

实验 26 甲基丙烯酸甲酯的基团转移聚合

一、目的要求

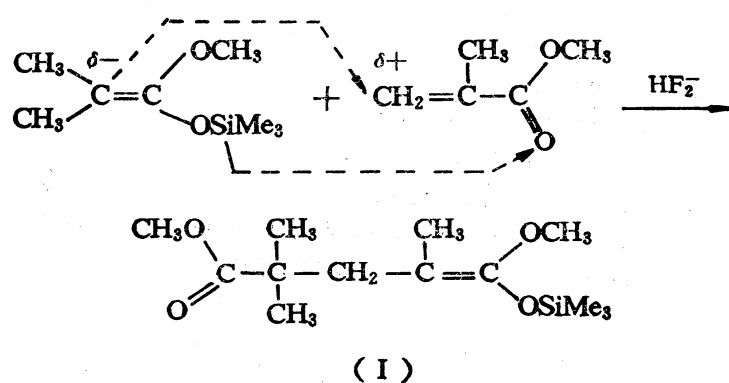
- 1、了解基团转移聚合的基本原理。
- 2、了解基团转移聚合的基本配方、作用。
- 3、掌握基团转移聚合的基本聚合方法。

二、基本原理

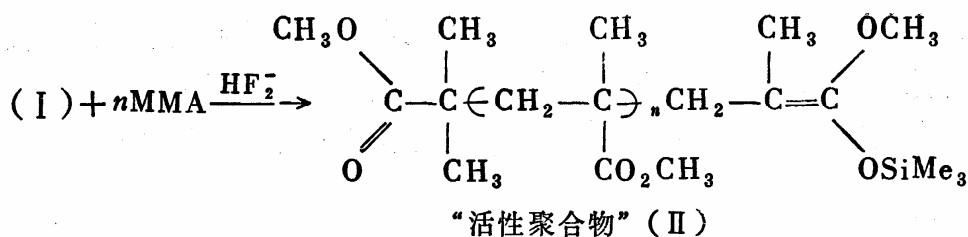
基团转移聚合 (Group Transfer Polymerization, 简称 GTP) 是一种新的聚合方法, 是美国 Du Pont 公司的 O.W.Webster 等人于 1983 年发明。一般认为 GTP 法是继 Ziegler-Natta 催化剂用于配位聚合和活性阴离子聚合之后高分子化学中的又一种重要的活性聚合新方法。

GTP 主要是以 α 、 β -不饱和酯、酮、酰胺和腈类单体在以带有硅、锆、锡烷基基团的化合物作引发剂, 适当的亲核催化剂存在下进行的聚合。其主要的聚合机理为:

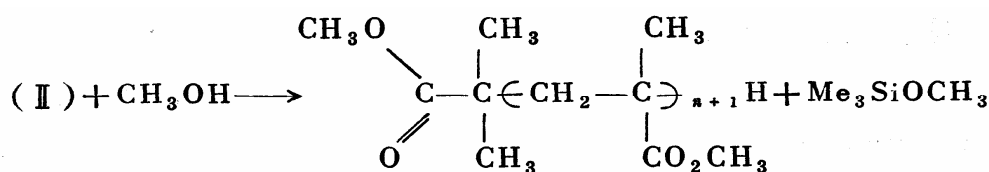
链引发



链增长



链终止



在聚合的每一步，三甲基硅基（ $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ）不断地从大分子链末端转移到新单体的末端，形成新的活性中心。大分子链就这样如此反复地进行端基转移而形成聚合物，因此称为基团转移聚合。

从聚合反应机理看，基团转移聚合链转移和链终止速率比链增长速率小得多，因此具有活性聚合的特点，即有稳定的活性中心，可合成窄分布的聚合物，可制备嵌段共聚物等。由于基团转移聚合所用单体为极性单体，因此对常规阴离子活性聚合只能使用一些温和的非极性单体是一种补充。

基团转移聚合引发剂典型的为硅烷基酮缩醛类化合物，如 MTS。催化剂主要为阴离子型，如 TASHF_2 和 Lewis 酸两大类，用量一般为引发剂的 0.01%-0.1% mol。

基团转移聚合采用溶液聚合，阴离子型催化剂所用溶剂多为四氢呋喃、乙腈、甲苯；Lewis 酸型催化剂一般用卤代烃、芳烃。

基团转移聚合条件一般比较温和，常压、较合适的反应温度在 $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 。但工艺条件同离子聚合，要求苛刻。

三、主要试剂和仪器

1、主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体	甲基丙烯酸甲酯	AR	15 ml
引发剂	甲基三甲基硅烷基二甲基乙烯酮缩醛	自制	0.1 mmol
催化剂	苯甲酸甲丁基氢氧化铵	自制	1 ml
溶剂	四氢呋喃	AR	15 ml
乙腈、甲醇、石油醚、高纯氮			

2、主要仪器

50ml 聚合瓶、恒温水浴、磁力搅拌器、止血钳、注射器（20ml×2、1ml×2）、真空体系、高纯氮体系、煤气喷灯、医用厚壁乳胶管。

四、实验步骤

1、将聚合瓶通过医用厚壁乳胶管联接在真空体系和高纯氮体系上。在真空下用煤气喷灯加热，以赶走吸附在瓶壁上微量水分和空气，保持真空待聚合瓶冷却至室温时通入高纯氮。重复上述操作三次，在高纯氮正压下用止血钳夹住医用厚壁乳胶管，将封闭了的净化好的聚合瓶从真空体系和高

