

N-丙烯酰基-N'-苯基脲及其衍生物的 合成与聚合反应*

丘坤元 程世友 曹维孝 冯新德

(北京大学化学系, 北京, 100871)

摘 要

以三种合成路线分别合成了含有脲键的一类单体, N-丙烯酰基-N'-苯基脲 (APU)、N-甲基丙烯酰基-N'-苯基脲 (MPU)、N-甲基丙烯酰基-N'-对甲苯基脲 (MTU), 通过单体的自由基聚合与共聚, 制备了均聚物和共聚物, 经 IR、¹H-NMR 表征和 TGA、DSC 测定。

关键词 N-丙烯酰基 (或甲基丙烯酰基)-N'-苯基脲、N-甲基丙烯酰基-N'-对甲苯基脲、含脲键单体的聚合

含脲键的烯类单体的合成与自由基聚合的研究, 文献报道极少。Lieser 和 Kemmner^[1] 虽然在 1951 年报道了由丙烯酰基异氰酸酯 (AI)、甲基丙烯酰基异氰酸酯 (MAI) 分别与苯胺反应, 制得了 N-丙烯酰基-N'-苯基脲 (APU) 和 N-甲基丙烯酰基-N'-苯基脲 (MPU), 但未曾研究其聚合与共聚反应。

本文合成了三种含脲键的烯类单体, 可采用三种不同的反应来合成, 方法一: 采用 MAI 分别和苯胺、对甲苯胺反应合成 MPU 和 N-甲基丙烯酰基-N'-对甲苯基脲 (MTU), 此法的关键是首先合成 MAI; 方法二: 以苯基脲为原料, 经与甲基丙烯酰氯反应合成 MPU; 方法三: 由苯基异氰酸酯与丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺反应, 分别合成 APU 或 MPU。从实验结果表明, 无论从产率、单体的分离纯化方面的难易来看, 第三条路线是合成 APU、MPU 的最佳方法。APU、MPU、MTU 都能进行自由基聚合或分别与甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸甲酯 (MA) 进行共聚, 均聚物与共聚物以 IR、¹H-NMR 进行表征, 并研究其热行为。

实 验 部 分

1. 原料

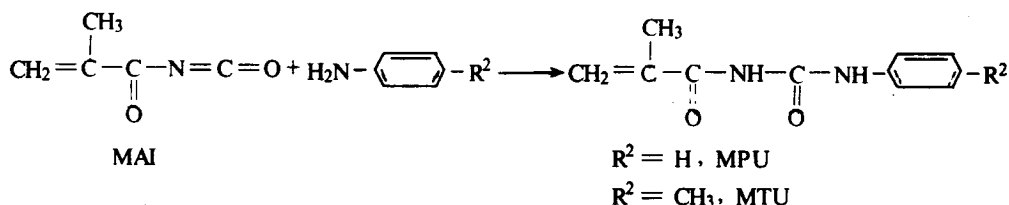
草酰氯、甲基丙烯酰胺 (MAA) 为 Fluka Co. 产品, 苯基脲为 Aldrich Co. 产品,

* 1992 年 7 月 25 日收到; 国家自然科学基金资助项目; 本文部分内容曾在《全国精细石油化学化工学术交流会》(北京, 1992 年) 报告

其它试剂丙烯酰胺 (AAM)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸甲酯 (MA)、甲基丙烯酰氯、苯基异氰酸酯、苯胺、对甲苯胺、2, 2'-偶氮二异丁腈 (AIBN)、过氧化二苯甲酰 (BPO)、对苯二酚 (HQ)、三乙胺、二氯甲烷、氯仿、邻二氯苯、四氢呋喃、苯、甲苯、1, 4-二氧六环、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、甲醇、乙醇等均为国产试剂和溶剂, 按常规方法纯化后使用。

2. 单体合成

2.1 方法一: 由 MAI 与苯胺或对甲苯胺的反应合成 MPU、MTU.



