

《高分子化学》课程中结合超支化聚硅氧烷的案例教学研究

贾 园*, 董伟杰, 杨菊香, 李蓓蓓, 刘 振

(西安文理学院化学工程学院, 西安 710065)

摘要:超支化聚硅氧烷作为一种新型的超支化聚合物,兼具了超支化聚合物和硅氧聚合物的优点,是《高分子化学》课程教学中具有典型代表性的前沿教学案例。本文以超支化聚硅氧烷为案例教学对象,从单体选择、原料配比、聚合过程控制等方面进行讨论,重点讲授逐步聚合、缩聚反应、凝胶点的预测等相关知识点;在此基础上进一步延伸到高分子材料结构与性能的关系及新型超支化聚合物制备方法上。通过课程设计,组织学生将线上预习、传统讲授、课堂讨论及线下学习进行良好结合,激发学生学习兴趣及主观能动性,并对教学效果和教学质量进行了讨论探索。

关键词:高分子化学; 超支化聚合物; 教学体会; 教学探索

《高分子化学》作为化学、应用化学、材料学等专业的一门专业核心课程^[1],不仅是对有机化学、有机化学合成、物理化学等基础课程的整合和延伸,而且为之后的高分子物理、高分子材料、结构化学、材料力学等专业方向课程学习提供良好的理论基础,在相关专业的本科学习中起着承上启下的作用^[2]。由于高分子材料在生活中非常常见,具有较强的实际应用性^[3],因此在教授过程中如果能够将最新科研成果与教学内容相结合,适当地引入一定量的案例教学,将高分子聚合机理、聚合方法、高分子结构与性能的关系等内容系统地嵌入教学内容中,可有效提高学生学习兴趣,并引导学生在对实际案例进行分析讨论的基础上,进一步加深对基本概念和反应理论的理解^[4]。

超支化聚硅氧烷(HBPSi)是超支化聚合物的一个新分支,能够将超支化聚合物的高流动性和硅烷化化合物的耐湿热性良好地结合起来^[4];同时,HBPSi分子链末端含有大量高活性的官能团,与其他有机组分或活性基团发生反应时形成共价键^[5]。因此,HBPSi不仅可以作为改性体系对有机树脂进行改性,以降低树脂黏度、改善材料成型加工性能,而且可作为桥梁将有机组分和无机组分连接在一起,最终得到力学性能、耐热性能和耐化学腐蚀性优异的高分子复合材料^[6]。近年来,HBPSi在电化学、医药制备、化学催化以及新型材料制备^[7,8]等多个高科技领域发挥着举足轻重的作用。HBPSi的制备方法较多,其中酯交换法具有工艺简单可行、原材料选择灵活等优点,在实际应用中得到了较为广泛的应用^[9]。与高分子制备方法比照,运用高分子化学的相关知识分析HBPSi的单体选择、原料配比、聚合过程控制等,重点讲授逐步聚合、缩聚反应、凝胶点的预测等课程要点,将是《高分子化学》课程教学中具有代表性的前沿教学案例。

1 教学内容:明确教学重点,细化知识内容

本案例教学选择HBPSi作为案例对象,以“一条主线、两个方向”为教学路线,即“结构-性能-反应机理”作为主线,以单体选择和凝胶点预测作为两个知识方向(如图1所示)。通过回顾、认知、分析、总结、归纳、延伸探索等一系列教学过程,引导学生将原有知识升华为总结分析问题的能力,同时针对新型

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.05.013

收稿:2020-09-15;修回:2021-10-28;

基金项目:西安市科协青年人才托举项目(095920211335),陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2021JQ-798),陕西省教育厅青年创新团队(环境污染监测与治理创新团队,51);

* 通讯联系人:贾园(1988-),女,陕西西安,博士,副教授,主要研究方向为高分子材料的制备及教学研究。E-mail:jiayu_an_happy@126.com.

