walling, C., *J. Polym. Sci.*, 16, 315(1955).
- [8] 曹维孝、仲金福、冯新德, 高分子通讯, 1978(2), 80.

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

Zhao Ruinian, Wang Cuifen, Feng Hanbao, Chen Jinbao,
Zhou Xiangfeng, Liang Wenzhong and Lu Qihao

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Both 2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidiny-acrylate (ATMP) and -methacrylate (MTMP) are acrylic ester monomers which form stable N-oxyl free radicals rather easily. The binary and ternary copolymerizations of ATMP and MTMP with other monomers were studied. It was found that the relative reactivities of these monomers are in the descending order of $\text{St} > \text{MA} > \text{MTMP} > \text{ATMP} > \text{VAc}$. While the relative reactivities of their corresponding radicals are in the ascending order of $\text{St} \cdot < \text{MMA} \cdot < \text{MTMP} \cdot < \text{ATMP} \cdot$. It was also found that the oxygen absorption of 2-methoxy-ethyl acrylate-dimethyltoluidine system is suppressed by the presence of ATMP-St and MTMP-St copolymers. This suppression effect increases with increasing number of hindered amine groups present in the copolymers.