MAI 是参照文献 [1—3] 方法合成的, 由甲基丙烯酰胺 (MAA) 与草酰氯反应, 经一步法直接合成, 或经二步法, 首先得到一固体中间产物 2-异丙烯基咪唑啉-4, 5-二酮盐酸盐, 然后热分解得到 MAI。

2.1.1 一步法合成 MAI: 在装有回流冷凝器 (上端配有带干燥剂的干燥管)、温度计、搅拌器、氮气导管的四口瓶中, 加入 17.9 g (0.2 mol) MAA, 0.18 g HQ, 100 ml 氯仿。在 0℃ 搅拌下, 将 20 ml (0.22 mol) 草酰氯与 15 ml 氯仿的混合液滴入反应瓶中 (30 min 内加完, 并保持内温 0—5℃), 室温下继续搅拌 100 min, 再加入 0.18 g HQ, 60℃ 回流 4h, 待体系冷至室温, 浓缩除去溶剂, 减压蒸馏得到无色透明液体, MAI 的馏分为 44℃/6266Pa, 及副产物 α -甲基- β -氯-丙酰基异氰酸酯, 其馏分为 86℃/4370Pa。MAI 的产率很低。

2.1.2 二步法合成 MAI: 反应装置与上实验同, 依次加入 33.4 ml (0.38 mol) 草酰氯、100 ml 二氯甲烷, 0.25 g HQ, 0℃ 下搅拌, 加 29.7 g (0.35 mol) MAA 的二氯甲烷悬浮液 (30 min 内加完), 继续在 0℃ 反应 2h, 室温 2h, 过滤, 除去溶剂得淡黄色的固体中间产物, 2-异丙烯基咪唑啉-4, 5-二酮盐酸盐, 66.5 g, 产率 85%。在 500 ml 圆底烧瓶中, 加 50 g 中间产物, 200 ml 邻二氯苯, 少量 HQ, 140℃ 反应 40 min, 减压蒸馏可得到 MAI 和 α -甲基- β -氯丙酰基异氰酸酯。MAI 的产率也很低, 20% 左右。

2.1.3 MTU、MPU 的合成: 50ml 三口瓶内, 通氮气, 依次加入 0.36 g (0.033 mol) MAI, 5 滴吡啶, 10ml 苯, 冰浴冷却下, 20min 内将 3.3 g (0.03 mol) 对甲苯胺的 20ml 苯溶液滴入, 继续反应 1h, 然后升温至 40℃ 下反应 1h, 冷却后过滤, 得到 MTU 粗产物 5.3 g (产率 82%), 用乙醇重结晶得到白色针状晶体, 纯 MTU 熔点 160—161℃。与苯胺反应时, 产物为 MPU。

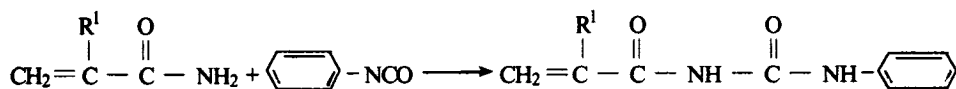
2.2 方法二:

文献^[4]报道苯基脲与苯甲酰氯反应, 得到 N-苯甲酰基-N'-苯基脲。本文以甲基丙烯酰氯与苯基脲反应, 得到 MPU。具体实验如下:

在 500ml 三口瓶中, 通氮气, 加入苯基脲 37.6g (0.24 mol), 二甲苯 100 ml, 三乙胺 80 ml, 少量 HQ, 在冰盐浴温度下, 将 23 ml (0.20 mol) 甲基丙烯酰氯的 20 ml 二甲苯溶液, 搅拌下在 30 min 内滴加进去 (保持内温 0—5℃), 升温至二甲苯回流温度, 反应 4h, 冷却, 过滤, 得到 MPU 粗产物 21g (产率 35%), 经无水乙醇重结晶三次, 得白色针状晶体, 熔点 129—130℃.

2.3 方法三:

文献^[5]曾报道饱和脂肪酰胺和苯基异氰酸酯反应, 得到 N-脂肪酰基-N'-苯基脲. 本文以 AAM、MAA 与苯基异氰酸酯的反应, 合成 APU、MPU. 其反应如下:



$\text{R}^1 = \text{H}$, AAM

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$, MAA

$\text{R}^1 = \text{H}$, APU

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$, MPU

2.3.1 MPU 的合成: 在 100 ml 三口瓶中, 通氮气, 加 MAA 13.1g (0.15 mol), 甲苯 250 ml, 室温下将 16.7 ml (0.15 mol) 苯基异氰酸酯滴加至反应瓶中, 升温回流 24h, 冷却, 过滤得固状结晶. 用无水乙醇重结晶得粗产物 24g (产率 76%), 再用无水乙醇重结晶两次得白色针状晶体, 纯 MPU, 熔点 129—130℃.

