

• 研究简报 •

丙烯酸甲酯与 N-对卤苯基甲基丙烯酰胺 共聚合的研究*

丁有駿 齊大奎 呂木堅 叶東浩

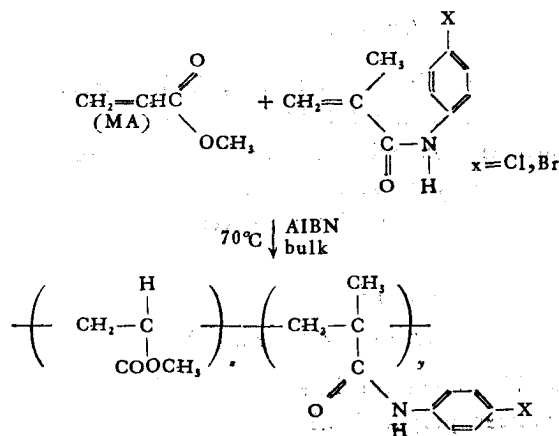
(北京大学化学系, 北京)

我们已经报道过甲基丙烯酸甲酯与 N-对卤苯基甲基丙烯酰胺共聚的研究^[1,2]。本文工作合成了丙烯酸甲酯与 N-对卤苯基甲基丙烯酰胺共聚体,研究了这二组共聚体系的聚合反应、共聚体的组成、估算了单体的竞聚率,比较了这两种酰胺对丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸甲酯的反应活性^[3,4,5]。

仪器与药品: N-对氯苯基甲基丙烯酸酯(下用 N-p-ClPhMA 表示)和 N-对溴苯基甲基丙烯酸酯(下用 N-p-BrPhMA 表示)均由本实验室自制^[6,7]。苯、甲醇、三氯甲烷、偶氮二异丁腈等均为化学纯。核磁共振谱是在美制 Varian FT80A NMR 仪测定; 红外光谱是在美制 Nicolet 公司 5MX 仪上测定。

单体的合成与表征: 详见文献[8].

共聚体的合成与表征: 共聚体是用本体共聚合方法制备,其反应式如下:



实验步骤是按比例称取精制后的 N-p-BrPhMA 与 MA，混合均匀后加入 0.1% 偶氮二异丁腈(下用 AIBN 表示)，通氮同时封管后，先在 70℃ 水浴中预聚成甘油状然后转入 50℃ 恒温水槽经 48 小时后转入 70℃ 烘箱以后分别在 80℃、100℃、120℃ 各停留二小时使聚合完全，冷却粉碎试管，得无色透明、坚硬状玻璃体聚合物。共聚体的红外光谱和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如下图 1,2,3 所示。

从图 1 中可见在共聚体中不饱和双键的伸缩振动峰 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1640—1595 cm^{-1} 已经消失, 而代之在 3000 cm^{-1} 处出现强的吸收峰, 这是由于双键聚合而生成的聚合物的分子主链上

* 1990 年 1 月 11 日收到.

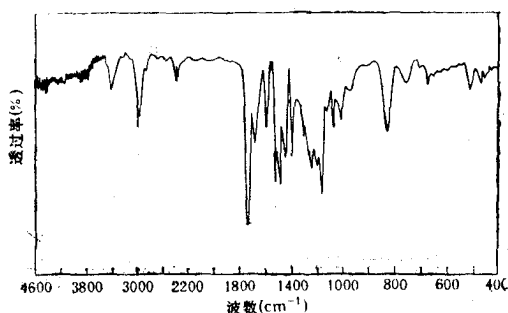
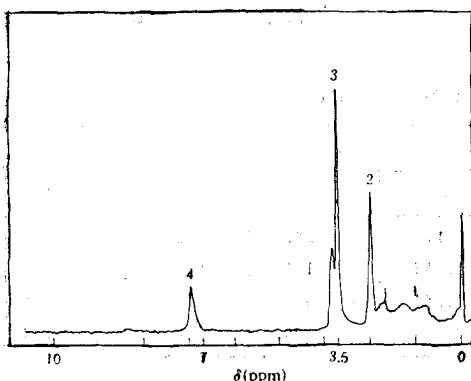
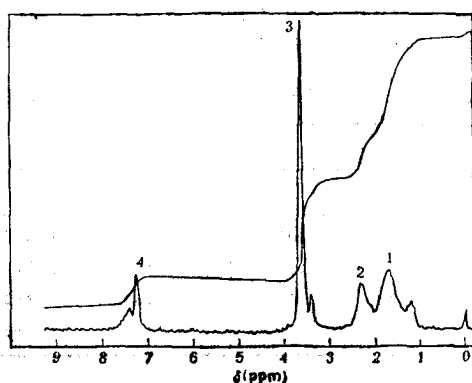


