

研究简报

丙烯-马来酸哌啶酯共聚合物的合成与表征\*

潘江庆 周祥凤 吴永洋 马振民 赵瑞年

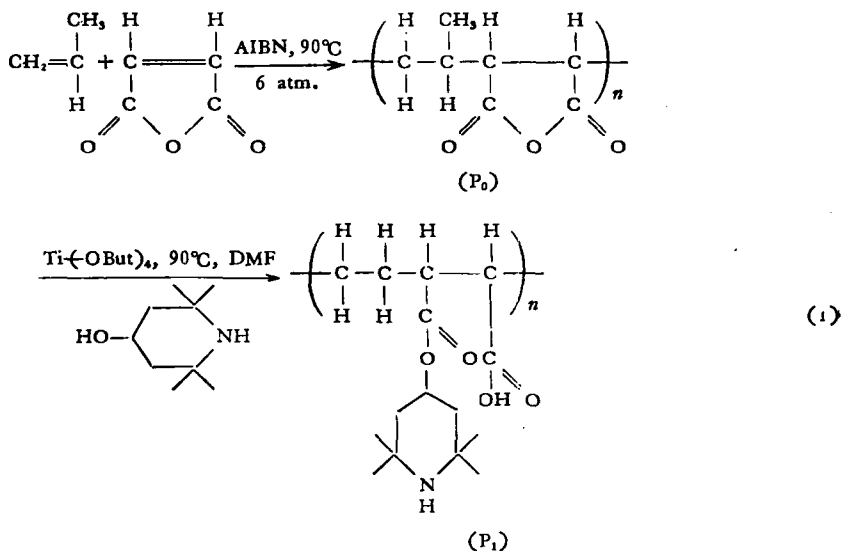
(中国科学院化学研究所, 北京)

**关键词** 受阻胺、马来酸酯共聚合物、丙烯共聚合物、高分子受阻胺光稳定剂、哌啶稳定剂

以2,2,6,6-四甲基哌啶为母体的衍生物作为受阻胺光稳定剂,其效率约为镍-螯合物光稳定剂的2-6倍,已引起人们的注意<sup>[1]</sup>。但是小分子受阻胺易于挥发,从而使其光稳定作用较差<sup>[2]</sup>。为了克服上述缺点,使受阻胺稳定剂高分子化是近年来展的趋势<sup>[3,4]</sup>。本文合成了含有“丙烯”单元的高分子受阻胺光稳定剂——丙烯-马来酸哌啶酯共聚合物,力求改进它与丙烯的相容性,提高光稳定效率。本文还对共聚合物进行表征。

1. 丙烯-马来酸哌啶酯共聚合物的合成

采用自由基共聚方法,首先制得丙烯-马来酸酐共聚合物,然后与2,2,6,6-四甲基哌啶醇进行酯化反应,并经纯化后得到丙烯-马来酸哌啶酯共聚合物。其合成路线如下:



(1) 共聚合物(P<sub>0</sub>)的合成

将马来酸酐(分析纯)98克,引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)8克,甲苯(分析纯)800

\* 1986年6月10日收到。

ml 加入高压釜内,抽真空,充丙烯重复三次,然后继续充入过量的丙烯,釜内压力保持在  $6\text{kg}/\text{cm}^2$ , 用电磁搅拌,于  $90^\circ\text{C}$  反应 10 小时,共聚物于  $80^\circ\text{C}$ ,  $20\text{mmHg}$  下真空干燥。共聚物用丙酮溶解,庚烷沉淀重复纯化二次,恒重,共聚物产量 140 克,转化率为 98%。元素分析表明,该共聚物 ( $P_0$ ) 中丙烯与马来酸酐克分子比比接近 1:1 的交替共聚物的比例。用 GPC (四氢呋喃中)测定表明, $P_0$  的分子量为  $1.1 \times 10^4$ 。

## (2) 共聚物的酯化反应

共聚物 ( $P_0$ ) 14 克和 2,2,6,6-四甲基哌啶醇 (TMP) 17 克(过量),溶于 100ml 的二甲基甲酰胺 (DMF) 中,加入催化剂钛酸丁酯 0.5 克,在三颈瓶中迴流 8 小时,得酯化产物沉淀,产物经减压蒸馏,丙酮、甲苯抽提,于  $80^\circ\text{C}$ ,  $20\text{mmHg}$  真空干燥至恒重,得酯化产物 24 克,转化率为 78%。酯化产物按  $P_0$  分子量推算为  $2.1 \times 10^4$ 。

