

## 教 学

## 《高分子化学》教学中有机化学知识的有效利用探索

王小龙<sup>\*</sup>, 何乃普, 王九思

(兰州交通大学化学与生物工程学院, 兰州 730070)

**摘要:** 高分子化学和有机化学紧密相连, 后者是学习前者的基础。在《高分子化学》教学中, 有效利用有机化学知识解释聚合物的一些概念, 将有助于学生更好的理解和掌握高分子化学知识。本文根据教学实践, 介绍了几点利用有机化学知识帮助解释高分子化学中的概念或反应的实例, 并对教材中存在的疑点提出了自己的看法。

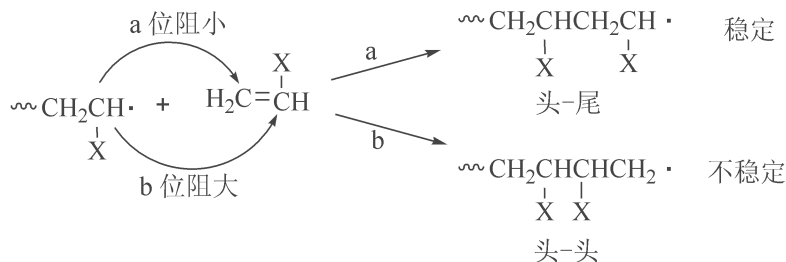
**关键词:** 教学; 高分子化学; 有机化学; 解释

《高分子化学》是理工院校化学、化工、高分子材料及其它相关专业的基础课程, 对本科生学习后续的相关课程非常重要。高分子化学方面的教材很多, 各具特色, 但基本内容大同小异。目前国内许多高校的高分子化学课程一般采用浙江大学潘祖仁教授主编、化学工业出版社出版的《高分子化学》(第三版) 作为教材(以下简称潘版《高分子化学》)。该教材以聚合反应机理和动力学为主线, 内容丰富, 难度适中, 对高分子化学的新发展也有所涉及, 适合用于工科本科生教学<sup>[1]</sup>。

从化学课程系统来看, 高分子化学与有机化学紧密相关, 可以说后者是学习前者的基础。高分子化学中的许多反应虽然有聚合物自身的特点, 但与有机化学中的反应也有很高程度的相似性。作者在讲授《高分子化学》的过程中发现, 如果将其中的有些内容结合有机化学知识来加以解释, 把教学方式由“填鸭式”变为“启发式”, 学生便更容易理解和掌握所学内容。目前国内已有较多的关于《高分子化学》教学的论文报道<sup>[2~4]</sup>, 在此, 作者根据自身的教学经验和心得, 从有效利用有机化学知识来帮助解释高分子化学有关概念的角度出发, 举例探讨几点《高分子化学》教学中的体会。

## 1 自由基聚合中结构单元的连接方式

潘版《高分子化学》2.3.1.2 节中讲到, 在自由基聚合的链增长反应中, 结构单元间的结合可能存在“头-尾”和“头-头”相连两种方式, 但主要以“头-尾”形式连接。教材中从电子效应和位阻效应对此做了说明, 但不太详细。学生虽然此时已学习了有机化学课程, 但实际经验表明, 很多学生都存在对以前所学知识记忆模糊甚至完全遗忘的特点, 因此有必要引导学生回顾有机化学中相关的知识点, 略加深入的予以解释。



**基金项目:** 兰州交通大学青蓝人才工程基金项目(QL-06-01A);

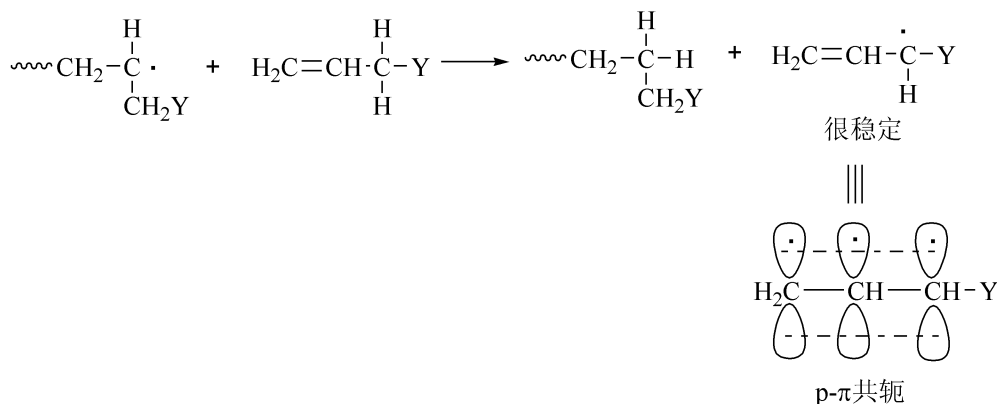
**作者简介:** 王小龙(1977-), 男, 博士, 副教授, 从事高分子化学和有机化学的教学和科研工作;