图1 MA-co-N-p-BrPhMA 的红外光谱图

图2 MA-co-N-p-BrPhMA 的 ¹H-NMR 谱图图3 MA-co-N-p-ClPhMA 的 ¹H-NMR 谱图

的亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的伸缩振动峰 $\nu_{\text{C-H}}$ 。从图2、图3的 ¹H-NMR 谱中也可看到单体原有的双键旁相连的二个氢质子峰 b 与 b' (在 $\delta: 5.5-6.00$ 之间) 在共聚体中也已消失而代之在较高场约 $\delta: 1.85\text{ppm}$ 处出现亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的质子峰等这些都表明单体参加了聚合反应。

单体竞聚率的测定: 具体测定步骤参考文献[3]。用溶液共聚合方法以偶氮二异丁腈为引发剂、苯作溶剂在 70°C 下制备不同组成的共聚物, 控制转化率在 10% 左右。用 ¹H-NMR 方法测定一系列样品的两种单体的组成, 按照 Fineman-Ross 方法在聚合初期生成的共聚物其组成和投料比之间有如下关系:

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

表1列出了 MA-co-N-p-BrPhMA 和 MA-co-N-p-ClPhMA 两组共聚合体系的有关数据。

图4、图5是根据表1数据画出的 $(F^2/f)(f-1)-F^2/f$ 的对应图。由图4、图5中直线的斜率为 r_1 , 其与纵坐标的截矩即 r_2 算出 MA 与 N-p-ClPhMA 和 MA 与 N-p-BrPhMA 共聚合的竞聚率分别为:

$$r_1 = 1.33 \pm 0.02(\text{MA}), \quad r_2 = 0.40 \pm 0.02(\text{N-p-ClPhMA});$$

$$r_1 = 1.23 \pm 0.02(\text{MA}), \quad r_2 = 0.63 \pm 0.02(\text{N-p-BrPhMA})$$

这二组共聚合体系竞聚率的乘积分别为:

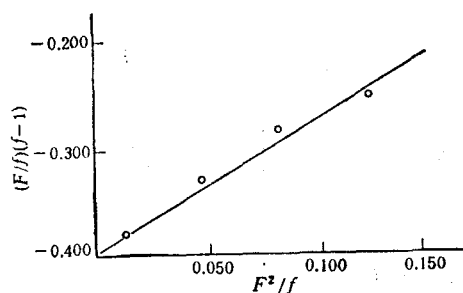


图 4 MA-co-N-p-ClPhMA 的
(F/f)($f-1$) vs. (F^2/f) 图

MA-co-N-p-ClPhMA

(M_1) (M_2)

$$r_1 = 1.33 \pm 0.02, r_2 = 0.40 \pm 0.02$$

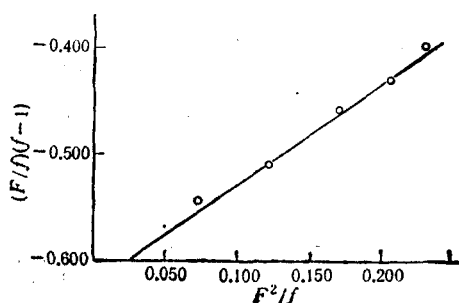


图 5 MA-co-N-p-BrPhMA 的
(F/f)($f-1$) vs. (F^2/f) 图

MA-co-N-p-BrPhMA

(M_1) (M_2)

$$r_1 = 1.23 \pm 0.02, r_2 = 0.63 \pm 0.02$$

表 1 MA-co-N-p-BrPhMA 和 MA-co-N-p-ClPhMA 的组成数据

	MA-co-N-p-BrPhMA			MA-co-N-p-ClPhMA			
	B1	B2	B3	C1	C2	C3	C4
f	0.172	0.252	0.335	0.121	0.257	0.397	0.504
F	0.111	0.167	0.222	0.053	0.111	0.177	0.250
$(F/f)(f-1)$	-0.536	-0.496	-0.442	-0.384	-0.321	-0.268	-0.246
F^2/f	0.072	0.110	0.148	0.023	0.048	0.079	0.124

$$r_1 r_2 = 1.33 \times 0.40 = 0.53 \text{ (MA-co-N-p-ClPhMA)}$$

$$r_1 r_2 = 1.23 \times 0.63 = 0.77 \text{ (MA-co-N-p-BrPhMA)}$$

竞聚率乘积都小于 1 说明此二组共聚体系中二种单体易于进行共聚。

不同“酰胺”与 MA 共聚反应活性的比较: 表 2 列出了几种“酰胺”分别与 MA 单体及甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 共聚反应的几组单体竞聚率的数据及相对反应速率 ($1/r$)

