第5期　　高分子学报　　No. 5
1993年10月　　ACTA POLYMERICA SINICA　　Oct., 1993

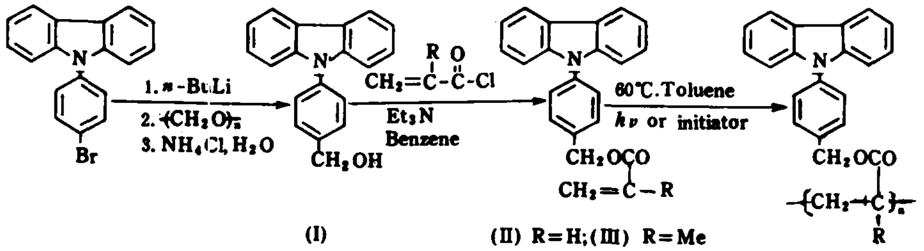
N-(P-羟甲基苯基)咔唑丙烯酸酯的合成和聚合*

叶大铿　谢友良
(中山大学化学系，广州，邮政编码：510275)

关键词　N-(P-羟甲基苯基)咔唑丙烯酸酯、N-(P-羟甲基苯基)咔唑甲基丙烯酸酯、合成、聚合

为了深入认识含咔唑基单体的光敏性与聚合性的关系，在本系列含咔唑基化合物的基础上[1-2]，合成了两个新单体：N-(P-羟甲基苯基)咔唑丙烯酸酯和N-(P-羟甲基苯基)咔唑甲基丙烯酸酯. 并研究了其聚合行为.

化合物Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和聚合物的合成，反应式如下：



(Ⅰ)　(Ⅱ) R=H;(Ⅲ) R=Me

在化合物Ⅰ的合成过程中，如果所用溶剂苯和乙醚中含有水分，则容易被水解而产生副产物——N-苯基咔唑. 因此，所用溶剂必须经过严格干燥.

从化合物Ⅰ合成Ⅱ或Ⅲ时，必须采用过量的酰氯，以使Ⅰ全部反应完毕，过量的酰氯经碱水洗涤后，容易获得较纯的产品Ⅱ或Ⅲ.

测定了上述三个化合物的^{1}H-NMR，其中单体Ⅱ的^{1}H-NMR谱图如图1所示.

化合物Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ的IR，^{1}H-MR和UV数据列于表1.

单体Ⅱ(或Ⅲ)与CBr_4组成光敏引发剂，各以0.25%重量分加到甲基丙烯酸甲酯中，于室温阳光下(37℃)照射2小时，得到固体状聚甲基丙烯酸甲酯，这一结果表明它们像其他咔唑衍生物一样[2]，具有较高的光敏引发活性.

单体Ⅱ和Ⅲ于60℃下，在不同条件的聚合结果列于表2和表3. 从表2和表3的结果可知，用AIBN作引发剂时，光照对产率有一定影响. 光照下Ⅱ的聚合产率可达83.6%；避光下的对照试验，产率仅为76.6%. 同样，光照时Ⅲ的聚合产率为86.6%；避光下对照试验，产率仅为62.5%.

如不加任何引发剂，只加进CBr_4，在光照条件下，单体Ⅱ和Ⅲ均可得到聚合产物；而在黑暗中，两单体均无聚合物生成.

