

MA/ATMP 共聚物的微观结构及其热稳定性研究

Study on the Microstructures and Thermal Stability of MA/ATMP Copolymers

贝逸翎¹, 刘晓暄², 张兴宏², 吴光国²

(1 山东大学化学与化工学院, 济南 250100; 2 汕头大学化学系, 汕头 515043)

BEI Yi-ling¹, LIU Xiao-xuan², ZHANG Xing-hong², WU Guang-guo²

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Ji nan 250100, China;

2 Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063, China)

摘要: 采用不同配比的反应型受阻胺 4-丙烯酰氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯 (ATMP) 与丙烯酸甲酯 (MA) 进行溶液光引发共聚合。用核磁共振对共聚物的组成及其序列分布进行了表征。在此基础上, 对不同微观结构的共聚物进行了热稳定性及玻璃化温度的测定, 确定了共聚物中各基团的断裂分解温度、材料的玻璃化转变, 以及这些变化与共聚物链组成和序列分布的关系。

关键词: MA/ATMP 共聚物; 共聚合; 微观结构; 热稳定性

中图分类号: O631; TQ317 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 07-0014-04

Abstract: MA/ATMP copolymers were prepared by the photo-induced solution copolymerization at various initial monomer ratios in toluene. The compositions and the sequence distributions of MA/ATMP copolymers were characterized with ¹H-NMR. On this basis, the thermal stability of the copolymers with different microstructures and the glass transition temperature (T_g) were measured. Thus the splitting decomposition temperature of the groups in the copolymers and the glass state changes of the material as well as the relationship between these changes and the composition of the copolymer chains and the sequence distribution are confirmed.

Key words: MA/ATMP copolymer; copolymerization; microstructure; thermal stability

受阻胺作为光稳定剂运用于高分子材料的防老化保护, 已有许多应用性报道^[1,2]。用反应型受阻胺 (r-HALS) 与丙烯酸酯共聚, 以期在共聚体系中引入起光稳定化功能的基团, 可制备具有原位光防护作用的高分子材料^[3-7]。

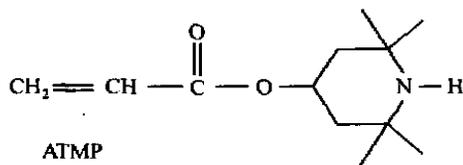
高分子化合物一般须经过热加工才能成为有用的制品, 如果添加的小分子受阻胺稳定剂不能耐受加工温度, 就会在加工过程中分解、挥发, 从而减弱其防护功能。因此, 对加工温度较高的高分子材料, 要选用高分子量的受阻胺。因为体系光稳定化效率的发挥受到受阻胺本身的热稳定性及与它所保护的高分子材料的相容性的共同影响, 而这些理化性能又与共聚物的微观结构密切相关。受阻胺哌啶醇酯系列衍生物 (r-HALS) 是可聚合的光稳定剂, 并利用光差动热分析技术 (DPC) 研究了 r-HALS 的本体聚合动力学及其原位光稳定化性能^[8-10], 对甲基丙烯酸哌啶醇酯衍生物 (MPMP 和 MTMP) 与甲基丙烯酸甲酯

(MMA) 的共聚进行了深入的研究, 取得了较好的共聚效果^[11]。本工作用核磁共振谱 (¹H-NMR) 对不同配比下 r-HALS 与丙烯酸酯共聚物的组成、结构及其序列分布进行了表征, 对不同微观结构的共聚物进行了热稳定性及玻璃化温度的测定, 从而确定了共聚物中各基团的断裂分解温度、材料的玻璃化转变, 以及这些变化与共聚物链组成和序列分布的关系。

1 实验部分

1.1 原料

单体 M_1 : MA (丙烯酸甲酯) 使用前用 5.0% (质量分数) 的氢氧化钠水溶液洗去少量阻聚剂 (对苯二酚), 再用氯化钙干燥后减压蒸馏。其它试剂如甲苯, 分析级, 使用前蒸馏纯化。光引发剂为 Darocur1173 (Ciba 公司), 使用前未纯化。单体 M_2 : 采用自制的 ATMP (4-丙烯酰氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯) 化学结构式如下:



ATMP(4-acryloyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidine)