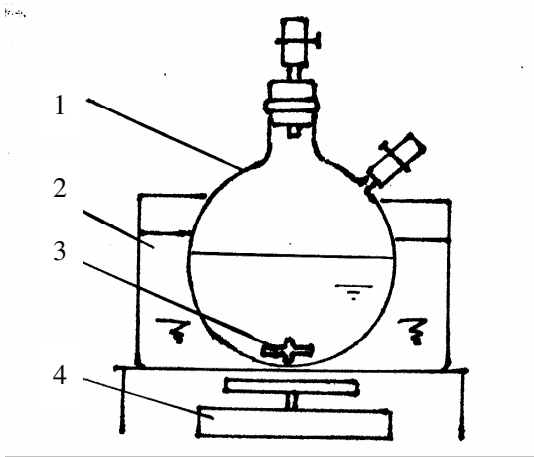


图 2-17 聚合装置

1、聚合瓶 2、水浴 3、磁力搅拌 4、电机

纯氮体系取下。

2、用注射器往聚合瓶中加入 15ml 四氢呋喃, 0.1 mmol 甲基三甲基硅烷基二甲基乙烯酮缩醛的乙腈溶液, 1 ml 苯甲酸甲丁基氢氧化铵, 开动磁力搅拌器, 维持水浴温度在 25 °C。

3、用注射器往聚合瓶中加入甲基丙烯酸甲酯 15 ml, 维持水浴温度在 30 °C, 反应 3h。

4、聚合反应结束后, 加入 2 ml 甲醇终止反应, 用石油醚沉淀聚合物, 过滤, 干燥, 称重。

五、结果与讨论

1、从聚合机理讨论基团转移聚合的工艺特点, 并与离子型聚合、配位聚合进行比较。

2、结合实验记录, 探讨如何通过直接观察判断聚合是否发生及正常进行。

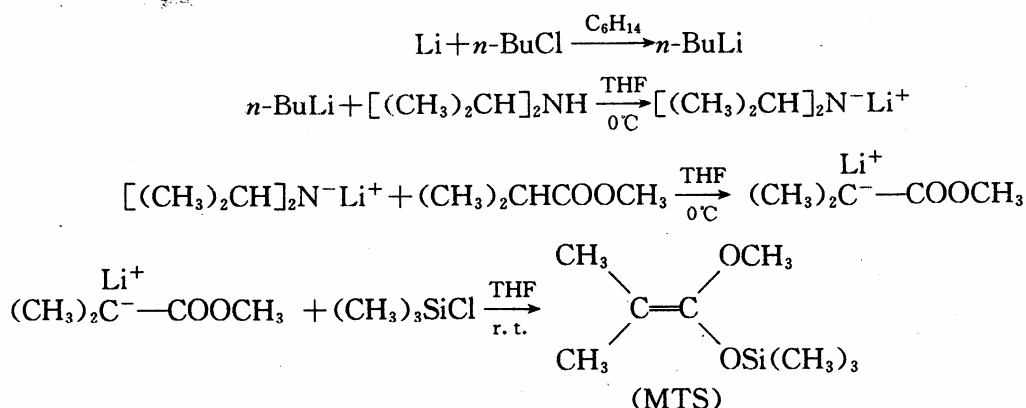
3、可用 GPC 测定聚合物的分子量及分子量分布。

六、实验拓展

1、MTS 的制备:

在净化好的高纯氮正压的三口瓶中加入精制四氢呋喃 150 ml、精制二异胺 0.2 mol, 将三口瓶置于冰水浴中, 开动磁力搅拌器, 保持温度在 0 °C, 滴加正丁基锂 0.2 mol, 再反应 30 min ; 再滴加异丁酸甲酯 0.2 mol, 再反应 30 min ; 再滴加三甲基氯硅烷 0.5 mol, 移走冰水浴, 室温反应 45 min ; 抽滤; 在高纯氮保护下常压蒸出溶剂; 50 °C 减压蒸馏, 收集 2.27 kPa 馏分。

反应原理为:



2、苯甲酸甲丁基氢氧化铵 $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{HNBu}_4]$:

在 250 ml 三角瓶中加入苯甲酸 3.1 g 和 10% 的四丁基氢氧化胺水溶液 200 ml, 摇均后移入分液漏斗, 每次用 50 ml 二氯甲烷萃取, 共三次。将全部萃取液倒回三角瓶中, 再加入苯甲酸 3.1 g, 摇均后用无水硫酸镁干燥后过滤到另一干燥的三口烧瓶中, 蒸出二氯甲烷。将留下的固体溶解在 85 ml 热的四氢呋喃中, 蒸出部分溶剂至 40 ml, 在已有部分结晶析出的溶液中慢慢加入 85 ml 无水乙醚, 放置过夜, 得到白色片状结晶, 过滤, 乙醚洗涤数次, 真空干燥后得到产品。用前配成一定浓度的乙腈溶液。

反应原理为:

