

·教育与教学·

以聚集诱导发光现象为案例的高分子材料 “结构-性能”关系教学探索与实践

范津铭* 王美婷 魏兴雨 贾园

(西安文理学院化学工程学院 陕西省表面工程与再制造重点实验室 西安 710065)

摘要:“高分子材料”课程是化学化工类专业的重要教学环节,旨在培养学生的创新思维、实践能力以及独立解决问题的能力。以高分子材料为研究内容进行实验设计教学,可涉及高分子材料的合成、改性、性能测试等多个方面的理论及实践内容,具有较强的实用性和应用性。因此,本教学研究指导学生采用一步法合成了含有亚氨基且结构对称的超支化聚硅氧烷,通过改变原料配比调节所得超支化聚硅氧烷(HBPSi)的黏度,并引导学生探索聚集度对其聚集诱导发光(AIE)性能的影响。在授课过程中,组织学生整合高分子结构设计方法及逐步聚合反应机理的相关知识,并深入探讨高分子结构与性能之间的关系。课程以提升学生综合应用与问题解决能力为导向,通过组织学生系统梳理高分子结构设计方法及逐步聚合反应机理的知识体系,深入探究结构对性能的调控机制。结合“高分子材料”教学案例的自主设计与实操训练,重点培育学生的实践创新意识,推动理论知识向工程应用能力的有效转化。

关键词: 高分子材料课程; 聚集诱导发光; 超支化聚硅氧烷; 结构-性能关系; 教学探索

Teaching Exploration and Practice on the Structure-Property Relationship in Polymeric Materials Using Aggregation-Induced Emission as a Case Study

FAN Jin-ming*, WANG Mei-ting, WEI Xing-yu, JIA Yuan

(College of Chemical Engineering, Xi'an University, Shaanxi Key Laboratory of Surface Engineering and Remanufacturing, Xi'an 710065)

Abstract: “Polymer Material” is an important teaching link of chemistry and chemical engineering majors, aiming at cultivating students’ innovative thinking, practical ability and independent problem-solving ability. The design experiment teaching with polymer materials as the core can involve the synthesis, modification, performance testing and other aspects of polymer materials theory and practice, which has strong practicability and application. Therefore, this teaching study guided students to use a one-step method to synthesize hyperbranched polysiloxane containing imino and symmetrical structure, adjust the viscosity of the resulting hyperbranched polysiloxane (HBPSi) by changing the ratio of raw materials, and guide students to explore the effect of aggregation degree on its aggregation-induced emission (AIE) performance. In the course of teaching, students are organized to integrate the knowledge of polymer structure design methods and stepwise polymerization reaction mechanisms, and to explore the relationship between polymer structure and properties. The course is guided by improving students’ comprehensive

2025-11-13 收稿, 2026-01-22 录用, 2026-03-11 网络出版

基金项目: 西安文理学院本科人才培养建设项目(项目号 JY2024JD04), 大学生创新创业训练计划项目(项目号 DC2025042)

* 通信联系人: 范津铭, E-mail: fjmngu890212@163.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.25.331

application and problem-solving ability, and deeply explores the regulatory mechanism of structure on performance by organizing students to systematically sort out the knowledge system of polymer structure design methods and gradual polymerization reaction mechanisms. Combined with the independent design and practical training of “Polymer Materials” teaching cases, focus on cultivating students’ awareness of practical innovation and promote the effective transformation of theoretical knowledge into engineering application ability.

Keywords: Polymer material course; Aggregation-induced emission; Hyperbranched polysiloxane; Structure-performance relationship; Teaching exploration

引用: 范津铭, 王美婷, 魏兴雨, 贾园. 以聚集诱导发光现象为案例的高分子材料“结构-性能”关系教学探索与实践. 高分子通报, 2026, 39(4), 683–693.

Citation: Fan, J. M.; Wang, M. T.; Wei, X. Y.; Jia, Y. Teaching Exploration and Practice on the Structure-Property Relationship in Polymeric Materials Using Aggregation-Induced Emission as a Case Study. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(4), 683–693.

应用型化学化工人才的定位主要在于知识应用和技术创新, 紧密联系工程和社会实际, 解决生产、管理、服务第一线中的实际问题, 需要具备一定的实践能力、应用能力和创新能力, 这些能力的培养需要加大实践教学的容量和强度^[1]。其中, “高分子材料”作为化学类高年级学生的实践教学课程, 是对学生前期所学化学类理论及实验课程的相关知识的提炼, 在此基础上进一步对所学化学课程的相关知识进行系统化整合^[2]。然而随着时代的发展, 传统的实验设计方案过于陈旧, 无法全面调动学生的学习积极性, 因此需要针对以往传统的基础型实验, 重新设计实验项目, 组织学生将基础知识进行全面整合, 培养学生分析解决化学相关实际问题的能力, 并对教学效果和教学质量进行了讨论探索^[3,4](如图1所示)。高分子材料是一种实用性较强的材料, 在电工电子材料、

工程材料、生物医药材料等领域中应用广泛, 对学生具有独特的吸引力^[5]。而高分子材料的合成与性能研究, 不但是对有机合成化学、物理化学、材料化学等基础和专业课程的延伸, 又为结构化学、高分子物理、高分子材料科学、工程塑料等专业方向课程的深入学习奠定一定的理论基础^[6]。因此, 选择具有特殊结构、特殊性能的高分子材料合成作为设计性实验对学生进行综合技能培训, 不但可以使学生全面掌握高分子化学的基础理论和基本实验技能, 也能够有效融入现代材料分析测试技术, 对培养学生方案设计能力、动手能力、创新意识和科学研究能力等综合素质大有裨益。

超支化聚硅氧烷(HBPSi)是聚集诱导发光(AIE)聚合物中的一支新秀^[7], 凭借其结构与性能的优势成为新材料的研究热点。自2014年, 西北工业大学颜红侠课题组偶然发现其在紫外灯的照

