

## 丙烯酸甲酯/4-丙烯酰胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶 光共聚合体系的竞聚率和序列分布研究\*

刘晓暄\*\* 邓湘华 张婷 吴光国

(汕头大学理学院化学系 汕头 515063)

**摘要** 以丙烯酸甲酯(MA, M<sub>1</sub>)和4-丙烯酰胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶(AATP, M<sub>2</sub>)溶液光共聚合体系为研究对象,采用<sup>1</sup>H-NMR手段测定了MA/AATP共聚物的组成,用Mayo-Lewis积分法和扩展Kelen-Tüdös方法计算的竞聚率分别为 $0.88 < r_1 < 0.95$ 与 $0.43 < r_2 < 0.69$ 和 $r_1 = 0.90$ 和 $r_2 = 0.50$ .研究表明,在MA/AATP光共聚合体系中,两种单体的竞聚率均小于1.0,且在 $f_1 = 0.73$ 处有一恒分共聚点,属于非理想共聚体系.由所得竞聚率计算了MA/AATP共聚物主链结构的序列长度分布, $f_2 = 0.7$ 时,MA序列长度为1的含量占80.0%,MA单元基本上被AATP单元分隔开; $f_2 = 0.5$ 时,两种单元体在共聚物主链上交替出现; $f_2 = 0.1$ 时,AATP单元序列长度为1的含量占95.0%,AATP主要以单个单元分布在MA链中.

**关键词** AATP, 光共聚合, 竞聚率, 序列分

反应型受阻胺(reactive-HALS, r-HALS)是一类双功能基的新型光稳定剂,其结构一般含有可发生链式聚合的双键和受阻胺哌啶基团(具有光稳定化功能).通过聚合反应可直接键接到聚合物主链或支链上,以实现聚合物材料的持久性光稳定化<sup>[1]</sup>.人们对r-HALS的研究主要集中在它的光稳定化效果上,而对其聚合活性(反应功能)的研究一直被忽视.然而,r-HALS与其它单体的共聚活性直接关系到受阻胺基团在聚合物材料中的含量和分布,因此研究r-HALS与其它单体的共聚活性及其共聚物的序列分布具有重要的理论意义和应用价值.目前,普遍被接受的测定竞聚率的方法是Mayo-Lewis积分法和扩展的Kelen-Tüdös方法,这两种方法在较高转化率时仍然适用,因而已被广泛采用<sup>[2-6]</sup>.随着计算机技术和核磁共振技术的发展,<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR广泛用于测定共聚组成和研究共聚物的序列结构与分布,并获得了令人满意的结果<sup>[7,8]</sup>.本文研究了反应型受阻胺4-丙烯酰胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶(AATP, M<sub>2</sub>)与丙烯酸甲酯(MA, M<sub>1</sub>)共聚体系的光聚合动力学,用<sup>1</sup>H-NMR测定了MA/AATP共聚物的组成,利用Mayo-Lewis积分法和扩展的Kelen-Tüdös法计算了竞聚率 $r_1$ 和 $r_2$ ;同时研究了AATP单体单元在共

聚物主链结构中序列长度的分布情况,为AATP在聚合物中作为原位(*in situ*)光稳定剂的可行性提供了聚合反应动力学上的理论依据.

### 1 实验部分

#### 1.1 药品及其纯化

共聚单体AATP实验室自制,白色晶体,熔点103℃,IR、<sup>1</sup>H-NMR和元素分析数据已在文献<sup>[9]</sup>中报道.另一共聚单体MA(AR),使用前用5% NaOH水溶液洗去阻聚剂,再用无水CaCl<sub>2</sub>干燥后减压蒸馏;溶剂为吡啶(AR),使用前蒸馏;光引发剂为2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(Irgacure651, Ciba出品),使用前未纯化.

#### 1.2 光引发共聚合实验

用M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>分别表示单体MA和AATP.溶液共聚合实验的组成配方为单体摩尔比(M<sub>1</sub>/M<sub>2</sub>):20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10.

光引发剂(Irgacure651)的用量为单体总质量的2.5%.

