

《高分子化学》课程中开环聚合教学口诀及解析

刘伯军¹, 付中禹¹, 张明耀^{1*}, 张会轩^{1,2}

(1. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012; 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要:开环聚合反应是高分子化学中的一类重要反应,但因开环聚合过程既涉及到了逐步聚合和连锁聚合的特点,又涉及到了阴离子聚合和阳离子聚合的基本方式,因此开环聚合反应一直都是《高分子化学》课堂教学的难点。笔者从课堂实际角度出发,结合开环聚合的基本概念和特征总结出一套口诀用于《高分子化学》中开环聚合反应章节教学,并详细解释了口诀中所归纳的知识点。希望用口诀教学的模式深入浅出地教授开环聚合章节,克服开环聚合教学过程中的难点。

关键词:高分子化学; 开环聚合; 口诀教学

引言

开环聚合是《高分子化学》课程中的重要章节,也是高分子化工的基石之一,是制备高分子表面活性剂、特种高分子材料以及无机(或半无机)高分子材料的重要方法^[1]。开环聚合是环状单体开环而后聚合成线性聚合物的反应,其反应过程既受到热力学的控制,又受到动力学因素的影响。其机理包含了逐步聚合和连锁聚合特征同时,又涵盖了阴离子聚合和阳离子聚合的双重属性,因此开环聚合一直以来都是高分子化学教学过程中的难点。

口诀教学是一种新的教学模式,其方法是将课程的核心内容变成记忆口诀,这样在方便记忆的同时,学生可以系统掌握口诀中所涵盖的知识点,是知识集中的展现形式。口诀教学法多用于初等教育^[2],如大家最为熟悉的乘法口诀表和字母顺序表等均属于口诀教学法中的内容。近些年来,随着高校教学改革的深入发展,口诀教学法也逐渐被应用到了高等院校的教学中,如周枫等人将口诀教学法应用到了《生物化学》教学过程中,将生物化学中分散的知识点进行整合成方便记忆的口诀,最终提高了其课堂教学效果,也方便学生复习^[3]。朱夺宝更是将口诀教学法应用到了《线性代数》教学中去,将《线性代数》教学过程当中的“初等变换”、“矩阵乘法”、“求解线性方程组”等内容变成口诀,提高教学效率的同时,更增强了课程的趣味性^[4]。目前,口诀教学法除了应用到了上述化学、数学等基础学科外,也应用到了机械基础、电工电子等专业性较强的学科,均取得了很好的教学效果^[5,6]。因此,在《高分子化学》教学过程中使用口诀教学法也会起到“化零为整,事半功倍”的教学效果。本文将《高分子化学》教学中“开环聚合”章节教学内容编制成口诀,并具体分析了口诀内容的扩展含义,供各位教师参考,也可以作为学生复习的手段之一。

1 “开环聚合”口诀及解析

在《高分子化学》教学课程中,“开环聚合”章节一般安排在课程的后半阶段,这主要是因为“开环聚合”的相关内容涉及到了连锁聚合、逐步聚合、阴离子聚合以及阳离子聚合的相关知识。关于上述几种聚合方法学习方法及解析,大家可以参考黄美荣、王建国、陈学刚等学者的研究成果,本文不作重复讲解^[7~11]。本文只对“开环聚合”章节口诀进行归纳,并进行详细解析。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.04.011

收稿:2020-02-05;修回:2021-01-03;

作者简介:刘伯军,博士,主要从事微球基高分子材料及乳液聚合研究。E-mail:liubaijun111@126.com;

* 通讯联系人:张明耀,教授,主要从事聚合物改性剂纤维复合材料研究。E-mail:zmy@mail.ccut.edu.cn.

“开环单体为四类,醚酯酰胺及缩醛;反应机理分两种,逐步连锁各半边;氧硫氮类阴离子,三级氧鎢硫引发。阴阳离子双属性,电负平衡断归属。

开环聚合靠张力,三四容易五六难;评价张力有三点,元素取代与大小;变形愈大张力大,焓值为负稳定差。

热力因素断能否,动力因素判快慢;攻环断裂离子对,络合增长成大环;
逐步特性规律显,聚合解聚平衡间。”

以上18句口诀就是“开环聚合”章节所涵盖的知识点,下面对口诀中的具体内容做详细解析。“开环单体分四类,醚酯酰胺及缩醛”这两句是强调开环聚合的单体组成,即包含环醚、环酯、环酰胺以及环缩醛等,这两句口诀表达出什么样的单体可以进行开环聚合反应,也间接指明了开环聚合的基本组成和种类。“反应机理分两种,连锁逐步各半边”这两句是表达开环聚合的反应属性,既包含连锁聚合,也包含逐步聚合。尽管多数开环聚合反应均为连锁聚合机理,但在聚合反应特点中却常常是符合逐步聚合的特点,如开环聚合过程中其分子量随着转化率的升高而逐渐变大,聚合速率常数接近逐步聚合等,因此在口诀中强调“连锁逐步各半边”是希望学生学习过程中不要片面地去理解开环聚合反应。“氧硫氮类阴离子,三级氧鎢硫引发”这两句是阐述开环聚合的引发体系组成,如氧阴离子、硫阴离子、氮阴离子等,也可以是三级氧鎢离子、硫离子等。“阴阳离子双属性,电负平衡断归属”这两句说明了开环聚合包含阴离子聚合和阳离子聚合双重属性和阴阳离子聚合的判断依据。以实际开环聚合反应为例,环氧乙烷是结构最为简单的开环聚合单体,因为三元环自身张力大,且氧原子与碳原子之间的电负性差距也大,因此其原子层外电荷密度分布不均,氧原子周围电子云密度大,显示为负电荷,而碳原子周围因为电子云密度小而呈现出正电荷,因此缺少电荷的碳原子容易受到阴离子进攻,而氧原子容易受到阳离子的进攻,因此环氧乙烷即可以进行阴离子聚合,也可以进行阳离子聚合。

