

强化知识内化能力培养的教学模式研究 ——以“聚合动力学”教学为例

杨建国*, 夏友谊, 万玉保

(安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243002)

摘要:知识“内化”是个体对接收到的知识进行消化吸收、重构为学科思维的过程, 可以通过梳理相关知识的研究主线、明确其基本研究方法、理清知识模块间的相互联系, 构筑立体交叉知识网络体系等途径加强学生知识内化、运用能力的培养。本文以“聚合动力学”教学为例, 介绍了针对上述理念的具体教学设计; 以等活性假定作为贯穿聚合动力学知识体系的研究和学习主线, 利用微分处理、积分处理分别作为链式聚合、逐步聚合相关计算的基本方法; 将动力学链长作为关联聚合度与聚合速率的桥梁, 将竞聚率作为关联共聚物组成、序列结构与单体消耗速率的桥梁。

关键词:高分子化学; 聚合动力学; 等活性假定; 动力学链长; 竞聚率

引言

知识“内化”是知识在个体思维中的一种存储形式, 是指个体将接收到的知识内涵、外延和结构进行总结、消化吸收、重构为个体学科思维, 使已形成的“知识图式”不断丰富过程^[1]。对专业教师来说, 为提高教学质量和教学效率, 就需要在教学过程中加强学生专业知识内化和运用能力的培养。《高分子化学》是高分子材料类专业的核心课程之一, 课程内容涵盖聚合反应和高分子化学反应的基本概念与理论, 对该课程知识的掌握程度和运用能力关系到后续专业课程的学习效果^[2,3]。因此通过课程教学, 使学生将所接收到的高分子化学知识进行内化是该课程教学目标的重要组成部分。在多年的高分子化学教学实践中, 笔者通过梳理相关知识的研究主线、明确其基本研究方法、理清知识模块间的相互联系, 为学生构筑立体交叉的知识网络体系等途径, 加强学生的知识内化能力、运用能力的培养, 取得了较好的教学效果。以下将以聚合动力学教学为例进行详细说明。

1 聚合动力学知识谱图分析

聚合动力学在高分子科学研究中具有非常重要的地位^[4], 主要研究聚合速率、聚合度(相对分子质量)及其分布与单体浓度、引发剂浓度、聚合反应温度等因素之间的定量关系^[5]。这部分内容知识点多、方程推导过程繁杂, 是教学的重点和难点; 为使学生较好地理解和掌握相关内容, 首先需要明确聚合动力学的知识结构, 清楚聚合动力学的教学重点。

按照聚合反应机理和动力学特征, 聚合反应可分为链式聚合、逐步聚合两大类。按照参与聚合反应的单体种类, 链式聚合可分为均聚合、共聚^[6]; 逐步聚合按照聚合产物分子几何形态可分为线形和非线形逐步聚合, 而非线形逐步聚合又包括支化形和体形逐步聚合(其中体形逐步聚合是教学重点)^[7]。不同类型的聚合反应, 其动力学教学侧重点不同。对聚合反应动力学知识结构分析总结如图1所示: 链式均聚动力学重点关注的是聚合速率、聚合度及其分布; 由于共聚物的性能取决于共聚物的结构与组成, 所以链式共聚动力学则是以共聚速率为基础重点讨论共聚物的组成(瞬时组成、平均组成)及其序列结构分

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.05.010

收稿: 2019-04-16; 修回: 2020-01-10;

基金项目: 安徽省质量工程项目(2016zy019, 2017zhkt064);

* 通讯联系人: 杨建国(1973-), 男, 副教授, 主要从事高分子材料研究和高分子专业教学工作。E-mail: jgyang@ahut.edu.cn.