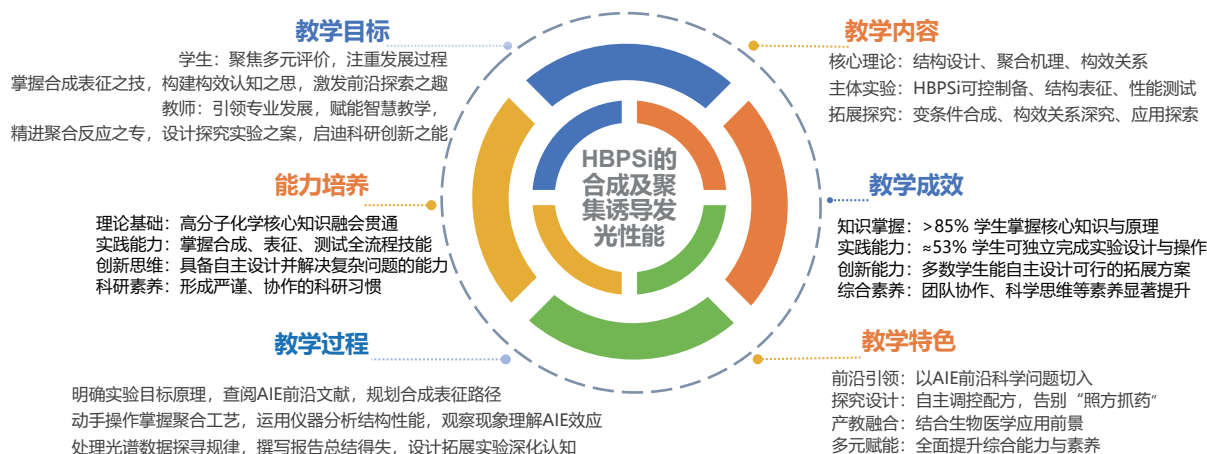


图1 实验教学分布

Figure 1 Distribution of experimental teaching

射下能发射肉眼可见的明亮蓝色荧光后,该课题组合成出了一系列结构中含有羟基、氨基、环氧基或双键的HBPSi^[8]。与传统的脂肪族AIE发光聚合物相比,此类HBPSi发出的荧光纯度较高^[9],且其结构中不含传统AIE聚合物所带有的大芳香族基元,表现出更为良好的生物相容性和对生物细胞更低的毒性,同时其末端含有的大量活性官能团,在生物医学及纳米粒子表面改性方面均表现出更大潜力^[10-15]。此外,通过一步酯交换法合成HBPSi具有成本低廉、过程简单可控等优点,且可通过改变反应条件的方法调控其黏度及官能团含量,从而优化其AIE性能^[16,17]。因此,将HBPSi的合成及其AIE性能研究作为“高分子材料”内容,不但涉及高分子的结构设计及调控、高分子性能测试与研究、逐步聚合反应控制等高分子化学中的基本内容,而且有益于学生深入理解高分子结构与性能之间的关系,激发学生对新材料设计及应用的学习兴趣^[18-20],全面提升学生的科研能力和工程应用能力(见表1)。

本实验教学围绕“一步酯交换法”合成含亚氨基结构对称的超支化聚硅氧烷(D-NH-HBPSi)展开,系统指导学生通过合理选取反应原料,并在合成过程中主动调控单体的投料比例,实现对

聚合物分子链上官能团种类与数量的精细调节。该实验设计旨在引导学生深入探究高分子链结构(如支化度、官能团类型与分布、分子对称性等)对其聚集诱导发光(AIE)性能的影响机制,从而将抽象的“结构-性能”关系具象化。在实验教学及结果分析环节,注重引导学生融合运用“逐步聚合反应机理”与“高分子结构与性能间内在联系”等高分子化学核心理论知识,强化其对专业理论的理解深度,并有效培养其将理论知识转化为解决实际科研与工程问题的能力,具体成效如表1所示。“高分子材料”实践课程通常依据各高校的实验资源配置,设置32至48学时不等^[21-23]。本研究中所设计的“D-NH-HBPSi合成、表征及AIE性能研究”实验模块共计8学时,在整体课程体系中安排合理,既保证了教学内容的完整性与深度,又兼顾了课程整体的学时平衡。实验模块分两次进行:前4学时聚焦于D-NH-HBPSi的合成制备及关键反应条件(如催化剂种类、反应温度、物料比例等)的探索与优化,帮助学生掌握高分子可控合成的实验技能;后4学时则侧重于产物的结构表征(如红外光谱、核磁共振等)与AIE发光行为测试,培养学生使用现代分析仪器进行材料性能评价与数据分析的综合能力。

表1 实验教学板块、教学要素及教学内容

Table 1 Experimental teaching module, key teaching components, and teaching content

教学板块	教学要素	教学内容
教学目标	知识与技能	掌握一步酯交换法合成超支化聚合物(HBPSi)的原理与实验技能,理解通过原料配比调控聚合物分子结构(官能团、黏度)的基本方法,学习并掌握红外光谱(FT-IR)等基本结构表征方法,了解黏度测试技术,理解聚集诱导发光现象,并探索聚合物聚集度对其荧光性能的影响
	过程与方法	整合运用高分子化学、有机化学、物理化学等知识,培养学生科学的实验设计能力、动手操作能力及系统的数据分析能力,引导学生建立“结构-性能-应用”相互关联的材料科学研究思维
	价值观	激发学生对前沿功能高分子材料的设计与研究的兴趣,培养严谨求实的科学态度、创新意识和团队协作精神
教学重点难点	教学重点	超支化聚硅氧烷(HBPSi)的一步法合成与结构调控,高分子链结构与其宏观性能之间的关系
	教学难点	对“聚集诱导发光(AIE)”这一反传统概念的理解,如何通过实验设计,将抽象的“结构-性能”关系具体化、可视化
教学基本内容	教学形式	实验教学、小组讨论、结果分析
	总学时	8学时
	教学安排 教学内容	前4学时为学生D-NH-HBPSi制备及反应条件探索,后4学时为D-NH-HBPSi结构表征及性能测试 高分子结构设计与调控;逐步聚合反应机理;高分子结构与性能(重点为AIE效应)的构效关系,采用一步酯交换法,合成含有亚氨基且结构对称的超支化聚硅氧烷;通过改变原料配比,调节产物黏度;对合成的D-NH-HBPSi进行结构表征与AIE性能测试,重点探索聚集度对其发光性能的影响
教学特色	教学特色与创新	前沿性与基础性相结合:从AIE这一前沿科学现象切入,承载高分子合成、结构与性能等核心基础知识,探究式与设计性相融合:通过改变原料配比,引导学生自主探索,产学研思维渗透:在教学过程中启发学生思考材料设计与实际应用的联系,锻炼学生动手能力、仪器使用能力、数据分析能力及科学思维与创新能力

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双[3-(三乙氧基硅基)丙基]胺(分析纯,上海阿拉丁生化技术公司);新戊二醇(NPG,化学纯,上海麦克林生化科技有限公司);对甲苯磺酸(*p*-TSA分析纯,天津市光复精细化工研究所);四氢呋喃(THF,分析纯,天津市大茂化学试剂厂);溴化钾固体(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);氮气(西安恒利气体有限公司)。

