

对“共聚合”教学主线的认识及实践

赵本波,程 原*,杜拴丽,谢 龙,何振峰

(中北大学化学工程与技术学院,化工综合国家级实验教学示范中心,太原 030051)

摘要:“共聚合”是高分子化学教学中的重点章节之一。本文从研究“共聚合”的意义出发,详细论述了二元共聚物组成微分方程的推导、竞聚率的引入和共聚行为类型辨析三个部分在“共聚合”教学过程中的作用,阐述了对“共聚合”教学主线的认识。以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)的实际生产过程为例,提出以提问式教学法引导学生明晰学习内容,围绕如何合成组成均一的共聚物这一核心内容由浅及深的设置问题,加深学生对知识点的理解、融合及应用,体现“两性一度”在“共聚合”教学中的实践。

关键词:共聚合;教学主线;高阶性;创新性;挑战度

引言

高分子化学是研究高分子化合物合成(聚合反应)和化学反应的一门科学。高分子化学教学过程围绕聚合反应的机理和实施方式展开。可以说,探究聚合机理和聚合方法是教学的主线,而这条主线在共聚合反应教学中却有所改变。这一改变需要从研究共聚合反应的意义说起^[1,2]。

毫无疑问,由于均聚物在性能和品种上均不能满足用途的要求,迫使人们想办法对其进行改性。改性的技术有共混改性^[3]、填充改性、化学改性、表面改性等。在改性过程中既可以发生物理变化,也可以发生化学变化^[4]。

共聚合反应是化学改性的一种手段。通过共聚合反应将两种或两种以上的单体共同聚合,将不同单体单元引入同一聚合物分子链,以期达到改善性能的目的。由于化学结构的不同,共聚物的性能既不同于均聚物的性能,也不同于均聚物混合物的性能^[1]。比如,聚苯乙烯是一种抗冲击强度和耐溶剂性较差的脆性塑料,因此,其实际应用受到限制^[5]。为了改善其脆性和耐溶剂性,可以使苯乙烯分别与丁二烯和丙烯腈发生共聚得到二元共聚物;进一步地,还可以使苯乙烯、丁二烯、丙烯腈发生三元共聚,得到综合性能优良的三元共聚物。所得二元或三元共聚物的性能既不同于聚苯乙烯、聚丁二烯、聚丙烯腈均聚物的性能,也不同于聚苯乙烯、聚丁二烯、聚丙烯腈两种或三种均聚物混合物的性能。

对于实际应用来说,无论是二元还是三元共聚物,组成均一的共聚物才能进行后续加工和应用,因此合成组成均一的共聚物是研究共聚合的终极目的。由于参与共聚合反应的单体间的活性差异,导致通常情况下共聚物组成与原料单体组成并不一致,且随转化率的改变而改变,最终造成共聚物组成不一,存在组成分布的结果。为了加工和实际应用的需要,定性分析和定量表达共聚物组成及其影响因素,合成组成均一的共聚物成为共聚合反应教学的主线。

1 “共聚合”教学主线

围绕这一主线,教学过程从以下三个方面展开。

1.1 共聚物组成微分方程的推导

二元共聚物组成微分方程:

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.02.012

收稿:2020-07-28;修回:2021-04-23;

作者简介:赵本波(1986-),男,副教授,从事功能高分子合成及应用研究;

* 通讯联系人:程原,E-mail:chengyuan@nuc.edu.cn.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_2[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])} \quad (1)$$

该方程揭示了瞬间共聚物组成与同一瞬间原料单体组成之间的关系,这里一再强调“瞬间”就是要引导学生认识共聚物组成是随着单体转化率的变化而变化的,且变化的根本原因是由竞聚率表达的单体与单体之间、活性中心与活性中心之间活性的差异。只有充分认识到这一点,才能理解为什么用微分方程表达共聚物的组成,为什么要引入竞聚率表达不同单体竞争聚合时能力的差异。

推导共聚物组成微分方程式时,需要重点强调链增长速率常数和链增长速率下标的规定表示方法,引导学生不仅要深刻认识竞聚率的涵义,而且能够举一反三,正确表达二元、三元乃至多元共聚物组成微分方程及相应的竞聚率。而对于共聚合反应的机理,由于已经在其它章节详尽学习,此处不必重复,以免偏离共聚合反应的教学主线。

