

研究简报

氢键对 N-乙酸乙酯甲基丙烯酸酰胺聚合的影响*

顾明初

(大连工学院)

分子间形成氢键对低分子化合物及高分子化合物物理性质的影响研究得比较多,对低分子有机化合物化学性质的影响研究也进行了大量工作。M. Ф. Шостаковский^[1-3]、T. A. Соколова^[4-8]、于宝善^[9]等研究表明单体分子间形成氢键对单体的自由基聚合能力是有影响的。

上述研究都是在芳香族酰胺及脂肪族酰胺类单体的液相本体聚合或熔融态的本体聚合条件下进行的。本文工作是以分子间具有氢键的 N-乙酸乙酯甲基丙烯酸酰胺在丙酮及苯作为溶剂的溶液聚合条件下进一步研究单体分子间形成氢键对自由基聚合反应能力的影响。

实 验 部 分

1. N-乙酸乙酯甲基丙烯酸酰胺的制备^[10,11]

在一个装有回流冷凝管的二口圆底烧瓶内加入 0.05 克分子的氨基乙酸乙酯盐酸盐, 30 毫升苯及少许对苯二酚, 加热沸腾, 然后逐滴加入 0.05 克分子的甲基丙烯酰氯, 在 1 小时内加完, 并不断搅拌, 继续反应到无 HCl 逸出为止, 反应结束后在常压下蒸出溶剂, 在真空下蒸馏产品。产品的主要物性: 沸点 $T_b, ^\circ\text{C} = 128 \sim 130/2\text{mm Hg}$, 折光指数 $n_D^{20} = 1.4700$, 密度 $D^{20} = 1.0789$ 。

2. 聚合反应速度测定

以偶氮二异丁腈为引发剂, 其用量为单体量的 1%, 在 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 下进行聚合, 用膨胀计测定在不同单体浓度下的聚合反应速度。

聚合转化率计算:

$$\text{转化率}\% = \frac{\Delta H_t}{\Delta H} \cdot 100\%$$

式中: ΔH_t ——不同反应时间的膨胀计毛细管高度的变化(mm); ΔH ——单体 100% 转化时膨胀计毛细管高度的变化(mm)。

结 果 与 讨 论

从图 1 中我们看到: N-乙酸乙酯甲基丙烯酸酰胺在本体聚合时反应速度是相当慢的,

* 本文于 1980 年辽宁省化学会及旅大市化学会的学术会议上宣读。1980 年 12 月 5 日收到。

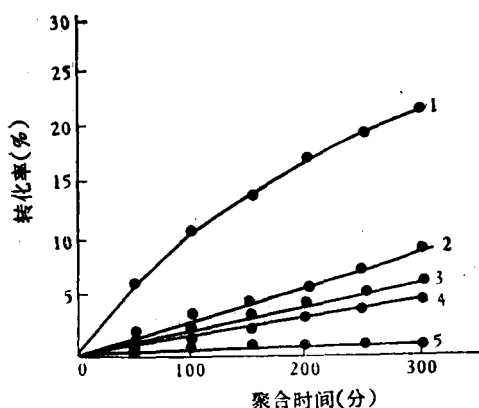


图 1 在丙酮溶液中的聚合速度

聚合条件: 偶氮二异丁腈 1%, $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 1-0.09091; 2-0.2308; 3-0.3333; 4-0.4444; 5-本体聚合。