按上述单体摩尔配比用电子天平(10<sup>-3</sup>g精度)精确称取共聚单体及引发剂,加入吡啶4.0~5.0 mL于样品瓶中,充分搅拌使物料混合均匀,

\* 2004-09-07 收稿, 2005-01-17 修稿; \*\* 通讯联系人: E-mail: xliu@stu.edu.cn

封闭配料瓶,于暗处冷藏过夜均化.准备好四周封边的塑料样品袋(PP或PE制品),在一侧边缘上留出进料口(1~2 mm宽).用微量注射器取样品溶液,从进料口射入样品袋.轻轻挤压样品袋以排除袋内残留的空气,迅速用封口机把进料口热封,将样品袋放置在培养皿上摊平.用BHG-250型紫外光源(330 W, Mejiro Precision Inc., Japan)发出的平行光辐照样品,光强为1.90 mW/cm<sup>2</sup>.室温下辐照样品30~40 min.辐照完毕后将样品从光源处移开,立刻放入冰箱猝冷30 min以终止反应.然后以丙酮/乙醚混合溶剂对共聚产物的混合物进行重沉淀(3次)纯化,纯化后的共聚物置于真空烘箱中于50℃干燥至恒重.

### 1.3 MA/AATP的共聚物表征

用Varian Unity 500 NMR核磁共振波谱仪,室温下在500 MHz场强下测定MA/AATP共聚物的<sup>1</sup>H-NMR谱,溶剂为d-氯仿溶液.

## 2 结果与讨论

### 2.1 MA/AATP共聚物的<sup>1</sup>H-NMR解析

图1为单体MA和AATP的<sup>1</sup>H-NMR图谱.单体1(MA)和单体2(AATP)的不饱和双键上的质子H的化学位移 $\delta_{>C=C<}$ 分别出现在6.31、6.10、5.80和6.25、6.10、5.60,而在MA/AATP共聚物的<sup>1</sup>H-NMR谱图(图2)中并未出现,这表明两种单体均已发生了共聚合.在图1中,MA单体上甲氧基的特征吸收峰 $\delta_{-OCH_3}$ 出现在3.66处,AATP单体哌啶环上四个甲基的吸收峰 $\delta_{-CH_3}$ 出现在1.13和1.26处,而在共聚物的<sup>1</sup>H-NMR谱图中都存在,这说明所得到的共聚物由MA和AATP两种单体单元组成.在图2中,MA/AATP共聚物主链上亚甲基产生了较强吸收,其化学位移 $\delta_{-CH_2-}$ 分别出现在1.68和1.93处,分别归属于等规构型和间规构型形成的质子吸收峰,这表明所合成的MA/AATP共聚物是无规共聚物.MA/AATP共聚物的<sup>1</sup>H-NMR谱图中各质子峰的归属列表1.