1.2 光引发共聚

单体摩尔比(M_1/M_2): 90/10, 70/30, 30/70, 20/80; 光引发剂 (Darocur1173): $W_{PI} = 0.02 \sim 0.03$ 溶剂: 甲苯 (适量, 主要用于溶解单体和调节反应体系的粘度) 按设计的单体摩尔配比用电光分析天平 (10^{-3} g 精度) 精确称重共聚单体, 与光引发剂和溶剂 (约 2.0 mL) 在样品瓶中配置反应液, 充分搅拌使其混合均匀, 将配料瓶封闭, 于暗处冷藏过夜均化。准备好四周封边的塑料袋 (PP 或 PE 制), 边缘上留一个进料口 (1~2 mm 宽), 用注射进样器将配好的反应液从进料口注射进去, 轻轻挤压赶出样品袋里的空气, 再用封口机把进料口迅速封好; 将装好反应液的塑料袋用培养皿摊平放置, 平行紫外光辐照, 光强为 1.78 mW/cm^2 ; 当达到预定的辐照时间后, 从光源处移开样品袋并剪开, 将聚合反应混合物挤出转移到干净的小烧杯中, 然后立刻放在冰箱急冷约 30 min 以终止反应。冷冻后将样品取出, 用丙酮溶解, 再倒入蒸馏水进行重沉淀。反复几次进行重沉淀, 最后将已纯化的聚合物转移到干净的培养皿中, 并置于真空箱中, 温度一般不超过 70°C , 减压干燥 12 h 左右; 将烘好的产物用样品匙碾碎, 称重, 装瓶。

1.3 测试

Varian Unity 500 NMR 核磁共振波谱仪, 室温下在 500 MHz 场强下测定聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱, 溶剂为 d -氯仿溶液; METTLER TOLEDO STAR 851 $^\circ$ 型 TG 及 METTLER TOLEDO STAR 822 $^\circ$ 型 DSC 仪表征聚合物的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 共聚物中两单体单元的共聚组成比

表 1 为 MA/ATMP 共聚物组成的核磁分析结果, f_1, f_2 分别为原料单体 1 和单体 2 的摩尔组成分数, F_1, F_2 分别为共聚物中两单体单元的摩尔组成分数。从表 1 可见随着 ATMP 单体投料比的增加, 共聚物中 ATMP 组分明显增加, 且 F_2 总是大于 f_2 , 表明 ATMP 比 MA 更倾向于聚合到主链上去。

2.2 MA/ATMP 体系的微观结构及序列长度分布

表 2 为 MA/ATMP 共聚物微观结构及序列长度分布的核磁分析结果, P_{11} 表示共聚物中形成 M_1 单元组的几率, 即单体 M_1 加到增长链自由基 $M_1\cdot$ 上的速

率与单体 M_1 和单体 M_2 加到 $M_1\cdot$ 的速率之比。其余类推。 N_1 和 N_2 分别为 xM_1 和 xM_2 链段的数均长度。用 $(N_1)_x$ 和 $(N_2)_x$ 分别表示单体 M_1 和 M_2 生成的序列长度为 x (取正整数) 的链段 xM_1 和 xM_2 的几率或摩尔分数, 称为数量链段序列分布函数。其定义式为:

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

$$(N_2)_x = (P_{22})^{x-1} P_{21} \quad (2)$$

表 1 不同配比下 MA/ATMP 共聚物组成的核磁分析

Table 1 Composition data of MA/ATMP copolymers estimated from $^1\text{H-NMR}$

No.	f_1	f_2	$d[M_1]/d[M_2]$	F_1	F_2
1	0.90	0.10	6.68	0.87	0.13
2	0.70	0.30	1.69	0.63	0.37
3	0.30	0.70	0.35	0.26	0.74
4	0.20	0.80	0.26	0.18	0.82

从表 2 可见随着 MA 投料量的减小, 共聚物中 xM_1 链段的数均长度相应减小, 而 xM_2 链段的数均长度增大但其增幅较小。只在 MA 的投料量降为 30% 时, xM_2 链段的数均长度才有明显的增加。根据式