**\* 通讯作者:** E-mail: wangxl@mail.lzjtu.cn.

首先是位阻效应,单体中双键的一端连两个氢原子,而另一端连了一个氢原子和一个取代基,显然两个氢原子一端的位阻小,因此自由基会优先进攻此端而形成“头-尾”相连的形式。其次是电子效应,有机化学中讲到自由基的稳定性次序是:叔碳自由基>仲碳自由基>伯碳自由基,这是由于超共轭效应所致;另外,当自由基碳上连接有苯基( $X=\text{Ph}$ )等具有  $\pi$  键的取代基时,便会产生  $p-\pi$  共轭效应,从而使自由基更稳定。自由基越稳定,就越容易形成,因此也会促使自由基链增长主要以“头-尾”形式相连。如此,使学生在理解原理的情况下掌握知识,学习显然会更加有效。

## 2 烯丙基单体的自阻聚作用

潘版《高分子化学》2.7.2 节中讲到,烯丙基单体( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Y}$ ),如丙烯、异丁烯等单体对自由基聚合的活性较差,聚合速率和聚合度都很低,即存在自阻聚现象。这可以联系有机化学知识给予进一步解释,使学生加深理解。



烯丙基单体( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Y}$ )的双键邻位碳上有  $\alpha\text{-H}$ ,在反应体系中有活性较高的链自由基存在的情况下, $\alpha\text{-H}$  很容易被链自由基夺去而形成烯丙基自由基,即发生了向单体的链转移。为什么  $\alpha\text{-H}$  很容易被夺去呢?根据有机化学知识我们知道,自由基越稳定就越容易形成,而此处所形成的烯丙基自由基存在  $p-\pi$  共轭效应,这使得此类自由基具有很高的稳定性,因此  $\alpha\text{-H}$  被轻易夺去从而发生了向单体的链转移。也正是由于烯丙基自由基有高度的稳定性,因此它再不能引发新的链增长,而只能与其它自由基结合使链终止,即起到了自阻聚的作用。因此烯丙基单体进行自由基聚合只能得到聚合度很低的低分子量产物。

## 3 共轭效应对自由基反应速率的影响

潘版《高分子化学》3.5.3.1 节中讲到,有共轭稳定和无共轭稳定的单体和自由基间有四种反应,其反应速率常数的次序为(有  $s$  表示有共轭效应,无  $s$  表示无共轭效应):



教材中利用两组势能曲线图对以上反应速率常数的次序做了说明。该图中以垂直的实线表示出各反应的活化能,实线越长表明活化能越大,因而反应也越难进行,即反应速率常数越小。但图中的垂直实线除一条明显较短外,其它三条似乎难以分辨出长短,并且教材中也没有具体给出进一步说明的活化能数据。因此,这给学生的理解带来了一定的困惑。但是,此处仍然可以联系有机化学知识加以解释。

首先分析  $\text{Ms}$  和  $\text{M}$  两种单体中,哪个更容易发生自由基反应?有共轭效应的单体  $\text{Ms}$  与自由基反应后生成的新自由基仍然有共轭效应,故此新自由基比较稳定。而单体  $\text{M}$  与自由基反应生成的新自由基无共轭效应,因此也不稳定。前边已经提到,形成的自由基越稳定,反应越容易进行。所以单体  $\text{Ms}$  比  $\text{M}$  更容易进行自由基反应,当它们与同一种自由基反应时,很容易得出反应速率常数的次序,即:



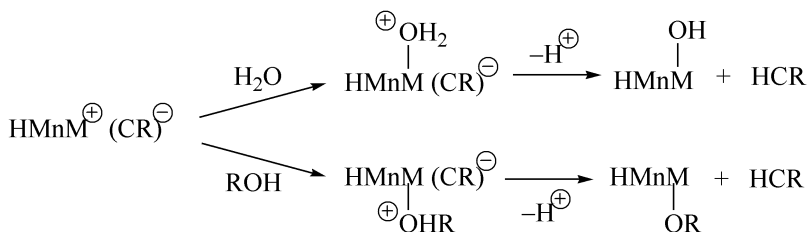
但  $\text{Rs}^\cdot + \text{Ms}$  与  $\text{R}^\cdot + \text{M}$  两种反应哪个更快(即哪个反应速率常数更大)呢?

