



# 甲基丙烯酸甲酯室温下的活性聚合

——介绍一个高分子合成新实验

邹友思 戴李宗

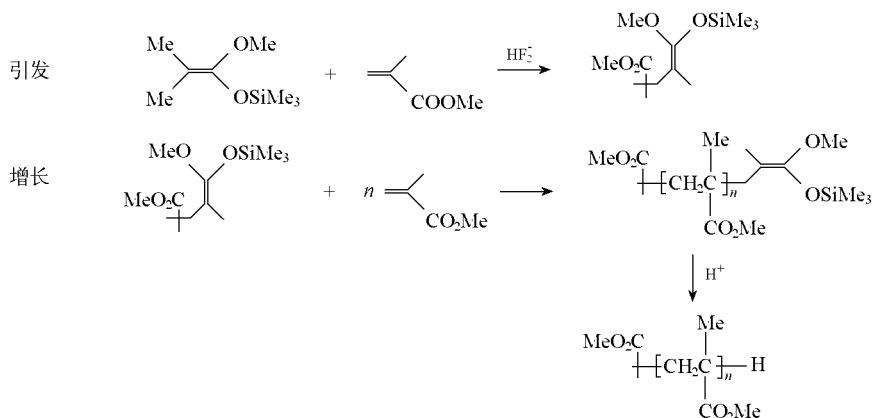
(厦门大学化学化工学院 福建 361005)

**摘要** 本文介绍了一个可用于实验教学的高分子合成新实验。利用基团转移聚合技术,在室温下进行极性单体甲基丙烯酸甲酯的活性聚合,可迅速得到平均分子量 5000 ~ 30000、多分散性指数 < 1.5 的聚合产物。产物用 GPC 进行表征,整个实验约 6 小时。

基团转移聚合(Group Transfer Polymerization, GTP)是 80 年代发明的极性单体室温下控制聚合的一种新方法<sup>[1]</sup>,被誉为继 Ziegler-Natta 催化定向聚合和活性阴离子聚合之后,高分子合成的又一重大发现。近些年来,这一方法得到了较大发展,已成为高分子合成中的一种重要手段<sup>[2]</sup>,在多种精细和功能高分子的合成上充分显示了优越性。在 高分子化学的课堂教学中,许多大学已对基团转移聚合进行了介绍。但国内外已出版的高分子化学实验书籍尚无此项实验。我们结合基团转移聚合研究,将这一方法引入高分子化学实验课程,有助于加深教师和学生 对高分子合成新方法的认识和掌握。

## 1. 原理和方法简介

GTP 法的原理基于 Michael 加成反应,即在碱性催化剂条件下,以含硅有机化合物为引发剂,使  $\alpha, \beta$  不饱和羧基酯、腈类等极性单体聚合。如在室温下,用二甲基乙烯酮甲基三甲基硅氧基缩醛为引发剂,  $\text{HF}_2^-$  为催化剂, MMA 的聚合过程如下:



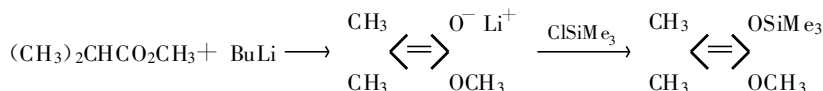
在上述反应中,活性端基三甲基硅氧基转移到单体原子上,形成下一个活性端基,单体和含硅化合物完成加成反应。下一个活性端基又可转移至新单体的氧原子上,随之进行下一步

加成反应。随着三甲基硅氧基的不断转移,分子链不断增长。由于在聚合过程中无链的终止和转移反应,具有活性聚合特征,能方便地控制聚合物的分子量及其分布,并得到嵌段聚合物。

常用的 GTP 引发剂是二甲基乙烯酮甲基三甲基硅氧基缩醛(MTS),活性较高。常用的催化剂为负离子型,近年来较多使用四丁基二苯甲酸铵盐(TBABB),这类催化剂易制备,溶解性好,适用温度范围宽。THF 是最常用的 GTP 溶剂,含活泼氢杂质(水,醇等)阻碍聚合。

## 2. 引发剂 MTS 制备<sup>[3]</sup>

MTS 制备反应式如下:



用 0.1 mol 二异丙胺和 40 mL THF 的混合溶液,在 0℃下滴入 0.12 mol 的正丁基锂己烷溶液,反应 30 min。再滴入 0.1 mol 的异丁酸甲酯,反应 30 min。除去冰浴,加入 0.25 mol 的三甲基氯硅烷,室温下反应 30 min。滤去沉淀,旋转蒸发仪去除溶剂,减压蒸馏收集 38℃/2666 Pa 馏分。 $n^{28}=1.4124$ ,  $d=0.8265$  g/mL,产率 80%。

## 3. 催化剂制备<sup>[4]</sup>

催化剂 TBABB 的制备依下式进行:



将  $\text{Bu}_4\text{NI}$  溶于甲醇中,加入新制的  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,过滤,无水苯洗涤沉淀物,合并滤液,用标准酸滴定所得季铵碱溶液,加入 2 倍摩尔数的苯甲酸,溶匀后减压烘干,得白色固体。熔点 103~105℃,同文献值<sup>[5]</sup>。配成 0.2 mol/L 的 THF 溶液使用。

