

2-乙烯基吡啶的常温RAFT聚合实验教学研究

罗菊香*,程德书,邓兆泽,范思琦

(三明学院资源与化工学院,福建 三明 365004)

摘要:将科研成果“2-乙烯基吡啶的常温RAFT聚合”设计成高分子化学综合性实验。以2-乙烯基吡啶为聚合单体,以S-十二烷基-S'-(α , α' -甲基- α' -乙酸)三硫代碳酸酯(DDMAT)为链转移剂,不添加还原性引发剂,仅加入氧化性中温引发剂过氧化苯甲酰(BPO),进行RAFT聚合。结果表明,设计的2-乙烯基吡啶的RAFT聚合实验,可在常温下进行,操作简便,制得的聚2-乙烯基吡啶结构可控,分子量分布窄(PDI<1.20)。从促进学生掌握聚合物合成的基本实验操作技术和大型仪器的操作技能,拓展学生的学术视野,提高学生的实践和创新能力。

关键词:2-乙烯基吡啶;常温;RAFT;综合性;设计

中图分类号:O631.5-4; G642.423 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-1891(2020)01-0120-04

Experiment Instruction Research on the RAFT Polymerization of 2-Vinylpyridine at Ambient Temperature

LUO Juxiang*, CHENG Deshu, DENG Zhaoze, FAN Siqi

(School of Resources and Chemical Engineering, Sanming University, Sanming, Fujian 365004, China)

Abstract: The scientific research achievement of “RAFT polymerization of 2-vinylpyridine at ambient temperature” is designed for the comprehensive experiment of polymer chemistry. The RAFT of 2-vinylpyridine with S-1-dodecyl-S'-(α , α' -dimethyl- α' -acetic acid) trithiocarbonate (DDMAT) as chain transfer agent without a reductive initiator has been proceeded with in the presence of an oxidation mesothermal initiator only, i.e., benzoyl peroxide. The results showed that RAFT polymerization of 2-vinylpyridine could be carried out easily at room temperature; the structure of the prepared Poly (2-vinylpyridine) could be controlled with narrow molecular weight distribution (PDI<1.20). The experiment can help students to master basic experimental techniques of synthetic polymer, master skills of operating large instrument, broaden students' academic horizons, and improve their practical and innovative abilities.

Keywords: 2-vinylpyridine; ambient temperature; RAFT; comprehensive; design

在现代高校化学教学中,实验教学具有直观性、实践性和综合性的特点,因此它是全面推进学生的实践能力和创新能力培养的重要方式,是高校实现素质教育和人才培养必不可少的环节。目前许多高校转变实验教学的指导思想,调整实验教学体系 and 内容,开发新的实验项目,以期构建符合素质教育和人才发展的教学模式^[1]。有些高校利用本校教师较为成熟的科研成果转化为实验教学资源^[2-3]。将科研成果转化为实验教学项目,这不仅能丰富课程内容、完善课程教学体系,更重要的是将学科前沿知识融入实验教学,能使学生了解本专业的发展方向,激发学生的学习兴趣,提高学生的实践能力和培

养学生的创新意识。

随着现代高分子工业的迅猛发展,高分子科学在人类的经济和社会生活中发挥着越来越重要的作用。高分子材料与国家的经济建设、人民的衣食住行等各个方面息息相关。相应地,社会对高分子专业人才的需求量较大,许多高校都开设了高分子方面的专业课程。高分子科学是一门具有很强应用性和实践性的学科,学生除了需要掌握扎实的理论知识,还必须进行系统的实验技能和研究方法的训练。随着现代社会对高素质应用型人才需求的增加,高校越来越重视实验教学的改革,积极调整实验教学体系 and 内容,探索符合高素质应用型人才

收稿日期:2019-11-19

基金项目:三明学院2017年教育教学改革项目(J1710526);国家自然科学基金项目(51703120);福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划项目(闽教科[2018]47号);国家级大学生创新创业训练计划项目(201811311002)。

作者简介:罗菊香(1982—),女,福建明溪人,副教授,博士,研究方向:高分子合成化学。

培养的新模式。对于高分子化学实验,一些高校通过教学改革,尝试逐步减少性质实验和验证性实验,增加综合性和设计性实验^[4]。

近年来,在高分子材料合成领域,“活性”自由基聚合取得了快速的发展,活性/可控自由基聚合的方法主要有:原子转移自由基聚合,可逆加成-断裂链转移自由基(RAFT)聚合和氮氧自由基介导的自由基聚合^[5]等。其中,RAFT聚合具有单体适用范围广,在聚合工艺上最接近传统的自由基聚合,可采用多种聚合方法实施等优点。