Nicolet 50 FT-IR型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,德国布鲁克公司);Bruker AVANCE III 400MHz型核磁共振波谱仪(NMR,瑞士Bruker公司);日本岛津RF-5301PC荧光分光光度计。

1.2 实验目的

掌握一步酯交换合成HBPSi的方法;复习逐步聚合机理,了解聚合物官能团结构控制方法,掌握高分子结构与性能之间的关系,理解HBPSi黏度及溶解度对其AIE性能的影响;掌握荧光分光光度计的使用方法。

1.3 实验步骤

1.3.1 D-NH-HBPSi的制备

将双[3-(三乙氧基硅基)丙基]胺和NPG以1:3, 1:3.1, 1:3.2的摩尔比加入装有磁子和温度计的三口烧瓶中,并加入0.2 g的对甲苯磺酸作为催化剂。启动磁搅拌,将反应物缓慢加热至100 °C,在100 °C下反应2 h,直至乙醇完全蒸出。最后将产物冷却至室温,放入60 °C真空干燥箱中干燥5 h,得到的3种透明无色黏性液体目标产物D-NH-HBPSi,分别标记为D-NH-1、D-NH-2、D-NH-3。

1.3.2 D-NH-HBPSi的结构分析与表征

在4000~500 cm⁻¹波数范围内对产物进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试,D-NH-HBPSi的NMR分析在傅里叶核磁共振谱仪上进行,选择氘代氯仿(CDCl₃)作为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内部标准。

1.3.3 D-NH-HBPSi的荧光性能分析

采用日本岛津RF-5301PC荧光分光光度计,于室温下测定所得产物D-NH-1、D-NH-2、D-NH-3的激发光谱(excitation spectrum)和发射光谱(emission spectrum),扫描范围为220~770 nm。

1.3.4 D-NH-HBPSi的AIE性能研究

将5 mg的D-NH-1、D-NH-2、D-NH-3分别溶

于THF溶液(溶液体积分数为0%、20%、40%、60%、80%和100%),并采用日本岛津RF-5301PC荧光分光光度计,于室温下测定产物不同浓度溶液组的激发光谱(excitation spectrum)和发射光谱(emission spectrum),扫描范围为220~770 nm。

2 结果与讨论

2.1 D-NH-HBPSi制备过程中需注意的问题

采用一步酯交换法制备D-NH-HBPSi单体时,反应温度、反应时间及单体配比均对产物的结构和相对分子质量有较大影响。由于HBPSi是一种高度支化的聚硅烷,制备时涉及高分子化学的多个重要概念,如单体选择、原料配比、聚合过程控制等。与常规的高分子制备方法相比,HBPSi的制备具有特殊性和复杂性。因此,在实验设计及制备过程中,要求学生查阅相关文献并探讨如下问题:

(1)在制备HBPSi时,单体的选择至关重要。通常会选择具有特定官能团的硅烷单体,如具有氯基、氨基、烷氧基等的硅烷。这些官能团在聚合过程中能够发生特定的反应,从而构建出高度支化的聚合物结构。在选择单体时需要考虑其反应活性、稳定性、毒性以及成本等因素。

(2)原料配比是影响HBPSi性能的重要因素。在制备过程中,需要精确控制各种原料的配比,从而确保聚合反应的顺利进行和最终产品的性能。原料配比需要考虑单体的反应活性、聚合度、支化度等因素,便于到理想的聚合物结构和性能。

(3)聚合过程控制是HBPSi制备中的核心环节。在逐步聚合过程中,需要控制反应温度、压力、时间等条件,以确保聚合反应的逐步进行。缩聚反应是制备HBPSi的重要步骤,通过缩聚反应,单体之间才能够形成共价键,从而构建出聚合物的骨架。在缩聚反应过程中,需要控制反应速率、反应程度等因素,以获得预期的聚合物结构和性能。

(4)在HBPSi的制备中,凝胶点的出现往往意味着聚合反应已经达到了较高的程度,此时聚合物开始形成三维网络结构,导致体系黏度急剧增加,甚至形成不溶不熔的凝胶。因此,通过理论计算和实验观察相结合的方法,可以预测凝胶点的出现时间,预测时间点及时调整反应条件,避

免凝胶现象的发生,从而获得性能良好的HBPSi产品。

(5)逐步聚合是高分子合成中的方法之一,其特点是反应逐步进行,每一步都形成稳定的中间产物。在HBPSi的制备中,逐步聚合使得硅烷单体能够按照特定的顺序和方式进行反应,从而构建出高度支化的结构。缩聚反应则是逐步聚合中的关键步骤,通过缩聚反应,硅烷单体之间能够形成稳定的Si-Si键或Si-O键,从而促进聚合物的形成。

2.2 D-NH-HBPSi的结构分析

所设计的D-NH-HBPSi是一种具有对称分子结构的HBPSi,其结构中引入的亚氨基不仅增强了聚合物的稳定性,还赋予了其独特的物理性质,如良好的流动性、较低的黏度以及更为规整的支化程度(其制备反应式如图2所示)。这些特性使得D-NH-HBPSi在材料科学、化学工程等领域具有广泛的应用前景。在聚合过程中,通过精确控制单体配比及反应条件,可以有效地调控D-NH-HBPSi的聚合度,从而实现对聚合物性能的精确调控。这种调控能力对于制备具有特定性能要求的材料至关重要。本实验采用的一步酯交换法是一种简单且高效的合成方法。该方法所使用的原料易得,反应过程中产生的副产物为乙醇,对环境无污染,符合绿色化学的发展理念。通过该方法,学生可以直观地了解到逐步聚合反应的基本原理和操作技巧,提升动手能力和实验设计能力。

选用FTIR和NMR对D-NH-HBPSi的结构进行分析表征。这一环节不仅锻炼了学生操作大

型仪器的能力,还促使他们回顾并应用了“有机波谱分析”课程中的知识,将理论与实践紧密结合。通过不同原料配比所制得的D-NH-HBPSi(D-NH-1、D-NH-2、D-NH-3)FTIR结果如图3所示。由图3可知,3070 cm^{-1} 处是D-NH-HBPSi中O-H伸缩振动峰,在1220 cm^{-1} 处都存在一个吸收峰,这是C-N的伸缩振动峰,在957 cm^{-1} 附近的峰是Si-C的不对称伸缩振动峰,Si-O-C不对称拉伸振动峰出现在690 cm^{-1} 左右,888 cm^{-1} 附近的峰是Si-C的不对称伸缩振动峰,1250 cm^{-1} 附近的峰可以是Si-C的变形伸缩振动峰。经对比发现,产物中的Si-C键含量明显高于反应物,可见反应过程中生成了大量Si-C键。同时,D-NH-1在1220 cm^{-1} 峰的强度是这3个峰中最强的,因此,可以判断D-NH-1的C-N键的数量最大。这些现象说明D-NH-1、D-NH-2、D-NH-3结构中均含有Si-O-C键、Si-O-Si键、C-N键和大量的羟基。

