



有机玻璃(PMMA)的制备

一、实验目的

1. 了解本体聚合的反应原理。
2. 掌握实验室制备有机玻璃的方法。
3. 理解分子结构对物质性质的影响。

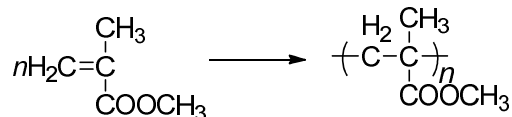
二、实验原理

聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethyl methacrylate), 缩写为 PMMA, 是由甲基丙烯酸甲酯聚合而成的无定形聚合物, 因其具有高度的透明性, 而被称作有机玻璃。有机玻璃具有较好的耐冲击强度和良好的低温性能, 是航空工业与光学仪器制造业的重要材料。有机玻璃表面光滑, 在一定的曲率内光线可在其内部传导而不逸出, 因此在光导纤维领域中也有应用。

聚合物是指由许多相同的、简单的结构单元通过共价键重复连接而成的分子量高达 $10^4 \sim 10^6$ 的化合物。合成聚合物的原料称作单体。在聚合过程中, 单体往往转变成结构单元的形式, 进入大分子链, 形成了由许多结构单元重复键接而成的高分子。例如聚氯乙烯分子 $[-CH_2CHCl-]_n$ 是由许多氯乙烯分子结构单元 $-CH_2CHCl-$ 重复连接而成, n 代表重复单元数, 又称聚合度。烯类聚合物与单体的元素组成相同, 但两者的物理、化学性质有很大差别, 甚至不同聚合度的聚合物之间的性质也有区别。在本实验中, 以甲基丙烯酸甲酯为反应单体, 进行聚合反应, 观察从单体到聚合物过程中的性质变化。

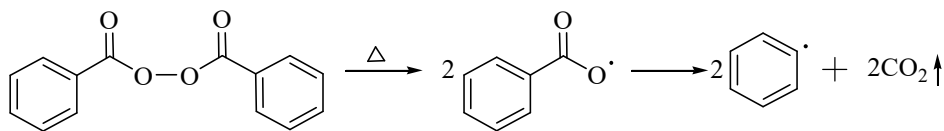
本体聚合是指单体仅在少量的引发剂存在下进行的聚合反应, 或者直接在热、光和辐照作用下进行的聚合反应。本体聚合不需溶剂或其他介质, 具有产品纯度高和后处理简单等优点。但本体聚合的另一个显著特点是体系粘度大, 传热差, 且在反应进行到某一阶段时会出现自动加速现象, 这时若不能及时移除反应热, 轻则使聚合物的分子量分布变宽, 降低材料的机械强度, 重则引起“爆聚”而使产品报废。除聚甲基丙烯酸甲酯外, 还有聚苯乙烯、聚氯乙烯和高压聚乙烯等都可采用本体聚合生产。

在引发剂存在时, 甲基丙烯酸甲酯的聚合反应是个放热过程:



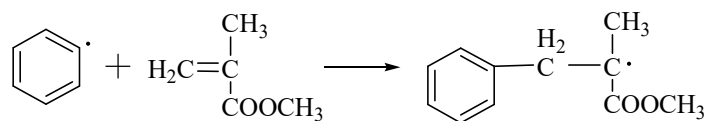
以过氧化苯甲酰为引发剂时, 聚合过程如下:

1、引发剂分解

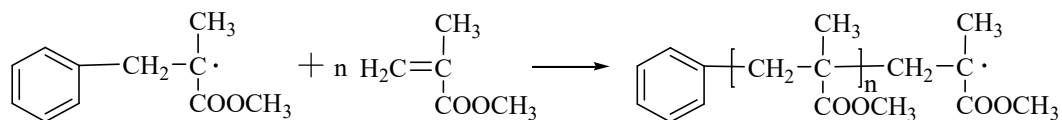




2、单体的引发

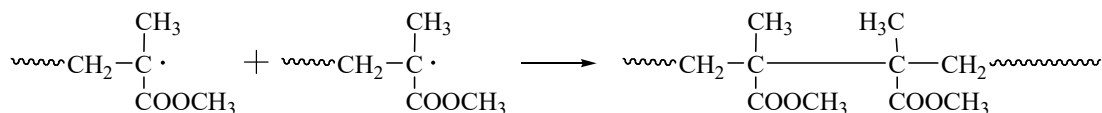


3、链的增长

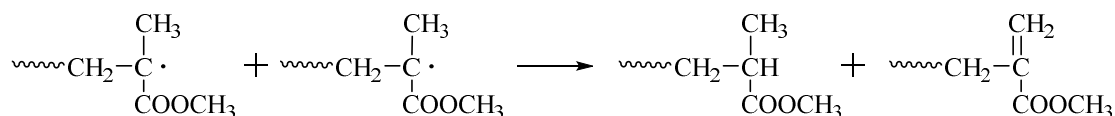


4、链的终止

a. 偶合终止



b. 歧化终止



甲基丙烯酸甲酯在 60 °C 以上聚合时，以歧化终止为主。

通过本体聚合制备 PMMA 时，反应热的累积会导致反应物温度的升高，促使聚合反应加速进行，造成局部过热而导致单体气化或聚合物裂解，使制件产生气泡或空心。另外由于单体和聚合物的密度相差甚大（甲基丙烯酸甲酯为 0.94 g/mL，聚甲基丙烯酸甲酯为 1.18 g/mL），因而在聚合时会产生体积收缩。如果聚合热未经有效排除，各部分反应便不一致，收缩也不均匀，因而导致裂纹与表面起皱现象的产生。为避免这种现象的产生，在实际生产有机玻璃时常常采取预聚成浆法和分步聚合法。常见的实验室制备过程包括制模、制浆、灌装、聚合和脱模 5 个步骤。常见的教学方案一般为单体先在玻璃容器（大试管、三颈瓶或锥形瓶）中制备预聚浆液，再将预聚浆液灌装至选择好的模具（小试管、硅胶模具）或制作好的夹板模具中进行后聚合，最后脱模得有机玻璃。这些方案在实施过程中仍存在问题，或原料损耗大、产率低，或易发生爆聚，或不易脱模，或反应容器难以洗涤等。

据文献可知，有机玻璃的热膨胀系数约为 $70\sim77\times10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，聚乙烯的热膨胀系数约为 $130\sim200\times10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，聚丙烯的热膨胀系数约为 $100\sim180\times10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。本实验选用聚乙/丙烯塑料离心试管（盖子材料：聚乙烯，管体材料：聚丙烯）为反应容器和模具进行有机玻璃的聚合反应，避免因灌装导致的残留物损失，利用模具与有机玻璃膨胀系数的差异，通过加热来脱模，同时也能减少 MMA 单体在低温后聚过程中的挥发，提高有机玻璃产率，脱模后离心管清洗方便，可重复使用，节约环保。改进后的制备过程简化为制浆、聚合和脱模 3 个步骤。



三、实验仪器和试剂

仪器及材料：分析天平，移液枪，聚丙烯塑料离心试管（50 mL，带螺旋盖），砂纸

试剂：甲基丙烯酸甲酯（MMA，C.P.）（已除阻聚剂），过氧化苯甲酰（BPO，C.P.）

四、实验步骤

1. 制浆

在洁净的 50 mL 塑料离心试管中加入 10 mL 甲基丙烯酸甲酯，再加入 28 mg 过氧化苯甲酰，摇匀后盖上盖（防止水汽进入）。在 80~85 °C 的水浴上加热，进行预聚合。在此过程中间歇振荡离心试管，并注意观察反应液的粘度。待反应液呈粘稠浆液（比纯甘油更稠些）时，即停止加热，并立刻用自来水冲淋离心试管外壁（冷却终止聚合反应，以免进一步聚合产生自动加速作用），得到预聚浆液。

将离心试管倒立，使预聚液流到离心管的盖子一端，即可进行下一步的聚合反应。为制备各种精美的有机玻璃小工艺品，也可在离心试管盖中放入少量彩色塑料屑、纸片、干燥的动植物标本等，旋紧盖子后再倒立。

2. 聚合与脱模

在离心试管上标记预聚体的液面高度、座位号后放入恒温烘箱中，聚合完全后观察聚合反应前后的体积变化情况。在烘箱中 50 °C 保持 20 h（转化率大于 80%），此时聚合反应速度已显著下降，可将离心试管内的有机玻璃脱模后在 105 °C 下，并保持 3 h，使反应进一步完成。得到的有机玻璃，可用砂纸进行打磨，即可得到透明的产品。



汉字“马”的演化

五、思考题

1. 聚合过程中的自动加速效应是怎样产生的？对聚合反应有哪些影响？
2. 当单体发生聚合后，体系粘度如何变化？体积变化如何？请解释原因。
3. 氧气的存在是否对聚合反应都不利？为什么？



六、注意事项

1. 第二阶段即低温聚合阶段应严格控制反应温度。一般应保持在 50 °C 以下，待全部产品都不流动时才能升温。
2. 预聚时不宜一直摇动反应容器，而应间歇振荡，以减少氧气在单体中的溶解。
3. 也可采用其他模具，如两片玻璃板制成的夹板、试管等。

七、参考资料

1. 珊瑚化工厂编著，有机玻璃[M]，上海人民出版社，1975
2. 何卫东，高分子化学实验[M]，中国科学技术大学出版社，2003
3. 复旦大学高分子科学系高分子科学研究所，高分子实验技术[M]，复旦大学出版社，1996
4. 郑震，郭晓霞，高分子科学实验[M]，化学工业出版社，2016
5. 涂克华，杜滨阳，杨红梅，蒋宏亮，高分子专业实验教程[M]，浙江大学出版社，2011
6. 梁晖，卢江，高分子化学实验[M]，化学工业出版社，2014
7. Thermal Properties of Plastic Materials - Professional Plastics, [2023-7-14].
www.professionalplastics.com/professionalplastics/ThermalPropertiesofPlasticMaterials.pdf.