本文密切关注研究的前沿成果和学科的研究方向,贯彻教育部“关于加快建设高水平本科教育全面提高人才培养能力的意见”,同时积极响应三明学院“培养适应地方经济社会发展的创新性应用型人才”的培养目标,深入开展教学改革研究和实践,将科研成果“2-乙烯基吡啶的常温RAFT聚合”^[6]设计成高分子化学综合性实验,将自由基聚合领域的活性/可控自由基聚合的概念纳入到实验课堂教学中,这对于拓展学生的学术视野、培养学生创新思维、提高学生的实践能力都具有重要的意义。

本文以2-乙烯基吡啶为聚合单体,以DDMAT为链转移剂,不添加还原性引发剂,仅加入氧化性中温引发剂BPO,在常温下可以进行RAFT聚合,合成聚2-乙烯基吡啶。该实验的特色在于设计的2-乙烯基吡啶的RAFT聚合实验,仅加入氧化性引发剂BPO即可在常温下操作,打破之前需要氧化剂和还原剂配合才能低温聚合的局限性。而使用现有的《高分子化学实验》教材开设的“苯乙烯的RAFT聚合”实验,聚合反应要在60~80℃进行。相比之下,设计的实验可在常温下进行,安全方便,节约能源,容易在实验室开展。

1 实验部分

1.1 实验仪器

集热式恒温磁力加热搅拌器(DF-101S,河南省予华仪器有限公司)、型循环水式多用真空泵(SHZ-D(Ⅲ),河南省予华仪器有限公司)、傅立叶变换红外光谱(Spectrum65,美国PerkinElmer公司)、凝胶渗透色谱(Waters1515,美国Waters公司)、核磁共振仪(Bruker500 MHz,德国Bruker公司)。

1.2 实验试剂

S-十二烷基-S'-(α , α' -甲基- α' -乙酸)三硫代碳酸酯(DDMAT)、过氧化苯甲酰(BPO)、2-乙烯基吡啶、碱性三氧化二铝、正己烷,以上试剂均为分析纯。

1.3 实验步骤

1.3.1 单体和引发剂的精制实验

2-乙烯基吡啶单体使用碱性三氧化二铝层析柱去除阻聚剂后得到无色溶液。BPO使用甲醇重结晶后得到针状白色晶体。

1.3.2 2-乙烯基吡啶的常温RAFT聚合实验

将5.0 g (47.6 mmol)精制的2-乙烯基吡啶,0.183 0 g(0.5 mmol)DDMAT,0.121 0 g(0.5 mmol)精制的BPO加入到带有磁子的25 mL圆底烧瓶中,用橡胶塞封严,振荡使之充分溶解。用冰盐水冷却,抽真空、回充氮气,三个循环后,注意体系的密封。在25℃聚合12 h,得到浅橙色溶液。反应结束后,立刻把反应瓶置于冰水中终止反应。在正己烷中沉淀聚合物,过滤、60℃真空干燥2 h得到聚2-乙烯基吡啶。

1.3.3 聚合物的表征实验

外光谱分析(FTIR):采用溴化钾压片制样,在4 000~400 cm^{-1} 内对样品进行分析。

凝胶渗透色谱分析(GPC):四氢呋喃为流动相,单分散性聚苯乙烯作标样,流速为1 mL/min,测试温度为40℃。

核磁共振分析(^1H NMR):氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷(TMS)作为内标。

2 结果与讨论

2.1 聚2-乙烯基吡啶的GPC谱图分析

将含有引发剂BPO和链转移剂DDMAT的2-乙烯基吡啶单体于25℃反应12 h后,通过转化率测试得到单体转化率为65.8%。将聚合产物在正己烷中沉淀得到的产品进行GPC分析,其结果如图1所示。从图中可以看出,流出曲线峰型对称,没有明显的拖尾现象;测试所得聚合物的分子量(M_n)为6 700,理论计算分子量($M_{n,\text{th}}$)为6 940,实验分子量与理论设计分子量相近;同时聚合物分子量分布为1.13,分子量分布窄,这些表明在该条件下,2-乙烯基吡啶的常温聚合具有明显的活性聚合的特征。

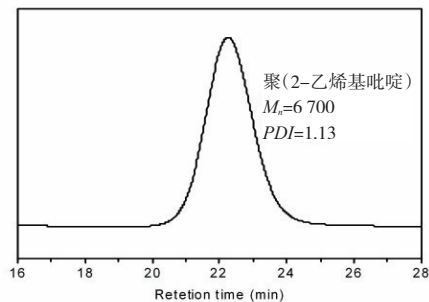


图1 聚2-乙烯基吡啶的GPC曲线图

2.2 聚2-乙烯基吡啶的FTIR分析

聚2-乙烯基吡啶的FTIR图如图2所示。由图可知,图中没有 $1\,680\text{ cm}^{-1}$ 处烯烃 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰; $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{S}$ 的弱吸收峰,说明三硫酯保留在聚2-乙烯基吡啶链上; $1\,590\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,568\text{ cm}^{-1}$ 处为吡啶环中 $\text{C}=\text{N}$ 的吸收峰, $1\,473\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,435\text{ cm}^{-1}$ 为吡啶环中 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰。说明聚合产物为聚2-乙烯基吡啶。