1.2 竞聚率的引入

以二元共聚合为例。形式上看,竞聚率是均聚增长速率常数与共聚增长速率常数的比值($r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$);本质上讲,竞聚率反映了两种单体和同一种活性中心竞争聚合时,反应能力或活性的差异^[6]。正是这种差异造成了共聚物瞬间组成与原料单体组成的不同。纲举目张,显然竞聚率就是研究共聚合反应的“纲”。引入竞聚率这一概念后,围绕共聚物组成这一主线的分析与讨论,就离不开这个“纲”了。因此,教师应注重引导学生抓住竞聚率这个“纲”,展开共聚物行为类型的学习和讨论。

1.3 共聚行为类型的辨析

既然是共聚合反应,至少会有两种单体同时参与其中。因此,对于二元共聚合反应来说,竞聚率总是成对的;或者说针对某一种特定单体的竞聚率的讨论是毫无意义的,因为单体活性的大小是相比较而存在的。人们必须成对比较不同单体的相对活性才有理论意义和实际价值。

以成对竞聚率乘积的不同对共聚行为类型进行分类辨析,其最终目的还是为了通过定量分析不同单体活性组合时共聚物组成的行为表现,进而为合成组成均一的共聚物提供根本遵循。

讨论共聚行为类型时多采用摩尔分率表示的共聚物组成微分方程,即

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2)$$

方程式(2)和方程式(1)实质等效。 $F_1 \sim f_1$ 曲线即共聚物组成曲线能形象直观地表达共聚物组成随原料单体组成的变化趋势,进而揭示出共聚物组成随转化率的变化趋势。因此,讨论共聚物行为类型时,按照以下步骤进行:(1)分析竞聚率数值及其涵义;(2)写出共聚物组成微分方程;(3)画出共聚物组成曲线;(4)剖析共聚物组成随转化率变化的趋势;(5)依据拟合成共聚物的组成确定控制共聚物平均组成的方法及合成共聚物的类型^[7]。

为了更好地体现“两性一度”,教学过程中应当有意识地设置实际应用场景,让学生不仅获得解决工程实际问题的体验,而且将其它章节的知识点融会贯通。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)主要生产工艺为乳液接枝/本体苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)掺混工艺(乳液法)和连续本体聚合工艺(本体法)。其中,乳液法生产的ABS树脂具有产品性能好、牌号多等特点,其产能约占世界ABS总产能的81%^[8]。围绕这一实际生产过程,可以进行以下训练。

问题1:苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)制备机理是什么?

聚合反应机理是高分子化学中的核心且重点内容,这个问题既是基本问题也是重要问题,因为它关系到具体反应的实施和工艺参数控制。

问题2:苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)采用本体聚合实施方法,作为技术人员,请你为采购部门写出生产原料名称、规格和作用。

这个问题考察学生对本体聚合基本配方和聚合级原料的认识。

问题3:用你选定的原料,写出苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)合成基元反应方程式。

方程式是化学语言,该题考察学生对用基元反应方程式表达的聚合机理的掌握。学生根据自己选定的引发剂,正确写出具体的基元反应方程式。

问题 4:根据市场要求,需制备以下两种 SAN,其 AN 含量(质量分数)分别为 24.2%、35%。(苯乙烯 St 为 M_1 , $r_1=0.4$, $r_2=0.04$)指出该聚合反应的共聚行为类型,画出共聚物组成曲线,确定制备组成均一的上述两种 SAN 的工艺控制方法,所得共聚物属于哪种类型?

工业生产中原料以质量计,因此首先需要将质量分数转化为摩尔分数,才能使用以摩尔分率表示的共聚物组成微分方程。该题不仅训练组成均一的共聚物的定量计算方法,还引导学生辨析共聚行为类型和共聚物类型,加深学生对知识的认识。

根据 $r_1=0.4$, $r_2=0.04$, $r_1r_2<1$,该聚合反应属于非理想恒比共聚行为类型,所得共聚物为无规共聚物。共聚物组成曲线为反 S 形曲线(略)。

恒比点的坐标为:

$$F_1(A) = f_1(A) = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} = 0.615 \quad (3)$$

