

研究简报

含胺基功能性单体的聚合研究

X. N-(N'-次甲基吗啉)取代丙烯酰胺的合成及其聚合*

张贞浴 周浩然 汪爱蓉 李福绵

(黑龙江大学化学系, 哈尔滨) (北京大学化学系, 北京)

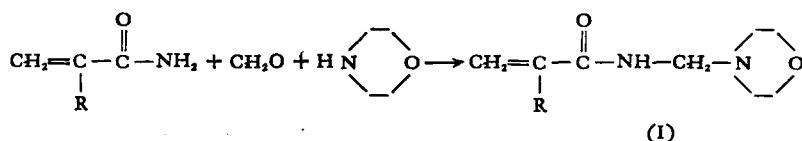
关键词 功能性单体、氧化还原引发、表观活化能、N-(N'-次甲基吗啉)甲基丙烯酰胺

聚丙烯酰胺及其 N-取代衍生物是一类医用水凝胶^[1]。据 Ferruti 等^[2]报道, 含有叔胺基的丙烯酸衍生物的聚合物具有抑制路易斯肺癌扩散的作用。我们曾合成了芳香及脂肪叔胺基取代的丙烯酰胺, 并对它们的聚合及其作为氧化还原引发体系组分进行了研究^[3,4]。这些叔胺基取代的丙烯酰胺的聚合物, 经复钙法测试, 证明具有较好的抗凝血性。

关于 N-次甲基吗啉取代丙烯酰胺, 即 N-(N'-次甲基吗啉)甲基丙烯酰胺 (MMA) 和 N-(N'-次甲基吗啉)丙烯酰胺 (MMAA) 的合成, 虽然有 Müller 等人的报道^[5], 但在过氧化物引发剂引发下的聚合动力学尚未见详细报道。

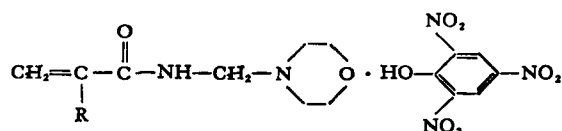
1. MMA 和 MMAA 的合成

N-(N'-次甲基吗啉)取代丙烯酰胺的合成是参照 Müller 的方法, 由丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺与甲醛, 吗啉在碱性条件下缩合而得^[5]。



R = -H(MMAA); -CH₃(MMA)

所得产物极易吸潮, 故需制备它们的苦味酸衍生物进行元素分析。MMAA 和 MMA 与苦味酸皆形成 1:1 的复合物, 即:



元素分析结果如表 1 所示。

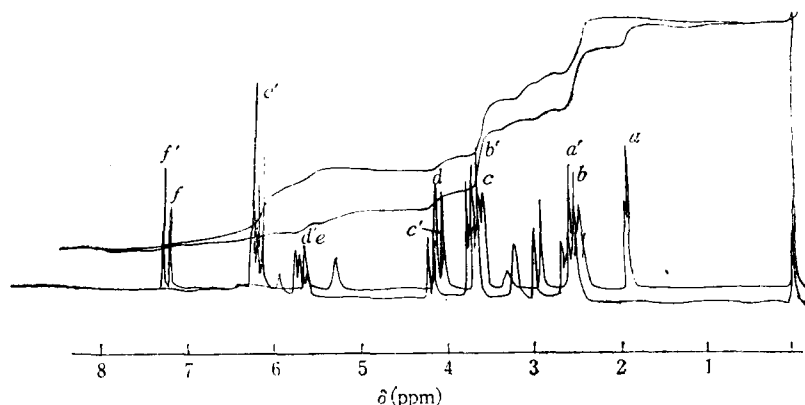
图 1 的 a, b. 分别是 MMAA, MMA 的核磁共振谱图。并对产物进行了红外光谱和质谱分析, 这些表征证明所得产物具有 (I) 所示的结构。

