

共聚反应单体竞聚率测定实验的设计与实践

李秋莲,丁雅琴,周锦兰,刘承美*

(华中科技大学化学与化工学院,武汉 430074)

摘要:通过实际教学情况,设计实施了共聚反应单体竞聚率测定的设计性教学实验,并以核磁共振的方法进行结果测定。通过实验教学,学生掌握了温度变化对竞聚率影响的实验方法,提高了理论联系实际的能力,使抽象理论实际化,让学生初步建立起抽象与具体的联系,并且充分拓展了学生的视野和思维。在增加了实验趣味性的同时也优化了教学方式和课程体系,取得了良好的教学效果。

关键词:实验教学;竞聚率;核磁共振

1 实验教学背景

高分子化学实验是我校化学相关专业高年级开设的一门专业课实验,是学生将高分子化学理论转变为实践的桥梁,是分析解决高分子材料加工过程中问题的基础课程,是培养创新性人才的重要环节之一^[1,2]。

竞聚率是高分子化学的基本概念之一,也是理论教学的重点和难点。竞聚率不仅是判断单体共聚行为的依据,也是比较共聚单体相对活性的理论基础。因此通过实验教学进一步巩固所学的知识和探讨竞聚率的影响因素,是非常必要的。由于竞聚率的计算需要多组数据才能完成,大多数高校的高分子实验课程并没有开设该实验。但是竞聚率作为一个理论概念,学生对其的掌握仅停留于书本知识,没有完全理解其物理含义与影响因素,就达不到融会贯通和灵活使用的目的。为了提高学生对抽象理论知识的学习和掌握,提高学生的综合素质,我们结合自身的教学,开设了“共聚反应单体竞聚率的测定”的设计性实验。通过开设竞聚率测定的实验,不仅可以帮助学生进一步理解和掌握竞聚率知识,而且能更深层次地理解自由基共聚反应的本质,从而提高学生的认知能力。

2 实验教学设计

以苯乙烯(St,精制)和甲基丙烯酸甲酯(MMA,精制)为单体,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,进行了竞聚率的测定。我们改变了传统的验证性实验的教学模式,增加了设计性、探索性环节,我们分别对反应时间、单体比例、反应温度进行了探究。通过随机抽签的方法来确定学生要做哪一个实验的方法,以两人一小组,全专业一大组的形式分组,让不同组的同学在不同的实验条件下进行聚合反应,然后将结果进行对比、讨论,并进行归纳总结。由于不同的学生实验条件不同,不能照搬别人的操作步骤,这样不仅充分调动了学生的积极性,而且要求学生仔细认真观察实验现象并做记录。在结果讨论时,组织学生对实验现象进行讨论,不仅可以加强学生对实验的基本理论、基本概念的理解和掌握,而且可以提高学生的实验技能。同时,在讨论与归纳的过程中,锻炼了学生思维的逻辑性和严密性,以及语言的组织和表达能力,对学生的全面发展有重要的意义,有利于培养出高素质的人才。

3 实验教学内容

3.1 竞聚率测定的理论基础

竞聚率是共聚单体的自增长速率常数与交叉速率常数之比。目前测定竞聚率常用的方法需要测定

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.11.010

收稿:2018-09-06;修回:2019-07-02;

作者简介:李秋莲(1979-),女,工程师,从事有机高分子化学实验教学与研究。E-mail: liqiulianxunzhe@mail.hust.edu.cn;

* 通讯联系人, E-mail: liukui@mail.hust.edu.cn.

出多组单体配比下低转化率(5%~10%)共聚物的组成或残留单体组成。共聚物的组成可以选用核磁共振、元素分析、红外光谱、紫外光谱等方法^[3-5]来分析,残留单体组成则多用气相色谱法测定^[6]。共聚物组成与单体浓度和单体竞聚率有关,其关系可以用共聚物的微分方程(Mayo 方程)或者 Fineman-Ross 经验式来表示。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])} \Rightarrow \left(x - \frac{x}{y}\right) - \frac{x^2}{y}r_1 + r_2 = 0$$

