

· 研究简报 ·

4-乙酰氨基-4'-甲基丙烯酰氨基-二苯基 甲烷的合成及其聚合*

丘 坤 元 鲁 志 华

(北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

关键词 4-乙酰氨基-4'-甲基丙烯酰氨基-二苯基甲烷、自由基共聚合

N-芳基丙烯酰胺是-类功能性单体, 它能与丙烯酸酯类单体进行自由基共聚合^[1-4]。本文以4,4'-二氨基二苯基甲烷为起始原料, 合成了新的带有较长侧基的甲基丙烯酰胺类单体, 即4-乙酰氨基-4'-甲基丙烯酰氨基-二苯基甲烷 (AMDPM)。它能进行自由基聚合或与丙烯酸甲酯(MA)共聚合。

1. AMDPM 的合成及其结构表征

AMDPM 单体的合成是以4,4'-二氨基二苯基甲烷 (DADPM) 为起始原料, 先与乙酸酐反应, 得到4-乙酰氨基-4'-氨基二苯基甲烷 (AADPM), 再与甲基丙烯酰氯反应而制得的。具体步骤如下:

AADPM 的合成

在一三颈瓶中依次加入 20g (0.1mol) DADPM, 500ml 乙醚, 室温下搅拌待溶解后, 缓慢滴加 2.5g (0.025mol) 乙酸酐的 50ml 乙醚溶液, 滴加完毕后继续搅拌 5h。将反应液过滤得白色固体粗产物, 用苯重结晶二次, 得白色固体 AADPM 4.8g, 产率以乙酸酐计为 80%, mp. 130—131°C。C₁₅H₁₆N₂O 的元素分析, 计算值: C% 74.97, H% 6.71, N% 11.66; 实验值: C% 74.78, H% 6.74, N% 11.45。

AMDPM 单体的合成

将 27g (0.11mol) AADPM 溶于 100ml DMF, 再加入 1.6ml 三乙胺, 将反应瓶以冰浴冷冻后, 在搅拌下缓慢滴加 16g (0.15mol) 甲基丙烯酰氯, 控制反应温度在-5至5°C之间。滴完后继续反应 5h。反应过程中有白色或浅黄色固体析出。最后把反应液倒入 1000ml 水中, 加三乙胺中和至中性, 放置 2h, 析出的白色沉淀经过滤, 水洗, 干燥后得粗产物 30g。经氯苯重结晶三次, 得无色固体 20g, 收率 60%, mp. 180—181°C。C₁₉H₂₀O₂N₂ 的元素分析, 计算值: C% 74.00, H% 6.54, N% 9.08; 实验值: C% 73.68, H% 6.53, N% 9.16。

AMDPM 单体的结构表征

图 1 为 AMDPM 单体的 IR 谱图。由此可见, 3050、1622、960、928 cm⁻¹ 处为

* 1991年5月16日收到, 国家自然科学基金资助项目。

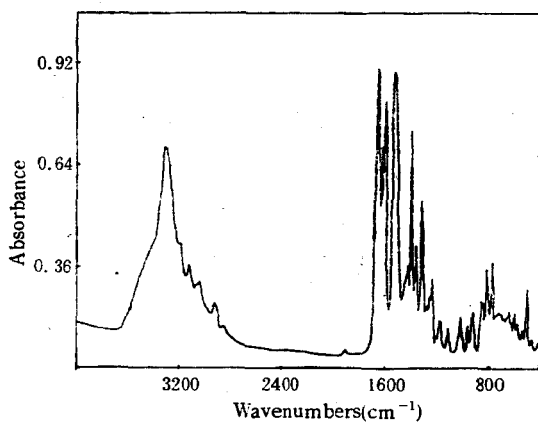
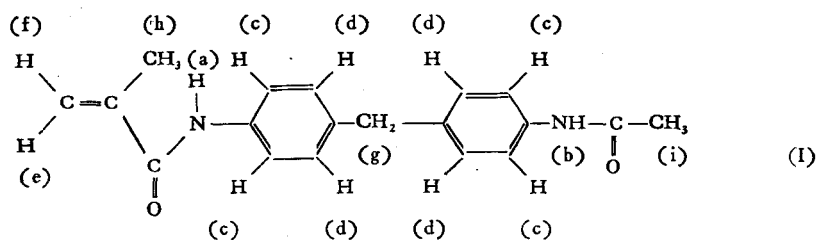


图1 AMDPM 单体的 FT-IR 谱图(KBr 压片)

>C=CH_2 的特征吸收峰, $3296, 1656\text{cm}^{-1}$ 为 -CONH- 的特征吸收峰, $1600, 1526, 845, 808\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ 的特征吸收峰。

在 Varian FT-80 NMR 仪测得 AMDPM (氘代 DMSO 中) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 2 所示



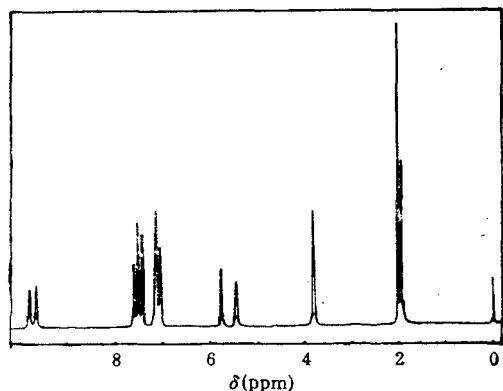
由此图可得如下所示的化学位移 $\delta(\text{ppm})$: a(9.80, 1H, 单峰)、b(9.68, 1H, 单峰)、c(7.47—7.63, 4H, 三重峰)、d(7.00—7.17, 4H, 双峰)、e(5.76, 1H, 单峰)、f(5.48, 1H, 单峰)、g(3.83, 2H, 单峰)、h(2.04, 3H, 单峰)、i(1.96, 3H, 单峰)。

由结构表征证实 AMDPM 单体结构为 I。

2. AMDPM 的均聚与共聚合

均聚

取 2g AMDPM 单体, 用少量 (0.5—1.0 w%) 的引发剂偶氮二异丁腈 (AIBN) 或过氧化苯甲酰 (BPO), 10ml DMF, 在聚合管中通 N_2 后熔封, 于 70°C 聚合 12h, 开封后将溶液倒入大量乙醇中, 沉淀出 PAMDPM 均聚物。反复用 DMF 溶解、乙醇沉

图2 AMDPM 单体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图
(氘代 DMSO 中)

淀,干燥后得 1.2g 聚合物,收率 60%。PAMDPM 溶于 DMF, DMSO 中。均聚物质脆,膜易碎。

图 3 是 PAMDPM 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,与单体相比(图 2),可见单体原有的双键旁连的二个质子峰 e 与 f (在 $\delta: 5.48-5.76\text{ppm}$)已消失,在均聚物中在 $\delta: 1.05-1.10\text{ppm}$ 之间出现亚甲基的质子峰,而苯核的质子峰仍保留(在 $\delta: 7.00-7.10, 7.45-7.52\text{ppm}$)。

丙烯酸甲酯(MA)与 AMDPM 的共聚合

与上述聚合操作相同,将 MA 与 AMDPM 按不同配比(使单体总重量为 2g, DMF 10 ml)进行共聚合。 70°C 反应 12h (测竞聚率时反应 1.5-2h)。开封后将溶液倒入甲醇中沉淀出共聚物 poly(MA-co-AMDPM)。共聚物溶于 DMF, DMSO, 不溶于丙酮。随着 AMDPM 含量增加,共聚物也逐渐变脆。

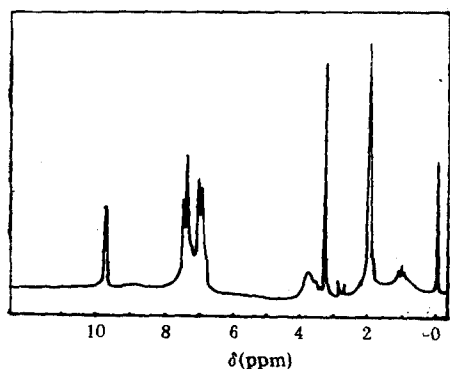


图 3 PAMDPM 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图
(氘代 DMSO 中)

