



对比教学法在《高分子化学》教学中的运用

陈学刚*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042)

摘要:针对高分子化学课程的特点,将对比教学法应用于高分子化学的教学实践进行了总结。重点对对比方法在基本原理、基本概念及聚合物应用等方面的应用进行了阐述,目的在于举一反三,在《高分子化学》的教学实践中发挥这一方法的优势。实践证明,该方法对提高高分子化学的教学效果具有明显的促进作用,值得推广。

关键词:对比教学法; 高分子化学; 教学效果

引言

高分子化学、高分子物理和高分子工程(加工)一起构成高分子科学的三大基石。高分子化学也是高分子相关各培养层次理工科专业最重要的专业基础课之一,对于后续课程如高分子物理、聚合反应工程、高分子成型加工等专业课的学习,乃至以后从事相关的工作和研究都起着非常重要的作用。高分子化学所涉及的原理复杂、概念众多、知识点分散,还会穿插许多具体聚合物品种的合成^[1]。因此,对高分子化学的教学和学习普遍还是具有一定难度的。从事高分子化学教学的专家和学者也在高分子化学的教学实践中不断探索新方法、新模式,对高分子化学的教学改革作了较多有益的尝试,这些都为提高我国高分子化学的教学水平提供了宝贵的经验^[2~6]。对比教学是一种广泛应用的教学方法,在化学教学中并不鲜见^[7,8]。尽管广大从事高分子化学教学的老师自觉不自觉地对该方法进行了应用,但是,尚未有完整有效的梳理和总结。本文将对比教学法在《高分子化学》的教学实践中的运用进行了系统的阐述和总结,希望藉此和教学同仁一同探讨,共同提高高分子化学的教学水平。

1 基本原理的对比

高分子化学以聚合反应为主线,达到对基本原理的深入理解始终是高分子化学教学的核心内容。运用对比教学法对连锁聚合和逐步聚合进行讲解和学习,可以更清楚地明晰各聚合机理之间的异同。连锁聚合中,以自由基聚合理论最为成熟,应用也最广泛。因此,如表1所示,分别从单体结构、是否需要活性种、聚合反应构成、聚合过程中体系组成及高聚合度的获得区间等方面对自由基聚合及逐步缩聚进行了比较。自由基聚合的单体多数是烯烃,逐步缩聚的单体需要有两个或以上的可反应的官能团。连锁聚合的重要特征就是聚合需要活性种,自由基聚合也不例外。对于自由基聚合来说,尽管通过热引发剂来产生活性种是主要的引发方式,但是也有其它多种方式产生活性种,比如热引发、光引发、高能射线辐照引发等多种产生活性种的引发方式。对于连锁聚合来说,一条高分子链的形成历经链引发、链增长、链终止等基元反应。而对于逐步缩合聚合来说,一条高分子链的形成实际是官能团之间的反复缩合来完成

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.09.009

收稿:2018-07-26;修回:2018-12-23;

基金项目:山东省精品课程(群)建设项目,2018 青岛科技大学教学研究项目;

* 通讯联系人:陈学刚(1974-),男,博士,副教授,主要从事功能高分子的分子设计及合成研究工作,主讲《高分子化学》、《功能与特种高分子材料》、《聚合物改性》等课程。E-mail: xgchen@qust.edu.cn.

的。因此,在聚合过程中的某一时刻,自由基聚合体系由单体和已经生成的高分子链形成,从一开始得到聚合物开始,聚合度就已然达到目标高聚合度,延长反应时间是为了提高转化率,而对于逐步缩合聚合来说,聚合过程的体系由一系列聚合度不同的低聚体构成,在聚合后期方可得到高分子量的聚合物,因此延长反应时间的目的是为了获得高聚合度。通过这些方面的对比,可以清楚地理解二者之间的差别,从而加深对连锁聚合和逐步聚合的理解,起到事半功倍的效果。

表 1 自由基聚合与逐步缩合聚合的对比
Table 1 Contrast of radical polymerization and step polymerization

聚合反应机理	单体结构特征	活性种	高分子链形成过程	聚合过程中体系组成	持续提高	高聚合度的获得区间
自由基聚合	不饱和键	需要	基元反应	单体+聚合物	转化率(C%)	聚合全程
逐步缩合聚合	可反应性官能团	不需要	反复缩合	一系列聚合度不同的同系物	反应程度(p)	聚合后期