HBPSi 的结构设计及制备工艺探索提出新问题,鼓励学生建立理论联系实际思考方式。教学内容的重点在于通过 HBPSi 反应机理的教授,探讨缩聚反应和逐步聚合反应机理的特点,启发学生从特殊到一般,从整体到部分的学习思路,为学生科学研究和创新能力提升打下良好的基础。由于在该部分内容中,对缩聚反应基本概念、官能度、线型缩聚、体型缩聚等基本概念进行了较为形象地讲解,且涉及到了凝胶化现象和凝胶点概念,因此对于解凝胶点的预测、测定方法、逐步聚合的实施方法、重要线形缩聚物等知识点不再进行深入探讨。

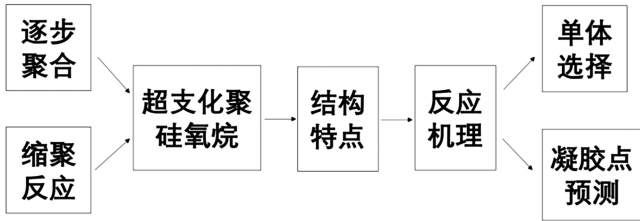


图 1 教学思路设计图
Figure 1 Design drawing of teaching idea

课程讲授之前,将逐步聚合、缩聚反应和超支化聚合物等相关知识点的材料上传至线上学习系统(学习通、智慧树等学习平台)。材料中主要包括:逐步聚合和缩聚反应的概念、特征等,以及温度、介质、单体、引发剂等反应条件对缩聚反应的影响。使学生在掌握高分子化合物的合成方法和机理的基础上,加深对缩聚反应和逐步聚合反应特征的理解,并基本了解超支化聚合物概念和结构特点。在系统中监测学生学习情况,督促学生在规定时间内完成自学内容,并通过上传测试题掌握学生掌握程度。根据学生反馈问题及掌握程度重新完善教案,便于课堂教授过程中有针对性地进行教学。

1.1 HBPSi 的结构特点

树枝状聚合物分子是一类支化结构规整、聚合过程可控的高分子聚合物^[10]。其中,超支化聚合物作为一种高度支化的树枝状聚合物,已引起了学者的广泛关注^[11]。从结构上看,超支化聚合物是含有不同官能团的单体通过聚合而形成的,具有极高度的支化结构,因此其结构内部存在大量空腔,分子链之间缠绕较传统聚合物而言明显减少,结晶难度较大,溶解性能大大提高^[12,13]。较分子量相同的其他线性分子而言,超支化聚合物具有一系列难以比拟的优点,如:较小的流体力学半径,极低的熔融态黏度,以及很高的流变性^[14]。超支化聚硅氧烷(HBPSi)不仅具有超支化聚合物的特点,同时兼具了有机硅聚合物的高耐热性、高耐腐蚀性等优良性能^[15]。此外,HBPSi 分子末端含有大量的 Si—Cl、Si—C≡C、Si—OH、Si—NH₂ 等高活性官能团(结构如图 2 所示)^[16],这些高反应活性的端基能够与有机树脂的官能团发生反应,因此在材料改性、生物医学、化学催化、高聚物薄膜等多个领域中得到了非常广泛的应用,并发挥着越来越重要的作用。

1.2 HBPSi 的反应机理

HBPSi 一般选择一种或一种以上的 AB_x 型的单体制备而成(其中 $x \geq 2$, A, B 为分别为两种不同的活性基团),其聚合过程如图 3 所示^[17]。从聚合过程可以看到,两个单体 I 之间首先发生反应,形成二聚体 II;之后二聚体 II 和单体 I 继续发生反应而形成两个异构的三聚体 IIIa 和 IIIb;三聚体则与单体 I 继续反应,二聚体 II 之间也会发生反应,最终形成具有三种异构体的四聚体 IVa~IVc,其中只有 IVb 是支化结构的;而五聚体的异构体则可达二十多种,其中至少有六种具有支化结构。从图 3 中还可以观察到,每一步缩合反应过程中,官能团 A 和 B 之间的反应都会继续产生 $x-1$ 个 B 官能团。该聚合过程是多次缩合反应逐步进行的缩聚反应,属于典型的逐步聚合机理^[18]。对于单体而言,其分子中能够进行反应的官能团数目叫做单体功能度(f),一般情况下等于单体所含功能基的数目。因此,为了得到高度支化的 HBPSi,在选择单体时应当首先考虑单体的 f 必须大于 3。