为了进一步确定这3种D-NH-HBPSi(D-NH-1、D-NH-2、D-NH-3)的化学结构,选用NMR进行测量并得出 $^1\text{H-NMR}$ 结果(如图4所示)。在2.56处出现来自于-OH的特征峰,在3.24~4.02处出现来自于 $\text{H}_3\text{CO-}$ 的特征峰,在7.21处的特征峰是由C-OH的质子引起的,表明这3种聚合物的末端都有一定数量的甲氧基。此外,从图4中可以看出在1.42处D-NH-1接收的信号比D-NH-2、D-NH-3更明显。

通过GPC测定D-NH-HBPSi的分子量分布,结果如图5所示。从图5可以看出,聚合物D-NH-1、D-NH-2和D-NH-3的保留时间不同。可以得出结

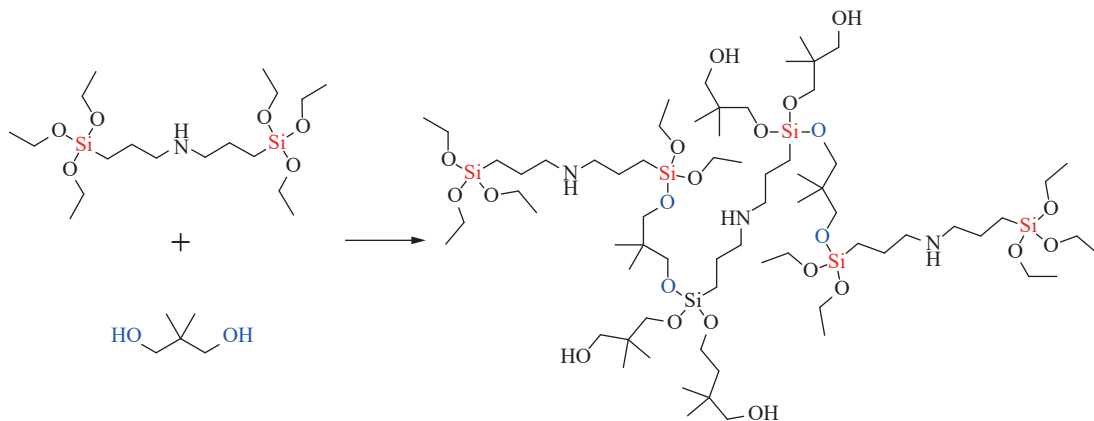


图2 D-NH-HBPSi制备反应方程式

Figure 2 The reaction of D-NH-HBPSi

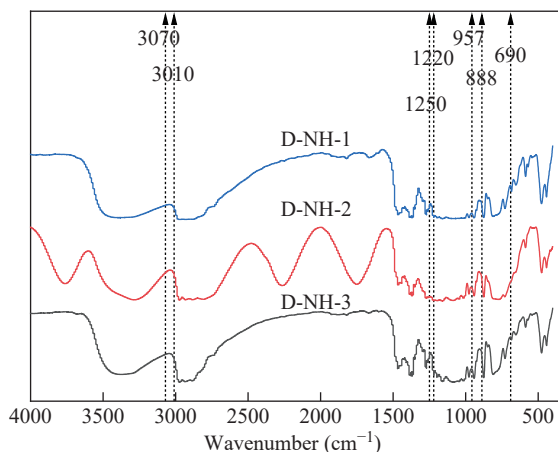


图3 不同原料配比D-NH-HBPSi的红外谱图

Figure 3 FTIR spectra of D-NH-HBPSi with different raw material ratios

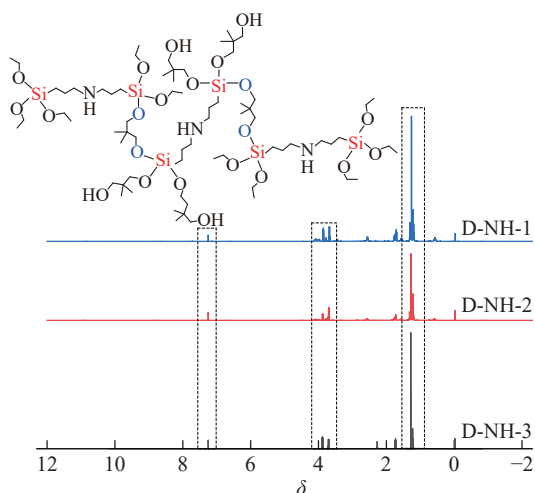


图4 D-NH-HBPSi/EP的¹H-NMR谱图

Figure 4 ¹H-NMR spectra of D-NH-HBPSi/EP

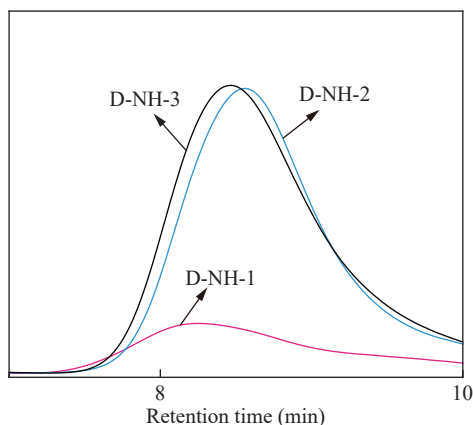


图5 D-NH-HBPSi的分子量分布

Figure 5 The molecular weight distribution of D-NH-HBPSi

论,分子量越大,保留时间越短。因此,D-NH-1的保持时间最短,信号首先被检测到。根据保留时间出峰位置,分子量大小依次为:D-NH-1、

D-NH-3和D-NH-2。这是因为,在确定了大分子链的溶剂温度后,聚合物的体积是由分子量决定的,当聚合物溶液流经色谱柱(凝胶颗粒)时,较大的分子(体积大于凝胶孔隙)被排除在粒子的小孔之外,只能从粒子间的间隙通过,因而速率较快。

链结构、分子运动受限与荧光增强机制。综合GPC与荧光性能数据,D-NH-1表现出的最强荧光强度可归因于其独特的分子链结构对分子内运动的限制。GPC结果表明D-NH-1具有最高的分子量,这通常伴随着更高的支化度和更紧密的分子构象。高支化结构显著增强了分子链的刚性,限制了硅氧烷链段和官能团的自由旋转与振动。根据“分子内运动受限”这一AIE核心机制,这种对非辐射跃迁通道的物理限制,迫使激发态能量更多地通过辐射跃迁(即发射荧光)的方式释放,从而显著提升了荧光量子产率。因此,D-NH-1的荧光最强不仅因其亚氨基含量较高(FTIR结果),更得益于其高支化拓扑结构所赋予的“运动受限”效应。这为学生理解“高分子链拓扑结构—链段运动能力—光物理性能”之间的内在联系提供了生动实例。