* 溶液浓度 克分子单体/克分子丙酮。

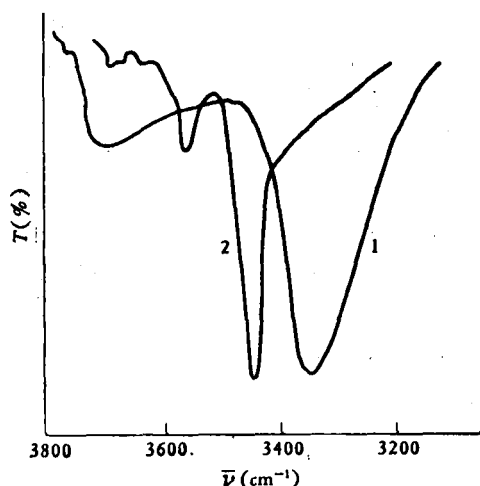
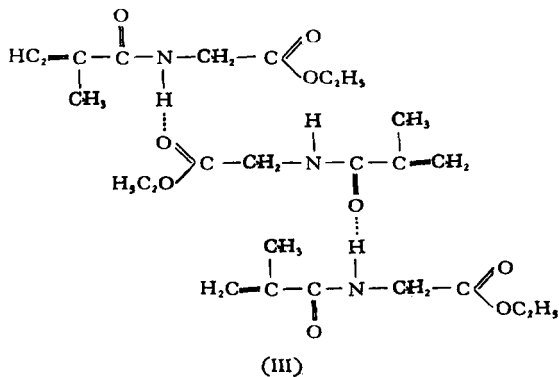
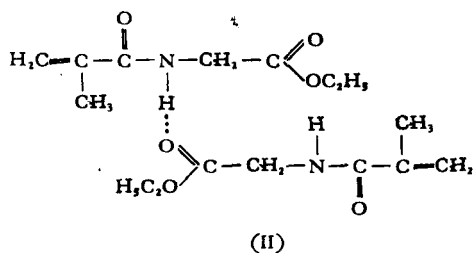
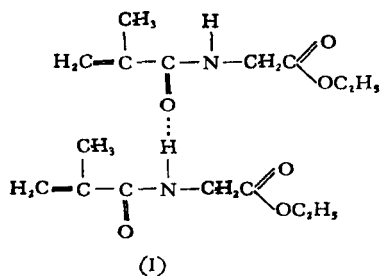


图 2 N-乙酸乙酯甲基丙烯酰胺的红外光谱图。

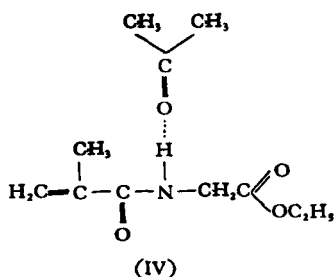
1-纯态时; 2-在四氯化碳中。

当在丙酮溶液中聚合时,聚合反应速度就加快了,在试验的条件下,随着溶液中单体浓度的进一步下降,聚合反应速度却进一步增加,以聚合 5 小时为例,单体浓度被稀释 10 倍,而聚合速度比本体聚合时快 20 倍以上。在通常情况下,自由基聚合中单体的聚合反应速度是随单体在溶液中的浓度增加而增加的,但 N-乙酸乙酯甲基丙烯酰胺的情况恰恰相反。从图 2 中看到 N-乙酸乙酯甲基丙烯酰胺的红外光谱图说明:纯态时在 3355cm^{-1} 处有较强的吸收峰,说明本体聚合时单体分子间有氢键存在,即处于缔合状态。



因 N-乙酸乙酯甲基丙烯酰胺中有二个 $C=O$ 基可与 N—H 基形成如 (I)、(II)、(III) 等型式的分子间氢键。有人认为能与 $C=C$ 基形成共轭的酰胺基参加形成氢键的话, 那么氢键的形成可能使 $C=C$ 基上的电荷转移程度加剧而有利于聚合反应能力的提高^[9], 但我们的试验表明, 即使在单体间具有与 $C=C$ 基形成共轭的酰胺基所形成的氢键, 但是形成了分子间氢键后所得的总效应乃使聚合反应能力下降占了优势^[4-8], 出现了如试验中的情况。

在丙酮溶液中由于丙酮有 $C=O$ 基也可以与 N-乙酸乙酯甲基丙烯酰胺中的 N—H 基形成氢键, 由于 (IV) 的形成及加上溶剂丙酮使单体稀释, 两者不同程度地减少了形成 (I)、(II)、(III) 等几种型式的单体分子间氢键的可能性, 至使在丙酮溶液中聚合反应速度得以加快, 鉴于丙酮是极性溶剂, 当然也应该考虑到丙酮对单体的一定的极性影响。



