

网格化教学设计课程“自由基聚合中的引发剂”

孙金煜,钱 军*,陈 涛

(华东理工大学,材料科学与工程学院高分子材料系,上海 200237)

摘要:自由基聚合生产工艺基础是《聚合物制备工程》课程中非常重要的一章,主要涉及本体聚合、乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合四种聚合方法,而引发剂的选择和利用将极大地影响这四种聚合的效果。正确掌握引发剂的种类、特性、动力学过程以及不同种类引发剂在不同聚合反应中的选择规则,对于控制自由基聚合非常重要。但是由于引发剂种类繁多,且特性各不相同,学生在理解和记忆时往往会出现偏差,最终在实际生产中导致聚合失败。本文将利用网格化的教学方法,帮助学生建立引发剂的记忆网格。本着循序渐进与“高难度高速度”相结合的原则,利用网格化的课程设计,通过精心的“导课”,深入浅出的“正课”以及探索求知的“结课”,将繁杂的内容通过网格呈现给学生,并将复杂的动力学公式,分解成简单容易理解的基本方程呈现给学生,克服学生在学习过程中的畏难情绪,促进学生发挥主观能动性,实现“生本课堂”的教学理念。

关键词:聚合物制备工程;自由基聚合;引发剂;乳液聚合

美国科学与情报科学家普赖斯(D. Price, 1922~1983)曾提出“大科学”这一概念^[1],指出随着科学社会化和社会科学化的程度不断加深,科学逐渐从“小科学”时代过渡到“大科学”时代。聚合物制备工程正是融合了多门基础课程的一门高分子专业非常重要的专业必修核心课程。课程以高分子物理、高分子化学为基础,化学反应动力学为支架,融合了聚合反应原理、聚合物合成工艺、聚合反应工程等内容。这门课程本身目前无法由单一教材作为支撑,而学生自己也很难系统地构建本门课程中庞大的知识体系,对于理解和记忆都产生了相当的困难。而涉及化学反应动力学的公式又很复杂,参数多,公式结构庞大,使得学生畏之如虎。教师如果能够在课堂上通过将复杂的知识进行网格化分解的方法进行讲解,并最终在学生的记忆空间建立合理的网格图像^[4],将会对帮助学生更好地掌握聚合物制备工程的知识,起到积极的作用。在这个过程中教会学生分解整合的学习方法,以学生学到什么为教学导向,重视教学效果的教学设计,将对学生对知识的理解和掌握,对思维模式的多元构建,都将起到积极的作用。

1 自由基引发剂概况——“导课”

自由基引发剂,即通常我们所说的引发剂,其英文名为 Initiator,它是指一类受热容易分解成自由基(即初级自由基)的化合物。引发剂可用于引发烯类、双烯类单体的自由基聚合和共聚反应,也可用于不饱和聚酯的交联固化和高分子交联反应。在导入课程的环节,通过枚举出一些最近先进的科研成果,如膜电位传感器^[2]、环境友好的磺基苯二胺重金属离子吸附膜^[3~7]等,在引起学生兴趣的同时,向他们开启一扇科研的窗。之后通过向学生提出问题“那么这些聚合物薄膜是如何制备的呢?”给出 Initiator 这一单词,从单词释义讲解“引发”的概念,如图 1 所示。设计启发式思维教学模式,进而由“引发”的概念引导学生思考,一个特定的单体是否能够转化为聚合物?是由什么条件决定的?通过提示学生回忆高分

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.10.011

收稿:2017-11-27;修回:2018-04-17;

基金项目:国家高技术研究发展项目(2009AA035002),上海市重点学科(B502)和重点实验室项目(08DZ2230500),中央高校基本科研业务费(22A201514002);

作者简介:孙金煜(1980-),女,讲师,博士后已出站,从事高分子及复合材料的本科教学以及功能高分子材料方面的科学研究。E-mail:sunjinyu@ecust.edu.cn;钱军(1965-),男,教授,聚合物制备工程责任教授,从事高分子专业教学以及高分子工程科研;陈涛(1971-),男,副教授,高分子系主任,从事高分子方向专业教学和科研;

* 通讯联系人,E-mail:qianjun@ecust.edu.cn.

子物理中学过的吉布斯自由能差,引导学生考虑热力学条件,再引导学生“是不是只要热力学条件满足了,就可以聚合了?”提示聚合速率因素,引导学生考虑动力学条件。之后自然地提出,引发剂正是促进动力学条件的一个重要因素,从而引起了学生注意,并在教学过程中通过启发式教学法,在学生的脑海里建立自由基聚合基本条件的逻辑关系,为后面讲解引发剂的特点、选取等知识网格的建立创造了基本条件。

如何设计“导课”,是一节课能否上好的关键一环。“导课”虽然在整节课程中所占的比重很小,往往只有五分钟,但是如何利用这五分钟抓住学生的视线,提起学生的注意力,帮助学生克服学习障碍,是设计整节课程都要考虑的。因此,产生了很多不同的“导课”方法,但是任何“导课”的方法都要注意一点,就是用于“导课”的知识点难易程度要合理,要选取学生“会”和“不会”中间的内容,从而方便地为后面艰深的课程做好铺垫和桥梁作用。

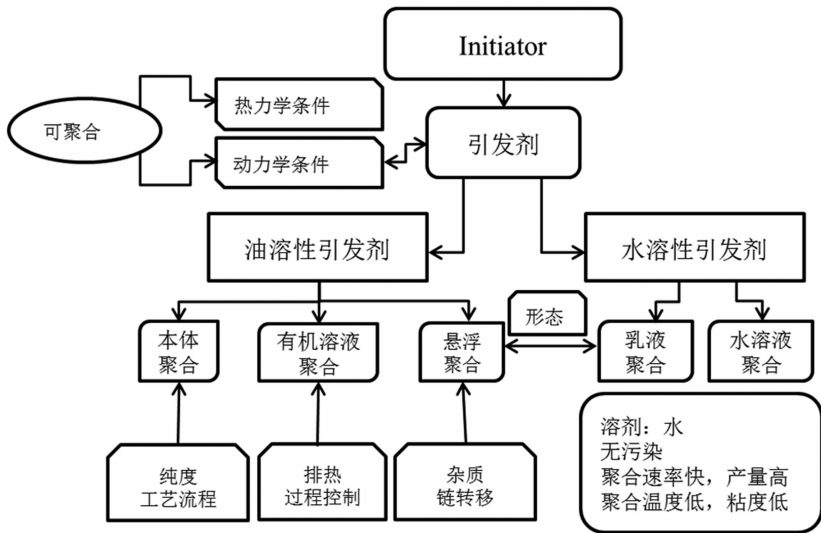


图 1 自由基聚合过程引发剂网格图

Figure 1 The grid diagram of initiator in radical polymerization process

2 自由基引发剂的选取——正课

引发剂是自由基聚合反应中的重要试剂,但其用量很少,一般仅为单体量的千分之一^[8]。除了苯乙烯本体聚合和悬浮聚合可以受热引发聚合外,其它单体的聚合反应都是在引发剂的作用下进行的。此外,利用引发剂还可以使活性液态低分子量,通过加聚或缩聚反应将其形态转变成固态,用于这种固化过程的引发剂或催化剂,也称之为“固化剂”。

2.1 引发剂的种类

“在 高 分 子 化 学 实 验 中,我 们 用 过 一 些 引 发 剂,大 家 都 能 回 想 起 哪 些 化 合 物 可 以 作 为 引 发 剂。”通 过 启 发 式 引 导 学 生 回 顾 过 去 的 知 识,从 而 建 立 与 新 知 识 的 联 系。引 导 学 生 按 照 溶 解 性 为 引 发 剂 进 行 分 类,构 建 不 同 引 发 剂 适 用 的 各 种 聚 合 反 应,搭 建 不 同 的 网 格 框 架,如 图 2 所 示。同 时 提 出 思 考,作 为 引 发 剂 的 过 氧 化 物,在 聚 合 温 度 范 围 内 需 要 具 备 哪 些 条 件,从 反 应 过 程 分 析 得 出,引 发 剂 自 身 的 稳 定 性 以 及 合 适 的 分 解 速 度 是 引 发 剂 有 效 的 必 备 条 件,为 后 面 讲 解 引 发 剂 的 化 学 动 力 学 过 程 进 行 铺 垫。自 然 地 引 出 在 工 程 实 践 中 所 采 用 的 三 大 类 引 发 剂,即 过 氧 化 物、偶 氮 化 合 物、氧 化 还 原 引 发 剂。通 过 分 类,比 较 大 类 引 发 剂 的 各 自 特 点,得 出 选 择 使 用 引 发 剂 的 规 律,针 对 每 一 种 类 的 引 发 剂 进 行 举 例 分 析,讨 论 工 业 生 产 中 如 何 针 对 反 应 条 件 和 聚 合 对 象 选 取 引 发 剂,建 立 引 发 剂 的 选 取 网 格,并 根 据 实 例 分 析 引 起 学 生 思 考,扩 展 网 格 外 延。