我们在教学实践中,可以借助示意图来对比自由基聚合与逐步缩合聚合在聚合过程中的不同。如图 1 所示,自由基聚合在聚合伊始便得到了高聚合度分子链,只不过其数目非常少,随着聚合的进行,高分子链越来越多,单体含量越来越少,转化率随着聚合的进行逐渐提高。显然,在聚合过程中的某一时间点,体系由单体和生成的高分子链组成,并不存在聚合度停留在不同数值的中间产物。而逐步缩聚则正好相反,在聚合一开始的初期,单体迅即转变成二聚体、三聚体等低聚体,转化率在短时间内就达到很高,随着聚合的进行,低聚体进一步缩合成分子量更高的同系物。在聚合开始后的相当长区间,体系均由一系列低聚体构成,聚合度随聚合的进行逐渐提高,在聚合后期才可获得高聚合度的产物,体现逐步特征。正因为如此,在逐步聚合中,讨论转化率已然没有意义,而关注的是官能团的反应程度 p ,即已反应的官能团占起始官能团的百分比。逐步缩聚进行的程度正是通过反应程度来表示的,其与聚合度密切相关,即 $\overline{Xn} = 1/(1-p)$ 。

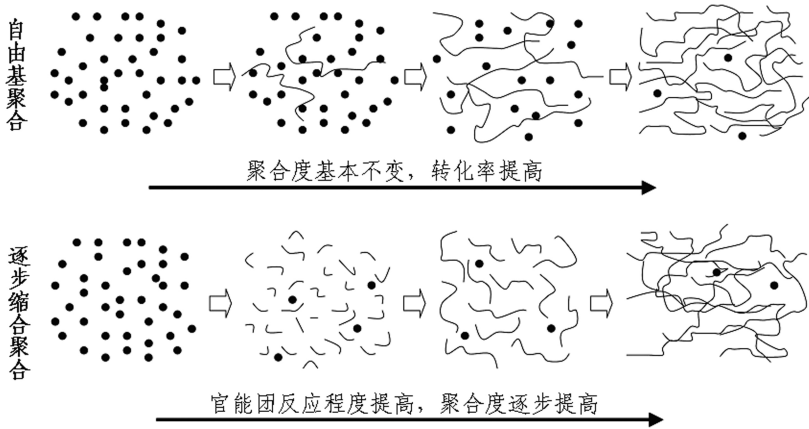


图 1 自由基聚合和逐步聚合过程对比示意图

Figure 1 Schematic diagram of contrast of radical polymerization and step polymerization

同样,对于同属连锁聚合的自由基聚合、阳离子聚合和阴离子聚合,教材对其从引发剂、单体聚合活性、活性中心、主要终止方式、阻聚剂、聚合速率及聚合温度等方面进行了比较(见教材中表 6-14^[1])。其中,需要特别注意区分的是这三种聚合机理其聚合所需要的活性种不同,因而其引发体系存在差异,即分别是:能加热产生均裂的物质(如 BPO、AIBN 等)、Lewis 酸等亲电试剂和 Lewis 碱等亲核试剂。从基元反应来看,其聚合特点也各不相同。慢引发、快增长、速终止是自由基聚合的特点;阳离子的特点是快引发、快增长、易转移、难终止;而阴离子聚合则是快引发、慢增长、无终止、无转移,因而体现活性聚合的特征。

对各类聚合机理从多个维度进行详细比对,可以加深学生对不同种聚合机理的理解,并深入掌握各聚合机理涉及的热力学及动力学问题,最终达到对知识系统化、精深化掌握的目的。

又如,连锁聚合由基元反应构成。就自由基聚合而言,基元反应一般包含链引发、链增长、链转移及链终止等基元反应。在教学过程中,可以分别从反应式、反应物、生成物、对体系自由基浓度影响及反应特征等进行比较(见表 2)。反应式的比较恰恰说明一条链的形成所历经的途径,这个比较容易理解。强调反应物和生成物的不同,既要对各基元反应进行独立区分,又要强调之间的相互承接联系。同时,自由基聚合以自由基为核心,关注其承续变化,从而关注其对体系自由基总浓度的影响对聚合过程非常有意义。从表中可以看出,四类基元反应中,链增长和链转移不会改变体系自由基的浓度,而产生自由基的链引发过程使自由基浓度增加,使自由基灭失的链终止过程则使自由基浓度降低。在自由基聚合速率方程的推导过程中,要使得稳态假设成立,及自由基浓度保持恒定,恰恰是需要链引发与链终止的速率相等,即 $R_i=R_t$ 。通过基元反应之间的比较,不仅明晰了各个基元反应之间的区别,也进一步强调了这些基元反应之间的联系,正是历经这些基元反应,才形成了一条条高分子链。因此,这些比较对于加深对自由基聚合机理的理解是很有帮助的。

