

· 研究简报 ·

## 窄分布聚甲基丙烯酸甲酯的合成与表征\*

曹俊奎 沈家骥

(吉林大学化学系, 长春)

**关键词** 单分散 PMMA、烷基锂、MMA 阴离子聚合

甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的阴离子聚合, 由于其聚合反应的特殊性和复杂性, 早就引起人们的关注. 长期以来, 在各种引发剂、溶剂和温度等条件下都做了大量的研究<sup>[1-3]</sup>. 其中有关窄分布聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 合成方面的研究甚少. Anderson 等<sup>[4]</sup>用 1, 1-二苯基己基锂 (DPHL) 作引发剂, 合成出  $\bar{M}_n$  小于  $1.2 \times 10^5$  的窄分布 PMMA, 而 Rempp 等<sup>[5]</sup>用 1, 1-二苯基-3-甲基戊基锂 (DPMPL) 作引发剂, 合成了  $\bar{M}_n$  为  $10^3$  窄分布的 PMMA 大分子单体. Webster<sup>[6]</sup> 用新型的基团转移聚合方法合成出单分散低分子量 PMMA ( $\bar{M}_n < 10^4$ ). 在国外, 尽管已有凝胶色谱 (GPC) 用窄分布 PMMA 系列样品生产销售, 但至今未见有关 PMMA 标准样品合成的文献专利报道.

本研究是在各种  $\text{RMgBr}$ <sup>[7]</sup> 和  $\text{RLi}$ <sup>[8]</sup> 引发的 MMA 聚合研究基础上, 在氮气保护、 $-78^\circ\text{C}$  低温下, 以四氢呋喃 (THF) 为溶剂, 用 DPHL 和 DPMPL 分别作引发剂, 合成出广泛分子量范围 ( $\bar{M}_n$  为  $1 \times 10^4$ — $2 \times 10^6$ ) 的窄分布 PMMA 并加以表征. 本方法可用于合成 GPC 用 PMMA 标准样品、PMMA 大分子单体和 PMMA 嵌段共聚物等.

### 1. PMMA 合成

聚合反应是在氮气保护下, 带有三通活塞磨口的玻璃安瓶中进行的, 加料则用长针头注射器. 引发剂 DPMPL 和 DPHL 是仲丁基锂和正丁基锂分别与 1, 1-二苯基乙烯, 在 THF 中、室温反应而制. 将 10ml THF 和计算量引发剂 (浓度小于 1mol/L) 加到安瓶里, 把安瓶移至  $-78^\circ\text{C}$  冷却浴内 (干冰-甲醇) 恒温以后, 用注射器注入 10mmol MMA, 开始聚合反应. 聚合 4 小时, 加入少量甲醇终止反应, 取出安瓶把粘液倒入大量的甲醇中沉淀聚合物. 把聚合物吸滤, 用甲醇洗涤三次以后, 在  $45^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥过夜. 两个引发体系的 PMMA 收率均为 100%.

### 2. 测试

用日立 117 型 VPO 仪, 在  $60^\circ\text{C}$ 、甲苯为溶剂测定数均分子量. GPC 测定是用日本分光 FLC-A10 型液相色谱仪上串联连接两根 Shodex A80M 凝胶色谱柱, THF 为淋洗液、1ml/min 流速、室温下测定的. 谱图解析未经普适校正, 而直接用聚苯乙烯标样标定的曲线进行计算. 高分子量 PMMA 样品的表征, 是用长春应用化学研究所研制的 CGL-1 型多功能自动激光小角光散射仪 (岛津 LC-6A 液相色谱和 KMX-6 型激光光散射仪联机), THF 为淋洗液, 在室温下进行测定. PMMA 溶液的比折光指数  $dn/dc =$

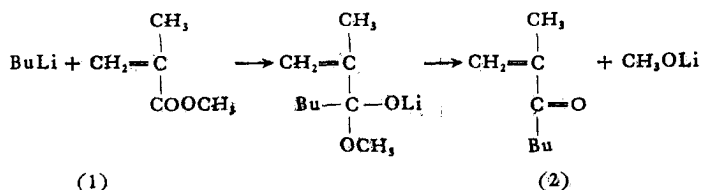
\* 1989 年 7 月 7 日收到.