---

* 1992年5月16日收到

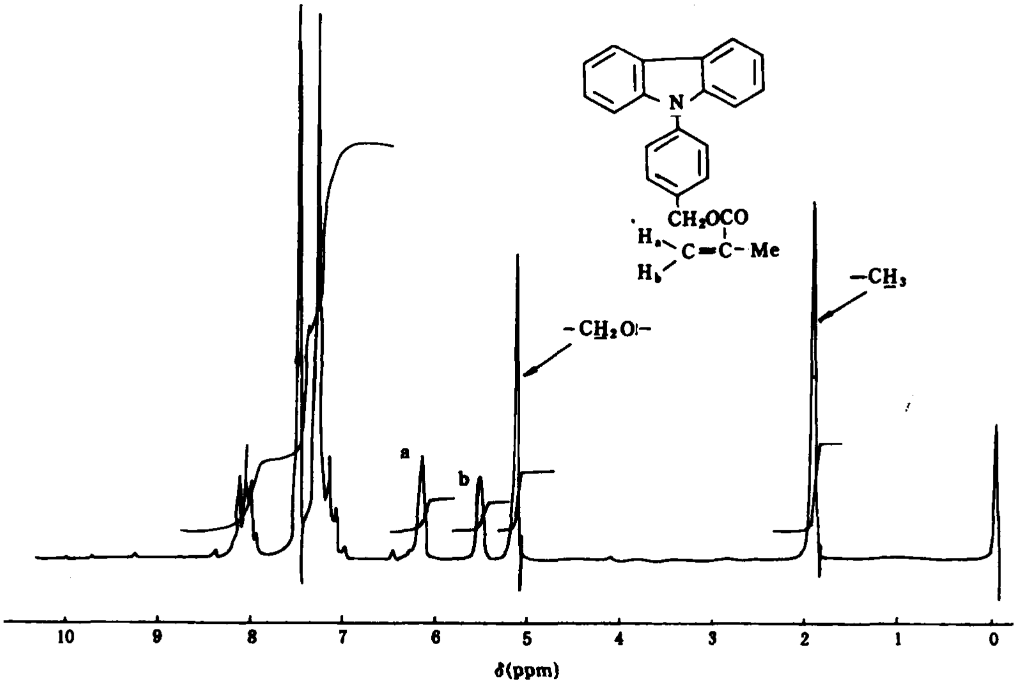
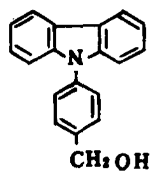
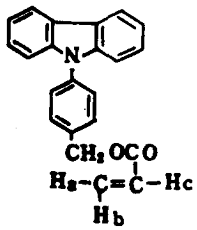


Fig. 1 ^{1}H-NMR Spectrum of Monomer(Ⅱ),in CCl_4

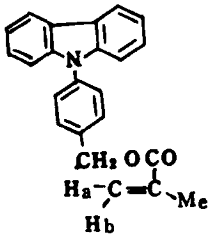
在不加任何引发剂和光敏剂时，单体Ⅰ和Ⅱ本身，只需光照一定时间，仍可获得聚合物.

上述结果表明该两单体具有一定光敏聚合活性.

Tab. 1 The data of IR, ^{1}H-NMR and UV spectra

Sample	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR (δ:ppm)	UV	
			λ(nm)	ε(dm^2/g)
	3300(υ-OH),1608 1597,1520,1480 843,808,755, 750,727,700. (Aromatic group)	8.20—8.00(2H) 7.80—7.02(10H) 4.8—4.4(3H, $-C\underline{H_2}O\underline{H}$)	251 254 262 264 289 295 329 343	906.59 835.00 685.37 665.85 663.68 761.28 156.16 171.34
	3050($\upsilon CH_2=CH-$) 1630($\upsilon C=C$) 1720($\upsilon C=O$) 986, 912 ($\delta CH_2=CH-$) 1610—1595,1515, 1478,835,810, 763,755,750, 725,706. (Aromatic group)	8.26—7.97(2H) 7.59—7.13(10H) 5.26(2H, $-C\underline{H_2}O$) 6.36(1 H,Ha) 6.18(1 H,Hc) 5.69(1 H,Hb)	249.5 264 290 295 329 342	1044.11 511.40 546.03 655.23 117.20 130.51

续表1

Sample	IR (KBr) (cm^{-1})	^{1}H-NMR (δ:ppm)	UV	
			λ(nm)	ε(dm^2/g)
	3048(ν $CH_2=C<$) 1720(ν C=O) 1630(ν C=C) 915(δ $CH_2=C<$) 1610—1595,1525,1480,830,810,778,755,725,704.(Aromatic group)	8.16—7.97(2H) 7.53—7.06(10H) 5.16(2H,—C$\underline{H}_2$O) 6.16(1 H,Ha) 5.54(1 H,Hb) 1.97(3 H,—C$\underline{H}_3$)	250 266 287 292 297 330 343	715.25 502.70 475.71 533.06 666.23 118.08 129.89