2.3 D-NH-HBPSi的荧光性能研究

D-NH-HBPSi (D-NH-1, D-NH-2, D-NH-3)在紫外照射下的发光行为体现了其在荧光材料领域的潜在应用。从图6中可以观察到,这3种聚合物在正常光照条件下并未表现出明显的光学性质,但将这3种聚合物置于360 nm紫外灯下时,均发出明亮的蓝光。这说明D-NH-HBPSi具有良好的荧光特性,且其激发波长在紫外区域。此外,不同聚合物发出蓝光的强度有所不同,D-NH-1发出的蓝光最为明显,其次是D-NH-3, D-NH-2表现出

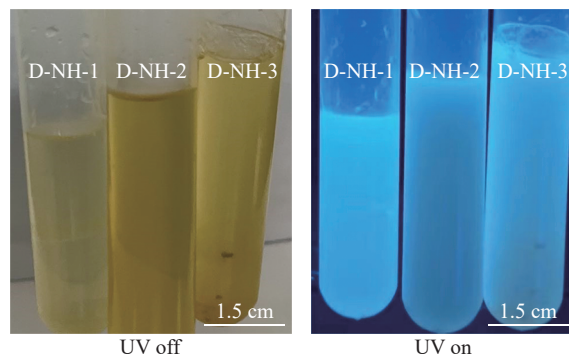


图6 D-NH-HBPSi的荧光图

Figure 6 Fluorescence images of D-NH-HBPSi

的发光现象最弱。这种差异可能与聚合物的结构、相对分子质量、支化程度以及所含荧光发色团的类型和数量有关。D-NH-1发出最强烈的蓝光可能意味着其结构中具有更多的荧光发色团或这些发色团在聚合物链中的排列更有利于荧光发射。另外, D-NH-1的相对分子质量或支化程度可能也影响了其荧光性能。例如, 较高的相对分子质量或更规整的支化程度可能有助于提高荧光量子产率, 从而使D-NH-1发出更强烈的蓝光。

在室温下, 使用双束荧光分光光度计(PL, RF-5301PC)对D-NH-HBPSi的荧光特性进行测量, 并分析不同相对分子质量D-NH-HBPSi的激发光谱(E_x)和发射光谱(E_m)的特性及其原因。从图7可以看出, 3种不同D-NH-HBPSi的 E_x 和 E_m 波段几乎相同, 分别集中在480和460 nm处。这说明, 尽管相对分子质量或支化度不同, 这些D-NH-HBPSi在荧光特性上也表现出相似的光谱特性。其次, 从荧光强度来看, D-NH-1的 E_x 和 E_m 强度最高, D-NH-3次之, D-NH-2则表现出最弱的发光强度。该结果与上述图6所示一致。导致该现象的原因在于在聚合物制备过程中, 当加入的羟基微过量时, 反应过程中D-NH-HBPSi会发生直接封端, 导致聚合物的相对相对分子质量受限, 因此,

D-NH-2表现出较D-NH-1更低的相对分子质量。当NPG加入量进一步增大时, NPG可作为双[3-(三乙氧基硅基)丙基]胺的良溶剂, 更利于其末端的乙氧基水解形成羟基, 从而与NPG末端的羟基进行反应得到D-NH-3, 与D-NH-2相比相对分子质量较高, 从而表现出较D-NH-2更高的发光强度; 而具有高相对分子质量的D-NH-1分子则拥有更为紧密的构型, 分子运动容易受限。这种受限的分子运动导致非辐射通道受阻, 因此聚合物更容易以辐射方式释放能量, 从而产生更强的荧光。

2.4 D-NH-HBPSi的AIE性能

以上研究结果显示, D-NH-1最优的荧光发光行为, 因此, 为了进一步探究D-NH-HBPSi的AIE特性, 配置体积分数分别为0%、20%、40%、60%、80%和100%的THF水溶液, 并将相同质量的D-NH-1分别溶解于这些溶液中, 其在紫外灯下的发光情况如图8所示。从图8中可以看到, 在自然光下所制备溶液均不发光, 但在紫外光照射下, 随着THF体积分数的增加, 溶液开始逐渐发出亮蓝色荧光, 且在THF体积分数为40%时, 溶液发光强度最高, 但当THF体积分数继续增大时, 溶液发光强度逐渐减弱, 且当其体积分数达到100%

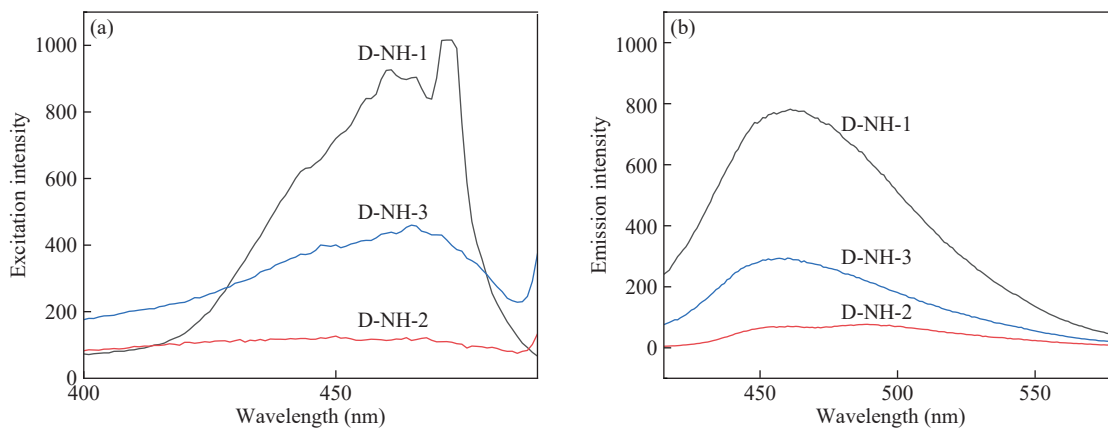


图7 D-NH-HBPSi在室温下的发光光谱:(a)激发光谱;(b)发射光谱

Figure 7 Luminescence spectra of D-NH-HBPSi at room temperature: (a) excitation spectrum; (b) emission spectrum