0.0909 来计算分子量。

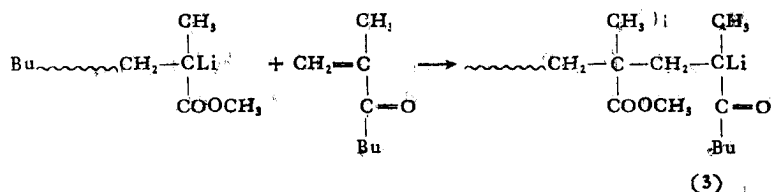
### 3. 结果与讨论

#### (1) 关于窄分子量分布 PMMA 合成

以丁基锂为引发剂进行 MMA 聚合(在  $-70^{\circ}\text{C}$ , THF 中)<sup>[2]</sup>时,它与 MMA 的反应除了有  $\text{C}=\text{C}$  加成反应以外,还有  $\text{C}=\text{O}$  加成、金属化反应等付反应,结果不仅使反应产物复杂(除 PMMA 以外,还有丁烷、酮、不饱和醇等),聚合物收率低,而且所得 PMMA 的 GPC 谱图是重叠峰的宽分子量分布。畑田等<sup>[9]</sup>用核磁共振法,搞清了如下羰基加成反应机理:



不饱和酮(2)的  $\text{C}=\text{C}$  加成反应活性很高,很快加成到 PMMA 活性链端上去,形成活性很低的活性链端(3)。即:



它与 MMA 分子很难进行加成反应,其结果使 PMMA 活性链的增长速度减慢,甚至不能继续增长。这就是 PMMA 分子量分布变宽的重要因素之一。

用 DPML 和 DPHL 分别作引发剂,聚合得到的 PMMA 及其表征结果如表 1,表 2 所示。由表可见,两种引发剂的聚合反应效果差不多。用它们合成  $\bar{M}_n$  小于  $1 \times 10^4$  的 PMMA,分子量分散指数(MWD)大于 1.20,分布较宽。这主要与聚合时加料操作有关。PMMA 的  $\bar{M}_n$  为  $5 \times 10^4 - 3 \times 10^5$  之间的产物 MWD 为 1.10 左右,分布最窄

表 1 用 DPML 和 DPHL 合成的 PMMA 及其表征 (I)<sup>a</sup>

| 样品号 | [单体]  | $M_n(\text{VPO}) \times 10^{-3}$ | $M_n(\text{GPC})^b \times 10^{-3}$ | MWD  |
|-----|-------|----------------------------------|------------------------------------|------|
|     | [引发剂] |                                  |                                    |      |
| A1  | 50    | 5.6                              | 5.0                                | 1.23 |
| A2  | 100   | 10.6                             | 10.3                               | 1.17 |
| A3  | 300   | 45.7                             | 45.6                               | 1.14 |
| A4  | 500   | 64.7                             | 67.5                               | 1.13 |
| B1  | 50    | 5.2                              | 5.1                                | 1.21 |
| B2  | 100   | 12.6                             | 10.3                               | 1.18 |
| B3  | 500   | 55.9                             | 60.3                               | 1.12 |
| B4  | 500   | 53.1                             | 55.9                               | 1.12 |

注: a. MMA 10mmol, THF 10ml,  $-78^{\circ}\text{C}$ , 3h, 收率 100%。样品 A 和样品 B 分别用 DPML 和 DPHL 合成。

b. 用聚苯乙烯标样校正曲线计算得到的数据。

的 A5、B4 样品的 MWD 分别为 1.06 和 1.08。值得指出的是, 用本方法合成  $\bar{M}_w$  小于  $2 \times 10^5$  的 PMMA, 都可以得到预期的分子量产物。尽管合成高分子量 PMMA ( $\bar{M}_w > 5 \times 10^5$ ) 的净化要求高, 难以得到预期分子量的产物, 但是本方法得到的 PMMA 分子量分布窄, 结果令人满意。例如, A6 和 B6 样品的 MWD 分别为 1.18 和 1.13, 而  $\bar{M}_w$  大于  $1 \times 10^6$  的 A7、B7 样品的 MWD 为 1.13 和 1.20。