式中 x 代表 St 与 MMA 初始浓度的摩尔比; y 代表 St 与 MMA 在共聚物结构中的摩尔比(via ¹HNMR); r_1 与 r_2 分别代表 St 与 MMA 的单体竞聚率。通过截距斜率法^[7],即可计算得到 St 与 MMA 的竞聚率。

3.2 最佳反应时间的探索

就转化率而言,共聚物组成的微分方程式适用于低的转化率变化,因此共聚反应时需要控制单体的转化率低于 10%,因此首先要确定最佳反应时间。反应过程中,如果未出现自动加速现象,那么 r_1 与 r_2 应该是两个定值,控制单体投料比不变,此时聚合物中两种单元结构的比例也不会发生变化。以 y 为纵坐标,时间 t 为横坐标作图,找到 y 值基本不变的时间段,从而确定较优的反应时间。

用 100mL 烧杯依次称取 4.4g 苯乙烯、4.2g 甲基丙烯酸甲酯,称取反应单体总质量 0.5% 的 AIBN,用 20.00mL 的丙酮溶解,将反应液装入封管中,通氮气置换管内空气,约 15min。排气完毕,使用喷灯进行封管,封管后置于 60℃ 的水浴槽里开始反应,时间分别为 0.5h、1.0h、1.5h、2.0h、2.5h、3.0h、3.5h、4.0h,反应结束后冷却至室温,敲开封管,将反应液滴加到 100mL 工业酒精中沉淀,减压抽滤,充分干燥。对干燥后的共聚物进行核磁共振(Bruker Avance III, 400MHZ)测试,计算得到 y 。实验数据如表 1 所示。

表 1 不同反应时间的 y 值
Table 1 The y value of different reaction time

反应时间/h	1	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
产量/g	0.22	0.36	0.52	0.60	0.90	0.74	1.07
y	1.04	1.00	1.05	1.02	1.03	1.02	1.04

从表中可以看出,当 t 为 2.5h 以后,趋近一定值,考虑到教学课时的需要,我们选定最佳反应时间为 3h。

3.3 竞聚率的测定

各小组按照抽签上加料比例进行取料,按照 3.1 中的实验方法得到聚合产物 poly(St-co-MMA),使用核磁共振氢谱测出共聚物的组成。以氘代氯仿为溶剂,在核磁共振氢谱中,苯乙烯结构单元中苯环上的质子峰和甲基丙烯酸甲酯结构单元中甲氧基的质子峰可作为特征峰。通过积分面积的比例,间接计算得到聚合物中两种单元结构的比例,实验数据见表 2。

从表 2 中可以看出, $r_1、r_2 < 1$,且 $r_1r_2 < 1$,是非理想共聚,随着温度的升高 r 值越来越大,实验结果则反映出了这一趋势,达到了我们预期的教学目标。结果与高分子化学教材^[8]中描述温度对 r 值的影响是一致的。

4 实验教学效果

通过对竞聚率的学习,使学生更加深入地了解共聚的本质,而且对于共聚物结构序列的设计和单体的选择也有很大的帮助。在实验过程中,我们采用两人一小组,全专业一大组,最后数据汇总讨论的方式,改变了以往单向式的教学方式,加强了师生、生生之间的互动交流。总数据是由多组学生实验结果汇