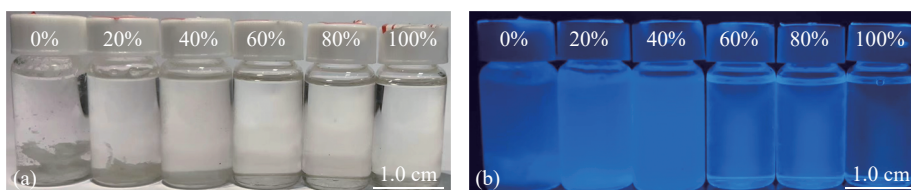


图8 D-NH-1在不同体积分数THF水溶液中的荧光图:(a)自然光;(b)紫外光

Figure 8 Fluorescence diagrams of D-NH-1 in aqueous THF solution with different volume fractions: (a) natural light; (b) ultraviolet light

时,发光强度非常微弱。这表明这些聚合物具有荧光特性,且其发光行为受到溶剂浓度的影响。这是因为对于D-NH-1而言,THF为良溶剂,而水为不良溶剂。当THF体积分数为0%时,D-NH-1在水中发生严重聚集,仅在底部呈现出发光特性,而在较低体积分数(20%,40%)的THF水溶液中,聚合物未能充分分散,出现部分聚集现象,发光强度增强,表现出良好的AIE特性;但当THF体积分数达到100%时,聚合物几乎全部分散,不再发光。这表明聚合物的荧光性能与其在溶液中的分散状态密切相关。

进一步地,通过测量不同浓度下聚合物的激发光谱和发射光谱,其结果如图9所示。从图9中可以看到,当溶液中THF体积分数为80%时,只能观察到一个非常微弱的发射峰,而当THF体积分数逐渐减小到60%和40%时,发射强度逐渐增加,出现一个微弱的发射峰。当THF体积分数进一步减小到20%和0%时,发射强度明显提高,峰形比较接近,说明在低浓度的THF中,D-NH-1具有良好的AIE发光特性,即随着浓度的减小,发光强度逐渐增加。最后结合实验结果和理论分析,可以得出以下解释:当D-NH-1溶于较高浓度的THF溶液中时,聚合物分子以单分子形式存在,无法形成有效的发光中心;随着THF溶液浓度的减小,聚合物分子开始聚集,形成发光中心,同时由于分子间相互作用和空间位阻的限制,使得激子更倾向于通过辐射跃迁路径失活,导致发光增强;而在不良溶剂水中,D-NH-1无法分散,严重聚集于底部,未能形成均一相。此外,亚氨基形成的杂质原子团簇也使得聚合物分子具有更紧密

的构型,进一步增强了荧光强度。综上所述,通过对D-NH-HBPSi系列聚合物在不同浓度THF溶液中的荧光性能研究,学生可以深入了解了其发光机理和影响因素,增加学生的知识储备。

溶剂环境调控聚集态与发光行为,D-NH-1在THF体积分数为40%的THF/水混合溶剂中表现出最强荧光,此现象是溶剂极性、溶解度参数与高分子聚集态结构协同作用的结果。THF为良溶剂,水为不良溶剂。当水含量适中(60%)时,混合溶剂的溶解度参数与聚合物的溶解度参数达到某种“临界匹配”,诱导D-NH-1分子链发生适度聚集,形成具有发光活性的纳米聚集体。此状态下,分子内运动(RIM)已受限制,同时分子间距离缩短,可能通过分子间氢键(源于亚氨基和残留羟基)以及空间位阻效应进一步稳定发色团,抑制 π - π 堆积可能导致的自淬灭,从而优化AIE效应。当THF含量过高时,分子链充分舒展,RIM效应消失;而当水含量过高时,过度聚集可能导致非均相沉淀或形成致密无定形态,使发光中心被包裹或发生激发态淬灭。这一过程生动诠释了如何通过外部溶剂环境调控高分子聚集态结构,进而精确调控其宏观发光性能,体现了“结构-聚集态-性能”三者间的动态关联。

2.5 实验拓展

有能力的学生可以进一步拓展实验内容,深入研究HBPSi的合成条件、结构、浓度等对其荧光性能的影响。本实验的拓展试验如下:

(1)通过调整反应过程中的催化剂种类、反应温度,以及选用不同结构的单体,学生可制备出具有不同末端官能团和支化度的HBPSi,该过程

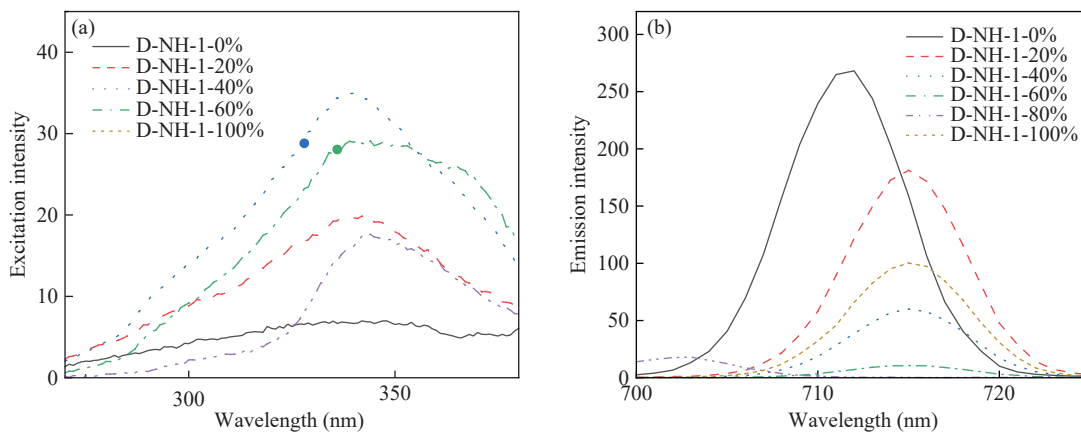


图9 D-NH-1在不同体积分数THF水溶液中的发光光谱:(a)激发光谱;(b)发射光谱

Figure 9 Luminescence spectra of D-NH-1 in the THF aqueous with different volume fractions: (a) excitation spectrum; (b) emission spectrum

不仅要求学生具备扎实的理论基础和实验技能，还需要他们具备创新思维和解决问题的能力；在设计实验方案时，通过尝试不同的催化剂，学生可观察催化剂对聚合过程的影响并优化反应条件以获得理想的聚合物；同时，学生可以通过改变反应温度，研究温度对聚合反应速率和聚合物结构的影响，从而找到最佳的反应温度。通过对比不同聚合物的荧光性能，学生可以初步了解结构与性能之间的关系。