## 2. 丙烯-马来酸哌啶酯共聚物的性能与表征

丙烯-马来酸哌啶酯共聚物 ( $P_1$ ) 为白色粉末,熔融温度  $240-250^\circ\text{C}$ ,  $P_1$  和  $P_0$  及 TMP 的溶解性能比较见表 1。由表 1 可见,酯化产物 ( $P_1$ ) 与未酯化产物 ( $P_0$ ) 具有不同的溶解性能,因此,它们是不同的结构的产物。

表 1 丙烯-马来酸哌啶酯共聚物及  $P_0$  和 TMP 的溶解性

样品	溶剂								
	DMF	丙酮	甲苯	庚烷	三氟乙酸	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	四氢呋喃	氯仿
$P_0$	溶	溶	不溶	不溶	溶	不溶	不溶	溶	不溶
$P_1$	不溶	不溶	不溶	不溶	溶	溶	溶	不溶	不溶
TMP	溶	溶	溶	不溶	溶	溶	溶	溶	溶

$P_1$  的热失重表明(图 1),在  $\text{N}_2$  中,  $P_1$  的热稳定性能比小分子受阻胺 TMP 有明显的提高,显然是高分子化的结果。

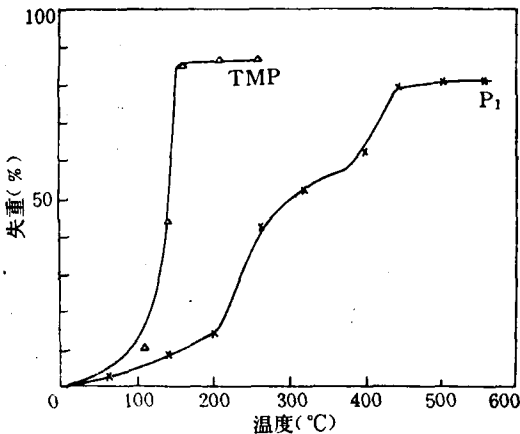


图 1 丙烯-马来酸哌啶酯共聚物的热失重曲线  
升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

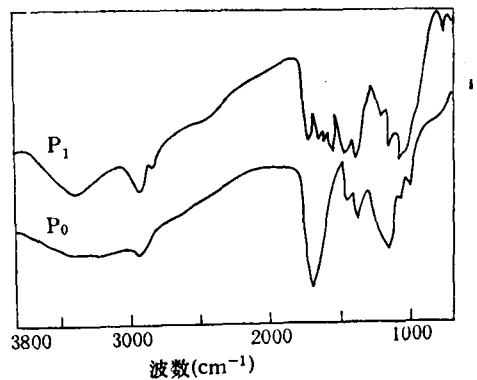


图 2 丙烯-马来酸哌啶酯共聚物的红外光谱

图 2 为  $P_1$  的红外光谱,由图可知,  $P_1$  含有酯羰基 ( $1725$ 、 $1160\text{ cm}^{-1}$ ), 胺基 ( $3400$ 、 $1560\text{ cm}^{-1}$ )、羧基 ( $2350\text{--}2450\text{ cm}^{-1}$ )。在  $P_1$  中次甲基— $\text{CH}_2$ — ( $2850$ 、 $1490\text{ cm}^{-1}$ ) 比  $P_0$  有所增加,间接说明有哌啶环进入酯化产物  $P_1$  中。

图 3 为  $P_1$  的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图(日本,  $\text{FX-100}$  型仪器测定), 比较  $P_1$ 、 $P_0$  和  $\text{TMP}$  可知,酯化产物  $P_1$  含有丙烯链段上的— $\text{CH}_3$  ( $14\text{ppm}$ ) 和马来酸(酯)上的羧基 ( $181\text{ppm}$ ) 及 3,4 位上的碳 ( $65\text{ppm}$ ) 以及哌啶环上的四个— $\text{CH}_2$  峰 ( $27$ 、 $30\text{ ppm}$ )。因此,酯化产物  $P_1$  含有丙烯-马来酸哌啶酯的结构。这与红外光谱的结果一致。 $^1\text{H-NMR}$  谱测定也有

