

研究简报

含胺基功能性单体的聚合研究

VI. 4-N', N'-二甲氨基苯基 N-取代丙烯酰胺的合成及其聚合*

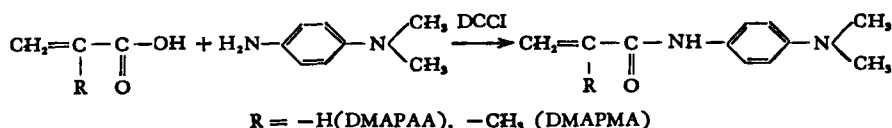
李福绵 王 林 冯新德

(北京大学化学系, 北京)

关键词 含胺基功能性单体、N-取代丙烯酰胺、氧化还原引发体系

前文^[1,2]报道了含芳香叔胺基丙烯酸酯-甲基丙烯酸 4-N, N-二甲氨基苄酯 (DMA-BMA) 的合成和聚合。这种在分子中既含有二甲氨基苯基, 又含有双键的单体为“可聚合芳香叔胺”, 在过氧化二酰如过氧化苯甲酰 (BPO), 过氧化月桂酰 (LPO) 引发下, 芳香叔胺残基参与氧化还原引发体系, 进而双键发生聚合反应。本文报道了二甲氨基苯基取代丙烯酰胺, 即 N-(4-N', N'-二甲氨基苯基) 丙烯酰胺 (DMPAA) 和 N-(4-N', N'-二甲氨基苯基) 甲基丙烯酰胺 (DMPMA) 的合成及聚合。

1. 单体合成: Sokolova 等^[3]曾用酰氯法合成了这两种单体。本文直接由 N, N-二甲氨基苯胺与相应的丙烯酸在羰二亚胺缩合剂作用下合成了 DMPMA, DMPAA。反应条件温和, 产率较高。



操作如下: 将 0.02 摩尔的甲基丙烯酸和 0.015 摩尔的 4-N, N-二甲氨基苯胺溶于 25 毫升二氯甲烷中, 在冰浴冷却下滴加 25 毫升溶有 0.016 摩尔二环己基羰二亚胺 (DCCl) 的二氯甲烷溶液, 约需 25 分钟, 在室温下搅拌反应一小时后再回流 30 分钟。滤掉沉淀物, 在旋转蒸发器上蒸掉溶剂, 所得粗产品用苯重结晶两次, 得熔点为 128—130℃ 的淡黄色结晶, 产率约 80%。

DMPAA 的合成同上。

表 1 是以上两种单体的表征结果。这两种单体皆能溶于氯仿, 丙酮, 醇类, 二甲基甲酰胺等, 在苯, 乙醚中微溶。

红外光谱: DMPAA 和 DMPMA, 在 1625 cm⁻¹ 附近处出现 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 的 IR 吸收; 在 1650 cm⁻¹ 附近出现 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 的特征吸收; 在 1500 cm⁻¹ 附近出现二甲氨基苯基的吸收。

* 1986 年 1 月 16 日收到。

表 1 单体的性质与元素分析值

单 体	外 观	熔点(℃)	分子量*	元素分析(%)**		
				C	H	N
DMAPAA (C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O)	黄色 片状结晶	145 -147 (145—149)***	190	69.47 (69.47)	7.41 (7.37)	13.51 (14.74)
DMAPMA (C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O)	淡黄色 针状结晶	128 -130 (131—132)***	204	71.05 (70.59)	8.05 (7.84)	14.01 (13.73)

* 质谱法测定, EI.