(2) 在获得了一系列具有不同末端官能团和支化度的 HBPSi 后，学生可以进一步探讨结构与荧光性能之间的影响关系。可对聚合物的结构进行表征，如使用 FTIR、NMR 等技术手段对其结构进行表征，也可进一步测定它们的荧光光谱、荧光量子产率等性能参数。通过对比不同聚合物的结构与性能数据，揭示结构与荧光性能之间的内在联系，为优化聚合物性能提供理论依据。

(3) 学生还可以利用所制备的 HBPSi 表现出的发光特性，探索其应用范围。例如，可以利用 HBPSi 的荧光性能将其作为荧光探针用于生物成像或环境监测；也可以将 HBPSi 作为发光材料应用在有机发光二极管 (OLED) 等光电器件中。通过实际应用，学生可以进一步验证聚合物的性能，并为其在实际应用中的推广提供实验依据。总之，通过深入研究 D-NH-HBPSi 的合成与荧光性能，学生不仅可以拓展自己的知识面和实验技能，还可以为开发具有优异性能的新型聚合物材料做出贡献。

3 总结

在一步酯交换法制备 HBPSi 的综合实验中，学生需要思考和讨论的问题涉及多个方面，包括实验原理、操作过程、结果分析以及实验的应用价值等。以下需要学生思考与讨论的问题：

(1) 逐步聚合法的反应机理是什么；它如何导致 HBPSi 的形成。HBPSi 的结构特点是什么；与线性聚硅氧烷相比有何异同。

(2) 在实验中，哪些因素可能影响 HBPSi 的合成效率和产物的性能；如何优化反应条件(如温度、催化剂种类和用量、反应时间等)以获得最佳的实验结果。

(3) 如何使用 FTIR 和 NMR 等分析技术对 HBPSi 进行结构表征；这些技术能提供哪些关于聚合物

结构的信息；如何解释 FTIR 和 NMR 谱图中的特征峰；它们与聚合物的哪些结构单元相对应。

(4) HBPSi 具有哪些独特的物理和化学性质；这些性质如何影响其在不同领域的应用；HBPSi 在哪些领域有潜在的应用价值(如在材料科学、生物医学或电子工程等领域中，它可能有哪些具体应用)。

(5) 在实验过程中，如何确保操作的安全性；如何处理实验中产生的废弃物；如何从环保的角度考虑实验的设计和操作，以减少对环境的影响。

(6) 与其他组或文献报道的实验结果相比，本组的实验结果有何异同；可能的原因是什么；通过本次实验，学到了哪些关于超支化聚硅氧烷合成的知识和技能。

(7) 实验过程中使用了对甲苯磺酸和四氢呋喃，如何正确取用药品；防护措施有哪些(化学品安全技术说明书, MSDS) 详细描述了化学品的物理特性、健康危害、使用和存储要求以及紧急处理措施。通过学习 MSDS，学生可以对化学品的潜在危害有清晰的认知，并学习如何正确使用这些化学品)。

通过思考和讨论这些问题，学生可以更深入地理解逐步聚合法制备超支化聚硅氧烷的实验原理和操作过程，提高实验技能和数据分析能力，并培养创新思维和解决问题的能力。同时，这也有助于学生将所学知识与实际应用相结合，为未来的科学研究和工作实践打下坚实基础。

3.1 教学特色

结合 AIE 型发光聚合物新材料的发展，该综合实验为高分子化学理论知识提供了一个实践的平台，更是激发学生研究兴趣、提高科研能力的重要途径。通过实验的 3 个阶段，学生能够系统地掌握高分子化合物的制备、表征及性能研究的全流程，从而全面提升其专业素养和实践能力。在文献查阅和实验方案设计阶段，学生需深入研读相关文献，理解酯交换制备 HBPSi 的方法和实验原理，这不仅能够培养学生的文献综述能力，还能够为后续独立开展科研工作打下坚实的基础。通过设计实验方案，学生还能够锻炼整合实验信息、解决实际问题的能力，为顺利开展后续实验提供有力保障。在制备高分子化合物单体和表征分析阶段，学生将亲手操作各种仪器设备，如合成装置、红外光谱仪、核磁共振仪等，从而熟悉和掌握

这些设备的操作方法和注意事项。通过对所制备的HBPSi进行结构表征分析,学生能够深入理解高分子的结构特点,为后续的荧光性能研究提供有力支持。同时,针对实验情况对制备工艺进行优化,培养学生的实验优化意识和能力。在荧光性能及AIE发光性能的研究阶段,学生将利用所学的高分子化学和荧光性能知识,对所制得的高分子聚合物进行性能研究。通过对比不同聚合物的荧光性能差异,学生能够深入了解AIE型发光聚合物的发光机理和应用前景,从而激发其研究兴趣和创新思维。因此,该综合实验不仅锻炼了学生的实际操作能力和科研素养,更激发了学生的研究兴趣和创新精神。通过实验的开展,学生不仅能够巩固和拓展所学的高分子化学知识,还能够为未来的科研工作和职业发展奠定坚实的基础。

3.2 教学效果讨论

高分子材料教学案例——超支化聚硅氧烷的合成及AIE性能研究,涵盖了化学合成的基本原理和高分子材料性能测试等方面的知识点。在教学过程中,学生需要亲自操作实验,观察实验现象,记录实验数据,分析实验结果。这些过程均有助于学生实践能力的培养。大部分学生在实验过程中遇到问题时,能够通过查阅文献、独立思考、小组讨论,寻找解决问题的方法,极大提升了学生分析问题和解决问题的实践能力。同时,结合“高分子材料”课程设计性和创新性的特点,在完成合成、结构表征、性能测试一系列培训后,大部分学生能够根据实验目的和要求,自行设计出相关的拓展实验方案,选择实验条件,进行实验操作,并在该过程中表现出了良好的创新思维能力和科研素养。在对学生的实验报告、课堂讨论、实验操作表现等多个方面来进行教学效果评估后,可以发现85%以上的学生已经熟练掌握了高分子材料的基本性质、合成方法、表征技术等方面的知识,53%左右的学生均具备了独立进行实验设计、操作和分析的能力。为了进一步提升教学效果,在未来课程建设中将注意以下几点:一是加强理论与实践的结合,让学生在理解理论的基础上进行实验操作;二是注重培养学生的创新能力和科研能力,鼓励学生在实验过程中发挥主观能动性;三是注重教学效果的评估和反馈,及时调整实验教学策略,以适应学生的学习需求。