表 2 不同配比下 MA/ATMP 共聚物微观结构及序列长度分布的核磁分析

Table 2 Microstructure data for MA/ATMP copolymer chain from $^1\text{H-NMR}$

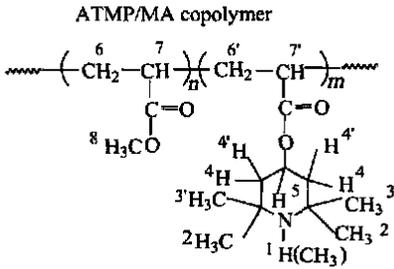
No.	f_1	f_2	P_{11}	P_{12}	P_{21}	P_{22}	\bar{N}_1	\bar{N}_2
1	0.90	0.10	0.90	0.10	0.93	0.07	10.19	1.08
2	0.70	0.30	0.70	0.30	0.77	0.23	3.34	1.30
3	0.30	0.70	0.19	0.81	0.25	0.75	1.23	3.98
4	0.20	0.80	0.18	0.82	0.24	0.76	1.22	4.12

(1) 和 (2), 可以计算各 f_1 值, MA/ATMP 共聚物中生成链段 xM_1 和 xM_2 的几率。当 $f_1 = 0.3$ 时, 共聚物中 MA 的一单元体 (M_1) 所占的几率约 81%, 二单元体 (M_1M_1) 所占的几率为 15%, 但是生成更多单元体 ($x > 3$) 的几率接近于零; 而对于 ATMP, 生成一单元体 (M_2) 的几率接近 25%, 但生成多单元体的几率较大, 其中五单元体 ($M_2M_2M_2M_2M_2$) 的几率也有 8% 左右, 甚至分子链中有 2% 的十单元体 ($M_2M_2M_2M_2M_2M_2M_2M_2M_2M_2$) 存在。这说明 $f_1 = 0.3$ 时, 共聚物的序列主要是 ATMP 的各单元体被大量的 MA 单体单元“分隔”分割开来的情况, $f_1 = 0.2$ 时的情况与上述分析相似。当 $f_1 = 0.7$ 时, 分子链中 xM_1 的分布情况与 $f_1 = 0.3$ 时相反, 即各 xM_1 的百分比增大, 而 ATMP 的各多单元体的几率在 $x > 3$

时已基本接近于0。可见随着 f_1 的增大, MA生成的各多单元体在主链上增多, 整个分子链的序列是MA的各多单元体被ATMP单体单元“分隔”开来的情况。 $f_1=0.9$ 时这种趋势更加明显。

2.3 MA/ATMP共聚物的热性质与其微结构的研究

MA/ATMP共聚物的结构简式如下:



不同的起始摩尔投料比, 聚合所得的共聚物的微观结构是不同的。图1为TG-DTG曲线, 从图1可见, 不同投料比的共聚体系的TG曲线, 均有三个失重峰, 第一失重峰均出现在340左右, 主要为相对不稳定的吡啶环的破坏和脱除, 这也是聚合物起光保护作用的基团所能耐受的最高温度。第二失重峰1, 2样出现在410左右, 3, 4样出现在370左右, 这主要是酯键的脱除峰。单体1所形成的链段是柔性的, 卷曲程度较大, 酯键被包裹的程度较深, 因此, 不同配比的样品中, 随着单体1序列长度的增加, 酯键的脱除温度大大提高。第三失重峰与上述情况类似, 1, 2样出现在580左右, 3, 4样出现在410左右, 这主要是碳链的断裂分解峰。