** 括弧内是 (C₁₂H₁₆N₂O, DMAPMA) 和 (C₁₁H₁₄N₂O, DMAPAA) 的计算值.

*** 文献值.

核磁共振谱: DMAPAA, δ 2.88 (6H, N $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$), δ 5.65 (1H, $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \end{smallmatrix}$ C=C $\begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$),
 δ 6.30 (2H, $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \end{smallmatrix}$ C=C $\begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$), δ 6.67—7.40 (4H, $\begin{smallmatrix} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown \diagup & \\ & \text{C}_6\text{H}_4 & \\ & \diagup \diagdown & \\ \text{H} & & \text{H} \end{smallmatrix}$). DMAPMA, δ 2.00
(3H, $\begin{smallmatrix} | \\ \text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$), δ 5.33—5.73 (2H, $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \end{smallmatrix}$ C=C $\begin{smallmatrix} \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$).
质谱: DMAPAA, 190(M⁺), 135 (基峰, $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \end{smallmatrix}$ N— $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ | \end{smallmatrix}$ —NH⁺—), 55(CH₂=CH—CO—), 28(CO), 27(CH₂=CH⁺). DMAPMA, 204(M⁺),
135 (基峰, $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \end{smallmatrix}$ N— $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ | \end{smallmatrix}$ —NH),
69(CH₂= $\begin{smallmatrix} | \\ \text{C}-\text{CO}- \end{smallmatrix}$), 41(CH₂= $\begin{smallmatrix} | \\ \text{C}- \end{smallmatrix}$), 28(CO).

图 1 为 DMAPAA 和 DMAPMA 单体及聚合物的紫外光谱图,可以看到,单体中芳香叔胺基的特征吸收在 320 nm 附近,而聚合后蓝移至 280 nm 附近,这可用来定量测定它们在共聚合物中的含量^[4].

2. 单体的聚合性能: N, N-二甲氨基苯基丙烯酸和甲基丙烯酸, N, N-二甲氨基苄酯 (DMABMA) 都是含有芳香叔胺残基的丙烯酸衍生物,它们在偶氮二异丁腈引发下皆易聚合,然而在过氧化物引发剂下的聚合行为却大相径庭. 后者在过氧化二酰如 BPO, LPO 引发下很易聚合,而前者却甚难聚,可是在过氧化氢物引发下,却不同程度地使之聚合. 表 2 是 DMAPAA, DMAPMA 在各种过氧化物引发下

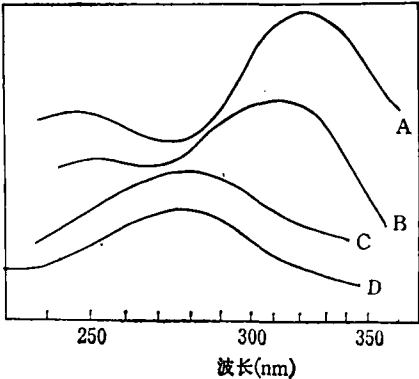


图 1 单体及其聚合物的 UV 光谱
A. DMAPAA B. DMAPMA C. P(DMAPAA)
D. P(DMAPMA)

的聚合行为。可以看到, 氧化性强的无机氧化剂 $K_2S_2O_8$, Ce^{4+} , 以及典型的过氧化二酰 BPO, LPO 都难于引发这两种单体的聚合, 并且单体与之接触即呈现较深棕色。过氧化氢虽然可以引发这些单体的聚合, 然而聚合率并不甚高, 过氧化二叔丁基 (TBP), 过氧化苯甲酸叔丁酯 (TBBP) 却能很好地引发这两种单体的聚合, 得到黄褐色质脆的聚合物。

表 2 DMAPAA, DMAPMA 在过氧化物引发下的聚合性质*

过氧化物	结 构	用量(%)	聚合性质**	
			DMAPMA(%)	DMAPAA(%)
BPO	$(\phi COO)_2$	1	— (0)	—
LPO	$(C_{11}H_{23}COO)_2$	1	— (0)	—
HPO	HOOH	0.5—1	+ (10)	+
CHP	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ \phi - COOH \\ \\ CH_3 \end{array}$	0.5—1	+ (17)	+
TBH	t-Bu—OOH	0.5—1	++ (26)	++
TBP	$(t-Bu \cdot O)_2$	0.5—1	+++ (52)	++
TBBP	$\begin{array}{c} O \\ \\ \phi - C - O - O - Bu \cdot t \end{array}$	0.5—1	+++ (85)	+++
KPS	$K_2S_2O_8$	1	—	—
Ce^{4+}	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	1	—	—