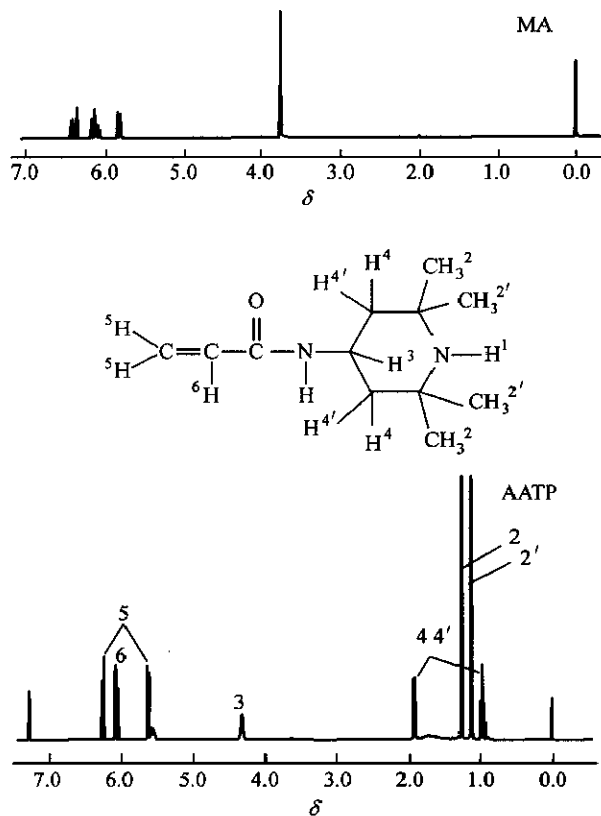


Fig. 1 <sup>1</sup>H-NMR spectra of MA and AATP monomers

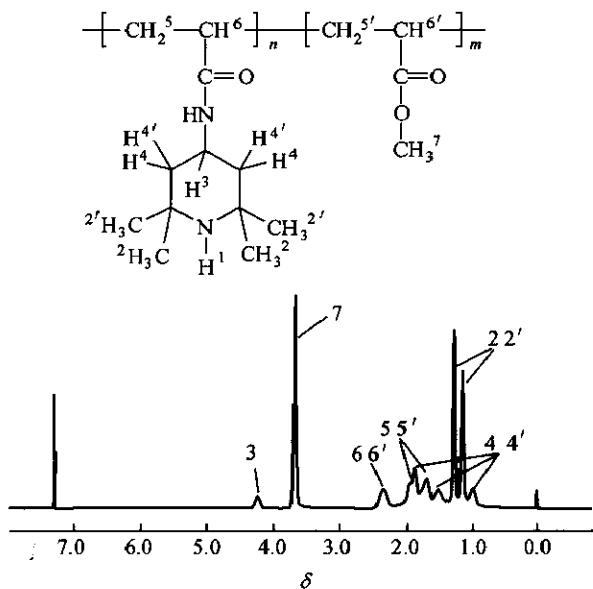


Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectra of MA/AATP copolymer  
AATP:MA = 30:70 (in molar ratio)

Table 1 <sup>1</sup>H-NMR characterization of AATP monomer and MA/AATP copolymer

No. of H	Piperidine ring ( $\delta$ )			Main chain or $>C=C<$ ( $\delta$ )			
	1	2,2'	3	4,4'	5,5'	6,6'	7
AATP	-	1.13, 1.26	4.34	0.95, 1.91	5.60, 6.25	6.05 ~ 6.11	-
Ascribed to	-	-CH <sub>3</sub>	$>CH-$	-CH <sub>2</sub> -	=CH <sub>2</sub>	=CH-	-
MA/AATP copolymer	-	1.14, 1.26	4.21	0.97, 1.51, 1.86	1.68, 1.93	2.33	3.66
Ascribed to	-	-CH <sub>3</sub>	$>CH-$	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	$>CH-$	-OCH <sub>3</sub>

在图 2 中, MA 结构单元上甲氧基的特征吸收峰  $\delta_{-\text{OCH}_3}$  在 3.66 有一尖锐的强吸收峰, 且附近无其它杂峰, 可选用作为 MA 组分定为  $A/a$ , 每个  $-\text{OCH}_3$  含 3 个 H, 则  $-\text{OCH}_3$  个数为  $A/3a$ , 每一  $-\text{OCH}_3$  上质子 H 的吸收面积为  $A$ , 共聚物中个 MA 单元只含一个  $-\text{OCH}_3$ , 且  $-\text{OCH}_3$  全部属于 MA 单元, 因此, MA 单元个数为  $A/3a$ . 共聚体系的组成作定量分析, 故给出如下假设. 单元所含 H 占面积为  $A$ , 则 AATP 单元所有 H 吸收面积为  $(R-A)$ , 每个 AATP 单元含有 22 个 H, 因此 AATP 单元数为  $(R-A)/22a$ , 设共聚物中每个质子 H 的吸收面积为  $a$ , 每个 MA 单元主链上含有 3 个 H, 主链上 MA 的核磁氢谱 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 数据对 MA/AATP 由此则可推算共聚物中 MA 和 AATP 两种单量分析的依据. 为了依据 MA/AATP 共聚物体单元的组成比除  $-\text{OCH}_3$  以外的所有质子 H 的吸收总面积为  $R$ .  $-\text{OCH}_3$  上质子 H 的个数  $d[M_1]/d[M_2]$  为:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{22A}{3(R-A)} \quad (1)$$

将(1)式中代入数据就可计算出 MA/AATP 共聚物的组成比, 再据共聚物的组成比可计算出共聚物中 MA 和 AATP 单体单元所占摩尔分数  $F_1$  和  $F_2$ , 如(2)式:

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (2)$$

$$= \frac{d[M_1]/d[M_2]}{d[M_1]/d[M_2] + 1}$$

根据(2)式计算出共聚物中 MA 单元所占的摩尔分数  $F_1$  和投料时 MA 单元所占的摩尔分数  $f_1$ , 可绘出图 3. 图 3 的结果表明, MA/AATP 共聚体系属于  $r_1 < 1$  和  $r_2 < 1$  的非理想共聚, 且在  $f_1 = 0.73$  处有一恒分点(图 3 中的虚线所示, 另一条点划线为恒比共聚组成的对角线).

