

高分子化学教学中化学理论知识的有效融入

何冰晶*, 刘维均, 肖圣威, 王庆丰

(台州学院 医药化工与材料工程学院, 台州 318000)

摘要:《高分子化学》是高分子材料与工程专业的一门重要的专业基础课程。高分子化学中融入了大量的基础化学理论知识,因此在《高分子化学》教学中适当地引入相关基础化学理论知识,将有利于帮助学生克服畏难心理,提高学生学习兴趣,有助于学生对重点难点的理解,有效提高教学效果。本文根据教学实践,介绍了自由基、活化能、过渡态等基础化学理论知识有效融入高分子化学教学的一些实例和心得体会。实践表明,通过以“旧知求新知”可以明显提高“教”与“学”的效果。

关键词:高分子化学; 化学理论; 教学

《高分子化学》是工科院校高分子材料与工程专业的一门重要专业基础课,也被列为其他材料类工科专业的必修课或选修课。它是以无机化学、有机化学、物理化学和分析化学为基础,来研究聚合物合成原理及其化学反应的一门科学,已逐渐发展为基础学科,与四大化学并列,成为第五大化学^[1]。因此掌握高分子化学基础知识,学好这一门课程,可以进一步完善学生的知识体系,对于适应学科发展和社会需求是非常有必要的。在课程学习过程中可能由于学生基础化学知识不够扎实,对聚合机理涉及的基元反应、热力学和动力学难以理解,使得很多学生在学习时或有畏难情绪,或只凭死记硬背,或一知半解,或学不能致用。针对以上问题,如何使学生学懂学透高化的相应知识点,培养学习积极性和主动性,提高该课程的教学质量,众多一线教师对高分子化学教学进行了积极地探索^[2~3]。根据本人多年来的教学实践,体会到在理论教学中不能孤立地去讲授该课程,应注重加强课程与课程之间的关联,尤其是高分子化学知识和基础化学理论的有效衔接。教学实践也证明在《高分子化学》教学中融入四大化学的理论和知识,不仅能使更加容易理解和接受高聚物的反应机理,而且可以起到温故而知新的教学效果。本文就几个重要的化学理论如何融入到高分子化学教学中提出具体实例和自己的体会。

1 自由基的概念在高化学习中的应用

共价键概念最早由美国化学家路易斯提出,通常是指两个原子通过共用电子对形成的化学键,根据共用电子对偏离相对程度又可以把共价键分成极性共价键和非极性共价键,不同种类的共价键在不同的外界条件下发生断裂的方式也不同。在《高分子化学》中共价键断裂,若均裂则产生自由基,若异裂则产生阳离子和阴离子。由不同活性种引发聚合可以引发烯类单体发生自由基聚合、阳离子聚合或阴离子聚合。在自由基聚合中,自由基稳定性不同,所起的作用也不同。活泼的链自由基对应较高的聚合速率,较稳定的自由基则可能起到缓聚或阻聚的作用。例如,在课程学习中如何理解“加入醋酸乙烯酯聚合体系的少量苯乙烯相当于阻聚剂”? 对此的解释是在共聚合中,苯乙烯活泼单体的加入会使得原本活泼的醋酸乙烯酯自由基转变为不活泼的苯乙烯自由基,而醋酸乙烯酯单体本身又不活泼,便会阻碍聚合的进行。实际上,这个问题涉及到自由基的活泼性(或稳定性)。带有共轭基团的烯类单体,如苯乙烯,其单体活泼,但是自由基因为存在共轭稳定作用反而是不活泼的(稳定的)。此外,教材中烯丙基类单体的自阻聚原理,自动加速现象的产生,共聚中单体和自由基的活性等内容都涉及对自由基的理解。由此可以了解

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.01.012

收稿:2019-09-02;修回:2020-04-15;

* 通讯联系人:何冰晶(1975-),女,博士,副教授,从事高分子化学和有机化学的教学及科研工作。E-mail: 99295598@qq.com.