* 聚合条件: 单体浓度 2.0 M, 溶剂 DMF, 37℃ 下, 48 小时。

** —表示难以聚合, +表示可以聚合, 括号内所示值为聚合转化率(%)。

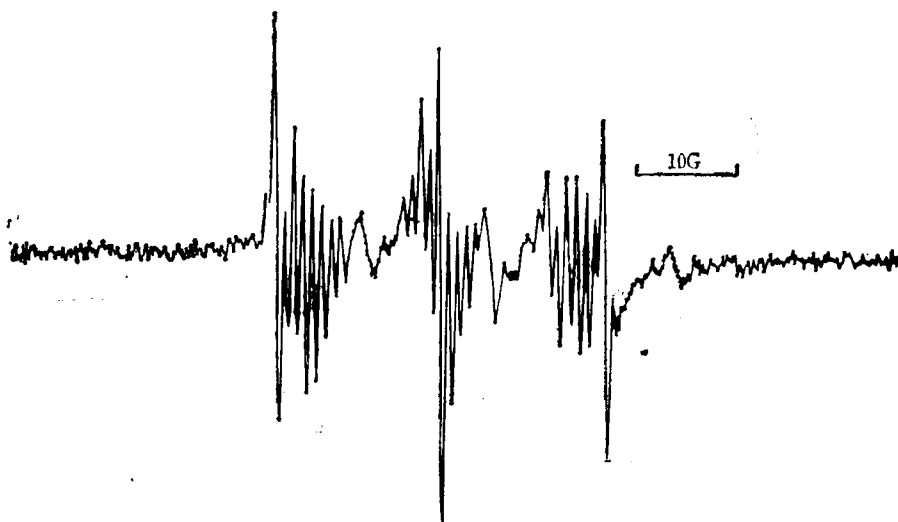
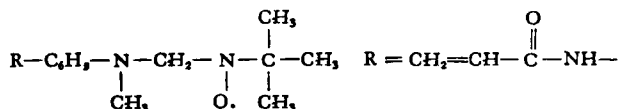


图 2 BPO 和 DMAPAA 反应产物的 ESR 谱

$$[BPO] = [DMAPAA] = [BNO] = 0.02 \text{ mol/l}$$



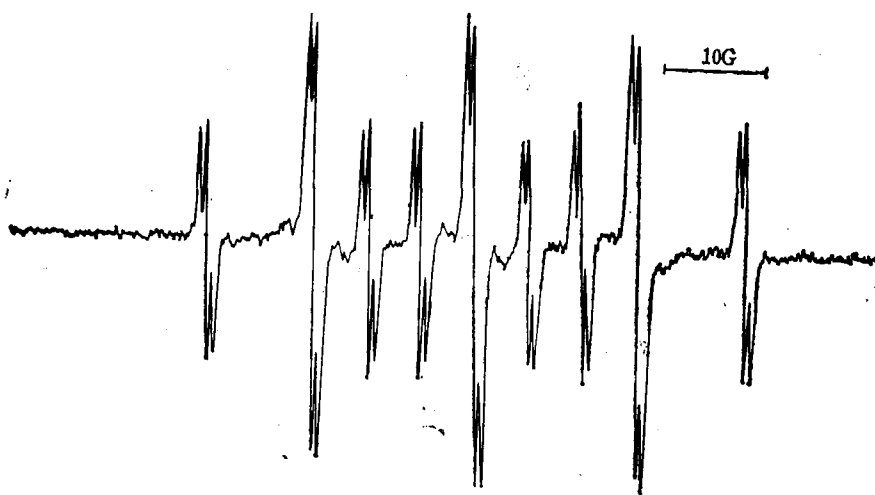
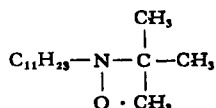