2.3.2 APU 的合成: 实验步骤与上相同, 以苯为溶剂, 由 AAM 与苯基异氰酸酯反应得到 APU, 产率 74%. 白色针状晶体, 熔点 154—155℃.

3. 单体的结构表征

上述各法合成的三种单体, APU 的熔点为 154—155℃, 文献值 147℃^[1], MPU 的熔点 129—130℃, 文献值 129℃^[1], MTU 的熔点 160—161℃. 元素分析结果如下:

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	计算值, %	C 63.15	H 5.30	N 14.73
(APU)	实验值, %	C 63.21	H 5.23	N 14.75
$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	计算值, %	C 64.69	H 5.92	N 13.71
(MPU)	实验值, %	C 64.63	H 5.90	N 13.72
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	计算值, %	C 66.04	H 6.46	N 12.83
(MTU)	实验值, %	C 66.27	H 6.52	N 12.84

单体的结构经 IR, ^1H -NMR 表征 (参见结果与讨论部分).

4. 含脲键单体的均聚与共聚

4.1 单体的均聚: 取 0.50g MPU, AIBN (其用量为单体重量的 5% 左右, 约 2.0mg), 5ml DMF, 于聚合管内通氮气 3 min, 抽真空, 反复三次后熔封. 在 60℃ 恒温水浴中聚合 24h. 开封后, 将溶液倒入大量甲醇中沉淀. 聚合物反复用 DMF 溶解、甲醇沉淀, 真空干燥, 得到近于理论定量产率的均聚物 PMPU.

4.2 MPU、APU 和 MMA、MA 共聚: 按不同单体的配料比进行共聚, 实验操作与上节相同, 引发剂可用 AIBN 或 BPO. 得到共聚物有: P(MPU-co-MMA), P(MPU-co-MA), P(APU-co-MA).

5. 光谱测定

FT-IR 谱图是在 Nicolet-7000 FT-IR 光谱仪上记录的, ^1H -NMR 谱图则用 Varian FT-80A 核磁共振仪测得的.

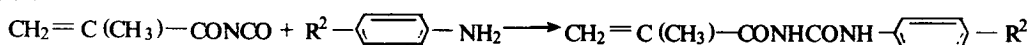
热重分析 (TGA) 和示差扫描量热法 (DSC) TGA 是在岛津热分析仪 DT-30 上测定的, 聚合物样品 10 mg 左右, 氮气氛下, 升温速度 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 由室温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$, DSC 是在 Du Pont 热分析仪 1090 上测试的, 升温速度 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 由室温至 $350\text{ }^\circ\text{C}$.

结 果 与 讨 论

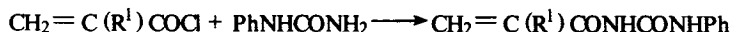
单体的合成及表征

APU、MPU、MTU 是采用下面三种方法合成的.

方法一^[1]:



方法二^[4]:



方法三^[5]:



R^1 或 $\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3$

Tab.1 Chemical shift and absorption band of monomer

Monomer	Chemical shift (ppm)	Absorption band (cm^{-1})	Functional group
MTU	a' (2.04, 3H)	3240, 1701, 1231, 729	— CONHCO —
	a'' (2.32, 3H)		
	b (5.65, 1H)	1640, 1493	— NHCONH —
	b' (6.01, 1H)	819	—  —
	c (10.51, 1H)	3040, 2960,	
	d (8.62, 1H)	1600, 1409,	— COC = CH ₂
	e, f (7.06 — 7.46, 4H)	1310, 943	
MPU	a' (2.04, 3H)	3327, 1695, 1225	— CONHCO —
	b (5.66, 1H)	1627, 1483	— NHCONH —
	b' (6.03, 1H)	766, 707	—  —
	c (10.70, 1H)	3160, 3120,	
	d (8.84, 1H)	1590, 945,	— COC = CH ₂
	e, f, g (7.10 — 7.60, 5H)	890	
APU	a (6.50, 1H)	3232, 1691, 1235, 1200	— CONHCO —
	b (5.98, 1H)		
	b' (6.37, 1H)	1600, 1503	— NHCONH —
	c (10.81, 1H)	763, 716	—  —
	d (10.30, 1H)	3140, 3104, 1580, 983	
	e, f, g (7.11 — 7.61, 5H)	953	— COCH = CH ₂

从本研究的实验结果来看,还是以方法三由 AAM 或 MAA 分别与苯基异氰酸酯的反应合成 APU, MPU 为最佳方案. 不仅产物易分离纯化,而且产率也很高. 由于没有对甲苯基异氰酸酯,不能用此方法来合成 MTU,而是采用方法一,由 MAI 与对甲苯胺的反应而制得的.