布。线型逐步聚合动力学则关注其聚合速率、聚合度及其分布,而体型逐步聚合动力学则以凝胶点的计算和预测为重点^[8]。下文将以图 1 为基础,分析贯穿在聚合动力学知识体系中的研究主线(研究思路和方法),梳理各知识模块之间的相互联系,希望为学生构建立体交叉的聚合动力学知识图式,实现知识内化。

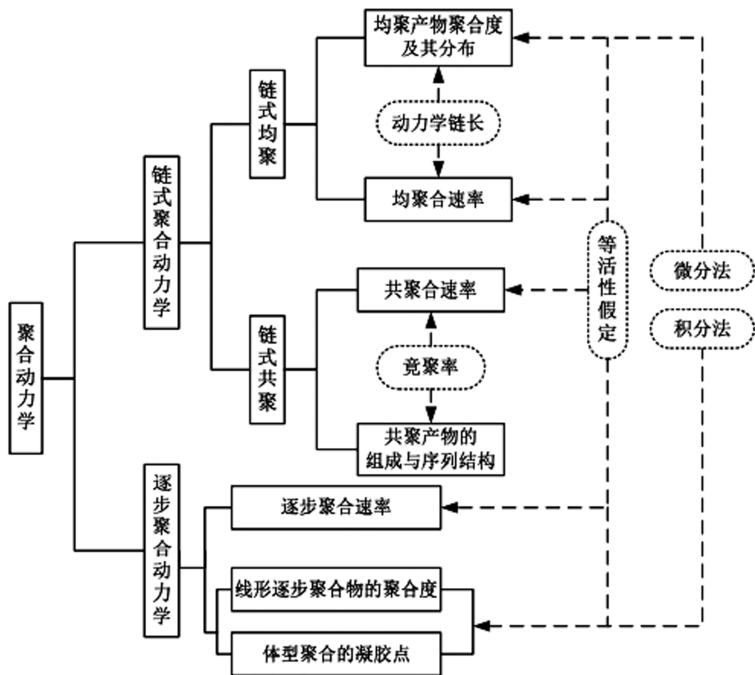


图 1 聚合动力学知识图谱

Figure 1 Knowledge structure graph of polymerization kinetics

2 贯穿在聚合动力学知识体系中的研究主线——等活性假定

链式聚合中,不同链长的活性种(自由基、阳离子、阴离子或配离子)连续重复地与单体发生加成反应使活性链增长,假定不同链长的活性中心反应活性相等(等活性假定),则不同链长的活性种与单体进行加成反应时便具有相同的反应速率常数,进而结合稳态、大分子长链等假定便可以得到用单体消耗速率表达的聚合速率方程。在逐步聚合中,不同链长的聚合物所携带的官能团之间相互反应使聚合度变大,假定不同大小的聚合物分子所携带的同种官能团反应活性相等,这样每步增长反应的反应速率常数(和平衡常数)相同,就可用官能团消耗速率来表达逐步聚合速率。

为使学生对等活性假定理论知识内化吸收,笔者在教学过程中从以下方面引导学生进行总结和归纳:链式聚合和逐步聚合速率方程都是以等活性为基础,链式聚合的反应位点是自由基或离子活性中心,而逐步聚合的反应位点是官能团,因此等活性假定实质上是指在聚合反应中同类反应位点反应活性相等、成键能力相同,也即成键概率相同(在逐步聚合中,反应程度可以看作成键概率的定量描述^[5])。正是由于有了等活性假定,才能利用统计学原理推演链式聚合、线形逐步聚合的相对分子质量分布函数,共聚物组成微分方程和链段序列分布函数以及体型逐步聚合的凝胶点。应该说,等活性假定是打开聚合动力学知识库的金钥匙,也是整个聚合动力学的研究主线和基础。

3 聚合度计算的数学处理方法

聚合度(相对分子质量)是影响聚合物性能的关键指标,通过动力学研究能够明确影响聚合度的因

素,可为控制聚合产物的聚合度提供理论依据。而聚合度是指聚合物分子链中所包含的结构单元数目,所以聚合度计算的核心问题应该从聚合物分子数和结构单元数两个角度予以解决^[8]。反应机理不同,结构单元的生成方式不同,聚合体系中的聚合物分子数计算方法也不同。