图3 LPO 和 DMAPAA 反应产物的 ESR 谱
 $[LPO] = [DMAPAA] = [BNO] = 0.02 \text{ mol/l}$



这有待进一步研究。

3. DMAPMA, DMAPAA 与过氧化二酰 BPO, LPO 组成氧化还原引发体系: 由于这两种单体皆含有二甲氨基苯基残基, 同二甲基苯胺 (DMA) 或对二甲氨基甲苯 (DMT) 相似, 在引发剂用量下可作为氧化还原引发体系引发烯类单体如甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的聚合, 如在 MMA 中加入 0.5% 的 BPO 和相同量的 DMAPAA, 通氮除氧封管后, 在室温下过夜则可得分子量达数十万的 P(MMA)。

为了观察含芳香叔胺残基的 DMAPAA 与 BPO 或 LPO 所构成的引发体系引发烯类单体的聚合机理是否同 DMA 或 DMT 的引发体系的引发机理相同, 我们用自由基捕捉剂 2-甲基-2-亚硝基丙烷 (BNO) 捕捉所生成的初级自由基, 并计录了它们的 ESR 信号如图 2、图 3 所示。

从 DMAPAA-BPO 的反应体系中捕捉到了 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\langle \bigcirc \rangle-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \cdot$

自由基; 而由 DMAPAA-LPO 的反应体系中则捕捉到了 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH}_2 \cdot$ 自由基。这和大津

等^[7]所报道的由 DMA-BPO 反应体系中捕捉到 $\langle \bigcirc \rangle-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \cdot$ 自由基, 而由 DMA-

LPO 反应体系中捕捉到 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH}_2 \cdot$ 自由基的结果相似。表明 DMAPAA 分子中, 酰胺键上的 N 没有参与引发反应, DMAPAA 体系的引发机理与 DMA 或 DMT 体系的引发机理相同。当 DMAPAA 的量超过一般引发剂用量甚多时, 与 BPO, LPO 的反应体系记录不到 ESR 信号。

关于 DMAPAA, DMAPMA 作为氧化还原引发体系组分引发 MMA 聚合的动力学研究详见文献 [4].

参 考 文 献

- [1] 李福绵、叶卫平、冯新德, 高分子通讯, 1982 (5), 334.
- [2] 李福绵、叶卫平、冯新德; 科学通报, 1983 (9), 533.
- [3] Sokolova, T. A., Ovsyannikova, L. A., *Zhur. Obshchei Khim*, 1958, 28, 779; C. A., 1958, 52, 17166.
- [4] 李福绵、王林、冯新德, 高分子通讯, 1984 (3), 237.
- [5] Sato, T., Kita, S., Otsu, T., *Makromol. Chem.*, 1976, 176, 561.

STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS CONTAINING AMINO-GROUP

VI. Synthesis and Polymerization of N, N-Dimethylaminophenyl Group N-Substituted Acrylamide

LI Fumian, WANG Lin and FENG Xinde

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

N-(4-N', N'-dimethylaminophenyl) acrylamide (DMAPAA) and N-(4-N', N'-dimethylaminophenyl) methacrylate (DMAPMA) were synthesized directly by the reaction of p-N, N-dimethylaniline with corresponding acrylic acids in the presence of dicyclohexylcarbodiimide (DCCI). These two monomers were polymerized with difficulty by diacyl peroxides such as BPO or LPO, but could be polymerized with hydroperoxides such as t-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide as initiator. The spin trapping technique was used to explore the reaction mechanism of BPO or LPO with DMAPAA at lower concentration in benzene using 2-methyl-2-nitroso-propane as trapping agent.

Key words Functional Monomers Containing Amino-group, N-Substituted Acrylamine, Redoxsystem