2.2 引发剂的选择

引发剂的分解速率可以利用化学动力学进行完整的推导,涉及到多步微积分,并需要对引发剂进行

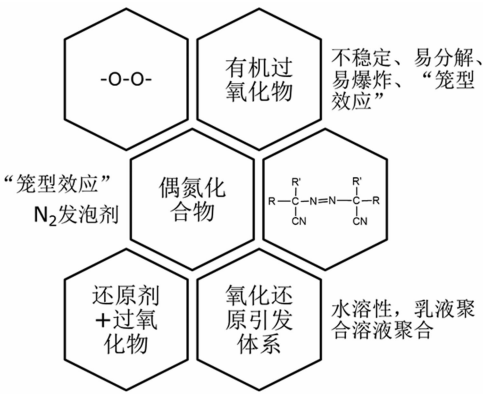


图 2 引发剂的种类
Figure 2 Types of initiators

“半衰期”假定,学生往往在学习过程中,迷失在数学公式中。而本课程《聚合物制备工程》主要是希望学生能够将基础理论运用于工程实践之中,是否能够不通过复杂的公式推导,让学生能够方便地获得引发剂分解速率的相关公式,并通过理解性记忆,完全掌握这些公式呢?启发式教学在这一过程中发挥了巨大的作用。引导学生通过自己的能力发现问题并且解决问题,构建引发剂反应的动力学网格。大多数引发剂的分解反应属于一级反应,也就是说引发剂的分解速率 $d[I]/dt$ 与浓度 $[I]$ 正相关。此外,所有的化学反应速率都随温度(T)变化而变化,引发剂分解也不例外,而且分解活化能(E_d)也将影响这一过程,分析这些影响因素可能会对引发剂的分解产生影响,通过层层剖析,最终帮助学生得出

$$K_d = \frac{1}{t} \ln \frac{[I_0]}{[I_0] - [I]}$$

当 $[I] = [I_0]/2$ 时,

$$K_d = \frac{\ln 2}{t_{0.5}} = 0.6932/t_{0.5}$$

给出阿累尼乌斯经验公式:

$$K_d = A_d e^{-E_d/RT}$$

式中, A_d 频率因子, R 气体常数。由此引出 K_d 是引发剂选取的重要参数。

自由基聚合反应中,根据不同的要求,正确、合理地选择和使用引发剂,对于聚合反应的正确进行、缩短聚合反应的时间具有重要意义^[9]。为学生建立如图 3 所示的引发剂选取网格,通过网格化的建立,将引发剂选取的五个方面进行有机结合,并对这个五方面分别展开,有机融合,通过四种聚合方法与图 1 中的引发剂类别进行对接,而图 1 中的引发剂分类又与图 2 中的引发剂类别衔接,从而形成了互传网络型的网格化教学。在每个网格中设置合理的结点(用于考察)和衔接点(用于知识融合),让学生在学完一节课的同时,在头脑中能够形成关于引发剂的完整网格图像,从而完善记忆,并利用衔接点与以往和以后涉及到的相关知识进行对接,进一步形成庞大而合理的聚合物制备工程思维网络。如果能够更为合理地拓展这一网格化记忆理解模式,将最终可以构筑整个高分子科学的网格化记忆思维网格。

2.3 自由基聚合分子量的控制

分析自由基聚合中影响聚合物平均分子量的主要因素,得出自由基聚合反应所得的聚合链动力学链长 ν 与单体浓度 $[M]$ 、引发剂浓度 $[I]$ 的关系:

$$\nu = K \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

聚合度与引发剂动力学链长又有怎样的关系呢?显然,聚合度 P_n 越大,聚合链的动力学链应该越长,那么还有什么因素会影响聚合度呢?引导学生回忆偶合终止率 C 和歧化终止率 D ,并最终给出 $P_n =$