综上所述,当一个主链上含有 Si—O 结构的单体分子结构中同时含有一个官能团 A 和 x 个官能团

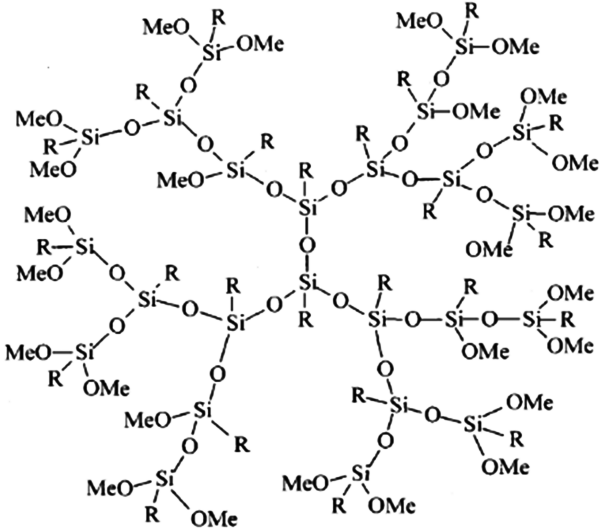


图 2 超支化聚硅氧烷结构图

Figure 2 Structure diagram of HBPSi

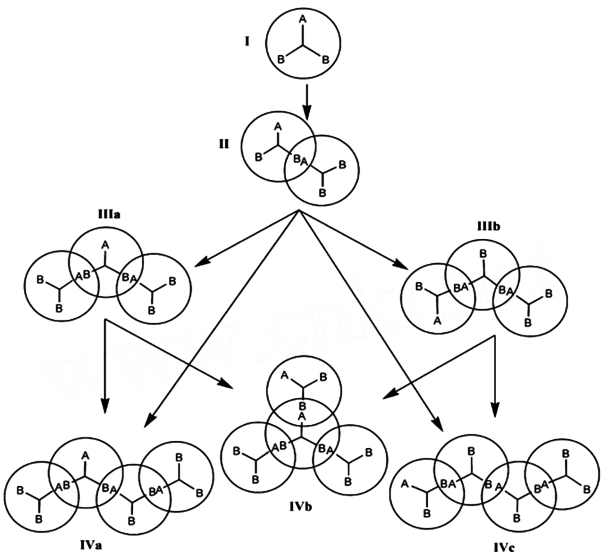


图 3 超支化聚硅氧烷逐步聚合过程

Figure 3 The progressive polymerization of HBPSi

B ($x \geq 2$)的时候,该单体则可以通过缩聚反应得到高度支化的 HBPSi。为了保证在 HBPSi 的合成过程顺利进行且不产生凝胶现象,选择的单体应当符合如下条件^[19]：

- (1) 官能团 A 和官能团 B 都能够通过催化剂或者保护基团的去除等具体方式活化；
- (2) 活化后的官能团 A 和官能团 B 具有良好的活性,且两者之间能够顺利进行反应,但是单体本身之间无法反应；
- (3) 活化后的官能团 A 和官能团 B 反应活性不会随着反应的进行发生变化,始终保持同样活性；
- (4) 官能团 A 和官能团 B 的反应活性足够大,且各自具备独一性,以保证缩聚反应所得产物的高分子量,同时最大程度地控制副产物；
- (5) 所选择单体不会产生分子内的环化反应。

由于凝胶现象会严重影响材料的支化程度和性能,超过凝胶点时反应体系的粘度突然增大,失去流

动性,所产生的气泡无法从体系内部逸出从而材料内部缺陷,并观察到明显的凝胶或不溶性聚合物生成^[20]。因此具有以上特征的单体在 HBPSi 制备中有着非常重要的意义,能够在保证 HBPSi 超支化结构形成的同时,有效控制凝胶点,防止凝胶现象的出现。

2 教学特色及创新点

案例教学能够克服传统授课模式的某些弊端,如:学生在课堂讲授过程中参与度较低,对部分枯燥的理论知识难以提起兴趣,上课时思维分散、注意力不集中等。在上课之前,将相关基础知识上传在线上学习平台,从后台对学生的时常、课前预习作业完成情况进行监控,以了解学生对基础知识的掌握情况;在正式授课时,将 HBPSi 作为案例向学生进行展示,在讲解 HBPSi 相关性能的基础上引导学生分析讨论高聚物结构与性能的关系;同时对学生分组,理论联系实际,指导学生运用所学理论知识对 HBPSi 的反应机理、凝胶点控制等进行讨论,并要求学生对相似案例进行类比,培养学生处理和解决实际问题能力。本教学设计中的案例教学能够将高分子化学传统基础知识和学科前沿研究成果相结合,将知识内容有效地进行碎片化处理和新的结构化连接,进行线上线下教学内容的重新划分,提高了学习的趣味性和实用性,极大激发了学生的学习热情和积极性,目前已表现出了良好的教学效果。

