

· 研究简报 ·

N-对溴苯基甲基丙烯酰胺的合成及其与 甲基丙烯酸甲酯共聚合的研究*

丁有骏 齐大荃 王新登
(北京大学化学系,北京)

关键词 N-对溴苯基甲基丙烯酰胺、共聚合、竞聚率

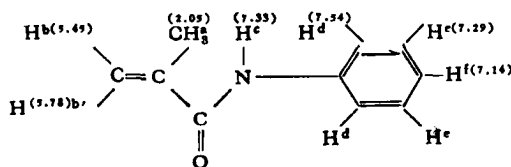
我们曾报道过甲基丙烯酸甲酯(MMA)与N-PhMA共聚合研究^[1],指出共聚体与PMMA相比具有较高的耐热性和更好的耐水性。本文探讨了在N-苯基取代甲基丙烯酰胺中当苯基上引入取代基时对单体反应活性的影响。实验结果表明,苯基上引入溴对单体的反应活性与共聚体性能有明显影响。

仪器与药品 甲基丙烯酸、苯甲酰氯、氯化亚砷、苯胺、三氯甲烷等均是化学纯,对溴苯胺、偶氮二异丁腈是分析纯;元素分析是在MT-2型元素自动分析仪上测定(日本柳本公司产品),核磁共振是在美制Varian FT-80A NMR仪测定,红外光谱是在美Nicolet公司5MX仪测定;用Brinell方法测定硬度、玻璃化温度和模量等是在日产DDV-II-EA粘弹谱仪上测定,粘流温度是在温度形变仪上测定。

单体合成与表征^[2,3](1)N-PhMA的合成与表征: N-PhMA系由甲基丙烯酰氯与苯胺反应而成。合成步骤见文献[1],产品为白色结晶,熔点为84.0—85.0℃;元素分析: C% (i) 74.42、(ii) 74.28 (理论值 74.53); H% (i) 6.93、(ii) 6.98 (理论值 6.83)。

红外光谱分析主要特征谱带是 $\nu_{\text{C=O}}$ 1660 cm^{-1} (I)、1520 cm^{-1} (II); $\nu_{\text{C=C(芳)}}$ 1640—1595 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=C(烯)}}$ 1440 cm^{-1} ; $\nu_{\text{N-H}}$ 3320 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-H}}$ 760 cm^{-1} 。

核磁共振分析各氢质子的归属 (δ ppm):



(2) N-p-BrPh MA的合成与表征: N-p-BrPh MA系由甲基丙烯酰氯与对溴苯胺反应而成。产品为白色粉末状固体,熔点102—104℃。元素分析: C% (i) 49.62、(ii) 49.75 (理论值 50.0), H% (i) 4.04、(ii) 4.10 (理论值 4.16), N% (i) 5.42、(ii) 5.58 (理论值 5.83)。红外光谱分析见图1。核磁共振分析见图2,各种氢质子的归属如下(δ ppm):

* 本文在1986年中国化学会精细高分子学术论文报告会上宣读;1987年1月27日收到。

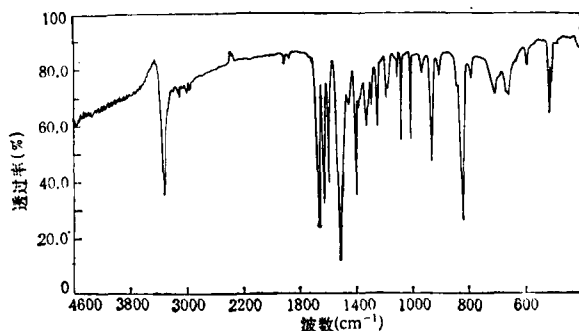
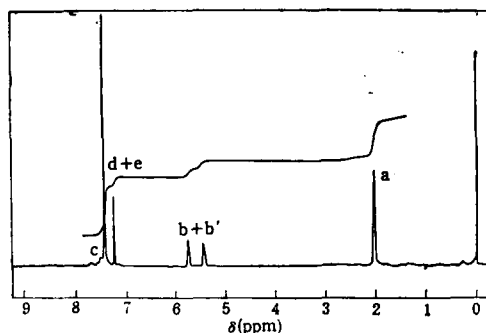
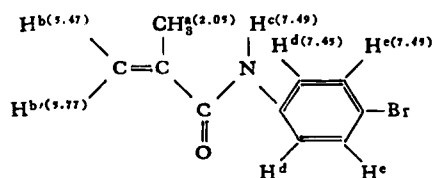