“开环聚合靠张力,三四容易五六难”是指三元和四元环状单体容易发生开环聚合反应,而五元环和六元环状单体不容易发生开环聚合反应。三元环和四元环自身张力较大,热力学上有很大的开环倾向,因此容易发生开环聚合。而五六元环的环张力较小,因此在热力学上开环聚合的倾向就相对较弱。“评价张力有三点,元素取代与大小”这两句口诀是强调影响环张力大小的因素共有三点,分别是环上元素的组成、取代基的种类以及环的大小。元素组成对于开环聚合能力至关重要,这主要是因为杂原子种类不同,其电负性和原子半径不同,因此在环结构中导致电子云排布会有很大的差异,进而影响了开环聚合反应机理和方式。而取代基的影响则要分成两个方面来进行衡量,如果取代基团较小,则不影响开环聚合反应;反之,取代基较大,由于空间斥力的影响,易于成环而不易开环聚合。环的大小是决定开环聚合的重要因素,环的大小不同,其变形程度也就不同,开环聚合中把环烷键角与正常键角差值的一半定义为变形程度,变形程度越大,开环的倾向也就越加明显,热力学上表现为其聚合热为负,不稳定,因此发生开环聚合,“变形愈大张力大,焓值为负稳定差”说的就是这个道理。

“热力因素断能否,动力因素判快慢”这两句表明开环聚合反应是受到热力学因素和动力学因素的双重控制,热力学上的不稳定状态,也就是说吉布斯自由能差值为负时,才能够进行开环聚合。而开环聚合的速度则是受到动力学因素的影响,如引发剂的种类,聚合反应机理,聚合反应具体条件都会直接影响开环聚合反应的速率。“攻环断裂离子对,络合增长成大环”这两句是说开环聚合反应的两类机理或者说是其动力学过程,开环聚合的第一类机理是引发聚合反应后,引发剂直接进攻环状单体,进而导致环状单体直接发生键的断裂,引发剂在环状单体断裂处插入最终形成离子对,而进一步增长的过程中,是环状单体直接以插入离子对的方式进行增长,最终形大分子;而第二种机理是引发聚合反应后,引发剂首先与环状单体发生络合,络合成中间体而形成两性离子活性种,在分子链继续增长形成足够大的环时才能使其两端离子靠近,让单体插入进行链增长。“逐步特性规律显,聚合解聚平衡间”,口诀的最后两句是说开环聚合的反应特点与逐步聚合相似,其分子量的增长随转化率的增加而增加,聚合速率常数也接近于逐步聚合,且在聚合过程中存在聚合和解聚平衡,开环聚合是一个动态的聚合过程,是一个从不稳定向稳定过

渡的过程。以上就是《高分子化学》开环聚合章节口诀的介绍及解析,值得指出的是口诀教学方法是知识的集中和总结,不是死记硬背的教学模式,是从发散到具体,再从具体到发散的过程,熟练掌握上述口诀并加以消化,开环聚合章节的难点就会迎刃而解。

2 结语

口诀教学是一种集成是的教学模式,其可以将零散的知识整体体现在简短的口诀中,进而加强学生对知识的理解和整体的系统掌握程度,在教学过程中起到事半功倍的作用。《高分子化学》教学过程中的口诀需要广大师生进行进一步完善和凝练,最终实现“把书读厚,再读薄”的过程,让各个零散的知识点融入科研实践中去,提高广大师生对《高分子化学》知识的理解。

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学. 第四版. 北京:化学工业出版社,2007,201~218.
- [2] 孔祥华, 蒋明玉. 教学与管理,2011,29:52~54.
- [3] 周 枫,魏韶锋,刘 洋,马越兴,王馨. 医学理论与实践,2018, 31:2363~2365.
- [4] 朱夺宝. 数学学习与研究,2017,1:17.
- [5] 吴继霞. 职业,2013,10:137.
- [6] 王雪芳. 中国职业技术教育,2009,14:57~58.
- [7] 黄美荣. 大学化学,2001,16:35~38.
- [8] 黄美荣. 建材高教理论与实践,1999,1:77~79.
- [9] 王建国. 高分子通报,2006,8:88~92.
- [10] 陈学刚,华静,胡海青. 高分子通报,2016,2:94~99.

A Pithy Formula and Analysis of the Ring-opening Polymerization Teaching in Polymer Chemistry Course

LIU Bai-jun¹, FU Zhong-yu¹, ZHANG Ming-yao^{1*}, ZHANG Hui-xuan^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Ring-opening polymerization is one of important chemical reactions in chemical industry, and also is very hard section in the polymer chemistry course due to it contains many features such as chain polymerization, stepwise polymerization, and cationic (or anionic) polymerization. The authors developed a series of pithy formula about ring-opening polymerization to guide the teaching course based on the features of ring-opening polymerization reaction during the practical teaching process. Moreover, the detailed illustrations could be expressed by this manuscript. The authors hope this kind of pithy formula can provide helps to teachers and students, and decrease the teaching difficulties of ring-opening polymerization section. This manuscript can help students clearly understand the mechanisms and kinetics in ring-opening polymerization.

Key words: Polymer chemistry; Ring-opening polymerization; Pithy formula teaching