表 2 几组共聚体系的有关数据

共聚体系	M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
MA-co-N-p-ClPhMA	MA	N-p-ClPhMA	1.33	0.40	0.53	0.75	2.50
MMA-co-N-p-ClPhMA	MMA	N-p-ClPhMA	7.25	0.10	0.73	0.14	10.00
MA-co-N-p-BrPhMA	MA	N-p-BrPhMA	1.23	0.63	0.77	0.81	1.59
MMA-co-N-p-BrPhMA	MMA	N-p-BrPhMA	3.48	0.38	1.32	0.29	2.63
MA-co-N-p-TMA*	MA	N-p-TMA	1.07	0.18	0.19	0.93	5.56
MMA-co-N-p-TMA	MMA	N-p-TMA	1.43	0.78	1.12	0.70	1.28

* N-p-TMA 是 N-对甲苯基甲基丙烯酰胺的简写。

由表 2 的数据可见几种酰胺单体 (单体 2) 作用于丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯 (自由基 1) 时的相对反应速率 $1/r_1 = K_{1,2}/K_{1,1}$, 其单体活性顺序是:

$$\text{N-p-TMA}(0.93) > \text{N-p-BrPhMA}(0.81) > \text{N-p-ClPhMA}(0.75)$$

和

$$\text{N-p-TMA}(0.70) > \text{N-p-BrPhMA}(0.29) > \text{N-p-ClPhMA}(0.14)$$

这种活性顺序是符合一般规律的,即活性大的单体其生成的自由基的活性小,也就是位能低,易形成;而活性小的单体其生成的自由基的活性大、位能高,不易形成。单体的活性大小与单体分子共轭体系的稳定性大小有关,即共轭体系越稳定,则活性越小。还有单体分子中苯环上或侧链上的取代基对单体活性亦有明显影响,如上述顺序中 N-p-ClPhMA 中氯的强吸电子诱导效应导致碳碳双键上电子云密度降低从而降低了单体的活性;而在 N-p-TMA 中甲基的给电子效应通过苯环传递给碳碳双键使之电子云密度增加从而提高了单体的活性。这种情况也可从 MA 与 MMA 对 N-p-ClPhMA, 及对 N-p-BrPhMA 的反应活性比较中见到: 对 M-P-ClPhMA, $\text{MMA} (1/r_2 = 10.00) > \text{MA} (1/r_2 = 2.50)$, 对 N-p-BrPhMA, $\text{MMA} (1/r_2 = 2.63) > \text{MA} (1/r_2 = 1.59)$ 对同一种酰胺比较, MMA 比 MA 要活泼,其原因就是凡是增加共轭体系电子云密度的因素则提高单体的活性, MMA 中的 α -甲基就是因此而比 MA 的活性大。

共聚体是无色透明玻璃体。

参 考 文 献

- [1] 丁有骏,《高分子通讯》,1983,2,151.
- [2] 丁有骏,齐大荃,王新登《高分子学报》,1988,4,296.
- [3] 丁有骏,齐大荃,王新登《高等学校化学学报》,1988,10,1052.
- [4] Braun, D., Brendleim, W., Mott, G., *Europ. Poly. J.*, 1973, 9, 1007.
- [5] Ding Youjun and Qi Daquan, *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1989, Vol. 25, No 6, p 648.
- [6] Ding Youjan and Qi Daquan *Chinese Journal of Polymer Science* 1990, Vol. 8, No 1, p 10
- [7] 丁有骏,齐大荃《北京大学学报(自然科学版)》,1990,26 卷,2 期,129.
- [8] 丁有骏,齐大荃,朱新邨,潘景歧《波谱学杂志》,1989,Vol. 6, No 1, 13.

COPOLYMERIZATION OF METHYL-ACRYLATE(MA) AND N-p-HALOPHENYLMETHACRYLAMIDE (N-p-XPhMA)

DING Youjun, QI Daquan, LÜ Mujian, YE Tonghao

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

The MA-co-N-p-BrPhMA (Methyl-acrylate-co-N-p-Bromophenylmethacrylamide) and MA-co-N-p-ClPhMA (Methyl-acrylate-co-N-p-Chloro-phenylmethacrylamide) bulk copolymers were prepared and characterized by I. R. 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:

$$r_1 = 1.33 \pm 0.02 (\text{MA}), r_2 = 0.42 \pm 0.02 (\text{N-p-BrPhMA}) \text{ for}$$

MA-co-N-p-BrPhMA copolymer;

$$r_1 = 1.23 \pm 0.02 (\text{MA}), r_2 = 0.63 \pm 0.02 (\text{N-p-ClPhMA}) \text{ for}$$

MA-co-N-p-ClPhMA copolymer.

The activity of N-p-XPhMA with MA decreases in order of:



The MA-co-N-p-XPhMA bulk copolymers are transparent.

Key words Methyl Methacrylate, Copolymer, Reactivity ratios, N-p-Halophenylmethacrylamide