从图 3 中又看到: N-乙酸乙酯甲基丙烯酰胺在非极性的苯溶液中的聚合速度也比

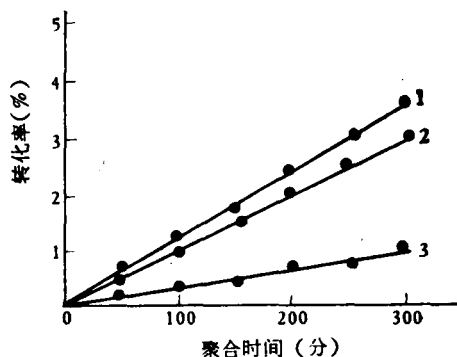


图 3 在苯溶液中的聚合速度

聚合条件: 偶氮二异丁腈 1%, $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

1, 0.2308; 2, 0.3333; 3, 本体聚合。

溶液浓度: 克分子单体/克分子苯。

在本体聚合中快, 单体浓度越低反应速度越快, 但比在丙酮相应的溶液浓度中为慢。这种情况我们认为: 由于苯也有稀释作用以减少了单体之间形成氢键的可能性, 没有丙酮直接破坏单体分子间形成氢键的作用, 所以在同样的单体浓度下提高 N-乙酸乙酯甲基丙烯酰胺的聚合反应速度不如丙酮大。

前人是不同结构的单体形成不同程度的氢键, 在无溶剂情况下来研究在自由基聚合中单体分子之间形成氢键对聚合能力的影响的, 而我们是通过同一单体在不同浓度的几种溶液中来研究在自由基聚合中单体分子间形成氢键对聚合能力的影响的。总之, 通过这些研究证

明了在自由基聚合中单体间形成了氢键对聚合反应能力是有影响的, 而往往降低了单体自由基聚合的反应能力。

参 考 文 献

- [1] Шостаковский, М. Ф., Батуев, М. М., Матвеева, А. В., Д. А. Н. СССР, 89, 93 (1953), 89, 501 (1953).
- [2] Шостаковский, М. Ф., Батуев, М. М., Тюпаев, Л. В., Изв. А. Н. СССР, О. Х., 6, 1103 (1954).
- [3] Шостаковский, М. Ф., Батуев, М. М., Чекулаева, М. А., Матвеева, Л. Д., Изв. А. Н. СССР, О.

- X., 3, 544(1955).
- [4] Соколова, Т. А., Никитин, В. Н., *Изв. А. Н. СССР, О. Х.*, 3, 511(1959).
- [5] Соколова, Т. А., Овсянникова, Л. А., *Изв. А. Н. СССР, О. Х.*, 10, 1822(1959).
- [6] Соколова, Т. А., Четыркина, Г. М., Никитин, В. Н., *Высок. Соед.*, 4, 506(1959).
- [7] Соколова, Т. А., Четыркина, Г. М., Никитин, В. Н., *Высок. Соед.*, 11, 1599(1959).
- [8] Соколова, Т. А., Овсянникова, Л. А., Никитин, В. Н., *Высок. Соед.* 6, 1150(1964).
- [9] Юй Бао-шань, Диссертация на соискание ученой степени кандидата физикоматематических наук (1961).
- [10] 顾明初, 化学世界. 9, 408(1964).
- [11] 顾明初, 化学世界. 5, 185(1981).

INFLUENCE OF THE HYDROGEN BOND ON POLYMERIZATION OF THE N-ETHYLACETATOMETHYLACRYLAMIDE

Koo Mingchu

(Dalian Institute of Technology)

ABSTRACT

The authours have shown in previous paper that the monomers, the molecules of which possess intermolecular hydrogen bond, polymerize in bulk.

In the present study the N-ethylacetatomethylacrylamide is polymerized in solution of acetone and benzene.

Examination of the infrared spectra of the N-ethylacetatomethylacrylamide shows that the compounds possess intermolecular hydrogen bond in the condensed sate.

It has been found that polymerization rate is the fastest in acetone, it is faster in benzene and is slow in bulk.

It has been also found that in the same solution the more dilute the concentration, the more fast the polymerization rate.

The change in polymerization rate of N-ethylacetatomethylacrylamide confirms the dependence of the polymerization rate upon the possibility of the formation of intermolecular hydrogen bond.