表 2 自由基聚合各基元反应的对比

Table 2 The contrast of the elementary reactions in radical polymerization

基元反应	反应式	反应物	生成物	体系自由基浓度变化	特征
链引发	$I \xrightarrow{M} R \cdot \xrightarrow{M} RM \cdot$	引发剂+单体	自由基	增加	慢
链增长	$RM \cdot \xrightarrow{M} \cdots \xrightarrow{M} RM_n \cdot$	自由基+单体	自由基	不变	快
链转移	$RM_n \cdot \xrightarrow{Z} P + Z \cdot$	自由基+其它分子	高分子链+新自由基	不变	易
链终止	$2RM_n \cdot \longrightarrow P$	自由基+自由基	高分子链	降低	快

2 概念的对比

高分子化学涉及的概念非常多,有些概念比较抽象,难以掌握,通过对比教学法,往往起到事半功倍的效果,不仅对概念的掌握比较清晰,而且也会从不同角度加深对聚合原理主线的掌握。

比如,动力学链长(v)与聚合度($\overline{Xn}$)是一对既相互区别又相互联系的重要概念。动力学链长是一个活性种从引发到终止(灭活)期间所消耗的单体数,而聚合度是一条高分子链所包含的结构单元数。可见,动力学链长并不是实体长度,而是消耗的单体数量,是抽象的“长度”;聚合度并不是聚合反应的转化程度,可以理解为是大分子长度或者尺寸的量度。前者是对聚合过程的动态描述,后者是对高分子链中结构单元的静态统计。尽管概念不同,但二者之间确实存在一定关联。显然,如果存在链转移,那么链转移前、链转移后所消耗的单体都归于动力学链长,就终止方式均为歧化终止而言,此时的动力学链长从数值上来说是大于最终所得到的平均聚合度的(见图 2);只有当不存在链转移,且全部为歧化终止时,二者从数值上来说才是相等的。

此外,聚合度与聚合度分布、理想共聚与非理想共聚、共轭效应和极性效应、可控聚合与活性聚合、配位聚合与立构规整聚合、偶合终止与歧化终止、自由基等活性假定与官能团的等活性概念、转化率与反应程度、自由基聚合方法与逐步聚合方法等概念之间也可以进行有针对性的详尽对比。在 高分子化学的各个章节中,这类可对比概念不胜枚举,教学实践中要注意归纳对比,在这里不再赘述。

3 聚合物应用的对比

高分子化学尽管以聚合原理为主线,但是在阐述基本原理的过程中,往往需要借助具体的聚合物实例进行讲解,同时,从应用的角度来说,掌握一些重要聚合物的聚合实践也是必要的。同样,在讲述这些

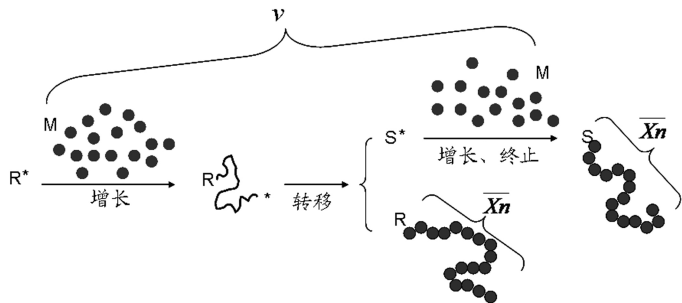


图 2 动力学链长(v)与聚合度($\overline{Xn}$)的比较

Figure 2 The contrast of the kinetic chain length(v)and the degree of polymerization ($\overline{Xn}$)