3 结语

本案例教学以目前研究较为广泛的高聚物 HBPSi 作为案例,以缩聚反应和逐步反应的基本理论为基础,通过线上线下相结合的教学方式,引导学生理论联系实际,在对 HBPSi 的结构、性能及反应机理进行讲授的基础上,培养学生由特殊到一般、由整体到部分、由理论到实际的思维方式,以及解决实际生产设计中相关问题的能力。

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学. 第五版. 北京:化学工业出版社, 2011, 2.
- [2] 刘伯军,吴广峰,张明耀,张会轩. 高分子通报, 2020, 2: 72~75.
- [3] 黄美荣. 建材高教理论与实践, 1999, 1: 77~79.
- [4] 黄美荣. 大学化学, 2001, 2: 35~38.
- [5] 王欣, 范晓东, 王生杰, 孔杰, 刘郁杨, 龚彦. 高分子学报, 2006, 1: 1112~1116.
- [6] Niu S, Yan H X. J Hazardous Mater, 2015, 287: 259~267.
- [7] Zhang Z Y, Gu A J, Liang G Z, Yuan L, Zhou D X. Soft Mater, 2013, 11: 346~352.
- [8] 张梦萌, 颜红侠, 管兴华, 王倩倩. 塑料工业, 2013, 41(6): 67~70.
- [9] 李婷婷, 颜红侠, 王倩倩, 冯书耀. 中国塑料, 2014, 28(1): 22~27.
- [10] Yao J, Son D Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2015, 37: 3778~3784.
- [11] 廖峰, 侯有军, 曾幸荣. 材料导报, 2010, 24(9): 79-83.
- [12] Tarabukina E B, Shpyrkov A A, Tarasova E V, Amirova A I, Filippov A P, Sheremet'eva N A, Muzafarov A M. Polym Sci Ser, 2009, 51(2): 150.
- [13] Wurm F, Hilf S, Frey H. Chem-A Eur J, 2009, 15(36): 9068~9072.
- [14] Jena K K, Raju K, Prathab B, Aminabhavi T M. J Phys Chem B, 2007, 11: 8801~8809.
- [15] 黄艳. 现代涂料与涂装. 2007, 10(1): 39~42.
- [16] Zheng Y, Thurecht K J, Wang W X. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2012, 50: 629~637.
- [17] 侣庆法, 范晓东, 王生杰, 孔杰. 高分子通报, 2006, 6: 44~56.
- [18] Guan Q B, Gu A J, Liang G Z, Yuan L, Liao F, Gong Y W. J Appl Polym Sci, 2011, 122: 304~312.
- [19] Zhang G B, Fan X D, Kong J, Li X G, Tian W, Huang M R. Proc Chem, 2008, 20: 326~338.
- [20] 张国彬, 范晓东, 孔杰, 刘郁杨. 高等学校化学学报, 2007, 28(12): 2403~2407.

Exploration on the Case Teaching Method of *Polymer Chemistry* Based on the Hyperbranched Polysiloxane

JIA Yuan^{*}, DONG Wei-jie, YANG Ju-xiang, LI Bei-bei, LIU Zhen

(College of Chemical Engineering, Xi'an University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Hyperbranched polysiloxane is a new type of hyperbranched polymer, which has the advantages of hyperbranched polymer and siloxane, thus it is a typical case in the teaching of polymer chemistry. This paper takes hyperbranched polysiloxane as the teaching object, discusses monomer selection, raw material ratio, polymerization process control and other aspects, and focuses on gradual polymerization, polycondensation reaction, gel point prediction and other related knowledge points. On this basis, the relationship between the structure and properties of polymers and the preparation method of novel hyperbranched polymers are extended. Through course design, students are organized to study this course by combining online preview, traditional teaching, classroom discussion and offline learning. Furthermore, the students' learning interest and subjective initiative are stimulated. The teaching effect and teaching quality are also discussed and explored.

Key words: Polymer chemistry; Hyperbranched polysiloxane; Teaching experience; Exploration of teaching