

研究简报

2,2,6,6-四甲基-4-氧-哌啶氮氧自由基的 阻聚及其同醌类化合物的协同效应*

张自义** 刘照蓉

(兰州大学化学系)

2,2,6,6-四甲基-4-氧哌啶氮氧自由基(TMPO[•])是六十年代后合成的一个新稳定自由基。这一物质可作类脂物的抗氧化剂,高分子材料的老化剂,它还被用作类脂、核酸、蛋白质、生物膜等生物高分子的新型自旋标记物,这已有专论叙述^[1]。另外 TMPO[•]对烯烃还有阻聚性质^[2],如对丙烯酸类^[3,4]、苯乙烯^[5]。文献[6]曾报道 TMPO[•]对苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯自由基聚合的阻聚效应。本文在前人的基础上进一步研究了 TMPO[•]及其与醌类混合体系对甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、以及异戊二烯三种单体自由基聚合的阻聚效应。试验中发现 TMPO[•]中加入醌类物质后,能显著提高阻聚效果。

实验部分

原料及试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(ST)、异戊二烯(IP)、用前均须精制;对苯二酚(HQ)、对-叔丁基邻苯二酚(TBC)、四氯苯醌;1,4-萘醌系实验室试剂。用前未纯化;苯醌(m.p 116°C)^[7]及菲醌(m.p 206—207°C)按文献[8]制备;TMPO[•]按文献[1,9]制备,呈桔黄色(m.p 36°C),有强电子自旋共振吸收,元素分析 C₉H₁₆O₂N 计算值%: N 8.23,实验值: N 8.02;过氧化苯甲酰(BPO)用沉淀法提纯 m.p 103—105°C(分解);偶氮双异丁腈(AIBN)系实验室试剂。

阻聚试验

沸腾法评价 TMPO[•]对 MMA 的阻聚,具体方法见文献[10,11],封管试验评价 TMPO[•]对 IP 的阻聚见文献[12],聚合物分离法评价 TMPO[•]对 ST 的阻聚:

60°C 的阻聚实验: 在一个 10 毫升的圆底瓶中加入 5 毫升 ST 和 0.02 克 AIBN 和阻聚剂,振荡溶解,装上冷凝管,放至 60°C 的水浴上加热 3 小时后,骤冷,以终止反应。加入适量甲醇,观察有无有色聚合物析出。如有聚合物,待沉淀完毕倾出甲醇,刮下固体,置于玻璃表面皿,用红外灯烘干称重。

101°C 阻聚试验: 在一个 25 毫升的圆底烧瓶中加入 10 毫升新蒸苯乙烯和称重的阻聚剂,振荡溶解,装上冷凝管,放至 101°C 恒温浴中,加热 10 小时,然后骤冷,终止反应以下处理同上。

* 1979年2月28日收到。

** 参加过本实验工作的还有薛永清、范秉兰等同志。

结果和讨论

TMPO· 对自由基聚合的阻聚效应

TMPO· 无论对 MMA 在 BPO 存在下或对 ST 在 AIBN 存在下的自由基聚合均有阻聚作用, 见表 1 和 2。

表 1 TMPO· 对 MMA 自由基聚合的阻聚效应
(MMA 10 毫升, BPO 0.04 克, 101℃)

| 编号 | 阻聚剂 (ppm) | 平均沸腾时间* (秒) | 备注 | 编号 | 阻聚剂 (ppm) | 平均沸腾时间* (秒) | 备注 |
|----|------------|-------------|---------|----|-------------|-------------|---------------|
| | 不加 | 541" | 全部聚合 | 5 | TMPO· 8000 | 2019" | 溶液流动性甚好 |
| 1 | TMPO· 1000 | 787" | 溶液仍流动 | 6 | TMPO· 10000 | 热聚 5 小时以上 | 观察不出沸点, 粘度略增加 |
| 2 | TMPO· 3000 | 793" | 同上 | 7 | 四氯苯醌 3000 | 564" | 迅速聚合 |
| 3 | TMPO· 5000 | 1228" | 溶液流动性甚好 | 8 | 1,4-萘醌 3000 | 430" | 同上 |
| 4 | TMPO· 7000 | 1886" | 同上 | 9 | 菲 醌 3000 | 426" | 同上 |

* 四次平均值。

表 2 TMPO· 对 ST 自由基聚合的阻聚效应
(ST 5 毫升, AIBN 0.02 克, 60℃, 3 小时)

| 编号 | 阻聚剂 | | 聚合物定量* (克) | 转化率 (%) | 编号 | 阻聚剂 | | 聚合物定量* (克) | 转化率 (%) |
|----|-------|---------|------------|---------|----|------------|-------------|------------|---------|
| | 名称 | 用量(ppm) | | | | 名称 | 用量(ppm) | | |
| 空白 | — | — | 0.74 | 16.3 | 3 | TMPO· 四氯苯醌 | 500 1500 | 无** | |
| 1 | TMPO· | 5000 | 无 | — | 4 | HQ | 5000 | 0.56 | 13.35 |
| 2 | TMPO· | 600 | 0.55 | 12.15 | 5 | TBC | 5000 | 0.549 | 11.9 |

* 三次平均值。

** 热聚后, 溶液粘度同于单体粘度。

从表 1 表 2 可见, 只要 TMPO· 用量在 5000—10000ppm, 对自由基聚合有显著的阻聚效应。如果用量较低, 则要与醌类混合在一起使用, 即可达同样效果。