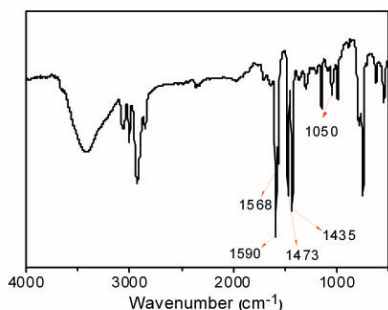


图2 聚2-乙烯基吡啶的FTIR图

2.3 聚2-乙烯基吡啶的 ^1H NMR分析

图3是聚2-乙烯基吡啶的 ^1H NMR图。图中 $\delta=0.87(\text{a})$ 为甲基中的氢, $\delta=3.20(\text{b})$ 为与S原子相邻的亚甲基的氢,这些是聚合物链中链转移剂的结构信息。 $\delta=8.31(\text{c})$ 处为吡啶环上与N相邻的碳上的氢。由图3分析可知聚合产物为聚2-乙烯基吡啶。

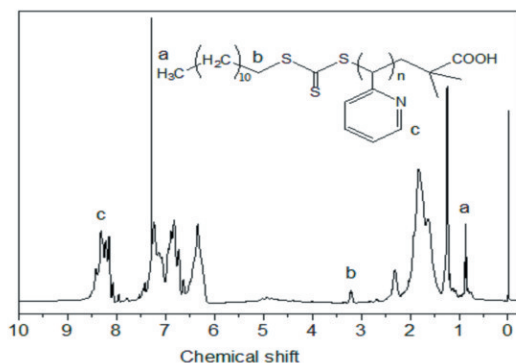


图3 聚2-乙烯基吡啶的 ^1H NMR图

2.4 2-乙烯基吡啶常温RAFT聚合机理分析

对于BPO与叔胺体系,是通过内层电子转移产生自由基,进而引发乙烯基单体的聚合^[7]。当体系中含有BPO和2-乙烯基吡啶单体时,由于2-乙烯基吡啶具有叔胺结构,BPO首先把2-乙烯基吡啶氧化成铵阳离子自由基和苯甲酰自由基,铵阳离子自由基发生质子转移形成乙烯基吡啶自由基,体系中的

乙烯基吡啶和苯甲酰自由基引发2-乙烯基吡啶的RAFT聚合。

3 结语

(1)本实验将教师科研成果与本科实验教学相结合,实验前期学生以“RAFT聚合”、“常温”为关键词进行文献调研,并对查阅的文献进行归纳和总结,这不仅有利于学生理解RAFT聚合机理,也有助于学生了解相关研究领域的学术前沿知识。该实验设计打破了需要氧化剂和还原剂同时加入才能低温聚合的局限性,是一种新的尝试,也是一种新的现象,可以激发学生对于聚合物分子设计的兴趣、培养学生的创新思维以及拓展学生的学术视野。

(2)通过单体、引发剂的精制、聚合反应实验的操作,能使使学生掌握RAFT聚合的实验方法;采用GPC测试聚合物分子量及分子量分布,以及应用红外光谱、核磁共振谱测试聚合物结构,能使使学生了解大型仪器的工作原理并熟悉仪器的使用技能。

(3)本实验采用大型仪器设备对所得聚合物进行表征测试,所得聚合物的实验数据需要通过origin软件进行处理,这培养了学生在实验报告中的数据处理、作图技巧及结果分析的能力。

(4)2-乙烯基吡啶的常温RAFT聚合作为高分子化学综合性实验,教学内容可以在10学时内完成,其中RAFT聚合安排6学时(6学时仅包括聚合前的操作与后处理,聚合反应放置过夜,不计算学时),表征测试安排4学时。

(5)将教师科研成果转化为本科生的实验教学项目,对教师提出了更高的要求,教师不仅在教学过程中要不断创新、不断改进,紧跟学科的前沿动态和发展趋势,同时教师要具有良好的实验指导能力,合理把握实验教学中的重、难点问题,在关键性问题上进行强化指导。在2-乙烯基吡啶的常温RAFT聚合实验中,重点是要让同学们掌握RAFT聚合的实验技术,同时在实验过程中要保证体系的无水无氧条件是实验的难点和关键技术问题。

总的来说,近两年来在我校材料化学专业的高分子化学的本科实验教学中,2-乙烯基吡啶的RAFT聚合的开展取得了良好的教学效果,受到了学生的好评,因此值得在分子化学实验教学中进行推广。

参考文献:

- [1] 彭富昌,邹建新,马兰,等.化学沉淀法制备 BiVO_4 光催化剂综合性实验设计[J].实验科学与技术,2017,15(6):28-31.