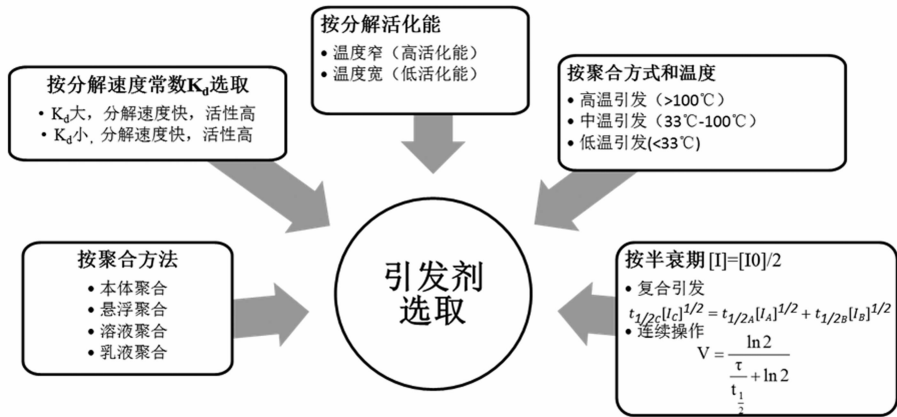


图 3 引发剂的选取
Figure 3 Selection of initiators

$v/(C/2 - D)$ 的聚合度公式。进一步引导学生思考引发剂的用量对于聚合物平均分子量有怎样的影响？在自由基聚合反应中，链转移反应导致所得的聚合物分子量是应该升高，还是降低？如果是降低，那么在要获得高分子量聚合物时，显然是不利因素，那么如果要控制分子量，是不是能够利用链转移反应呢？在课堂教学中渗透辩证唯物主义思想，引导学生掌握辩证的对待科学问题，在建立网格化记忆的同时，通过思维延伸对科学问题进行思辨的探索。

3 引发剂与链转移——结课

在各种引发方式下，聚合度还要受到温度 T 、链转移剂浓度 $[S]$ 、单体浓度 $[M]$ 、链转移常数 C_s 等影响，那么加入分子量调节剂后，所得聚合物平均聚合度 X_n 与未加分子量调节剂时的聚合物平均聚合度 X_0 之间是否能够建立合理的关系？引导学生按照网格化思维方式自主建立关系公式。学生经过思考自主建立的公式 $1/X_n = 1/X_0 + C_s([S]/[M])$ 将有利于其长期记忆和应用。作为作业，可以让学生自主调研一种引发剂作用于链转移反应，控制聚合物分子构型，或者消除支链或交联结构，从而得到高性能聚合物或改善聚合物加工的性能。

4 结论

通过网格化教学设计，将《聚合物制备工程》课程中对于引发剂的相关内容讲解，为学生建立网格化知识体系。在教学过程中充分根据学生的空间形象记忆力，与逻辑结构相结合，从而提高左脑和右脑的使用效率，让右脑帮助左脑通过形象记忆完成逻辑分析和理解，从而有效的提升学生课堂上的记忆和学习效果，并引导学生自主的建立完整的“自由基聚合中的引发剂”一课的思维导图，通过结点网络的记忆方式理解引发剂、链转移等相关知识，提升课堂教学质量，并在激发学生科研热情的同时提升课堂学习效果。

参考文献：

[1] D·普赖斯. 小科学, 大科学. 北京: 世界科学出版社. 1982. 1~2.
[2] 郭晓燕, 水仁德. 应用心理学, 2014, 20(2): 187~192.
[3] Li X G, Feng H, Huang M R, Gu G L, Moloney M G. Anal Chem, 2012, 84(1): 134~140.
[4] Li X G, Liu R, Huang M R. Chem Mater, 2005, 17(22): 5411~5419.
[5] Li X G, Ma X L, Sun J, Huang M R. Langmuir, 2009, 25(3): 1675~1684.
[6] Huang M R, Peng Q Y, Li X G. Chem-A Eur J, 2006, 12(16): 4341~4350.

- [7] Lü Q F, Huang M R, Li X G. Chem-A Eur J, 2007, 13(21): 6009~6018.
- [8] 赵德仁,张慰盛,赵进. 高聚物合成工艺学. 北京:化学工业出版社, 2013. 21~30.
- [9] 龙军,徐慧芳,陈向群,黄玉东. 聚合反应原理. 北京:机械工业出版社, 160~165.

A Lecture on Initiators in Free Radical Polymerization in Grid Based Instructional Design

SUN Jin-yu, QIAN Jun^{*}, CHEN Tao

(*Department of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

Abstract: The free radical polymerization process is a very important chapter in the course of “*Polymer Preparation Engineering*”, mainly involving bulk polymerization, emulsion polymerization, suspension polymerization and solution polymerization. The selection and utilization of initiators will greatly affect the effect of these four kinds of polymerization. It is important to control the free radical polymerization by correctly understanding the kinds, characteristics, kinetics processes and the selection rules of different initiators in different polymerization reactions. However, due to a wide variety of initiators and different characteristics, students often deviate from understanding and memory, resulting in polymerization failure in the actual production. This paper will use the grid teaching method to help students build up the memory grid of initiator. The complexity of the content is presented to students through grid curriculum design. And the complex dynamics formula is decomposed into simple and understandable basic variables to the students. The students will overcome the fear of difficulty in the learning process. We can promote subjective initiative of students who are the main characters in the class.

Key words: *Polymer Preparation Engineering*; Free radical polymerization; Initiator; Emulsion polymerization