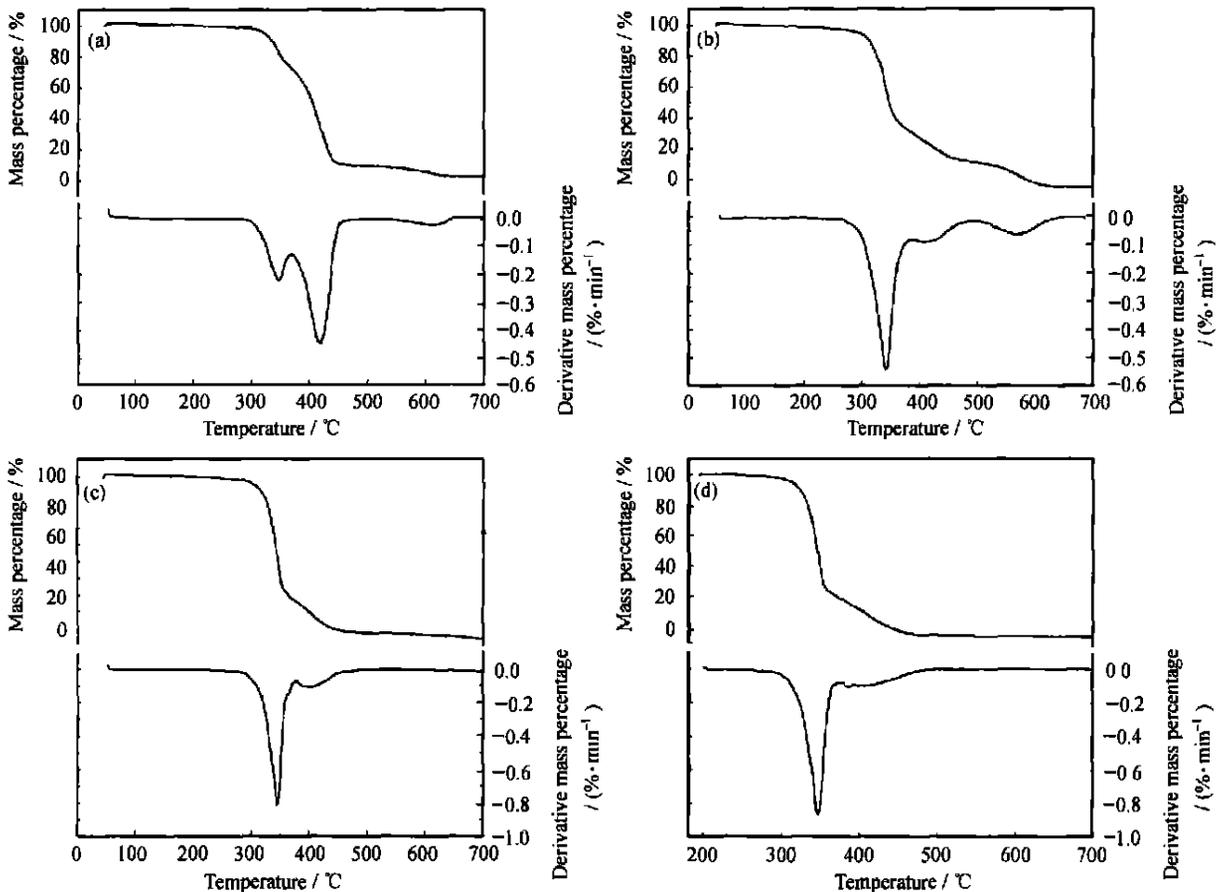


图1 共聚物1-4的TG-DTG曲线

Fig. 1 TG-DTG thermo grams of copolymers 1-4

(a) No1; (b) No2; (c) No3 (d) No4

纯PMMA的玻璃化转变温度为3, 与ATMP共聚物的玻璃化转变温度显著的提高。这主要是大的吡啶环侧基的引入, 降低了聚合物链的柔性。

图2为DSC曲线, 由图2可见, 从样品4到样品1, 随着柔软的 M_1 链段序列长度的增加, 玻璃化温度大大降低。这主要是柔软链长度的增加, 使发生玻璃化转变所产生的键长键角的伸缩震动更加容易, 同

时, 聚合物中 M_2 减少, 也使得体系中氢键强度减弱, 造成玻璃化温度的进一步降低。

3 结论

(1) 用反应型受阻胺(r -HALS)与丙烯酸酯进行溶液光引发共聚, 在共聚体系中引入了起光稳定化功能的基团, 制备了具有原位光防护作用的高分子

材料。

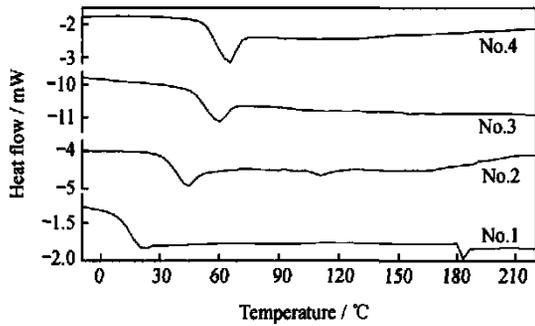


图2 共聚物 1-4 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC thermo grams of copolymers 1-4

(2) 对不同配比下 MA/ATMP 共聚物的核磁共振表明 ATMP 比 MA 更倾向于聚合到主链上, 当 $f_1 = 0.3$ 时, 共聚物的序列主要是 ATMP 的各单元体被大量的 MA 单体单元“分隔”分割开来的情况, 当 $f_1 = 0.7$ 时, 整个分子链的序列是 MA 的各多单元体被 ATMP 单体单元“分隔”开来的情况。

(3) 共聚物起光保护作用的基团所能耐受的最高温度约在 340 左右。大的哌啶环侧基的引入, 降低了聚合物链的柔顺性, 玻璃化温度大大提高。

参考文献

- [1] Mika V, Preisler L and Sodomka J. The quantitative determination of hindered amine light stabilizers in polyolefins [J]. Polym Degrad Stab, 1990, 28 (2): 215.
- [2] Carlsson D J, Can Zhang and Wiles D M. Polypropylene photostabilization by hindered amines in the presence of acidic species [J]. J Appl Polym Sci, 1987, 33 (3): 875.