## 2.2 MA/AATP 共聚物竞聚率的求算

2.2.1 Mayo-Lewis 积分法 由于本共聚体系的转化率较高, MA 和 AATP 光引发溶液共聚速度较快, 很难在低转化率时使反应终止, 因此采用 Mayo-Lewis 积分法计算竞聚率比较合适, 其  $r_1$  和  $r_2$  关系为<sup>[2]</sup>:

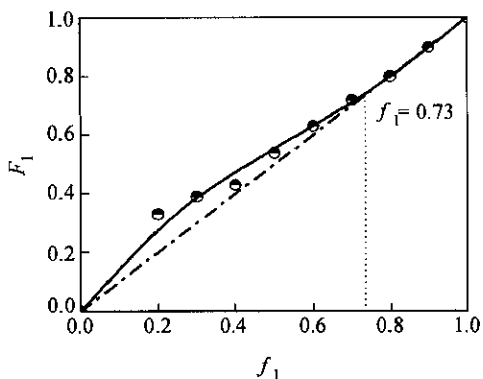


Fig. 3  $F_1$  as a function of  $f_1$  plots for MA/AATP copolymerization

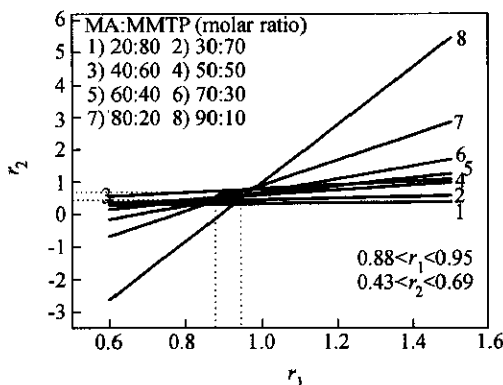


Fig. 4  $r_1$  as a function of  $r_2$  for copolymerization of MA and AATP estimated from  $^1\text{H-NMR}$  by Mayo-Lewis integral equation

$$r_2 = \frac{\lg \frac{[M_2]_0}{[M_2]} - Q \lg \left[ \frac{Q - \frac{[M_1]}{[M_2]}}{Q - \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}} \right]}{\lg \frac{[M_1]_0}{[M_1]} + \lg \left[ \frac{Q - \frac{[M_1]}{[M_2]}}{Q - \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}} \right]} \quad (3)$$

$$Q = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

(3)式中  $[M_1]_0$  和  $[M_2]_0$  分别 MA 和 AATP 单体的初始投料量,  $[M_1]$  和  $[M_2]$  分别为反应结束后 MA 和 AATP 两种单体的剩余量, 可根据共聚物组成比  $d[M_1]/d[M_2]$  计算出来. 根据方程(3), 用试差法计算两种单体的竞聚率  $r_1$  和  $r_2$ . 由  $r_1$  和  $r_2$  的数据标绘作图可得一条直线. 据不同投料比可得到不同斜率的  $r_2$  随  $r_1$  变化的直线, 从这组直线交叉区的面积读出竞聚率  $r_1$  和  $r_2$  的取值范围. 图 4 为不同

投料比下  $r_2$  随  $r_1$  变化的直线交叉图. 研究结果表明, 两种单体竞聚率的取值范围为  $0.88 < r_1 < 0.95$ ,  $0.43 < r_2 < 0.69$ , 单体 AATP ( $M_2$ ) 比 MA ( $M_1$ ) 更倾向于共聚. 这可能是因 AATP 单体的空间位阻效应所致, AATP 结构中含有体积庞大的四甲基哌啶环, 在共聚结构中位于侧链悬挂, 与体积较小的 MA 单体结合要比与其自身容易的多. 本体系属非理想共聚, 与前面结果相符.