3.1 微分处理是链式聚合聚合度、共聚物组成计算的基本方法

在链式聚合中,单体通过与活性种加成反应而转化为结构单元,大分子的形成瞬间完成。聚合过程中结构单元数目和聚合产物分子数总是处于动态变化状态,因此只能用微分的思想来处理聚合度计算问题,即用结构单元的生成速率(单体的消耗速率、即聚合速率)与聚合物的生成速率的比值来求取^[8]。在实际教学中,笔者在自由基聚合章节重点讲授了微分处理的思想以及利用该方法推导自由基聚合聚合度计算公式的过程。而到了离子聚合相关章节,则采用了以下方法:对于阳离子聚合,引导学生分析其动力学特点,并结合微分处理法推导其聚合度计算方程;而对于阴离子聚合,由于不存在链转移和链终止,且引发剂在引发阶段已全部转化为活性种,各链增长同步进行,每个活性增长链的增长几率相等。因此,对于阴离子聚合,聚合度就等于已经消耗的单体量除以活性增长链的数量。这样学生便能明确微分处理方法的适用范围和注意事项。以下将以二元共聚物组成微分方程的推导过程为例说明微分法的具体应用:共聚物中两单体单元数量比与两单体的消耗速率密切相关,因此共聚物中的两单体单元的数量比应该等于两单体消耗速率比 $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{-d[M_1]/dt}{-d[M_2]/dt} = \frac{R_{21} + R_{11}}{R_{12} + R_{22}}$,是一个微分瞬时量,因此其推导结果可用于描述共聚物瞬时组成与单体瞬时组成之间的定量关系^[5]。

笔者还从以下方面加深学生对微分处理法的理解:聚合速率、大分子生成速率都是微分量,两者比值仍是一个微分量,即其比值是瞬时聚合度。除阴离子聚合外,其它链式聚合产物的聚合度并不随时间(或单体转化率)改变而改变,因此在低转化率时,瞬时聚合度可以看作是此阶段聚合产物的平均聚合度。同样的道理,基于单体消耗速率推导的共聚物组成也是共聚物的瞬时组成。

3.2 积分处理是逐步聚合聚合度、凝胶点计算的基本方法

在逐步聚合反应过程中,单体在起始阶段就很快地转化为低聚体;从而形成结构单元,因此聚合体系中结构单元数量是确定的。由于其逐步增长的动力学特性,决定了当反应程度一定时,体系中的聚合物分子数是确定的。按照反应程度的定义^[8],官能团反应程度本身是一个积分量,根据反应程度与聚合物分子数的关系,就可以利用积分处理方法计算出聚合物分子数,从而得到聚合度,笔者曾对此进行过较为详细的推导^[9]。在课堂教学中,笔者课堂重点讲授了利用积分处理法,推导2-2线形缩聚体系的聚合度计算公式,进而引导学生将这一方法用于其它线形聚合体系聚合度计算公式的推导,培养学生的知识运用和内化能力。

以下以等摩尔二元酸与二元醇组成的线形缩聚体系聚合度计算为例说明积分法的具体运用^[5]: (1)起始时刻 $t=0$,反应程度 $p=0$,假设体系中二元酸与二元醇的物质的量为 1mol ; (2)到达 $t=t$ 时刻,反应程度 $p=p$,则剩余的羧基或羟基数量为 $2-2p$,因为平均每个聚酯分子含 1 个羧基或羧基,所以此时体系中的聚合体分子数为 $N=2-2p$,因此产物的聚合度 $\overline{X_n} = \text{结构单元总数}/\text{大分子数} = 2/(2-2p) = 1/(1-p)$ 。

4 联结聚合动力学知识模块的两道桥梁

4.1 动力学链长——关联聚合度与聚合速率的桥梁

前已述及,链式聚合利用微分处理的方法解决聚合度计算问题,即用单体的消耗速率(聚合速率)与大分子生成速率的比值计算聚合度,大分子的生成速率包括双基终止生成大分子速率以及链转移(向单体、引发剂、溶剂等转移)生成大分子的速率。在聚合度方程的推导过程中,引入了一个微分量——动力学链长作为聚合度与聚合速率之间的桥梁,使得链式聚合的聚合度计算变得简单便捷。动力学链长是指

