

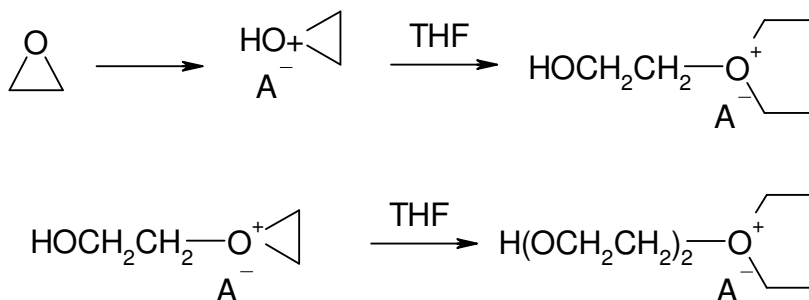
实验 8 四氢呋喃阳离子开环聚合

一、 目的要求

1. 加深对离子型开环聚合原理的理解
2. 掌握开环聚合的实验室操作

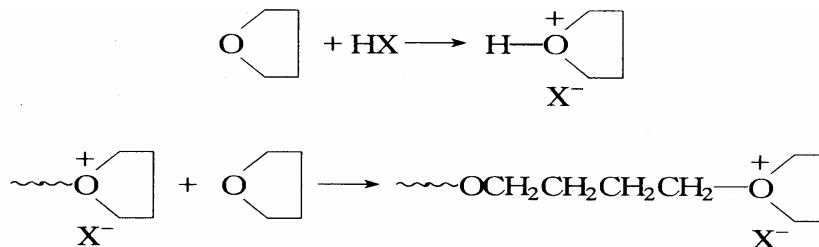
二、 实验原理

环醚类单体的阳离子开环聚合的引发剂主要有质子酸（如 H_2SO_4 、 HClO_4 等）和 Lewis 酸（如 BF_3 、 AlCl_3 、 SnCl_4 等）。四氢呋喃的聚合活性较低，用一般的引发剂引发只能得到相对分子质量为几千的聚合物，而且聚合速率较低。以往增加四氢呋喃聚合速率的方法是在体系中加入一些活性较大的环醚作为促进剂，如环氧乙烷。Lewis 酸和环氧乙烷反应，生成更活泼的仲和叔氧离子，继而引发活性小的 THF 单体聚合。



近年来，发展了一种用高氯酸银—有机卤化物为引发体系的聚合方法，可制得分子量较高的聚四氢呋喃，而且聚合速度也有所提高。

与高氯酸银配合引发四氢呋喃开环聚合的有机卤化物有氯苄、溴苄、溴丙烯、甲酰氯等，其引发、增长过程在为：



加入苯胺等碱性化合物，可使聚合终止。

与自由基聚合相比，离子型聚合的速度要快得多，因此，常常在低温下进行。

三、 主要试剂和仪器

1、主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体	四氢呋喃	AR	100ml
引发剂	溴苄	AR	0.4ml
	高氯酸银	AR	0.5g
溶剂	苯胺	AR	5ml
硅胶密封胶			

2、主要仪器

盐水瓶 100ml 三只、翻边橡皮塞三只、注射器 25ml 一只、烧杯 150ml 一只
微量注射器 0.5ml 一只、注射针头长、短各三只、布氏漏斗 80ml 一只
低温冰箱、硅胶干燥器、离心机、恒温水浴槽、真空装置、真空烘箱、氮气球

四、 实验步骤

1. 从干燥器中取出两只干燥好的盐水瓶，迅速塞上翻口塞。再取出另一只迅速称入 0.5g 高氯酸银，塞上翻口塞。每只盐水瓶上插上一长一短两只针头。将氮气球出气管与长针头连接，通氮气排氧至少 15 分钟。

2. 在氮气保护下，用注射器取 25ml 四氢呋喃注入装有高氯酸银的盐水瓶，然后拔去针头，用硅胶密封针眼，摇动使充分溶解。同样在通氮气下向一另只盐水瓶也注入 25ml 干燥的四氢呋喃，再用微量注射器移入 0.4ml 溴苄。拔去针头，用硅胶密封针眼，摇动使溶解。

3. 用注射器从上述两个瓶中各吸取 15ml 四氢呋喃溶液，通氮气下加入另一只空的盐水瓶中。然后拔去针头，用硅胶密封针眼，摇匀。体系立即产生溴化银沉淀。

4. 将盐水瓶放入-15°C 冰箱中进行聚合反应。经过 40h 后取出，加入 5ml 苯胺和 30ml 四氢呋喃。经常摇动，使其溶解。

5. 将已溶解均匀的聚四氢呋喃溶液转入离心机中，离心除去溴化银。溶液再经布氏漏斗抽滤。

6. 将滤液转入烧杯中，置于 80°C 恒温水浴中蒸出四氢呋喃，得白色蜡状固体。然后放入 40°C 真空烘箱中干燥至恒重。

五、 结果与讨论

1. 假如将实验中的助引发剂改成溴丙烯，试计算溴丙烯的用量。
2. 如果希望通过四氢呋喃阳离子开环聚合得到端基为羟基的聚醚，工艺上可采取什么措施。
3. 假定本实验的聚合反应中，引发速率远远大于增长速率，并且相对分子质量随转化率逐步增加，试计算当单体 100%转化时的相对分子质量。
4. 阳离子开环聚合的特点。