两种自由基  $\text{Rs}^\cdot$  和  $\text{R}^\cdot$  中,有共轭效应的自由基比无共轭效应的自由基稳定,而自由基越稳定,其反应活性就越低,即  $\text{Rs}^\cdot$  的反应活性低于  $\text{R}^\cdot$ 。但前边已经分析得出,  $\text{Ms}$  比  $\text{M}$  更容易进行自由基反应。因此,在  $\text{Rs}^\cdot + \text{Ms}$  与  $\text{R}^\cdot + \text{M}$  两种反应中,自由基和单体的反应活性恰好都是高低搭配,这似乎使我们无法分辨出反应的快慢。但教材 3.5.2 节中利用具体数据的比较已明确指出,取代基(在此为产生共轭效应的取代基)对自由基活性的影响比对单体的影响要大得多。因此我们可以得出,  $\text{Rs}^\cdot$  比  $\text{R}^\cdot$  反应活性降低的幅度要远大于  $\text{Ms}$  比  $\text{M}$  反应活性升高的幅度。从而在  $\text{Rs}^\cdot + \text{Ms}$  与  $\text{R}^\cdot + \text{M}$  两种反应中,前者的反应速率常数要小于后者。如此,便圆满解释了有共轭稳定和无共轭稳定的单体和自由基间四种反应速率常数的次序问题。

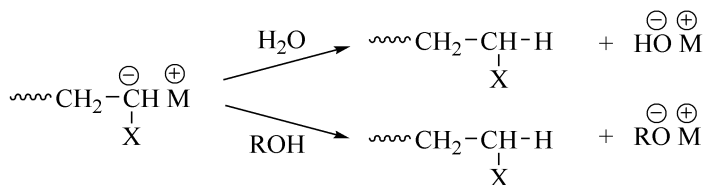
## 4 离子聚合中加入终止剂后的反应

在潘版《高分子化学》第 5 章“离子聚合”中提到,阳离子聚合可发生链转移终止,也可以人为添加终止剂来终止。而阴离子聚合为活性聚合,必须加入终止剂才能终止。虽然两种离子聚合截然不同,但教材中提到在两种离子聚合中都可以用水或醇来作为终止剂,这是为什么呢?显然,联系有机化学知识,就可以很好的对此予以解释。

在阳离子聚合中,有碳正离子存在。加入水或醇后,由于水或醇的氧原子上有孤对电子,是很好的亲核试剂,因此会进攻碳正离子形成碳-氧单键。最后氧上脱除一个  $\text{H}^+$  后,便在原来带正电的碳原子上连接了一个羟基或烷氧基,从而使阳离子聚合终止。



而在阴离子聚合中,存在的是碳负离子。从有机化学角度来看,碳负离子是一种比  $\text{OH}^-$  和  $\text{RO}^-$  更强的碱,当加入水或醇后,碳负离子便会轻易地从水或醇的氧上夺取  $\text{H}^+$  而形成碳-氢单键,因此可迅速使阴离子聚合终止。



由此可见,尽管在两种离子聚合中可以加入水或醇这样相同的终止剂,但进行的反应却显然不同。

## 5 结束语

在一切教学过程中,使学生在理解原理的基础上领悟相关知识都是最可取的方法。尽管高分子化学中的许多反应有聚合物的特性,但其反应机理还是以有机化学反应为基础。因此,在高分子化学的教学中,适当联系有机化学知识对高分子化学中的一些现象和概念加以解释,显然有利于学生更好地理解 and 掌握课程内容,以达到最佳的教学效果。

## 参考文献:

[1] 潘祖仁. 高分子化学(第三版). 北京: 化学工业出版社, 2003.

- [ 2 ] 王国建· 高分子通报, 2007, (1): 62~65.  
[ 3 ] 李丽· 高分子通报, 2006, (2): 64~69.  
[ 4 ] 张镞· 高分子材料科学与工程, 2002, 18 (3): 202~203.

## The Exploration for Efficient Application of Organic Chemistry Knowledges in the Polymer Chemistry Teaching

WANG Xiao-long<sup>\*</sup>, HE Nai-pu, WANG Jiu-si

(*School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China*)

**Abstract:** Polymer chemistry is closely related to organic chemistry. The latter is the foundation for the learning of the former. In the polymer chemistry teaching, it is helpful for students to understand and grasp the related concepts if we use organic chemistry knowledge to explain some concepts of polymers. In this paper, based on teaching practice, several examples of explaining some concepts and reactions in polymer chemistry by using organic chemistry knowledge are reported. Meanwhile, some opinions about the doubtful point in the teaching material are put forward.

**Key words:** Teaching; Polymer chemistry; Organic chemistry; Explaining