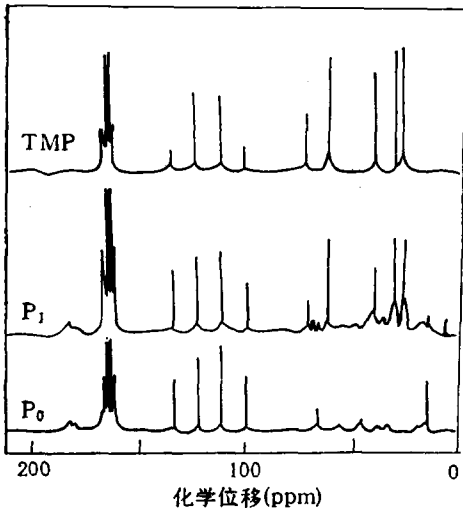


图 3 丙烯-马来酸哌啶酯共聚物的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图

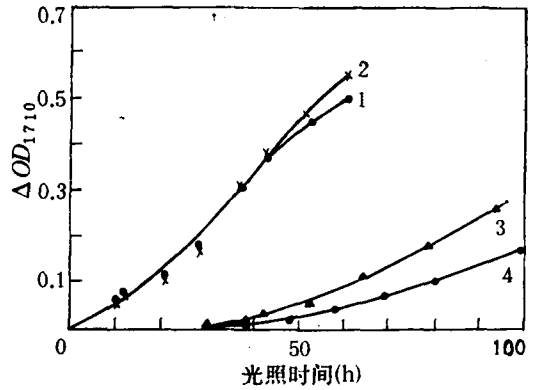


图 4 聚丙烯腈在光氧化中羰基的增长

1. pp; 2. 0.3%  $P_0$ -PP; 3. 0.3%  $P_1$ -PP 4. 0.3% PDS-PP

类似的结果。

元素分析表明,  $P_1$  中的原子组成比与理论值相近, 其  $\text{C}:\text{H}:\text{O}:\text{N}$  为  $15.6:27.8:4.6:1$ 。基于上述结果, 酯化产物  $P_1$  为 (1) 式所示的结构。

图 4 为含有  $P_1$  的聚丙烯膜光氧化中羰基的增长。显然, 未酯化的  $P_0$  无光防护效果, 而酯化产物  $P_1$  具有一定的光防护效果, 但比已知高分子受阻胺光稳定剂苯乙烯-4-(甲基丙烯酸)-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯 (PDS) 要差<sup>[5]</sup>。用抗张强度保留率所表征的光氧化也有类似的结果。上述原因可能是  $P_1$  的极性太大和链结构中存在着易于光氧化降解的丙烯结构单元有关。前者使  $P_1$  在聚丙烯中相容性不好, 后者使  $P_1$  易于光解成小分子, 因而影响了  $P_1$  光防护效率的发挥。另外在实验中发现,  $P_1$  比 PDS 更难均匀地混合入聚丙烯中。由此可见, 企图通过在高分子链中引入丙烯结构, 采用丙烯-马来酸哌啶酯共聚物做为高分子受阻胺光稳定剂改进其对聚丙烯的相容性和提高它的光稳定性是比较困难的。



图 5  $P_1$  在 PP 膜中产生的 ESR 信号光氧化 44 小时

1.  $P_1$ -PP 膜; 2. PP-甲苯凝胶中

图 5 为  $P_1$  在聚丙烯膜中光氧化后的自由基信号, 显然它是稳定的氮氧自由基, 由于在聚丙烯中, 氮氧自由基运动受阻, 而得不到标准的特征谱线, 在凝胶中则可得到较好的谱线<sup>[5]</sup>, 因此, 其光防护作用也是通过形成稳定的氮氧自由基, 清除光氧化中自由基的机理进行的<sup>[1,2]</sup>.

### 参 考 文 献

- [1] Usilton, J. J., Patel, A. R., *Polym. Preprints*, 1977, 18(1), 393.
- [2] 村山圭介, 有机合成化学协会志, 1973, 31(3), 198.
- [3] 吕起镐、郑国秀、梁文忠、冯汉保、孙若纳、后晓准、周祥凤、苏丙录、赵瑞年、沈德康, 高分子通讯, 1979, (5), 285.
- [4] Allen, N. S., *Polym. Degrad. Stability*, 1984, 8, 133.
- [5] 潘江庆、张灿、侯贵、马振民, 高分子通讯, 1985, (3), 173.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPOLYMER FROM PROPYLENE AND 2, 2, 6, 6-TETRAMETHYL-4-PIPERIDINYL MALEATE

PAN Jiangqing, ZHOU Xiangfeng, WU Yongyang MA Zhenmin and ZHAO Ruinian  
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

### ABSTRACT

A new polymeric hindered amine light stabilizer-copolymer from propylene and 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl maleate ( $P_1$ ) has been prepared by two steps. Based on the elemental analysis and  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR, IR, the structure of the product ( $P_1$ ) has been illustrated.

The decomposition temperature of  $P_1$  is  $220^\circ\text{C}$  which is about  $100^\circ\text{C}$  higher than that of the small molecule hindered amine TMP (2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy piperidine).  $P_1$  shows having a good photoprotecting effectiveness. The mechanism of photostabilizing action of  $P_1$  is by was of forming nitroxy stable free radical.

**Key words** Hindered amine, Copolymer of maleate, Copolymer of propylene, Polymeric hindered amine light stabilizer, Piperidine light stabilizer