制备 AN 含量(质量分数)为 24.2%的共聚物:

$$F_1 = \frac{75.8/104}{75.8/104 + 24.2/53} = 0.615 \quad (4)$$

共聚物组成与恒比点的组成相等,可以采用恒比点的一次性投料工艺,初始投料时,苯乙烯的摩尔分率为: $f_1=0.615$ 。

制备 AN 含量(质量分数)为 35%的共聚物:

$$F_1 = \frac{65/104}{65/104 + 35/53} = 0.486 \quad (5)$$

共聚物组成与恒比点的组成相差较大,可采用补加混合单体或活泼单体的措施控制共聚物组成均一。

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (6)$$

解得 $f_1=0.198$,两种单体的初始投料为 $\frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} = \frac{0.198}{0.802}$,补加混合单体 $\frac{[M_1]_{\text{补}}}{[M_2]_{\text{补}}} = \frac{0.486}{0.514}$ 。

该计算过程很好地说明了不同组成的“相同”共聚物在合成过程中需要采取不同的工艺措施。

问题 5:题述“丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)主要生产工艺为乳液接枝/本体苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)掺混工艺(乳液法)”中,“接枝”属于聚合物化学反应的哪种类型?

该题将知识点“聚合物化学反应类型”有机地融入共聚合学习中,利于帮助学生建立完整的知识体系。

问题 6:除上述 ABS 树脂外,苯乙烯和丁二烯还可以合成 SBS 嵌段共聚物,此共聚物在改性沥青等方面有广泛应用。请指出合成 SBS 嵌段共聚物的聚合机理和实施办法;自定引发剂,写出链引发基元反应方程式。

该题融入了阴离子聚合机理及实施办法,是具有较高挑战度的问题。

问题 7:苯乙烯易与丁二烯、丙烯腈等单体共聚,但难与醋酸乙烯酯共聚。请从单体和自由基活性的角度对苯乙烯与醋酸乙烯酯共聚反应加以解释。

该题将单体和自由基活性及其影响因素融入共聚合中。这些知识点在自由基聚合中已经学习,此处再一次引导学生从“结构”这个根本因素上分析对单体和自由基活性影响,并可用竞聚率进行定量表达。

2 结语

以上问题的设计或浅或深,但如何合成组成均一的共聚物是主线,或者说问题 4 是核心,其它问题是

引申或拓展,可根据训练需要取舍。另外,还可以将问题 1~4 中的丙烯腈换成丁二烯,衍生出相应的题目。

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学(第五版). 北京:化学工业出版社, 2013, 1.
- [2] 刘蓉翾, 吴音, 关丽红, 李明, 李亮亮. 实验技术与管理. 2017, 34(1): 178~180.
- [3] 吴培熙, 张留成. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 2009, 20.
- [4] 于守武, 肖淑娟, 赵晋津. 高分子材料改性—原理及技术. 北京: 知识产权出版社, 2015, 3.
- [5] Odian G G. Principle of Polymerization (4th ed). New York: John Wiley Sons, Inc, 2004.
- [6] 李秋莲, 丁雅琴, 周锦兰, 刘承美. 高分子通报, 2019, 11: 69~72.
- [7] 曹可生, 赵晓军, 高航. 高分子通报, 2014, 7: 112~119.
- [8] 刘天禄, 杨琦. 石化技术与应用, 2019, 37(4): 278~282.

Understanding and Practices for Main Line of Teaching and Learning of “Copolymerization”

ZHAO Ben-bo, CHENG Yuan^{*}, DU Shuan-li, XIE Long, HE Zhen-feng

(School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, National Demonstration
Center for Experimental Comprehensive Chemical Engineering Education, Taiyuan 030051, China)

Abstract: “copolymerization” is one of the priority chapters in polymer chemistry teaching. Beginning from the study of the significance of “copolymerization”, this paper discusses in detail the function of the derivation of the differential equation of the composition of binary copolymer, the introduction of the reactivity rate and the discrimination of the type of copolymerization behavior in the teaching process of “copolymerization”, and expounds the understanding of the main line of teaching and learning of “copolymerization”. And taking the actual production process of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) as an example, this paper proposes the question-asking teaching method to guide students to clarify the learning content, sets the problem from shallow to deep focusing on the core content of how to synthesize homogeneous copolymers, deepens the students’ understanding, integration and application of the knowledge points and embodies the practice of high gradation, innovativeness and challenges in the teaching of “copolymerization”.

Key words: Copolymerization; Main line of teaching and learning; High gradation; Innovativeness; Challenges