从 MTU 单体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图和 FT-IR 谱图. 其化学位移 δ (ppm) 和红外特征吸收峰的归属列入表 1 中,同时列举了 MPU, APU 单体的数据. 三种单体的氢可以用下通式表示:

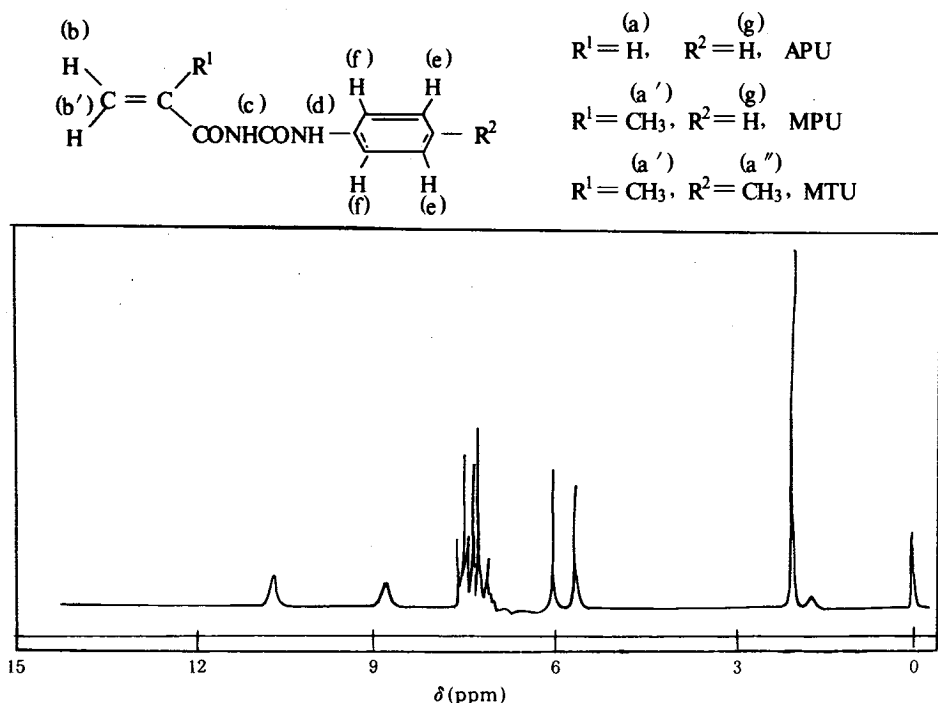


Fig.1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of MPU monomer (in CDCl_3)

图 1、图 2 分别是单体 MPU 及其聚合物 PMPU 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 比较 PMPU 和 MPU 的谱图, 可见单体原有双键上的二个质子峰 b 与 b' (在 5.66—6.03 ppm) 已消失, 而 PMPU 中在 1.05—1.1 ppm 出现亚甲基的质子峰, 而苯核的质子峰 (在 7.3 ppm, 5H) 和脲键的质子峰 (在 10.0—10.5 ppm, 2H) 仍保留.

图 3 是共聚物 P (MPU-co-MMA) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 可见除了表示苯环的质子峰 (在 7.1—7.5 ppm) 外, 还有甲氧基的质子峰 (3.83 ppm), 说明是 MPU 和 MMA 的共聚物.

均聚物和共聚物的 TGA 和 DSC 的测定

表 2 列举了 PMU、PMMA、P(MPU-co-MMA)、P(MPU-co-MA) 的 TGA 数据. 由此可见, PMU 的耐热性不很好, 热失重一半时的温度 ($T_{1/2}$) 为 262 $^{\circ}\text{C}$, 比 PMMA 的 $T_{1/2} = 378$ $^{\circ}\text{C}$ 低, 但在共聚物中加入 10—20% 的 MPU (投料比), 则其 $T_{1/2}$ 提高到 430 $^{\circ}\text{C}$; 而 MPU/MA 共聚物, 当加入 MPU 为 10—20% 时, $T_{1/2} = 425$ $^{\circ}\text{C}$. 另外, 在 P(APU-co-MMA)、P(APU-co-MA) 中, 同样测出当 APU 为 10—20% 时, $T_{1/2} = 400$ $^{\circ}\text{C}$ 以上.