* * * * *

(上接第 13 页)

(3) YSZ- Al_2O_3 混合区对 TGO 生长的促进和裂纹易在该混合区中扩展会加速 TBCs 的失效。

参考文献

- [1] A G Evans, D R Mumm, J W Hutchinson, G H Meier and F S Pettit. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings [J]. Prog in Mater Sci, 2001, 46: 505—553.
- [2] N P Padture, M Gell and E H Jordan. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications [J]. Science, 2002, 296: 280—284.
- [3] M J Stiger, N M Yanar, M G Topping, F S Pettit and G H Meier. Thermal barrier coatings for the 21st century [J]. Z Metallkd, 1999, 90 (12): 1069—1078.

- [3] Bowling K, Adams J and Struck S. A Review of Radiation Curing: New Surface Control Additives [J]. J Coat Technol, 1996, 68 (854): 91.
- [4] Ligner G and Avar L. New Technologies to Tie down UV Light Stabilizers in Polyolefins [J]. Polym Prepr, 1993, 34 (2): 160.
- [5] Liu Nai-chun, Pan Jiang-Qing and Lau Wayne WY. Synthesis and Performance of New Bifunctional Stabilizers [J]. Polym Deg Stab, 1998, 62: 307.
- [6] Lau Wayne W Y and Pan Jiang-Qing. Photostabilizing Effectiveness of New HALS Produced by Isocyanation of Hindered Piperidine Derivatives [J]. Polym Deg Stab, 1998, 60: 459.
- [7] Pan Jiang-Qing, Liu N C and Lau Wayne W Y. Synthesis and Properties of New Polymerisable Antioxidants [J]. Polym Deg Stab, 1998, 62: 315.
- [8] Xiaoxuan LIU, Xinghong ZHANG, Guangguo WU, Jianwen YANG, Zhaohua ZENG and Yonglie CHEN. A Kinetic Evidence for the Nitroxyl Radicals Recycling Mechanism in the Photo-stabilizing Process of HALS [J]. Chinese Chemical Letters, 2003, 14 (10): 1085—1088.
- [9] Xiaoxuan LIU, Jianwen YANG and Yonglie CHEN. Reactive-HALS I: Synthesis, Characterization, Copolymerization Reactivity and Photo-stabilizing Performance Applied in UV-curable Coatings [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2002, 13 (3-4): 247—253.
- [10] 刘晓暄, 杨建文, 黄劲涛, 陈用烈. 紫外光固化聚氨酯涂层的光稳定化研究 [J]. 功能高分子学报, 2001, 14(4): 387—392.
- [11] 刘晓暄, 张兴宏, 尹强, 吴光国. Reactive-HALS III: ATMP 光聚合动力学研究 [J]. 功能高分子学报, 2003, 16 (1): 13—20.

基金项目: 国家自然科学基金 (20274023); 教育部科学技术重大项目 (02114)

收稿日期: 2004-02-24; 修订日期: 2004-05-08

作者简介: 贝逸翎 (1962-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向: 高分子化学与高分子物理, 联系地址: 山东大学化学与化工学院 (250100)。

* * * * *

- [4] K S Murphy, K L More and M J Lance. As-deposited mixed zone in thermally grown oxide beneath a thermal barrier coating [J]. Surf Coat Technol, 2001, 146—147: 152—161.

- [5] V K Toppygo, D R Clarke, K S Murphy. Oxidation-induced failure of EB-PVD thermal barrier coatings [J]. Surf Coat Technol, 2001, 146—147: 124—131.
- [6] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 162—189.
- [7] F H Stott. The protective action of oxide scales in gaseous environments at high temperature [J]. Rep Prog Phys, 1987, 50: 861—913.

收稿日期: 2003-10-28; 修订日期: 2003-12-11

作者简介: 徐前岗 (1972-), 男, 博士, 联系地址: 北京 81 信箱 5 分箱 (100095)。