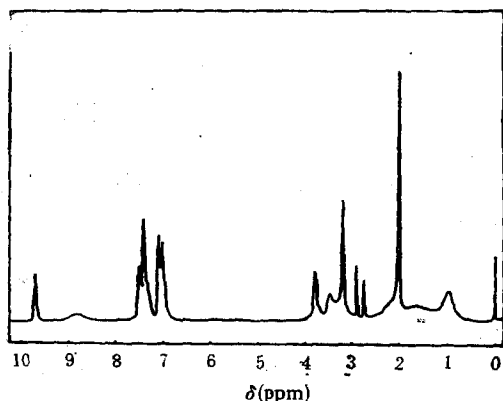
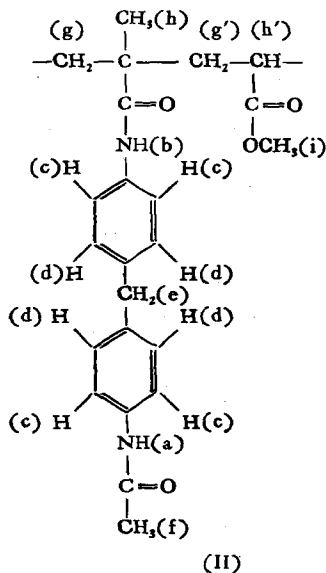


图 4 Poly (MA-co-AMDPM) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱
图共聚物单体配比 MA:AMDPM = 20:80 在
氘代 DMSO 中

MA-AMDPM 共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图 4 所示。由此可看到如 II 结构的共聚物



中的化学位移值。 $\delta(\text{ppm})$: a(9.70, 单峰)、b(8.88, 宽峰)、c(7.42—7.50, 多峰)、d(7.00—

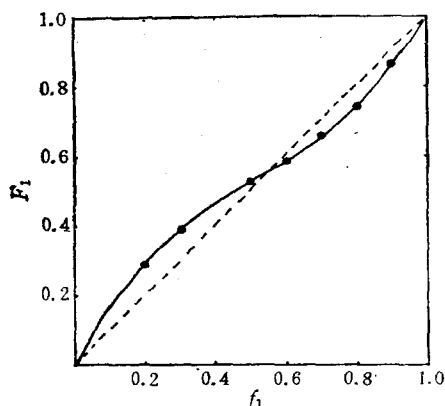


图5 F_1 与 f_1 共聚合曲线
MA(M_1), AMDPM(M_2)

影响, MA 与 AMDPM 能很好的共聚合。

致谢 本文的元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR 谱图是由北京中关村地区联合分析测试中心资助和测试的。

参 考 文 献

- [1] Yokota, K.; Shimizu, M.; Yamashita, Y.; and Ishii, Y.; *Makromol. Chem.*, **1964**, 77, 1.
- [2] 横田健二, 织田纯一郎, 工业化学杂志, **1970**, 73(1), 224.
- [3] 丘坤元、宋叶, 高分子学报, **1987**, (5), 321.
- [4] Ding, Y. J. and Qi, D. Q.; *Chinese J. Polym. Sci.*, **1990**, 8(1), 10.
- [5] 冯新德, 高分子合成化学上册, 科学出版社, **1981**, 160 页.

SYNTHESIS OF 4-ACETAMINO-4'-METHACRYLOYLAMINO-DIPHENYLMETHANE AND ITS POLYMERIZATION

QIU Kunyuan and LU Zhihua

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing. Post code: 100871)

ABSTRACT

4-Acetamino-4'-methacryloylaminodiphenylmethane (AMDPM) monomer was synthesized from 4,4'-diaminodiphenylmethane via acetylation reaction and then reacted with methacryloyl chloride. AMDPM monomer was characterized by elemental analysis, $^1\text{H-NMR}$ and IR spectra. In the presence of 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) AMDPM polymerized and formed a brittle homopolymer. The copolymers of methyl acrylate (MA) with AMDPM in various molar ratio were synthesized via free radical polymerization in N,N-dimethylformamide solution. The monomer reactivity ratios were determined by Fineman-Ross method.

Key words 4-Acetamino-4'-methacryloyl-amino-diphenylmethane monomer, Synthesis, Radical polymerization, Copolymerization