2.2.2 扩展 Kelen-Tüdös 方法 扩展的 Kelen-Tüdös 方法计算过程如下<sup>[4-6]</sup>:

$$\eta = \left[ r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right] \xi - \frac{r_2}{\alpha}$$

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F}, \zeta = \frac{F}{\alpha + F}, \alpha = (F_{\max} \times F_{\min})^{1/2}$$

$$F = \frac{Y}{Z^2}, G = \frac{Y-1}{Z}, Z = \frac{\lg(1-\zeta_1)}{\lg(1-\zeta_2)}$$

$$\zeta_2 = \frac{W(\mu + X)}{\mu + Y}, \zeta_1 = \frac{\zeta_2 Y}{X}$$

$$X = \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0}, Y = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$$

其中  $X$  是单体  $M_1$  和  $M_2$  的投料比,  $Y$  是共聚物中  $M_1$  单元和  $M_2$  单元的组成比.  $W$  为共聚转化率, 由称重法计算.  $\mu$  是单体  $M_1$  和单体  $M_2$  分子量比值. 其它符号均代表计算参数, 无明确的物理意义, 不再一一赘述. 将实验数据代入相应的公式中, 标绘出  $\eta$  和  $\xi$  的直线图(图 5). 从图 5 中直线的斜率和截距可求得  $r_1 = 0.90$  和  $r_2 = 0.50$ . 图 5 中的个别实验数据的线性偏离, 可能是由于 MA/AATP 共聚体系在光聚合条件下聚合速率较快, 尤其是 MA 的投料比在较低时 ( $f_1 = 0.2$ ), 冷冻时间不足, 导致终止反应不完全而造成的误差. 研究结果表明, 用 Kelen-Tüdös 方法计算的单体竞聚率与 Mayo-Lewis

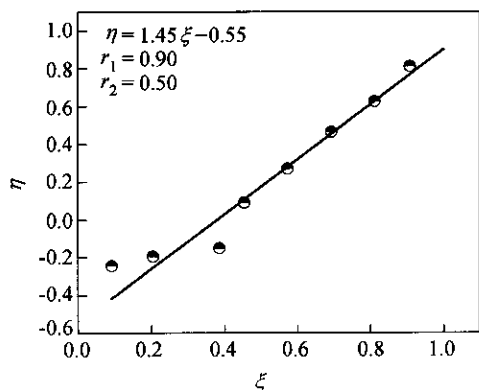


Fig. 5 The  $\eta$  versus  $\xi$  plot to obtain  $r_1$  and  $r_2$  for MA/AATP copolymerization by Kelen-Tüdös method

积分法所得结果十分相近, 说明所求得 MA/AATP 共聚体系两种单体的竞聚率数据比较可靠.

### 2.3 MA/AATP 共聚体系序列长度分布的计算

用  $(N_1)_x$  和  $(N_2)_x$  分别表示单体  $M_1$  和  $M_2$  生成序列长度为  $x$  (正整数) 的链段  $xM_1$  和  $xM_2$  的摩尔分数 (或含量), 称为链段分布函数, 其定义为:

$$(N_1)_x = (P_{11})^{x-1} P_{12} \quad (N_2)_x = (P_{22})^{x-1} P_{21}$$

$$P_{11} = \frac{r_1 [M_1]}{r_1 [M_1] + [M_2]} \quad P_{12} = \frac{[M_2]}{r_1 [M_1] + [M_2]}$$

$$P_{21} = \frac{[M_1]}{r_2 [M_2] + [M_1]} \quad P_{22} = \frac{r_2 [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}$$

$P_{11}$  表示单体  $M_1$  加成到增长链自由基  $M_1 \cdot$  的速率与全部单体 ( $M_1 + M_2$ ) 加成到  $M_1 \cdot$  上的速率之比. 其余类推.

图 6 给出了 MA/AATP 共聚物的序列长度分布. 图 6 的数据表明,  $f_2 = 0.7$ , AATP 投料量较多, 共聚物中 MA 单元序列长度为 1 的含量占到 80.0%, 而 AATP 的序列长度为 1 的含量占到 80.0%, 而 AATP 的序列长度为 1、2 和 3 的含量分别占到 33.0%、22.0% 和 14.8%, 这说明共聚物主链上 MA 单元体被 AATP 单元体均匀地隔开.  $f_2 = 0.5$  时, MA 和 AATP 的序列长度为 1 的含量分为 58.0% 和 60.0%, 随着 AATP 投料量的减少, 两种单元体在共聚物主链上的序列分布交替性比较明显. 当 AATP 投料量很少即  $f_2 = 0.1$  时, AATP 序列长度为 1 的含量为 95.0% 左右, 而 MA 序列长度为 1 的含量下降到 10% 左右, 序列长度为 10 的含量为 3.8%. 此时, 单个 AATP 含量已经占到绝对优势, 这表明共聚物主链上 AATP 单元体基本被 MA 单元体隔开, AATP 主要以单个单元体分布在 MA 主链中.