表 2 用 DPML 和 DPHL 合成的 PMMA 及其表征 (II)\*

| 样品号 | $M_n(\text{CGL}) \times 10^{-4}$ | $M_w(\text{CGL}) \times 10^{-4}$ | MWD  |
|-----|----------------------------------|----------------------------------|------|
| A5  | 17.73                            | 19.45                            | 1.10 |
| A6  | 29.90                            | 31.67                            | 1.06 |
| A7  | 76.71                            | 90.29                            | 1.18 |
| A8  | 202.71                           | 228.56                           | 1.13 |
| B5  | 14.55                            | 15.78                            | 1.08 |
| B6  | 28.12                            | 30.65                            | 1.09 |
| B7  | 83.12                            | 93.78                            | 1.13 |
| B8  | 179.02                           | 214.64                           | 1.20 |

\* 聚合条件同表 1, CGL 仪数据处理取  $dn/dc = 0.0909$

图 1 和图 2 分别是用 DPML 和 DPHL 聚合的 PMMA 样品的 GPC 谱图, 是用 FLC-A10 色谱仪测定的。由图可见, 两组 PMMA 样品分子量分布窄而且对称性也很好, 其中高分子量样品的对称性稍差, 有拖尾现象。

DPML 和 DPHL 的烃基结构特殊,  $\alpha$ -C 上有两个苯基和较长的烷基基, 使得所产生的碳负离子较为稳定, 反应活性降低。由它们引发得到的 PMMA 分子量分布窄且有 100% 收率的事实, 表明这两种引发剂分子, 主要与 MMA 分子中的  $C=C$  选择加成而几乎没有丁基锂引发体系所存在的羰基加成、金属化反应等付反应。

(2) 与 GPC 用 PMMA 标准样品比较

表 3 列出美国 Pressure Chemical 公司 (P. C. 公司) 生产的 GPC 用 PMMA 标准样品标称值和用 FLC-A10 型 GPC 仪测得的 MWD 数据。本工作 MWD 实测值大于标称值, 这是测试用色谱柱加宽效应的结果。将表 3 中的 MWD 值与表 1、表 2 中的分子量相近的样品 MWD 值加以比较, 可以看出, 本方法研制的中等分子量 PMMA 样品比 P. C. 公司样品分子量分布宽一些, 而高分子量 PMMA 样品的分子量分布则窄些。由于收集到的 PMMA 标准样品数目有限, 未能做更详细的比较。