由于引发剂和催化剂的制备较繁杂,每组学生的用量很少,以上两步由教师或实验技术人员预先完成。

## 4. 试剂和仪器

引发剂 MTS, 催化剂 TBABB, 甲基丙烯酸甲酯, 四氢呋喃, 石油醚(30~60℃)。

50 mL 三角烧瓶, 温度计, 注射器, 电磁搅拌器, 翻口橡皮塞, GPC 仪, 10 mL 容量瓶。

## 5. 聚合

(1) 均聚 在事先烘干并冷却后的三角烧瓶上盖好已插有温度计和出气针头的翻口橡皮塞,电磁搅拌下用注射器依次注入 20 mL THF, 5 mL MMA, 0.2 mL 引发剂和 0.04 mL 催化剂,聚合反应立即开始,表现为体系温度急剧升高,溶剂沸腾。观察体系升温情况,用秒表测量从加入催化剂到升至最高温度的时间。待体系降至室温后,用注射器抽出 1 mL 产物溶液,滴入 20 mL 石油醚中,收集聚合物,减压烘干后计算转化率,测定平均分子量及分子量分布。

(2) 嵌段聚合 取样后,再注入 3 mL MMA,瓶内温度立即上升,粘度明显增大,标志嵌段聚合的顺利进行。降温后,搅拌 10 min,倒入 200 mL 石油醚中纯化,减压烘干后计算嵌段转化率,测定平均分子量及分子量分布。

## 6. 理论分子量设计及催化剂用量

聚合产物理论分子量  $M_n = \text{单体}(\text{g}) / \text{引发剂}(\text{mol})$ 。

催化剂用量为引发剂的 0.8% 左右。

## 7. 平均分子量及分子量分布测定

将步骤 5 所得两种样品分别在 10 mL 容量瓶中配成 0.5% 的 THF 溶液,在凝胶渗透色谱

仪(Waters or Varian)上测定均聚产物和嵌段产物的平均分子量及分子量分布。以 PS 为标样, THF 为流动相。

## 8. 讨论

(1) 设定分子量为 5000 ~ 30000。分子量太小将耗费较多引发剂, 且因产物粘度大给后处理造成困难; 分子量太大时所需引发剂极少, 易为体系中的微量杂质所破坏, 导致难以引发反应。可让不同组的学生设定不同的分子量。

(2) 所用单体和溶剂对含活泼氢杂质的要求同阴离子聚合。

(3) 聚合时升温速率和引发剂用量成正比。

(4) 引发剂对氧气不敏感, 存放在冰箱中可保存半年以上。

(5) 催化剂可按文献方法<sup>[5]</sup>制备, 但由于使用季铵碱水溶液, 需用卤代烃多次萃取, 易造成苯甲酸过量不利于引发聚合。

(6) 试验报告可重点突出实测分子量与理论分子量的接近, 嵌段产物分子量明显增长而分散性变化不大等 GTP 活性聚合的特征。

(7) 本试验耗时约 6 小时, 可结合高分子物理实验<sup>[6]</sup>的凝胶渗透色谱法测定聚合物分子量及分子量分布进行。

(8) 均聚转化率一般 > 98%, 嵌段转化率可达 95%。

(9) 催化剂用量一般为引发剂的 0.5% ~ 1%, 太少则诱导期延长或难以聚合, 太多则导致分子量分布增大<sup>[7]</sup>。

## 参 考 文 献

- 1 Webster O W, Hertler W R, Sogah D Y *et al.* *J Am Chem Soc*, 1983; 105: 5706
- 2 Webster O W. *Science* 1991; 251: 887
- 3 Ainsworth C, Chen F, Kuo Y N *et al.* *J Organomet Chem*, 1972; 46: 59
- 4 邹友思, 李毅灿, 潘容华. *高分子学报*, 1992; 2: 251
- 5 Dicker I B, Cohen G M, Farnham W B *et al.* *Polym Prepr*, 1987; 28(1): 106
- 6 北京大学化学系高分子教研室. *高分子实验与专论*. 北京: 北京大学出版社, 1990: 597
- 7 邹友思, 潘容华. *高分子学报*, 1993; 5: 521

---

## 欢迎订阅 1999 年《大学化学》

1999 年的《大学化学》即将开始订阅, 请读者注意各地邮局的征订通知。邮发代号: 82-314。

《大学化学》是国家教委和国家科委批准的化学教育研究的学术性刊物, 是国内外公开发行的双月刊。主要内容有: 化学教育中重要课题的研讨, 交流教学改革经验, 报导化学科学及其相关学科研究的新进展, 介绍与化学有关的新知识、新技术, 以促进教师知识更新, 扩大学生知识面, 为提高教学水平服务。

主要栏目有: 今日化学、教学研究与改革、知识介绍、计算机与化学、化学实验、师生笔谈、自学之友、国外化学教育、化学史、新书评介等。

读者可在全国各地邮局订阅, 也可向本刊编辑部订阅。1999 年每期定价 6.00 元(含平寄邮费), 全年出版 6 期, 共 36 元。

订费请邮汇至: 100871 北京市 北京大学化学楼 《大学化学》编辑部, 或由银行信汇至: 中国工商银行海淀区分理处 帐号 891546-15。