

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

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

本文从单体浓度、共聚单体配比、引发体系、温度等条件对带有易生成稳定自由基的4-甲基丙烯酸-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯与苯乙烯的自由基共聚合行为进行了探讨。发现在一般情况下符合自由基聚合规律。在不长的时间内可得到高产率(80%以上), 较高分子量($\bar{M}_n \sim 10^4$)的白色粉末状共聚物。哌啶环上的亚胺基未表现出明显的阻聚作用。另外, 用 IR、NMR、VPO、元素分析等方法对共聚物的结构与性能进行了表征。此共聚物在多种普通有机溶剂中可溶, 热稳定性能良好, 毒性试验证明基本无毒。

受阻胺类化合物被认为是优异的光老化防止剂与阻聚剂^[1,2]。小分子受阻胺对改进聚合物的防老化性能有良好的效果, 但易挥发流失。我们曾合成了一种侧链上带有受阻胺官能团的高分子防老剂: 4-甲基丙烯酸-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯(简称 MTMP)-苯乙烯(简称 St) 共聚物(简称 PDS)^[3]。关于 MTMP 与 St 共聚合的报道很少, Murayama 在专利上只提到可以共聚合^[4], Kurosaki^[5] 曾合成了 MTMP-St 共聚物, 但反应速度很慢, 收率和分子量也较低(50 小时, 28%), 并认为是受阻胺阻聚的结果。我们从单体浓度、共聚单体配比、引发体系、及反应温度等条件对 MTMP 与 St 共聚合中受阻胺官能团的影响进行了较系统的观察, 并对 PDS 共聚物的性能进行了表征。

实 验 部 分

MTMP 的合成^[3]

用甲基丙烯酸甲酯与 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇(克分子比 3:1) 在甲醇镁催化下酯交换(铜丝阻聚, 至反应完全约 3—5 小时), 减压蒸馏收集 92—3°C/2—3mmHg 馏份, 得白色固体, 熔点 57—58°C, 产率 90%。用丙酮-水混合液重结晶, 得白色针状结晶, 熔点 58.5—59.5°C。元素分析实测值: C, 69.30; H, 10.53; N, 6.43。红外光谱: 1630cm⁻¹(双键), 1705cm⁻¹(羰基), 3400cm⁻¹(亚胺基)。

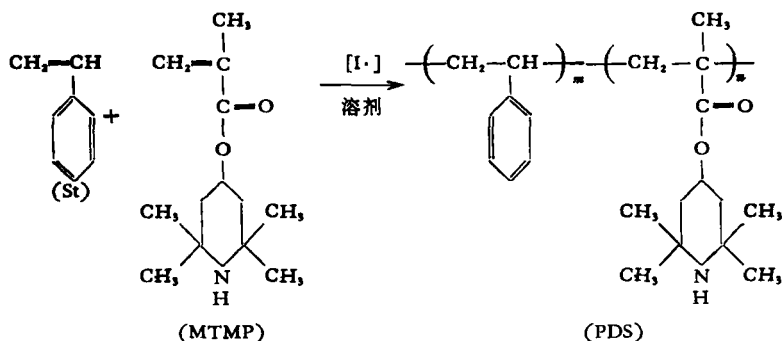
* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读, 本刊于 1980 年 2 月 9 日收到。

聚合方法

将一定量的单体、引发剂、溶剂加入聚合管中,按一般方法通氮、密封,放入恒温水槽($\pm 0.1^\circ\text{C}$)(或恒温炉)中聚合,一定时间后取出聚合管,分离聚合物,真空干燥至恒重,得白色粉末状固体。

结果与讨论

1. 聚合规律的探讨



(1) 单体浓度的影响 当单体 MTMP:St = 1:2(W), 引发剂(偶氮二异丁腈 AIBN + 偶氮=异庚腈 ABVN) = 1% (按单体总重量计,各0.5%),石油醚为溶剂,80℃ 进行共聚合,改变单体与溶剂的比例、转化率、聚合速度与时间的关系如图 1,从图 1 可知,在相同条件下,单体浓度愈高转化率愈大,聚合速度也愈快。在单体:溶剂=1:0.5(W:V)时,只用