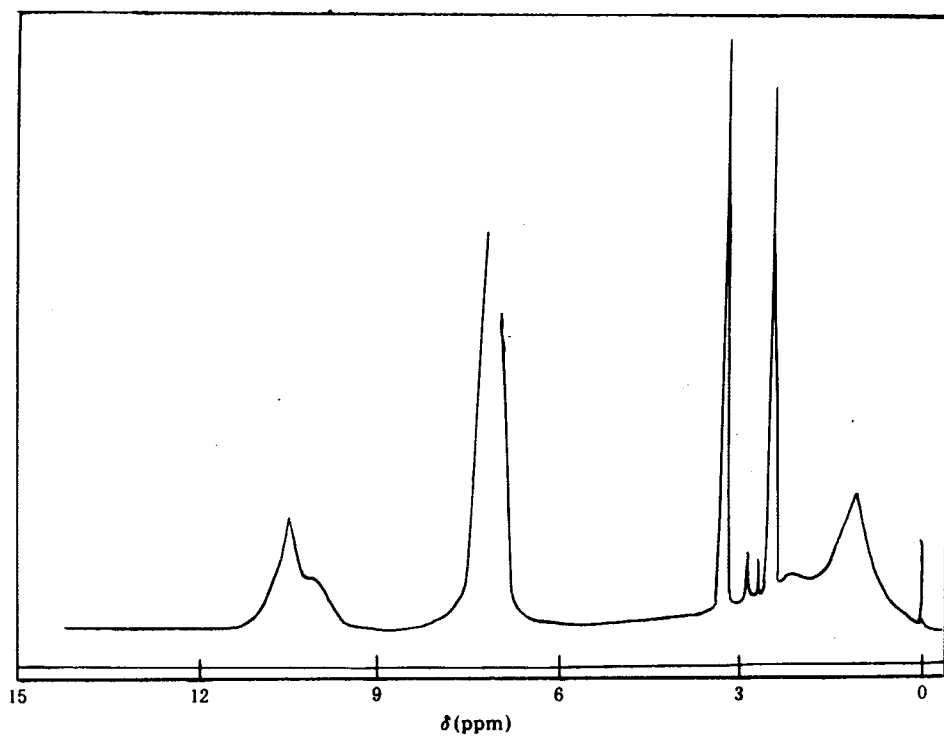


Fig.2 ^1H -NMR spectrum of PMPU (in deuterated DMSO)