图 3 是与图 1、图 2 相同的仪器条件下测得的 P. C. 公司标样的 GPC 谱图。由两者比较可见, 我们研制的 PMMA 样品分子量分布对称性较好。

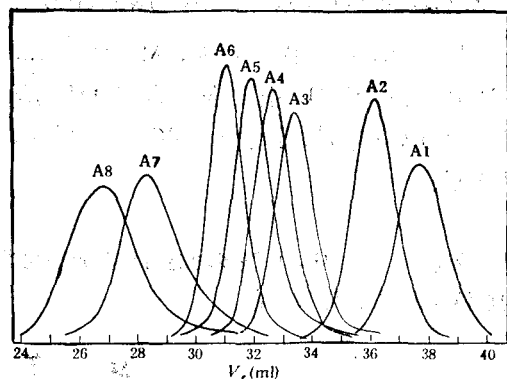


图 1 用 DPML 合成的不同分子量 PMMA 的 GPC 谱图

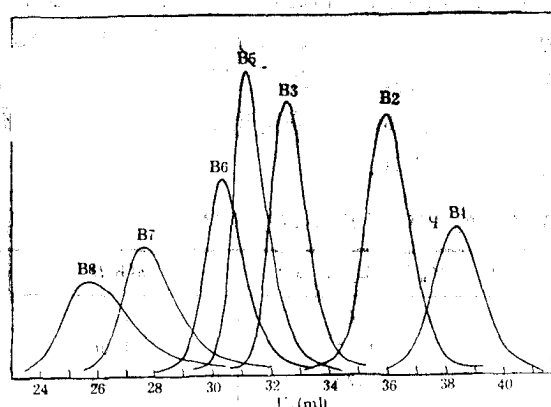


图 2 用 DPHL 合成的不同分子量 PMMA 的 GPC 谱图

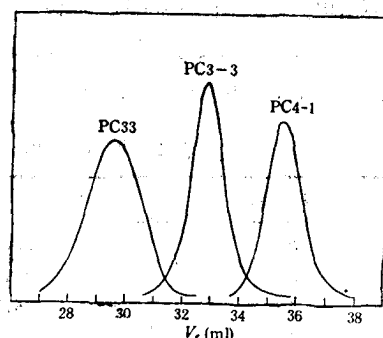


图 3 美国 P. C. 公司 PMMA 标样的 GPC 谱图

表 3 美国 P. C. 公司 PMMA 标样的标称值与实测值\*

| 样品号   | $M_w$ (标称) $\times 10^{-4}$ | MWD (标称) | MWD (实测) |
|-------|-----------------------------|----------|----------|
| PC4-1 | 3.37                        | 1.07     | 1.11     |
| PC3-3 | 12.50                       | 1.06     | 1.11     |
| PC33  | 52.50                       | 1.17     | 1.17     |

\* 实测值用 FLC-A10 型色谱仪,与表 1 同样的条件下测定。

按 GPC 标准样品要求,  $MWD \leq 1.20$  可用作标样使用。如上所述,本方法用 DPMPPL 和 DPHL 引发合成的 PMMA,除了  $\bar{M}_w$  小于  $1 \times 10^4$  的样品以外,中、高分子量 PMMA 样品都可用作 GPC 标准样品,其质量达到美国 P. C. 公司 PMMA 标准样品水平。

**致谢** 在 CGL-1 型多功能自动激光小角光散射仪测试中得到长春应用化学研究所张宣琪同志的热情帮助,在此深表谢意。

## 参 考 文 献

- [1] Yuki, H., and Hatada, K., *Adv. Polym. Sci.* **1979**, 31, pl.
- [2] 鶴田禎二,ア=オン重合,化学同人,東京,1973, p28, p137.
- [3] Müller, A. H. E., *ACS Symp. Ser.* 166, *Am. Chem. Soc. Washington*, **1981**, p441.
- [4] Anderson, B. C., Andrews, G. D., Arthur, P., Jr., Jacobson, H. W., Melby, L. R., Playtis, A. J. and Sharkey, W. H., *Macromolecules*, **1981**, 14, 1599.
- [5] Lutz, P., masson, P., Beinert, G. and Rempp, P., *Polym. Bull.*, **1984**, 12, 79.
- [6] Webster, O. W., Hertler, W. R., Sogah, D. Y., Farnham, W. B. and RajanBabu, T. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5706.
- [7] 曹俊奎,岡本佳男,畑田耕一,高分子論文集(日),1986,43(12),857.
- [8] 曹俊奎,右手浩一,北山辰樹,岡本佳男,畑田耕一,高分子論文集(日),1986,43(7),435.
- [9] Hatada, K., Kitayama, T., Okahata, S. and Yuki, H., *Polym. J.* **1981**, 13(11), 1045.

## THE STUDY ON THE SYNTHESIS AND CHARACTERAZ- ATION OF THE MONODISPERSE PMMA

CAO Junkui and SHEN Jiacong

(*Department of Chemistry, Jilin University, Changchun*)

### ABSTRACT

Synthesis of poly (methyl-methacrylate) (PMMA) in tetrahydrofuran at  $-78^{\circ}\text{C}$  using alkylolithium as initiator and its characterazation were studied. It was found that PMMA with narrow molecular weight distribution was obtained using 1,1-diphenyl-3-methylpentyllithium and 1,1-diphenyl-hexyllithium as initiators respectively. The sample of PMMA in the molecular weight ( $M_w$ ) range from  $1 \times 10^4$  to  $2 \times 10^6$  had  $M_w'/M_n = 1.06-1.20$ , its product possesses narrow molecular weight distribution and good symmetry, it achived level of PMMA standard sample and may be used it as GPC standard samples.

**Key words** monodisperse PMMA, alkylolithium, anionic polymerization of PMMA