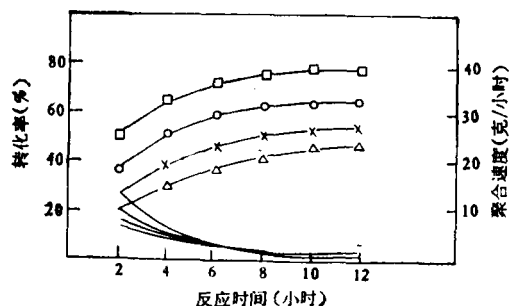


图 1 单体浓度的影响 (MTMP + St): 石油醚(W:V)
—□— 1:0.5; —○— 1:1; —×— 1:2; —△— 1:3

10 小时,聚合物产率就可达 80% 而聚合速度随时间延长迅速降低,由此可知,转化率、聚合速度、随时间的变化符合一般自由基聚合规律。

(2) 共聚单体配比的影响 当石油醚:单体=2:1(V:W)其它条件同上,改变 MTMP 与 St 的相对比例,观察其转化率与时间的关系,得图 2。从图 2 可知共聚合速度随体系中 MTMP 相对比例的增加而增加,当 MTMP:St = 4:1 时,10 个小时转

转化率就接近 90%,也就是说 MTMP 上的亚胺基并未对引发剂自由基产生明显的阻聚作用。认为由于哌啶环上亚胺基的存在就得不到高转化率和较高分子量的聚合物的说法是不恰当的。

(3) 引发体系的影响 用偶氮型混合引发体系(AIBN + ABVN)和过氧化苯甲酰(BPO)分别引发共聚合。当 MTMP:St = 1:2(W),单体:石油醚=1:2(W:V),其他条件同上,改变 AIBN 和 ABVN 的总量(各半),观察其转化率与时间的关系,得图 3。随引发剂用量的增加,聚合速度加快,分子量减少(见表 1),此现象也符合一般自由基聚合规律。

用 BPO 引发共聚合,没有得到共聚物,反应 12 小时之后,分离出结晶。将此结晶用

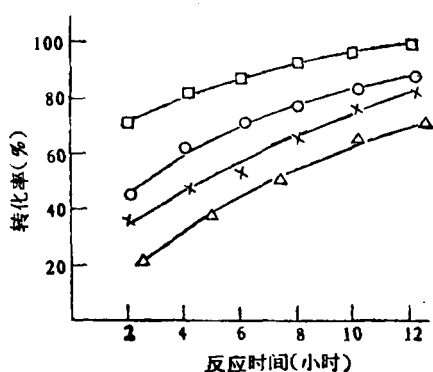


图 2 共聚单体配比的影响 MTMP:St(W:W)

—□—4:1; —○—3:1;
—×—1:1; —△—1:4

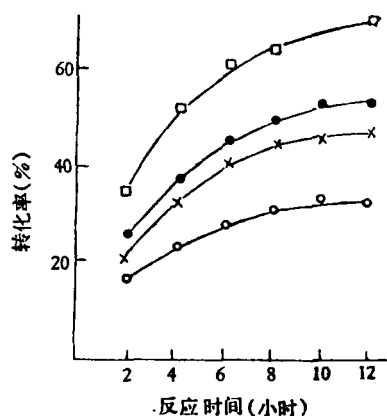


图 3 引发剂浓度的影响(AIBN + ABVN)

克/单体总克数 —□—2.0%;
—●—1.5%; —×—0.5%; —○—0.2%

表 1 引发剂用量对 $[\eta]$ 的影响

引发剂用量 (W%) (按单体总重量计, AIBN:ABVN = 1:1)	$[\eta]$ (THF, 30°C)
2.0	0.148
1.5	0.176
1.0	0.210
0.5	0.237

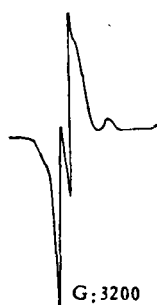


图 4 ESR 谱

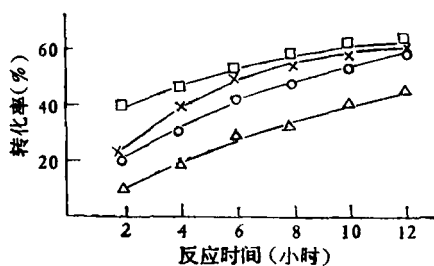
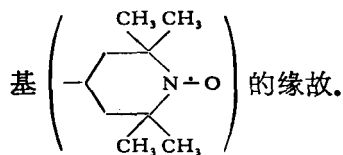


图 5 温度的影响

—□— 90°C; —×— 80°C;
—○— 70°C; —△— 60°C

ESR 鉴定, 产生强烈的自由基信号, 见图 4。其红外光谱在 1630cm^{-1} (双键), 1705cm^{-1} (羰基) 等处均有强烈的吸收峰。我们推测可能是哌啶环上的亚胺基氧化成氮氧稳定自由



(4) 温度的影响 当单体:溶剂=1:2(W:V); St:MTMP = 2:1(W), 引发剂(AIBN + ABVN) = 1% (各 0.5%) 时, 改变温度, 转化率与时间的关系如图 5。从图 5 可知, 随聚合温度的升高, 聚合速度加快。

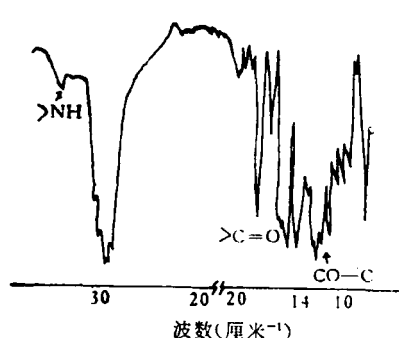


图 6 PDS 的 IR 谱

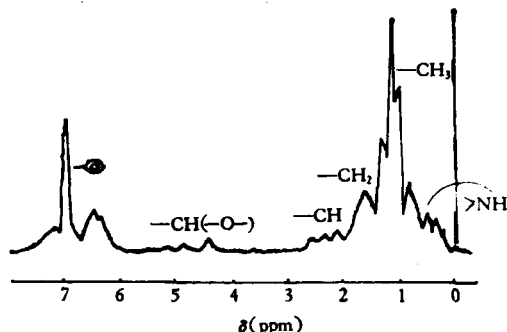


图 7 PDS 的 NMR 谱
(四氯乙烯, 250 兆赫, TMS)

2. 共聚物的表征

共聚物的结构随聚合条件而异, 当 MTMP:St = 1:2(W), (St + MTMP): 石油醚 = 1:2(W:V), AIBN + ABVN = 1.6% (按单体总重计, 各 0.8%), 80℃, N₂ 气下反应 16 小时, 沉淀分离纯化, 真空干燥至恒重, 得白色粉末状固体, 产率 75%。共聚物在丙酮-水中溶解沉淀三次, 真空干燥至恒重, 性能表征如下:

(1) 结构的鉴定 红外光谱(图 6)和核磁共振谱(图 7)证明此共聚物具有所述结构。

(2) 共聚物的组成 用元素分析法测定 C, 83.46; H, 8.78; N, 2.28; 所以, 此共聚物中 MTMP:St = 21:79 (mol 比)。

(3) 共聚物的分子量 $\bar{M}_n$ (VPO): 1.2×10^4 (氯仿); $[\eta]$: 0.17 (THF, 30℃)。

(4) 共聚物的热性能 (a) 等速升温热分解 在 N₂ 气下, 以 6℃/分的加温速度进行等速升温热分解, 如图 8 所示。

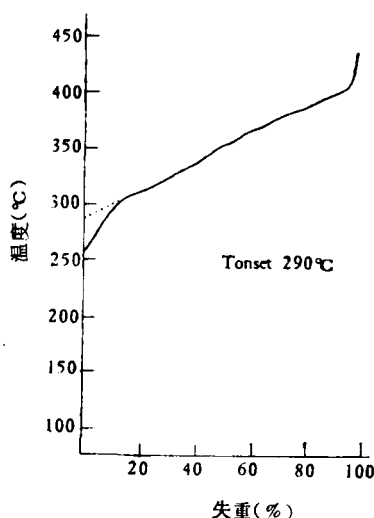


图 8 等速升温热失重

在 255℃ 开始与基线偏移, 300.5℃ 开始缓慢分解, 外推开始分解温度 (Tonset) 为 290℃, 423℃ 迅速分解, 分解时并未观察到明显的烟雾。(b) 恒温热失重 在 285℃、320℃ 恒温、氮气下分别测定其失重速度。当 285℃ 时失重速度 0.4%/分; 320℃ 时为 0.5%/分。分解时未观察到明显的烟雾与气味。

(5) 共聚物的溶解性能 在一般有机溶剂如氯仿、二氯乙烷、苯、二甲苯、四氢呋喃、丙酮中有良好的溶解性能; 在甲醇、水、石油醚、植物油中不溶解; 在醋酸乙酯中加热可溶。

(6) 聚合物的毒性^[6] 分别将 MTMP 与 PDS 以小白鼠等进行毒性试验。MTMP 经口腔给药, LD₅₀ 为 3200 毫克/公斤; 未见皮肤致敏现象。PDS 悬浮液灌

胃高达 8000 毫克/公斤, 没有发现中毒和死亡。根据一般化学药物毒性标准规定, 剂量达 5000 毫克/公斤为基本无毒, 因此认为 PDS 属于基本无毒。

致谢: 元素分析, 升温热失重, 核磁共振谱分别由我所元素分析组, 王邦宁及胡昌测定, 恒温热失重由化工冶金所樊钟曾测定, 毒性实验由北京医学院张铎等完成。太原化工所与北京化工所提供 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇。本工作得到王葆仁教授的直接指导。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Usilton, J. J., Patel, A. R., *Polymer Preprints*, 18(1) 393(1977).
- [2] Heller, H. J., Blatman, H. R., *Pure Appl. Chem.*, 36, 141(1973).
- [3] 吕起镐等, 高分子通讯, 1979 (5), 285.
- [4] Murayama, K., *U. S. Pat.*, 3,705,166(1971); *Chem. Abstr.*, 74, 125434d(1973).
- [5] Kurosaki, T., Lee, K. W., Okawara, M., *J. Polymer. Sci.*, Part A-1, 10(11), 3295(1972); *ibid.*, 12(7), 1407(1974).
- [6] 张铎等, 受阻胺光稳定剂的毒性(未发表资料)。

STUDIES ON THE COPOLYMERIZATION OF 2, 2, 6, 6-TETRAMETHYLPIPERIDINYL ACRYLATES (I)

Feng Hanbao, Zhou Xiangfeng, Liang Wenzhong,

Lu Qihao and Zhao Ruinian

(Institute of Chemistry Academia Sinica)

ABSTRACT

Styrene (St) was copolymerized with 2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinyl methacrylate (MTMP) and the factors influencing this copolymerization system were studied. It was observed that by the use of azo-type initiators (AIBN, ABVN) the copolymerization reaction proceeds smoothly, but BPO can not initiate this copolymerization. The St-MTMP copolymer has good heat stability and is soluble in common organic solvents. The copolymer was proved to be non-toxic in animal tests. The structure and properties of the St-MTMP copolymer were characterized by IR, NMR, VPO.