图1 N-P-BrPh MA 红外光谱

图2 N-P-BrPhMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

共聚体的合成 共聚体是采用封管本体共聚合方法制备。按比例称取精制后的 N-PhMA、N-p-PhMA 和 MMA，混合均匀后加入 0.1% 偶氮二异丁腈 (ABIN) 或过氧化苯甲酰 (BPO)，通氮同时封管。先在 80—100℃ 水浴中预聚成甘油状，然后转入 40℃ 烘箱中经 20 小时，升温，分别在 80、100 和 120℃ 各停留 2 小时，使聚合完全，冷却粉碎试

表1 共聚体的红外分析特征峰频率

特征峰频率 振动形式	共聚物	
	MMA-Co-N-PhMA	MMA-Co-N-p-BrPh MA
$\nu_{\text{C=O}}$	1720 cm^{-1}	1720 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-O}}$	1150 cm^{-1}	1145 cm^{-1}
$\nu_{\text{C=C}}$ (苯环)	1440 cm^{-1}	1400 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-N}}$	1240 cm^{-1}	
$\nu_{\text{-CH}_3}$	2910 cm^{-1}	2910 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-H}}$ (苯环上的)	750 cm^{-1}	840 cm^{-1}

种单体的组成。按照 Fineman-Ross 方法,在聚合初期生成的共聚物组成和投料组成间有如下关系:

$$(F/f)(f-1) = (r_1 F^2/f) - r_2 \quad (1)$$

F 为已知投料组成, f 为共聚物组成, r_1 为斜率, r_2 为纵坐标的截距,结果见图 4。从图 4 可见,单体的竞聚率与结构有较大关系。甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 与 N-苯基甲基丙烯酰胺共聚中其竞聚率的乘积 $r_1 r_2 = 0.55 < 1$, 说明二单体易于进行共聚;而在 MMA 与 N-p-BrPh MA 共聚中其竞聚率的乘积 $r_1 r_2 = 1.3 > 1$, 说明此二单体的共聚不如前者;并说明 N-p-BrPh MA 单体本身不易自行聚合。

共聚体组成与性能 不论是 MMA-Co-N-p-BrPhMA 还是 MMA-Co-N-PhMA 共聚体都是近乎无色透明坚硬的玻璃体。经布氏硬度测定结果表明,共聚物较聚甲基丙烯酸甲酯有更高的硬度,而且其硬度值随共聚体中 N-p-BrPhMA 含量的增加而增高。具体数据如下表 3 所示:

表 3 不同组成共聚物的硬度值

编号	组成比(重量%)		硬度 (kg/mm ²)	编号	组成比(重量%)		硬度 (kg/mm ²)
	MMA	N-p-BrPh MA			MMA	N-Ph MA	
C ₀	100	0	19.0	B ₀	100	0	19.0
C ₁	97.4	2.6	20.4	B ₁	97.4	2.6	20.4
C ₂	88.2	11.8	21.9	B ₂	88.2	11.8	22.4
C ₃	78.9	21.1	25.3	B ₃	78.9	21.1	23.6
C ₄	71.3	28.7	27.0	B ₄	71.3	28.7	24.6