一个活性中心从产生到消失期间消耗的单体数目^[5]。在对自由基聚合动力学进行总结时,笔者引导学生认识到动力学链长描述了活性中心在链式反应中传递的次数,是一个用于计算聚合度的中间量,应用它能够使聚合度计算过程和计算公式简化,加深学生对动力学链长桥梁作用的理解。

4.2 竞聚率——关联共聚物组成、序列结构与单体消耗速率的桥梁

共聚单体的消耗速率决定了相应结构单元在共聚物分子链中瞬时摩尔分率、平均含量和序列长度;为便于计算和简化,在二元共聚组成微分方程的推导过程中,引入了竞聚率 r ,作为关联共聚物组成、序列结构与单体消耗速率的桥梁。在教学过程中,引导学生从竞聚率定义出发,深入理解竞聚率是单体相对活性和活性种均具或共聚倾向的定量描述,进而理解其桥梁作用;并根据不同体系的竞聚率组合,分析共聚行为和共聚物组成,将相关知识加以运用。例如,当 $r_1 > 1$ 、 $r_2 < 1$ 时, $k_{11} > k_{12}$ 、 $k_{22} < k_{21}$, $M_1^{\cdot}$ 、 $M_2^{\cdot}$ 自由基优先与 M_1 均聚,共聚物中 M_1 单元含量较多,也优先形成较长的 M_1 序列;利用这一桥梁,也使共聚物(瞬时/平均)组成方程、序列长度分布方程的数学形式得以简化^[10]。

5 小结

聚合动力学是高分子化学重要内容组成部分,为构筑立体交叉的聚合动力学知识网络体系,在教学设计中纵向上应该以等活性理论作为贯穿聚合动力学知识体系的研究主线;在横向上则需要利用微分处理作为链式均聚产物聚合度、共聚产物组成的基本方法,同时利用积分处理作为逐步聚合产物聚合度算的基本方法。在研究知识模块内部联系时,则应将动力学链长作为关联聚合度与聚合速率的桥梁;将竞聚率作为关联共聚物组成、序列结构与单体消耗速率的桥梁。

参考文献:

- [1] 段景智,宋金启,陈晶璞. 教学研究, 2002, 25(4): 289~292.
- [2] 王国建. 高分子通报, 2006, 8: 88~92.
- [3] 黄美荣. 建材高教理论与实践, 1999, 1: 77~79
- [4] 罗正鸿,李军,詹晓力,阳永荣. 高分子通报, 2004, 2: 91~95, 102.
- [5] 潘祖仁. 高分子化学. 第五版. 北京: 化学工业出版社, 2011, 22~122.
- [6] 唐黎明,庾新林. 高分子化学. 第二版. 北京: 清华大学出版社, 2016, 105.
- [7] 卢江,梁晖. 高分子化学. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2010, 17~18.
- [8] 王槐三,寇晓康. 高分子化学教程. 第二版. 北京: 科学出版社, 2007, 45~155.
- [9] 杨建国. 高分子通报, 2011, 1: 109~112.
- [10] 张兴英,程珏,赵京波,鲁建民. 高分子化学. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2013, 82~108.

Teaching Mode Reform to Strengthen the Cultivation of Knowledge Internalization Ability

YANG Jian-guo^{*}, XIA You-yi, WAN Yu-bao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: The internalization of knowledge is a process in which an individual digests and absorbs the received knowledge and convert it to discipline thought. The students' knowledge internalization and application ability can be trained by sorting out the main line of research, finding out the basic research methods and the interconnection of knowledge modules, building interchange knowledge system. Taking the teaching of "Polymerization Dynamics" as an example, the specific teaching design of the above ideas is introduced: The equal reactivity hypothesis as research principal line runs through the knowledge system of polymerization kinetics. Differential and integral are used as the basic methods of related calculation for chain polymerization and stepwise polymerization, respectively. Dynamic chain length is regarded as the bridge between the degree of polymerization and the rate of polymerization, and the reactivity ratio as the bridge of the composition, segment sequence of copolymers between copolymerization rate.

Key words: Polymer chemistry; Polymerization kinetics; Equal reactivity hypothesis; Kinetic chain length; Reactivity ratio