* 1986 年 1 月 16 日收到。

表 1 MMAA、MMA 苦味酸衍生物的元素分析值

苦味酸衍生物	熔点(°C)	元素分析*(%)		
		C	H	N
MMA · Pic	158—160	43.00(43.58)	4.57(4.36)	16.32(16.95)
MMAA · Pic	167—169	41.87(42.11)	4.27(4.26)	17.18(17.54)

* 括号内数据是按 1:1 复合物的计算值。

图 1 MMA 和 MMAA 的 ^1H -NMR 谱图a: MMA, δ 值 (ppm); a 1.90; b 2.55; c 3.65; d 4.15; e 5.25, 5.60; f 7.15b: MMAA, δ 值 (ppm); a 2.25; b 3.75; c 4.20; d 5.70; e 6.15; f 7.25 频率: 80MHz

2. MMAA、MMA 在 LPO 引发下的聚合动力学

这两种单体的聚合活性很高, 在室温下经光照及在偶氮二异丁腈引发下极易发生聚合反应。本文主要研究了 MMAA 和 MMA 在 LPO 引发下的聚合动力学。

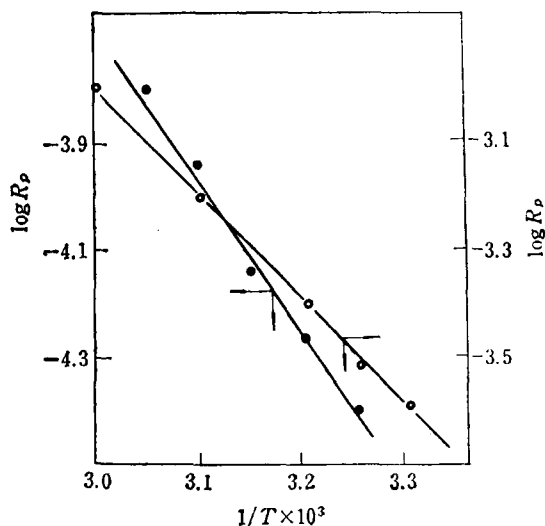
聚合速度 R_p 与 LPO 浓度的关系: 在 $0.8\text{--}2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ 范围内改变引发剂 LPO 的浓度, 在 30°C 、 50°C 下用膨胀计法测定, 实验结果表明 MMAA、MMA 的聚合速度

$$R_p \propto [\text{LPO}]^{0.5}$$

聚合速度 R_p 与 MMAA、MMA 浓度的关系: 固定 LPO 浓度, DMF 做溶剂, 在 $0.6\text{--}2.0 \text{ M}$ 范围内改变 MMAA、MMA 单体浓度。用膨胀计法测定它们的聚合速度。实验结果表明:

$$R_p \propto [\text{MMAA}]^{1.5},$$

$$R_p \propto [\text{MMAA}]^{1.5},$$

图 2 $\lg R_p$ 与 $1/T$ 的关系

● MMA; ○ MMAA

从而得出, 以 LPO 引发 MMAA 和 MMMA 聚合动力学方程式如下:

$$R_p = K_p[\text{MMMA}]^{1.5}[\text{LPO}]^{0.5}$$

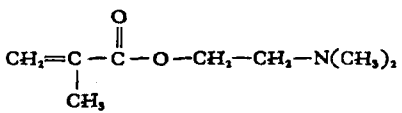
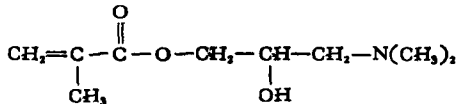
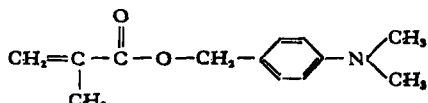
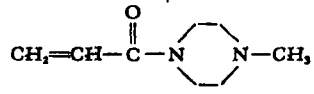
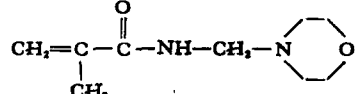
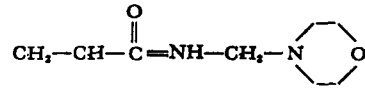
$$R_p = K_p[\text{MMAA}]^{1.5}[\text{LPO}]^{0.5}$$

该方程符合以前报道的含叔胺基单体自身参加引发反应的聚合动力学方程^[8,9].