到,若能掌握好自由基的相关知识内容,就可以解决自由基均聚和共聚中相当多的知识难点。而自由基稳定性的相关内容则是有机化学中的知识点,如共轭效应、超共轭效应、位阻效应等。因此在教学中我会抽出时间以提问或小测试等方式先对学生基础知识的掌握情况进行摸底,根据具体情况进行知识的复习回顾,然后再展开新课,这样可以统一班级学生的进度,避免部分学生听新课时一头雾水没法进入状况。

2 化学反应能量变化在高化中的应用

在讲到共聚合一章中重点之一“自由基与单体活性”时,我们强调,取代基对单体和自由基的活性次序影响相反,其原因主要是共轭效应造成的。为了说明这一点我们也可以通过分析教材中“链自由基与单体作用的势能-距离图”^[4]来加以说明。对于该图的分析能够比较直观地从活化能角度解析出共轭结构对自由基、单体活性的影响。但是这图乍一看并不是那么容易理解,甚至有些同学完全看不懂。那是因为学生对于其相关的基础知识,即有机化学中反应能量变化部分不熟悉,或是没有把两者关联起来分析。因此,在课堂上我们并不急于去分析图线,而是先带领学生复习回顾在有机化学中接触过的反应能量变化图(见图1)及相关知识点^[5]:(1)化学反应需要较高的能量粒子的有效碰撞,根据过渡状态理论,当能量高的反应物粒子发生有效碰撞时,首先生成一个不稳定的过渡态,此时新键将生成而尚未生成,旧键将断裂而尚未断裂,这时体系能量升高至最大值,随着新键的进一步生成和旧键的进一步断裂,体系的能量逐渐减低,直至达到产物的能量水平;(2)产物的能量可能比反应物的能量高,也有可能比反应物能量低,而两者的能量差就是反应热 ΔH ;根据反应物和产物的能量高低, ΔH 值的正或负,反应有可能是放热,也有可能是吸热;(3)过渡态与反应物之间的能量差是形成过渡态所必需的最低的能量,叫做活化能;活化能表示这个反应进行所需的能量,要达到反应终点所必需越过的能垒;反应进程中能垒的高度,即活化能的大小,决定了一个反应的反应速度,活化能越小反应越容易进行^[5]。这三个核心内容讲清楚后再引领学生分析势能-距离图:第一组是四条势能斥力线,代表自由基与单体靠近时势能随距离缩短而增加的情况。有机化学中的反应粒子,在这里则是指自由基和单体,它们也必须要相互靠近,乃至发生有效碰撞。在靠近的过程中,粒子之间距离缩短,同时势能也随之增大。第二组曲线是两条 Morse 曲线,代表形成键的稳定性。两组曲线的交点代表单体与自由基反应的过渡态,交点处键合和未键合状态的势能相同。交点处与成键前反应物所对应的位能水平线之间的能量差也就是活化能^[4]。通过研究自由基与单体四种反应的各自活化能的大小来了解反应的速率,从而得出结论——“决定速率的大小主要由自由基的活性大小决定”。

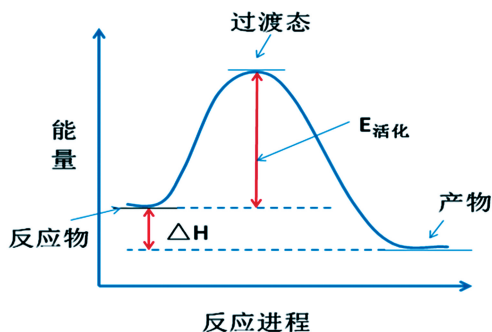


图1 化学反应中的能量变化

Figure 1 Energy change in chemical reaction

3 过渡状态活性中间体及活化能知识在高化中的应用

化合物要进行反应,根据过渡态理论必须通过光照、加热或加引发剂使反应物分子从外界取得足够

的动能(活化能)实现分子间有效碰撞,形成旧键断开新键初形成的最不稳定的过渡状态(TS),然后放出能量,变成更稳定的产物。但由于在同样的反应条件下可以形成多个稳定性不同的过渡状态,这样就造成了反应方向的竞争问题。此外,一个化学反应的方向和速度取决于所形成的过渡状态(TS)或活性中间体能量高低,TS 能量越低(越稳定),则反应所需的活化能也越低,在同等条件则容易形成并优先发生反应。活化能高低近似取决于活性中间体的能量高低,而活性中间体的能量高低又可通过其结构来估计。这样就能把问题加以简化:只要通过分析所形成的活性中间体的结构就可以对活性中间体稳定性的大小作比较^[5]。在潘祖仁版《高分子化学》中有这样一句话:“链自由基向大分子转移一般发生在叔碳原子上”^[6]。学生看书时往往是一略而过而不进行深入思考,于是在课程教学中我就会对学生加以追问,并让他们尝试用学过的知识去解答这个问题。问题的答案是高分子链上同时含有仲氢和叔氢时,链自由基若夺取其上的仲氢和叔氢时,则分别形成相应的仲碳自由基和叔碳自由基,由于超共轭效应,自由基的稳定性顺序为:叔碳自由基>仲碳自由基>伯碳自由基,需要强调的是在反应中越稳定的活性中间体越易形成,活化能越低,其在竞争反应中则优先进行。因此,在上述链转移的竞争反应中活性中间体叔碳自由基更容易形成,故一般链转移反应往往夺取的是叔氢^[6]。