从表 3 结果可见, MMA-Co-N-p-BrPhMA 共聚体的硬度值随组分中 N-p-BrPh MA 含量增加其增加幅度更大,硬度值的提高很可能是与 N-p-BrPhMA 中氮上带有氢易形成分子间氢键之故。N-p-BrPhMA 中苯环上引入溴,由于溴原子上未共享电子对亦参加单体中的共轭体系,从而增强了其氢键的作用力,故 MMA-Co-N-p-BrPhMA 较之 MMA-Co-N-Ph MA 共聚体的硬度值要高。

从吸水性实验证明, MMA-Co-N-p-BrPh MA 共聚体在水中浸泡 4 天后,硬度值仅下降 2—4%,见表 4,比起 MMA-Co-MAD (甲基丙烯酸甲酯-Co-甲基丙烯酰胺)共聚物的抗水性要好,与 MMA-Co-N-Ph MA 的抗水性相似,显然抗水性的大小与大分子链中酰胺键的极性有关, MAD 分子中氮上有两个活泼氢,而 N-p-BrPh MA 分子中只有一

表 4 几种共聚物吸水性比较

共聚物	酰胺: MMA	布氏硬度 (kg/mm ²)		
		水泡前	水泡后	下降值
MMA-Co-MAD	4:96	27.4	23.3 (7 天)	4.1(15%)
MMA-Co-N-PBrPh MA	2.6:97.4	20.4	19.9 (4 天)	0.5(2.45%)
MMA-Co-N-Ph MA	2.6:97.4	20.4	20.0 (4 天)	0.4(2.4%)

个活泼氢,因此 MMA-Co-N-p-BrPh MA 共聚物形成氢键的能力较 MMA-Co-MAD 共聚物弱,故吸水性也小,抗水能力就强。

参 考 文 献

- [1] 丁有骏,高分子通讯, 1983,2,151.
 [2] Комон. М. М., Добрецов. С. Л., Соколова, Т. А., Ж. П. Х., 1963, 36, 1335.
 [3] Patia, S., Bentov, M. and Reichmann, M. E., J. A. C. S., 1952, 74, 845.
 [4] Fineman, M. and Ross, S. D., J. Polym. Sci., 1950, 5, 269.
 [5] Tidwell, P. V. and Mortimer, G. A., J. Polym. Sci., 1965, A3, 369.
 [6] Tidwell, P. W. and Mortimer, G. A., J. Macromol. Sci., 1970, C4, 281.
 [7] Braun, D., Brendlein, W. and Mott, G., Europ. Polym. J., 1973, 9, 1007.

COPOLYMERIZATION OF METHYL-METHACRYLATE (MMA) AND N-P-BROMOPHENYLMETHACRYLAMIDE (N-P-BrPhMA)

DING Youjun, QI Daquan and WANG Xingdeng

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

N-p-BrPhMA was synthesized by the interaction of p-bromoaniline with methacryloyl chloride in the presence of triethylamine. This new monomer was characterized by IR and ¹H-NMR spectroscopy.

The N-p-BrPhMA-co-MMA bulk copolymers were prepared and characterized by IR and ¹H-NMR method.

The compositions of the copolymers were determined from the areas of the phenyl group and methoxy group proton peaks in the proton NMR spectra.

Reactivity ratios were calculated from the composition data by the Fineman-Ross method; the following values were obtained:

$$r_1 = 3.25 + 0.02(\text{MMA}), r_2 = 0.40 + 0.02(\text{N-p-BrPhMA}) \text{ for MMA-co-N-p-BrPhMA,}$$

$$r_1 = 1.05 + 0.02(\text{MMA}), r_2 = 0.54 + 0.02(\text{N-PhMA}) \text{ for MMA-co-N-PhMA.}$$

The MMA-co-N-p-BrPhMA bulk copolymers are harder than PMMA homopolymer. When the amount of the N-p-BrPhMA changes from 2.63% to 28.7% the hardness of the bulk copolymers increases from 20.4 Kg/mm² to 27.0 Kg/mm².

Key words N-p-Bromophenylmethacrylamide, Copolymer, Reactivity ratios, Determination of reactivity ratios by ¹H-NMR