综上所述, 光引发溶液 MA/AATP 共聚体系属典型的非理想共聚, 在  $f_1 = 0.73$  处有一恒分点. 用 Mayo-Lewis 积分法计算的竞聚率为  $0.88 < r_1 < 0.95$ ,  $0.43 < r_2 < 0.69$ ; 用扩展 Kelen-Tüdös 方法计算的竞聚为  $r_1 = 0.90$ ,  $r_2 = 0.50$ . 这表明 AATP 是具有较高共聚反应活性的反应型受阻胺. MA/AATP 共聚物主链的微观结构是随着不同单体投料比而改变的. MA/AATP 共聚物主链结构的序列分布结果表明, 随着  $f_1$  的增加, MA 生成的各单元体在主链上增多, AATP 序列长度为 1 的含量逐渐增加, AATP 单元体被 MA 单元体隔开的趋势增加.  $f_2 = 0.7$  时, MA 序列长度为 1 的含量占 80.0%, MA 单

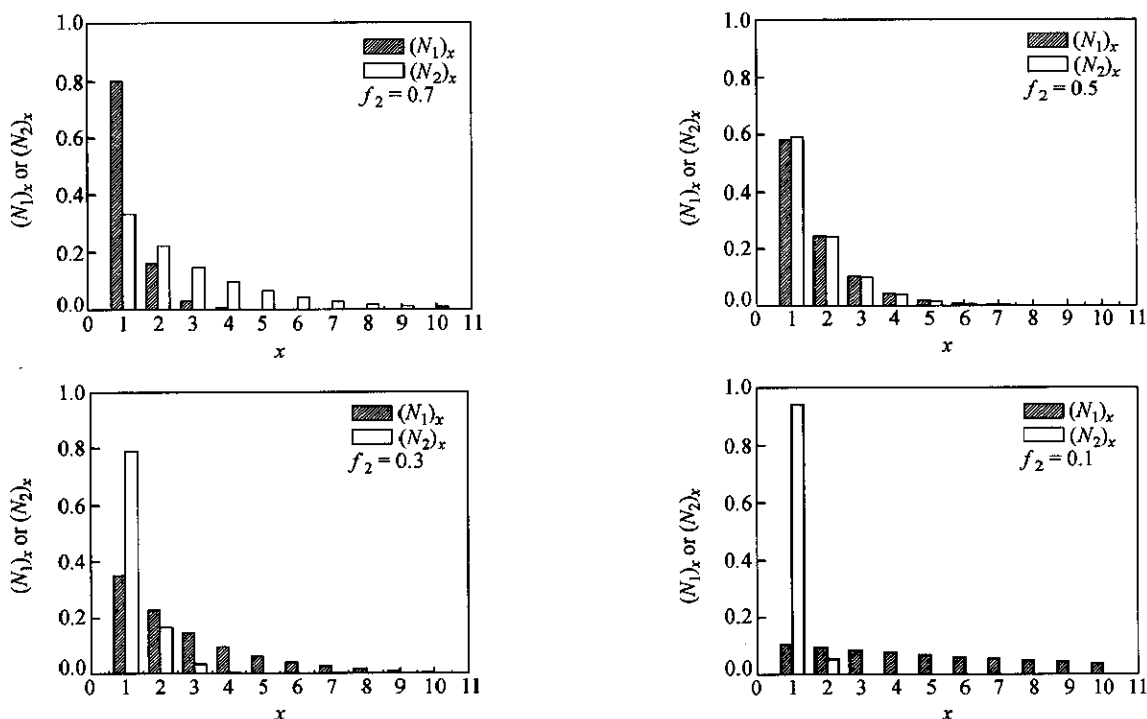


Fig. 6 Sequence-length distribution of MA/AATP copolymers

$f_2 = 0.7, 0.5, 0.3$  and  $0.1$ ;  $x$  is the number of sequence-length of MA and AATP unit;  $(N_1)_x$  and  $(N_2)_x$  is the probability of MA and AATP unit in MA/AATP copolymers respectively.