Tab. 2 Polymerization of Monomer(I)

Sample	Initiators (I)	[I] (wt%)	Time (h)	Condition^a	[M] (g/ml)^b	Conversion (%)
1*	AIBN	1.07	23	irradiation	0.06	83.6
2*	AIBN	1.20	23	in the dark	0.06	76.6
	AIBN	1.14	10.5	irradiation	0.10	90.0
	AIBN	0.98	10.5	in the dark	0.10	86.0
3*	CBr_4	50.5	23	irradiation	0.06	13.3
	CBr_4	49.4	23	in the dark	0.06	0
	CBr_4	30.0	10.5	irradiation	0.10	30.0
	CBr_4	30.9	10.5	in the dark	0.10	0
	CBr_4	1.96	10.5	irradiation	0.10	50.0
	CBr_4	2.44	10.5	in the dark	0.10	0
4*			23	irradiation	0.06	31.25
			23	in the dark	0.06	0
			10.5	irradiation	0.10	0
			10.5	in the dark	0.10	0

Notes: a) The irradiation condition: with 100W W-lamp;

b) [M] is concentration of Monomer, toluene was used as solvent

聚合物分子量测定

聚合产物的数均分子量 $\bar{M}_n$ 根据如下公式计算：

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{(\pi/c)}(1 + 4.32\beta c[\eta])^2$$

其中 π——渗透压；C——聚合物浓度；β——常数，为0.14；$[\eta]$——特性粘度.

聚合物的 $\bar{M}_n$ 和$[\eta]$数据列于表4.

Tab. 3 Polymerization of monomer (Ⅱ)*

Sample	Initiators (I)	[I] (wt%)	Time (h)	Condition^a	[M] (g/ml)^b	Conversion (%)
5#	AIBN	1.03	21.25	irradiation	0.06	86.6
6#	AIBN	0.94	21.25	in the dark	0.06	62.5
7#	CBr_4	49.97	21.25	irradiation	0.06	23.3
	CBr_4	49.7	21.25	in the dark	0.06	0
8#			21.25	irradiation	0.06	35.2
			21.25	in the dark	0.06	0

* Notes: (a), (b) see Table 2.

Tab. 4 Molecular weights of polymers

Sample(No)	1#	2#	3#	4#
[η](ml/g)	6.077	9.776	54.392	7.757
$\bar{M}_n$	1.7×10^5	5.2×10^4	4.3×10^4	1.1×10^5
Sample(No)	5#	6#	7#	8#
[η](ml/g)	26.144	23.350	22.026	30.199
$\bar{M}_n$	9.0×10^4	6.1×10^4	1.4×10^4	6.2×10^4

聚合动力学

首先选定单体浓度为0.06 g/ml，聚合温度为50℃. 测定不同引发剂(BPO)浓度的聚合速度.

然后在引发剂浓度不变时([BPO]=3.1×10^{-3}mol/l)，改变单体浓度，于50℃时测定各聚合速度.

上述结果经作图和计算，求得聚合动力学方程式为：

$R_P=K[M]^{1.06}[I]^{0.61}$　　对于单体Ⅰ

$R_P=K[M]^{0.96}[I]^{0.68}$　　对于单体Ⅱ

聚合机理

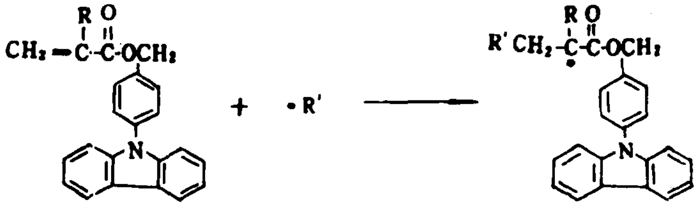
以BPO作引发剂的动力学测定表明该两单体聚合属于自由基机理.

以CBr_4作光敏引发剂时，从文献[2]可知，CBr_4与咔唑衍生物在光激发下通过电荷转移络合物而生成自由基. 故单体Ⅰ和Ⅱ，当有CBr_4存在时，光照下的聚合亦应通过自由基过程.

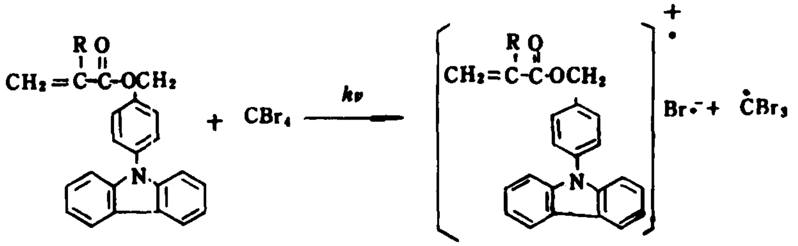
该单体的一部分为N-苯基咔唑基，属于电子给予体；另一部分为丙烯酰基，具有电子接受体性质. 在光照下可能会发生分子内电子转移，N-苯基咔唑部分形成正电子自由基，丙烯酰基部分形成负电子自由基. 因此，不需添加任何引发剂时，一定程度的光照下，亦会发生聚合反应.

综上所述，单体Ⅰ和Ⅱ的聚合机理应为自由基机理. 不同条件下的引发步骤如下：

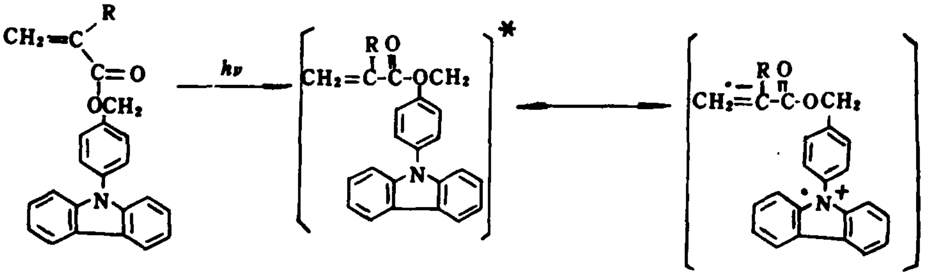
采用引发剂的引发步骤为：



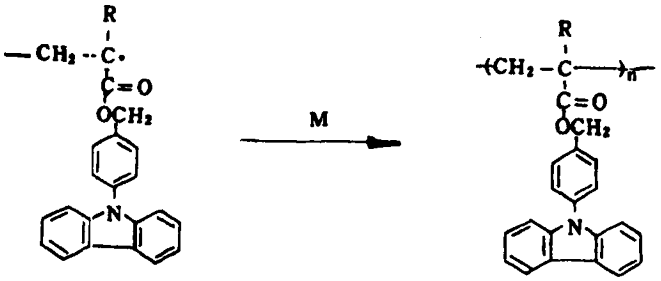
光照下 CBr_4的引发步骤为：



光照下单体本身形成活性中心：



然后通过自由基链增长而形成聚合物：



测定了聚合物的 IR 和 UV 谱.

参 考 文 献

[1] 叶大铿、李贵华、陈正国、胡敏杰、张巧莲，高分子通讯，1984，3，223

[2] 叶大铿、李贵华、李庚平，高分子通讯，1986，6，415

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF N-(P-HYDROXYMETHYLPHENYL) CARBAZOLE ACRYLATE AND N-(P-HYDROXYMETHYLPHENYL) CARBAZOLE METHACRYLATE

YE Dakeng, XIE Youliang

(*Department of Chemistry, Zhongshan University Guangzhou, Post code*: 510275)

ABSTRACT

Two new vinyl monomers, N-(p-hydroxymethyl phenyl) carbazole acrylate and N-(p-bydroxymethyl-phenyl)-carbasole methacylate, were synthesized. The polymerizations of two monomers have been studied by different conditions. The structures of monomers and polymers were examined by Elemental analysis, IR, ^{1}HNMR and UV spectroscopys. The molecular weights of polymers were determined by dynamic osmometry.

Key words N-(p-hydroxymethylphenyl) carbazole acrylate, N-(p-hydroxymethylpheny) carbazole, Methacrylate, Synthesis, Polymerization