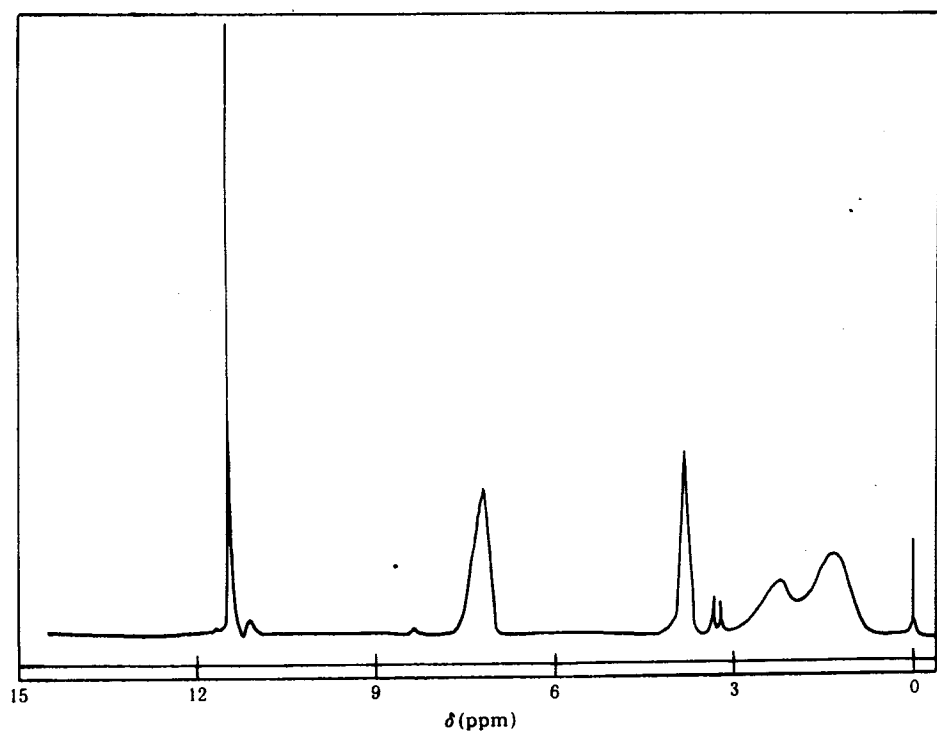


Fig.3 ^1H -NMR spectrum of P(MPU-co-MMA) (in CF_3COOD)

Tab.2 TGA of MPU homopolymer and copolymer

No.	MPU/MMA Molar feed in copolymerization	Loss of weight, T: (°C)		
		10%	20%	50%
A1	10:0 (PMPU)	145	228	262
A2	9:1	188	218	258
A3	8:2	190	220	275
A4	7:3	201	232	289
A5	6:4	218	234	332
A6	4:6	215	248	398
A7	3:7	225	250	422
A8	2:8	241	280	430
A9	1:9	235	318	427
A10	0:10 (PMMA)	220	284	378

由 DSC 法测得的聚合物 PAPU、PMPU、PMMA 及共聚物 P(MPU-co-MMA) 的玻璃化转变温度 (T_g)。PAPU 的 T_g 较低 ($T_g=74^\circ\text{C}$), 但 PMPU 的 T_g 较高为 140°C , 这与丙烯酸酯类的 T_g 比其相应的甲基丙烯酸酯类的低一致。PMPU 因为侧基带有苯基脲基团, 其吸电性及基团尺寸大小都要比酯基强, 所以 PMPU 的 T_g 比 PMMA 的高。同样 PAPU 的 T_g 也比 PMA ($T_g=3^\circ\text{C}^{[6]}$) 的高。共聚物的 T_g 也遵守介于两均聚物之间的规则^[6]。

参 考 文 献

- [1] Lieser, Th., Kemmner, K., *Chem. Ber.*, 1951, 84, 4
- [2] Urano, S., Tsuboniwa, N., Aoki, K.; Matsumura, A., Suzuki, Y., Mizuguchi, R. (Nippon Paint Co. Ltd.), *Eur. Pat. Appl.* EP202840 (1986); *Chem. Abst.*, 1987, 106, 138869d
- [3] Urano, S., Aoki, K., Ito, T., Suzuki, Y.; Mizuguchi, R. (Nippon Paint Co. Ltd.), *Eur. Pat. Appl.* EP 207621 (1987); *Chem. Abst.*, 1987, 106, 85258v
- [4] 王淑芬, 李文美, 吉林大学自然科学学报, 1984, 4, 107
- [5] Wiley, P. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 1310
- [6] Kaufman, H. S., Facetta, J. J. ed., "Introduction to Polymer Science and Technology: An SPE Textbook", Wiley, New York, 1977, p. 278; p. 293

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF N-ACRYLOYL-N'-PHENYL UREA AND ITS DERIVATIVES

QIU Kunyuan, CHENG Shiyu, CAO Weixiao, FENG Xinde

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing, 100871*)

ABSTRACT

Three methods for synthesis of N-acryloyl-N'-phenylurea (APU), N-methacryloyl-N'-phenyl (or p-tolyl) urea (MPU or MTU) monomers have been investigated. (i) MPU and MTU were synthesized by the reaction of methacryloyl isocyanate with aniline and p-toluidine respectively; (ii) MPU was synthesized from the reaction of methacryloyl chloride and phenylurea; (iii) APU and MPU were synthesized via the reaction of acrylamide and methacrylamide with phenylisocyanate respectively. These monomers were characterized by elemental analysis, ^1H -NMR and FT-IR spectra. In the presence of AIBN or BPO, APU, MPU, MTU will polymerize and copolymerize with MMA and MA as well. The thermo behavior of polymers and copolymers was measured by TGA and DSC respectively.

Key words N-acryloyl-N'-phenylurea, N-methacryloyl-N'-phenyl (or p-tolyl) urea, Polymerization of monomers having urea linkage