元基本上被 AATP 单元分隔开;  $f_2 = 0.5$  时, 两种单元体在共聚物主链上交替出现;  $f_2 = 0.1$  时, AATP 单元序列长度为 1 的含量占 95.0%, AATP 主要以单个单元分布在 MA 链中. 这一研究结果预示了 r-HALS 原位 (*in situ*) 光稳定化方法<sup>[10]</sup>的

可行性, 如将少量 AATP 单体 (r-HALS) 添加到丙烯酸酯类单体或预聚树脂中, 聚合后 AATP 单元能均匀地链接在聚合物主链上, 使共聚物主链上带有持久性的光稳定化功能基团, 以实现聚合物材料持久性的原位 (*in situ*) 光稳定化.

## REFERENCES

- Ekman K, Ekholm L, Nasman J H. *Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1995, 33(16): 2699 ~ 2703
- Pan Caiyuan (潘才元). *Macromolecular chemistry (高分子化学)*. Hefei (合肥): Chinese Science and Technology Press (中国科技出版社), 2001. 196 ~ 206
- Paul W T, George A J. *Macromol Sci-Revs Macromol Chem*, 1970, C4(2): 281 ~ 312
- Kelen T, Tüdös F. *J Macromol Sci Chem*, 1975, A9(1): 1 ~ 27
- Tüdös F, Kelen T, Foldes Bereznish T, Turcsanyi B. *J Macromol Sci Chem*, 1976, A10(8): 1513 ~ 1540
- Kelen T, Tüdös F, Kennedy J P. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1977, 15: 3047 ~ 3058
- Pazhanisamy P, Sulochana P, Anwaruddin Q. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35(1): 193 ~ 195
- Brar A S, Malhotra M. *J Appl Polym Sci*, 1998, 70(2): 373 ~ 381
- Liu Xiaoxuan (刘晓暄), Deng Xianghua (邓湘华), Guo Xu (郭旭), Ren Yae (任亚娥), WU Guangguo (吴光国). *Photographic Science and Photochemistry (感光科学与光化学)*, 2004, 22(4): 277 ~ 286
- Liu Xiaoxuan (刘晓暄), Yang Jianwen (杨建文), Huang Jintao (黄劲涛), Chen Yonglie (陈用烈). *Chinese Journal of Functional Polymers (功能高分子学报)*, 2001, 14(4): 387 ~ 392

## THE REACTIVITY RATIOS AND SEQUENCE-LENGTH DISTRIBUTION OF PHOTO-INDUCED COPOLYMERIZATION OF MA AND AATP IN SOLUTION

LIU Xiaoxuan, DENG Xianghua, ZHANG Ting, WU Guangguo  
(Department of Chemistry, College of Science, Shantou University, Shantou 515063)

**Abstract** The photo-induced copolymerization of methyl acrylate (MA,  $M_1$ ) and 4-acrylamido-2, 2, 6, 6-tetramethyl-piperidine (AATP,  $M_2$ ) in pyridine solutions was studied. The composition of MA and AATP copolymers was determined with  $^1\text{H-NMR}$  method. According to the composition of poly (MA-co-AATP), the reactivity ratios of MA/AATP copolymerization system were calculated as  $0.88 < r_1 < 0.95$  and  $0.43 < r_2 < 0.69$  by the Mayo-Lewis method, as same as  $r_1 = 0.90$  and  $r_2 = 0.50$  by the extended Kelen-Tüdös method. The results showed that the reactivity ratios of both MA and AATP monomer were less than 1, as  $r_1 < 1$  and  $r_2 < 1$ , and the performance of MA/AATP copolymerization system is non-ideal azeotropic copolymerization having an azeotropic point at  $f_1 = 0.73$ . On the basis of the reactivity ratios of two monomers, the sequence-length distribution in the MA/AATP copolymers was obtained. For  $f_2 = 0.7$ , the probability of the MA sequence of 1 unit in the copolymer chain is 80.0 %, the monomer unit of MA is mostly separated by the sequence of AATP; and for  $f_2 = 0.5$ , the alternating tendency prevails and a large number of mono-sequences are formed; and in the case of  $f_2 = 0.1$ , the probability of the AATP sequence of 1 unit in the copolymer chain is 95.0 %, the monomer unit of AATP is individually separated in the chain of MA.

**Key words** AATP, Photo-induced solution copolymerization, Reactivity ratio, Sequence-length distribution