节段的时候,运用对比教学法既可加深对聚合原理的掌握,也对具体聚合物的合成过程有较深入的认识。在这里,我们举一两例简要说明。

丁二烯和苯乙烯共聚可以制备多种结构不同的聚合物,且有不同的用途,也是通过共聚合进行化学改性的典型例子。表 3 是丁二烯和苯乙烯进行不同共聚合的对比。主要有三种共聚类型:无规共聚、嵌段共聚及接枝共聚。从聚合机理来说,分别涉及自由基聚合和阴离子聚合。无规共聚物主要用作橡胶,即丁苯橡胶。丁苯橡胶的合成一般有乳聚丁苯和溶聚丁苯,前者为自由基聚合,采用乳液聚合方法;后者则是典型的阴离子聚合,采用溶液聚合方法。尽管两种聚合物的结构都是以两种结构单元在高分子主链中无规分布为特征,不过二者之间还是存在一些差别,主要涉及丁二烯结构单元的立体异构。其中,乳聚丁苯中,丁二烯以反-1,4 结构为主,在聚合后期通常会产生一定量的凝胶。溶聚丁苯中丁二烯单元的 1,2-结构往往可以通过结构调节剂进行调节,且一般不会产生凝胶。嵌段共聚以苯乙烯和丁二烯结构单元在主链中分段分布为特征,采用活性阴离子聚合获得,是热塑性弹性体比较重要的典型例子。高抗冲聚苯乙烯的制备是在苯乙烯聚合过程中加入适量的丁二烯单体,因此,一般说来,在最终的产品中是聚苯乙烯、聚(丁二烯-*g*-苯乙烯)及聚丁二烯的共混物,其中的接枝共聚物聚(丁二烯-*g*-苯乙烯)起着连接聚苯乙烯相和增韧分散相聚丁二烯相的相容剂的作用。

表 3 丁二烯与苯乙烯的不同共聚合之间的对比

Table 3 The contrast of the different copolymerization of butadiene and styrene

聚合类型	聚合品种	聚合机理	聚合物结构特征	主要用途
无规共聚	乳聚丁苯	自由基聚合	结构单元无规分布,其中丁二烯以反-1,4 为主,后期会产生凝胶	橡胶
	溶聚丁苯	阴离子聚合	结构单元无规分布,其中丁二烯单元 1,2-结构可调,顺-1,4 较乳聚丁苯稍高,基本无凝胶	橡胶
嵌段共聚	SBS	阴离子聚合	结构单元分段分布,丁二烯以顺-1,4 结构为主	热塑性弹性体
接枝共聚	HIPS	自由基聚合	聚苯乙烯/丁二烯- <i>g</i> -苯乙烯/聚丁二烯	塑料

另外,一些聚合物品种既可以采用逐步聚合来合成,也可以采用连锁机理来实现。如聚硅氧烷一般有两种聚合类型,即开环聚合和逐步聚合,前者采用八甲基环四硅氧烷为单体,属于阴离子连锁聚合机理,得到的聚合物分子量较高,主要用作涂料、粘合剂、密封材料、绝缘材料等;后者采用二甲基二氯硅烷为单体,属于逐步缩合聚合机理,聚合物分子量较低,主要用作消泡剂、纤维整理剂及润滑剂等。通过对具体聚合物的对比教学,让学生能够从单体、机理、用途等多个维度去掌握聚合物的不同,从而最终达到对聚合机理及聚合物合成方法的系统掌握。

高分子化学这门课以聚合机理为主线,脉络清晰,但是沿主线所涉及的概念繁杂、知识点众多。恰当地运用对比法对聚合原理、概念及聚合物应用等进行教学和学习,对于厘清各种聚合机理的内在区别、准

确理解各知识点及概念以及对具体聚合物的综合认识是非常有帮助的,对于提高学习效率和对高分子化学知识的深入全面掌握效果显著,值得总结推广。

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.
- [2] 陈雪萍,李伯耿. 高分子通报,2008,6:60~63.
- [3] 曹可生,赵晓军,高航. 高分子通报,2014,7:112~119.
- [4] 王国建. 高分子通报,2012,11:97~100.
- [5] 黄美荣,李新贵. 高分子通报,2004,(2):96~102.
- [6] Huang MR, Tao T, Li XG, Gong QC. Am J Phys, 2007, 75(9):839~843.
- [7] 陈勇. 广州化工,2015,43(13):194~195.
- [8] 樊月琴. 忻州师范学院学报,2002,18(2):51~52.

Contrast Teaching Method in Teaching of Polymer Chemistry

CHEN Xue-gang*

*(College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology,
Qingdao 266042, China)*

Abstract: According to the features of the polymer chemistry course, the teaching practices of contrast teaching method applied to polymer chemistry are summarized. The contrast method in polymerization principles, basic concepts and polymers are discussed, and the aim is to draw inferences about other cases and take advantage of this method in the course of polymer chemistry. The practices show that, the contrast method has obvious improvement in teaching effects of polymer chemistry course and is worth popularizing.

Key words: Contrast teaching; Polymer chemistry; Teaching effect