- [2] 董桂伟,赵国群,王桂龙,等.科研成果转化为实验教学资源的探索[J].实验技术与管理,2019,36(4):120-123
- [3] 曹睿洁,刘思迪,韩东.简单方法制备与表征新颖复合凝胶及表面微结构—由科研成果转化的化学综合实验[J].化学教育(中英文),2018,39(8):47-50.
- [4] 张安强,吴水珠,刘海敏,等.高分子化学探索性实验: α , ω -羧基聚二甲基硅氧烷的可控合成[J].化学教育,2016,37(10):23-26.
- [5] 陈小平,丘坤元.“活性”/控制自由基聚合的研究进展[J].化学进展,2001,13(3):224-233.
- [6] LUO J, LI M, XIN M, et al. Benzoyl peroxide/2-vinylpyridine synergy in RAFT polymerization: synthesis of poly(2-vinylpyridine) with low dispersity at ambient temperature[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2015, 216(15): 1646-1652.
- [7] SIDERIDOU I D, ACHILIAS D S, KARAVA O. Reactivity of benzoyl peroxide/amine system as an initiator for the free radical polymerization of dental and orthopaedic dimethacrylate monomers: effect of the amine and monomer chemical structure[J]. Macromolecules, 2006, 39(6): 2072-2080.

(责任编辑:曲继鹏)

(上接第97页)

参考文献:

- [1] 中华人民共和国教育部.全国普通高等学校体育课程指导纲要[EB/OL].(2002-06-21)[2019-08-12]. http://www.moe.gov.cn/s78/A10/moe_918/tnull_8465.html.
- [2] 刘成,李秀华.体质弱势群体与体育教学改革[J].体育学刊,2005,5(12):72-74.
- [3] 周二三,刘成,李秀华.体质弱势群体的理论构建[J].体育学刊,2008,7(15):47-49.
- [4] 刘晓莉.高校体育保健课程资源的开发与利用研究[J].西昌学院学报(自然科学版),2017,31(1):125-128.
- [5] 袁空军,吴加弘.高校体育保健课程建设研究[J].西昌学院学报(自然科学版),2018,32(3):124-128.
- [6] 刘丽.高校体育保健课教学评价体系的构建[J].山东师范大学学报(自然科学版),2017,32(2):140-147.
- [7] 张剑威,汤卫东.“体医结合”协同发展的时代意蕴、地方实践与推进思路[J].首都体育学院学报,2018,30(1):73-77.
- [8] 刘邦奇.智慧课堂:“互联网+”时代的课堂变革[N].江苏教育报,2016-09-21(04).
- [9] 孙曙辉,刘邦奇,李鑫,等.面向智慧课堂的数据挖掘与学习分析框架及应用[J].中国电化教育,2018(2):59-66.
- [10] 安徽省教育厅.安徽省教育厅关于在全省高校推行公共体育艺术教育俱乐部制教学改革的意见[EB/OL].(2018-05-31). [2019-10-12]. <http://jyt.ah.gov.cn/1569/view/583023.shtml>.

(责任编辑:蒋召雪)

(上接第78页)

- [13] SHU Wenhao, SHEN Hong. Updating attribute reduction in incomplete decision systems with the variation of attribute set[J]. International Journal of Approximate Reasoning, 2014, 55(3): 867-884.
- [14] WANG Guangqiong. Valid incremental attribute reduction algorithm based on attribute generalization for an incomplete information system[J]. Chinese Journal of Electronics, 2019, 28(4): 725-736.
- [15] 姚晟,徐风,赵鹏,等.基于邻域量化容差关系粗糙集模型的特征选择算法[J].模式识别与人工智能,2017,30(5):416-428.
- [16] 陈迎春,李鸥,孙昱.基于聚类离散化和变精度邻域熵的属性约简[J].控制与决策,2018,33(8):1407-1414.
- [17] ZHAO Hua, QIN Keyun. Mixed feature selection in incomplete decision table[J]. Knowledge-Based Systems, 2014, 57: 181-190.
- [18] LUO Chuang, LI Tianri, ZHANG Yi, et al. Matrix approach to decision-theoretic rough sets for evolving data[J]. Knowledge-Based Systems, 2016, 99: 123-134.
- [19] 闫鑫,景运革.矩阵增量属性约简算法[J].小型微型计算机系统,2018,39(6):1245-1249.
- [20] ZHANG Junbo, WONG J S, PAN Yi, et al. A parallel matrix-based method for computing approximations in incomplete information systems[J]. IEEE Transactions on Knowledge & Data Engineering, 2015, 27(2): 326-339.

(责任编辑:蒋召雪)