表 2 不同单体投料比的 y 值和竞聚率值

Table 2 The y value and reactivity ratio of different feed ratios

	编号	St : MMA(摩尔浓度)	x	y	
70℃	1	0.7 : 3.5	0.2	0.3	$r_1=0.39$ $r_2=0.51$
	2	0.9 : 3.3	0.273	0.39	
	3	1.1 : 3.1	0.355	0.46	
	4	1.3 : 2.9	0.448	0.55	
	5	1.5 : 2.7	0.556	0.57	
	6	1.7 : 2.5	0.680	0.76	
	7	1.9 : 2.3	0.826	0.78	
	8	2.1 : 2.2	1.000	1.07	
	9	2.3 : 1.9	1.211	1.03	
	10	2.5 : 1.7	1.471	1.05	
	11	2.7 : 1.5	1.800	1.37	
	12	2.9 : 1.3	2.231	1.52	
	13	3.1 : 1.1	2.818	1.73	
	14	3.3 : 0.9	3.667	2.46	
	15	3.6 : 0.7	5.000	2.46	
60℃	16	0.7 : 3.5	0.2	0.38	$r_1=0.37$ $r_2=0.43$
	17	0.9 : 3.3	0.273	0.39	
	18	1.1 : 3.1	0.355	0.49	
	19	1.3 : 2.9	0.448	0.53	
	20	1.5 : 2.7	0.556	0.64	
	21	1.7 : 2.5	0.680	0.77	
	22	1.9 : 2.3	0.826	0.74	
	23	2.1 : 2.2	1.000	0.91	
	24	2.3 : 1.9	1.211	0.72	
	25	2.5 : 1.7	1.471	1.13	
	26	2.7 : 1.5	1.800	1.49	
	27	2.9 : 1.3	2.231	1.52	
	28	3.1 : 1.1	2.818	ND	
	29	3.3 : 0.9	3.667	2.05	
	30	3.6 : 0.7	5.000	2.1	
50℃	31	0.7 : 3.5	0.2	0.34	$r_1=0.31$ $r_2=0.41$
	32	0.9 : 3.3	0.273	0.42	
	33	1.1 : 3.1	0.355	0.46	
	34	1.3 : 2.9	0.448	ND	
	35	1.5 : 2.7	0.556	0.65	
	36	1.7 : 2.5	0.680	0.74	
	37	1.9 : 2.3	0.826	0.92	
	38	2.1 : 2.2	1.000	0.98	
	39	2.3 : 1.9	1.211	0.96	
	40	2.5 : 1.7	1.471	1.2	
	41	2.7 : 1.5	1.800	1.2	
	42	2.9 : 1.3	2.231	1.23	
	43	3.1 : 1.1	2.818	1.45	
	44	3.3 : 0.9	3.667	ND	
	45	3.6 : 0.7	5.000	ND	

注“ND”:未检测到。

总得到的,每组数据都做得好才能得到理想的结果,这样不仅提高了学生的责任感,更增强了学生的团队合作精神,充分发挥了学生的主观能动性。通过实验,学生还将学会在现有知识和实验条件的基础上进行独立思考,去捕捉信息、分析处理数据、总结归纳,一步步向自己的实验目标靠近,从而培养了学生的创

新思维、动手能力、数据分析处理的能力。

在整个实验过程中,达到了我们预期的教学目标,每一个学生都能积极主动参与到实验中,认真思考,仔细观察实验现象,而且还与周边同学针对实验现象、实验结果进行了热烈讨论与对比。单体竞聚率测定的实验在增加了趣味性的同时也优化了教学方式和课程体系,取得了良好的教学效果。

参考文献:

- [1] 施燕琴,马猛,陈思,等.高分子通报,2017,2:88~93.
- [2] 刘蓉翻,吴音,关丽红,等.实验技术与管理,2017,34(1):178~180.
- [3] 陆志豹,吴平平,韩哲文,等.高分子学报,1996,1:47~53.
- [4] 金樱华,顾中怡,沈劫.环境化学,2014,33(7):1247~1249.
- [5] 王玉丹,尹奋平.西北民族大学学报(自然科学版),2016,37(102):6~9.
- [6] 陆志豹,陆伟,吴平平,等.功能高分子学报,1995,8(3):259~265.
- [7] 姜翠玉,王鲁凯,王芳,等.实验室研究与探索,2017,36(11):32~35.
- [8] 潘祖仁.高分子化学(第四版).北京:化学工业出版社,2007:86~89.

The Educational Prattice of Determination of Monomer Reactivity Ratio in Copolymerization NMR Detection

LI Qiu-lian, DING Ya-qin, ZHOU Jin-lan, LIU Cheng-mei*

(*Chemical Experimental Center of Department of Chemistry & Chemical Engineer, Huazhong University of
Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

Abstract: The experiment is used NMR to determinate the reactivity ratio of the copolymerization reaction between styrene and methacrylate. Through the experiment teaching students mastered the method of the influence on the reactivity ratio with temperature changing. Students' ability of connecting theory with practice is improved and abstract theory is actualized. Moreover it would be expanding students' vision and thinking. It also increased the interesting of the experiment and optimized the teaching method and curriculum system. In the end it produced good teaching results as well.

Key words: Teaching; Ratio; NMR