当讲到自由基聚合双基终止部分,会提到有两种方式歧化终止和偶合终止。而每种单体自由基聚合采取何种双基终止的方式,以及歧化和偶合终止的比例跟单体的结构和聚合反应温度都有关。如果只是告诉学生:“一般来说,自由基聚合中,苯乙烯以偶合终止为主,醋酸乙烯酯以歧化终止为主,PMMA 偶合歧化兼有。”这样教学便沦落为单方面的现有结论的灌输,学生知其然而不知其所以然。因此在课上,我会首先分析两种终止方式其反应的活化能不同,歧化终止涉及到活泼氢的夺取,涉及到键的断裂,故活化能要比偶合终止高。如果单体结构上可被抽提的氢越多,则有利于歧化终止的发生;如果聚合温度较高能提供足够的能量,则有利于活化能较高的歧化终止反应的发生;如果单体上所带基团的共轭稳定效应很弱,则相应的链自由基活性很高,则有利于歧化终止的发生。当从化学角度讲清楚原理后,再来结合分析实例:醋酸乙烯酯的结构上含有多个活性氢,且其相应自由基活性很大,故以歧化终止为主;苯乙烯其结构上具有共轭稳定性很强的苯环,其自由基不活泼,因此以偶合终止为主。一旦从源头上讲清机理,那么就可以运用理论进行分析,起到举一反三的效果。学习高化就是一个理解的过程,理解得透彻,学得也更深入。

4 结束语

化学理论的基本知识与高分子化学知识体系中存在千丝万缕的联系,课程与课程之间也不是相互独立的,而是可以相辅相成,相互印证,相互贯通。而在学生的学习中前学知识与现学知识往往是割裂的,因此如果能在高分子化学课程的教学充分引导学生用以前学的化学理论知识去理解和解决高分子化学中的相应内容,不仅可以起到温故而知新,学以致用教学效果,而且通过在课堂中展开讨论可以营造活跃、能动的学习氛围,从而体会到学习的乐趣与收获。

参考文献:

- [1] 钱家盛,章于川. 化工高等教育,2001,1:15~18.
- [2] 陈静,侯文华. 大学化学,2013,28(3):19~23.
- [3] 张高文,龚兴厚,李学峰,高分子通报,2013,8:76~78
- [4] 潘祖仁. 高分子化学. 第五版. 北京:化学工业出版社,2007.
- [5] 徐寿昌. 有机化学. 第二版. 北京:高等教育出版社,2006.
- [6] 何冰晶,蒋华江,王庆丰等. 高分子通报,2011,3:105~108.

The Effective Integration of Chemical Theoretical Knowledge in Polymer Chemistry Teaching

HE Bing-jing^{*}, LIU Wei-jun, XIAO Sheng-wei, WANG Qing-feng

(School of Pharmaceutical and Materials Engineering, Taizhou University, Taizhou 318000, China)

Abstract:《Polymer Chemistry》is an important basic course of polymer materials and engineering. A lot of basic chemical theoretical knowledge is integrated into polymer chemistry, so the introduction of relevant basic chemical theoretical knowledge in polymer chemistry teaching will help students overcome the fear of difficulty, improve their interest in learning, help students understand the key and difficult points, and effectively improve the teaching effect. According to the teaching practice, this paper introduces some examples and experience of the effective integration of basic chemical theory knowledge such as free radical, activation energy and transition state into polymer chemistry teaching. Practice shows that the effect of “teaching” and “learning” can be obviously improved by “seeking new knowledge from old knowledge”.

Key words: Polymer chemistry; Chemical theoretical knowledge; Teaching