聚合速度 R_p 与聚合温度的关系: 固定引发剂 LPO 和单体 MMAA, MMMA 浓度. 在 30—60°C 范围内测定聚合速度 R_p , 再以 $\log R_p$ 对 $1/T$ 作图. 由图 2 所得直线斜率计算得到 MMAA, MMMA 的聚合表观活化能分别是 9.2 千卡/摩尔和 13.4 千卡/摩尔.

以 LPO 引发含叔胺基烯类单体聚合的表观活化能列于表 2 中, 从中可以看到它们的聚合表观活化能都较低.

表 2 几种含叔胺基单体在 LPO 引发下的聚合活化能 E_a .

单 体	结 构 式	E_a (Kcal/mole)	文 献
DMAEMA		9.7	[8]
DMAHPMA		12.3	[9]
DMABMA		12.2	[10]
AMP		10.8	[4]
MMMA		13.4	实验值
MMAA		9.2	实验值

鉴于 MMMA, MMAA 在 LPO 引发下的聚合反应, 它符合一般有机胺-过氧化物体系引发烯类单体的聚合动力学方程^[6,7]; 能被自由基阻聚剂所阻聚; 以及较低的表观活化能. 可以认为这两种次甲基吗啉取代丙烯酰胺单体在引发剂 LPO 引发下的聚合反应属于自由基氧化-还原历程, 即单体本身参与氧化-还原引发反应, 而后其本身再发生聚合反应.

参 考 文 献

- [1] Kepek, L., Sprincl, L., *J. Biomed. Res.*, **1971**, 5, 197; **1973**, 7, 111.
- [2] Ferruti, P., Danusso, F., *J. Med. Chem.*, **1973**, 16, 496.

- [3] 李福绵、王林、冯新德, 高分子通讯, 1984, 3, 237.
- [4] 李福绵、王林、丁一卫、冯新德, 高分子通讯, 1985, (4), 316; 1985, (5), 393.
- [5] Von Müller, E., Dinges, K. and Graulich, W., *Makromol. Chem.*, 1962, 57, 27.
- [6] Odian, G., "Principle of Polymerization", 2nd Ed., McGraw, 1981, p. 191.
- [7] 冯新德, 高分子合成化学(上), 科学出版社, 北京, 1982.
- [8] 李福绵、李燕燕、申继民、冯新德, 高分子通讯, 1981, (6), 454.
- [9] 李福绵、顾忠伟、叶卫平、冯新德, 高分子通讯, 1983, (2), 110.
- [10] 李福绵、叶卫平、冯新德, 高分子通讯, 1982, 5, 397.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS CONTAINING AMINO-GROUP

X. Synthesis and Polymerization of Methylene-Morpholino-Group N-Substituted Acrylamides

ZTANG Zhenyu, ZHOU Haoran, WANG Airong

(Department of Chemistry, Heilongjiang University, Haerbin)

and LI Fumian

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

Methylene-morpholino-group N-substituted acrylamides, i. e. N-(N'-methylene-morpholino) methacrylamide (MMMA) and N-(N'-methylene-morpholino) acrylamide (MMAA) were synthesized and polymerized. It was found that these monomers were hardly polymerized initiated with BPO, but could be polymerized with LPO. The polymerization kinetic equations initiated with LPO were obtained as

$$R_p = K_p[MMMP]^{1.5}[LPO]^{0.5}$$

$$R_p = K_p[MMAA]^{1.5}[LPO]^{0.5}$$

and the overall activation energies were obtained as low as 13.4 Kcal/mol and 9.2 Kcal/mol respectively. The redox nature of the polymerization of these aliphatic tertiary amino-group N-substituted acrylamides initiated with LPO would be suggested.

Key words Functional Monomer, Redox Initiator, Overall Activation Energy, N-(N'-methylene-morpholino) methylacrylamide