3.3 理论延伸与教学启示

本教学案例以HBPSi的合成与AIE性能研究为主线,构建了一个多层次、贯穿始终的“结构-性能”关系学习框架。通过调节单体投料比,实现了对聚合物支化度、末端官能团(-NH-)及分子量的精确调控,这是决定材料本征性能的“一级结构”。高支化结构引起的链刚性增强和分子内运动受限(RIM),是理解其固态或聚集态下发光的核心物理机制,关联了“二级结构”与光物理过程。

溶剂环境作为外部变量,通过改变溶解度参数,调控了高分子链的聚集态结构与紧密程度,从而实现了对AIE效应的开关与强度调制,这属于“三级结构”或超分子组装范畴。

通过这一从“化学合成”到“物理机制”再到“外场响应”的完整探究链条,学生得以将“高分子化学”“高分子物理”及“材料分析方法”等课程中孤立的知识点(如逐步聚合机理、链结构表征、溶液行为、荧光原理)融会贯通,深刻体会多尺度“结构-性能”关系在材料设计与应用中的核心指导作用。此案例不仅培养了学生的实验技能,更强化了其基于理论模型分析复杂材料问题的系统思维。

4 结论

“高分子材料”作为化学类专业大三、大四学生的专业实践课程,体现了其实用性、实践性强的特点,并且有效地整合了有机化学、物理化学、分析化学等基础化学课程的理论知识。高分子材料合成及性能研究更是对学生前期所学高分子化学理论和实验课程知识的综合应用。通过实际操作和探究,学生能够更深入地理解高分子化学的实际应用和研究价值。在本教学研究案例中,学生采用一步酯交换法合成了含有亚氨基且结构对称的HBPSi,在授课过程中,组织学生整合高分子结构设计方法及逐步聚合反应机理的相关知识,有助于学生构建完整的高分子化学知识体系,并提升学生理论水平。同时,通过深入探讨高分子结构与性能之间的关系,学生能够更好地理解高分子材料合成的基本原理和实际应用。该“高分子材料”教学案例的设计充分体现了学生自主动手及创新能力的培养,通过实际操作和探究,学生能够更加深入地理解和掌握高分子化学知识,

提高学生实验技能和解决问题的能力, 为学生在
高分子材料领域的发展提供有力的支持。

参考文献

- 1 孙婷, 李静, 侯旭锋, 李公春. 综合性、设计性有机实验教学探索与实践. 化工高等教育, **2010**, 27(1), 49–51.
- 2 李颖, 吴凯群, 袁茂林, 王爱群, 张琴芳. 有机化学设计实验的实践与探索. 实验科学与技术, **2019**, 17(3), 121–123.
- 3 段中余, 姚颖悟, 章文军, 王荷芳. 应用化学专业实验课程的建设与实践. 化工高等教育, **2012**, 29(3), 57–58.
- 4 潘祖仁. 高分子化学, 第5版. 北京: 化学工业出版社, **2011**. 2.
- 5 刘伯军, 吴广峰, 张明耀, 张会轩. 《高分子化学》教学过程新教学模式探讨. 高分子通报, **2020**, (2), 72–75.
- 6 王欣, 范晓东, 王生杰, 孔杰, 刘郁杨, 龚彦. 超支化聚硅氧基硅烷的合成及其表征. 高分子学报, **2006**, (9), 1112–1116.
- 7 Niu, S.; Yan, H. X. Novel silicone-based polymer containing active methylene designed for the removal of indoor formaldehyde. *J. Hazard. Mater.*, **2015**, 287, 259–267.
- 8 白天, 颜红侠, 牛松, 冯渊博, 杜玉群, 丁凡, 刘素素, 朱城运. AIE聚硅氧烷的结构与发光性能研究. 高分子通报, **2019**, (10), 1–9.
- 9 牛松. 功能性超支化聚硅氧烷的合成及性能研究. 西北工业大学博士学位论文, **2017**. 54–55.
- 10 Shao, S. Y.; Hu, J.; Wang, X. D.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. Blue thermally activated delayed fluorescence polymers with nonconjugated backbone and through-space charge transfer effect. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(49), 17739–17742.
- 11 Lv, Q. L.; Wang, K.; Xu, D. Z.; Liu, M. Y.; Wan, Q.; Huang, H. Y.; Liang, S. D.; Zhang, X. Y.; Wei, Y. Synthesis of amphiphilic hyperbranched AIE-active fluorescent organic nanoparticles and their application in biological application. *Macromol. Biosci.*, **2016**, 16(2), 223–230.
- 12 原璐瑶, 颜红侠, 白利华, 牛松, 杜玉群, 黄为. 非共轭型荧光聚合物的研究进展. 高分子通报, **2018**, (3), 24–30.
- 13 胡蓉, 辛德华, 秦安军, 唐本忠. 聚集诱导发光聚合物. 高分子学报, **2018**, (2), 132–144.
- 14 陈水鑫, 孙海亚, 孙蓉, 路胜利. 聚集诱导发光材料在聚合物制备及性能检测中的应用进展. 高分子通报, **2023**, 36(5), 591–603.
- 15 来守军, 张文静, 滕思慧, 李乔, 杨学琴, 关晓琳. AIE聚合物纳米粒子的制备及其细胞示踪应用. 高分子通报, **2022**, 35(7), 48–57.
- 16 Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar. *Chem. Rev.*, **2015**, 115(21), 11718–11940.
- 17 胡蓉, 辛德华, 秦安军. 等. 聚集诱导发光聚合物. 高分子学报, **2018**, (2), 132–144.
- 18 谢鹏程, 谢金钊, 马东明, 党开放, 马艺涛, 李忠捷, 谭晶, 杨卫民. “三擎四融、链式共生”: 高分子材料先进制造学科产学研协同育人生态建设实践. 化工高等教育, **2025**, 42(5), 26–32.
- 19 杨晓莉, 张小敏, 王昆彦, 庞娟, 张涵, 王紫檀. 国家级一流本科课程教学创新改革与实践: 以高分子材料为例. 高教学刊, **2025**, 11(13), 32–35.
- 20 田佳壮, 李艳妮, 高树林, 何红星, 杨艳华. 案例教学在材料与化工专业硕士学位教学中的应用研究: 以“材料结构与性能”中高分子材料教学为例. 云南化工, **2025**, 52(1), 117–122.
- 21 俞颖, 陈海峰, 孟嘉锋. 应用型人才培养下高分子材料学教学改革初探. 山西青年, **2024**, (23), 116–118.
- 22 闫东广. 大类分流背景下基于科教融合的《功能高分子材料》教学改革初探. 当代化工研究, **2024**, (15), 145–147.
- 23 罗文斌, 晁自胜, 范金成. 科教融合理念下储能高分子材料教学探索与实践. 应用化学, **2024**, 41(10), 1519–1524.