TMPO· 对 ST 及 IP 热引发聚合的阻聚效应

TMPO· 对 ST 的热引发聚合也有较好的阻聚效果, 在 101℃ 热聚合 10 小时, TMPO· 用量在 4000—10000ppm 时, 无聚苯乙烯生成, 而不加 TMPO· 的对比试验, 则生成了聚合物。TMPO· 对 IP 的热引发聚合的阻聚效果同样是明显的, 见表 3。

TMPO· 与醌类化合物的协同效应

TMPO· 和阻聚效果较差的醌类物质混合时, 阻聚效果较其单独使用时为好, 如表 2

表 3 TMPO[·] 对 IP 热聚合的阻聚效应
(150℃, 铁锈 0.04 克, 8 小时)

| 编 号 | 阻 聚 剂 | | 流动时间* (秒) | 备 注 |
|-----|-------------------|-----------|-----------|-------------|
| | 名 称 | 用 量 (ppm) | | |
| 0 | — | — | 73" | 聚合后, 溶液粘度很大 |
| 1 | TMPO [·] | 1000 | 1.3" | |
| 2 | TMPO [·] | 5000 | 0.5" | 和单体粘度一样 |
| 3 | TMPO [·] | 10000 | 0.4" | 同上 |
| 4 | ONP** | 10000 | 9" | 同上 |
| 5 | TBC | 10000 | 36" | 粘度较大 |
| 6 | TMPO [·] | 1000 | 0.7" | |
| | 菲 醌 | 1500 | | |

* 流动时间是指聚合后, 溶液流动一定距离所需的时间, 实验方法见文献[12].

** ONP 代表邻硝基苯酚.

表 4 TMPO[·] 与醌类阻聚剂的阻聚效应
(MMA 10 毫升, BPO 0.04 克, 101℃)

| 编 号 | 阻 聚 剂 | | 平均沸腾时间(秒) | 备 注 |
|-----|-------------------|-----------|-------------|---------------------|
| | 名 称 | 用 量 (ppm) | | |
| 1 | TMPO [·] | 1000 | 1080" | |
| | 苯 醌 | 2500 | | |
| 2 | TMPO [·] | 1000 | 1332" | |
| | 苯 醌 | 3500 | | |
| 3 | TMPO [·] | 1000 | 917" | |
| | 四氯苯醌 | 3500 | | |
| 4 | TMPO [·] | 10000 | 热聚 5 小时无沸腾点 | 重复性甚好, 热聚后溶液粘度与单体类似 |
| | 四氯苯醌 | 1000 | | |
| 5 | TMPO [·] | 1000 | 889" | 仍流动, 能倒出试管 |
| | 四氯苯醌 | 1000 | | |

及表 4 所示.

关于 TMPO[·] 的阻聚机理, 有人认为是由于它可直接与活性链结合^[6,13-15], 或在较高温度下夺取烷基上的氢, 使链反应终止^[1]. 但加入醌类为什么阻聚效果提高, 可能二者中存在着协同效应. 至于协同效应机理还在研究中.

致谢: 本工作承北京市化工研究所抗氧组同志们支持, 提供三丙酮胺中间原料, 深表谢意.

参 考 文 献

- [1] Rozantsev, E. G. and Sholl, V. D., *Synthesis*, **3**, 190(1971); **8**, 401(1971).
- [2] 张自义,合成材料,**5**,72(1975).
- [3] 特许公报,昭 **75**,1001(1976);*C. A.*, **85**,16084(1976).
- [4] *Brit. Pat.*, 1,127,127(1968).
- [5] Ingold, K. U., *Can. J. Chem.*, **45**, 2427(1967).
- [6] Miura, Y. and Masuda, S., *Makromol. Chem.*, **160**, 243—249(1972).
- [7] 复旦大学有机化学教研组编“有机化学实验” p.252, 人民教育出版社,1961年.
- [8] *Org. Syntheses, Coll. Vol. IV*, 757—758(1963).
- [9] Brier, R., *Commis. Energ. At. (Fr)*, Rapp. No. 3175, 105, PP. (1967); *cf. C. A.*, **68**, 114390^m (1968).
- [10] Georgieff, K. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 503(1964).
- [11] 张自义,刘佩棋,兰州大学学报,**4**,92(1978).
- [12] 兰州大学化学系高分子化学教研组,兰州大学学报,**3**,36(1976).
- [13] Well, J. T., et al., *Nature*, **219**, 168(1968).
- [14] Murayama, K., et al., *Bull. Chem. Soc., Japan*, **42**, 6,1646(1969).
- [15] Howard, J. A., et al., *J. Org. Chem.*, **43**, 22, 4279—4283 (1978).

INHIBITING PROPERTIES OF 2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-OXO-PIPERIDINE-1-OXYL AND ITS SYNERGISTIC ACTION WITH QUINONES

Zhang Ziyi and Liu Zhaorong

(Department of Chemistry, Lanchow University)

ABSTRACT

The inhibition effects of 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxo-piperidine-1-oxyl (TMPO[•]) on radical polymerization of methyl methacrylate, styrene and isoprene under the initiation of benzoyl peroxide or α, α' -azodiisobutyronitrile have been studied. The experimental results showed that the inhibition effect is predominant when the concentration of TMPO[•] is approximately equal to 0.1% of that of monomers. This effect becomes more prominent when TMPO[•] is incorporated with quinones, such as 1,4-benzoquinone, 1,4-naphthoquinone, 9,10-phenanthrenequinone and chloranil.