



《高分子化学》聚合机理教学中有机化学知识的衔接利用

张高文*, 龚兴厚, 李学锋

(湖北工业大学材料科学与工程学院, 武汉 430068)

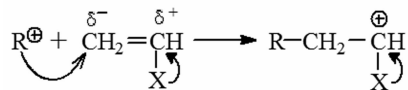
摘要: 高分子化学是在有机化学基础上发展而成一门学科, 高分子的合成反应与有机小分子的合成反应密切相关, 特别是高分子合成反应机理的学习中大量应用到有机化学的基础知识。因此, 在分子化学教学中有效利用有机化学知识是帮助学生更好理解和掌握高分子化学反应机理相关知识的关键。本文根据笔者教学实践, 从烯类单体聚合活性及机理、自由基聚合阻聚机理、配位聚合机理等方面以实例形式探讨了如何利用有机化学知识帮助解释高分子化学中反应活性及反应机理。

关键词: 衔接教学; 高分子化学; 有机化学

《高分子化学》是理工科院校高分子材料、化学、化工及其它相关专业的一门专业基础课程, 学生学好本门课程对学习后续的相关专业课程非常重要。从课程系统来看, 四大基础化学中有机化学与高分子化学联系最为紧密; 高分子化学中许多聚合反应与有机化学中小分子反应具有很大的相似性, 而聚合反应机理一直是高分子化学教学中的重点和难点^[1,2], 因此可以说前者是学习后者的基础。作者在理论教学过程中也发现, 若在有机化学知识基础上注意将有机化学与高分子化学两者衔接, 进行启发式教学, 学生更容易理解和掌握高分子化学知识内容。目前国内已有较多的关于《高分子化学》教学的论文报道^[3~6], 其中王小龙等^[3]就谈到了有机化学对高分子化学教学的重要性。本文作者根据自身的教学经验和心得, 就教学中如何有效利用有机化学知识来帮助解释《高分子化学》反应机理探讨了几点体会。

1 烯类单体聚合活性及机理

在讲授“自由基聚合”一章时, 烯类单体聚合反应能力是高分子化学中很重要的知识点, 要求学生掌握不同烯类单体能否顺利进行聚合, 或者以何种机理进行聚合。在教学中, 可利用有机化学中电子效应和位阻效应从双键碳上电子云密度的高低或生成的碳正离子中间体稳定性两个方面加以解释。



当双键上所连 X 基团为斥电子基时, 斥电子基使得双键上电子云密度增加, 有利于阳离子进攻而引发阳离子聚合; 同时应注意对于不对称烯类单体, 双键两头碳上电子云密度是不同的, 由于斥电子基对电子排斥作用使得远端双键碳上电子云密度更高, 且空间位阻也较小, 使得阳离子 $\text{R}^{\oplus}$ 主要进攻远端双键碳。另外也可从生成碳正离子稳定性上分析, 当生成的碳正离子上连有斥电子基时, 有利于正电荷的分散, 稳定性提高; 能生成稳定性较高的碳正离子也说明此时阳离子反应较易进行。

在此基础上, 在讲授“阴离子聚合”章节时, 可进一步引导学生分析能否发生阴离子聚合取决于两个因素: 具有吸电子基团并具有 $\pi-\pi$ 共轭体系。吸电子基团使得双键碳上电子云密度降低, 易接受阴离子

收稿: 2013-02-02; 修回: 2013-03-22;

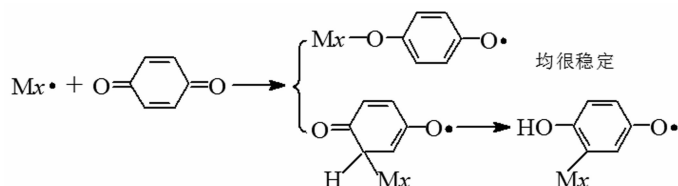
基金项目: 湖北省教学研究项目(省 2011259);

* 作者简介: 张高文(1970—), 男, 博士, 副教授, 从事高分子化学的教学和功能高分子的合成与应用研究。E-mail: zhgw2003@163.com.

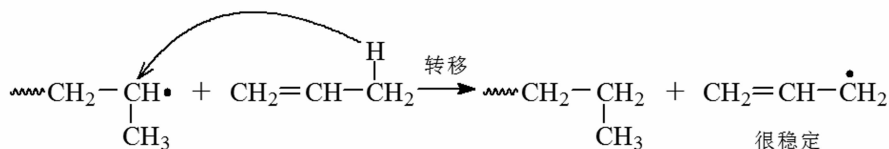
的进攻,而 π - π 共轭体系电子离域性使得电子流动性更强,而且吸电子能力越强,越易发生阴离子聚合。如此分析很容易使学生得出苯乙烯(丁二烯)、丙烯酸酯类单体、丙烯腈、硝基乙烯的阴离子聚合活性逐渐增加的结论。相反,对于氯乙烯、醋酸乙烯酯等单体由于存在斥电子 p - π 共轭而不易进行阴离子聚合。

2 自由基聚合阻聚机理

在“自由基聚合”章节,阻聚机理的解释也是一个难点。常见酚类阻聚剂,如易氧化成苯醌的对苯二酚、苯酚、对甲氧基苯酚等均可利用苯醌阻聚机理进行解释。苯醌作为分子型阻聚剂,其分子上氧和碳原子都可能与自由基发生加成反应形成新的自由基,但新生成的自由基由于 p - π 共轭效应而非常稳定,不能再继续引发单体聚合,从而起到阻聚作用。

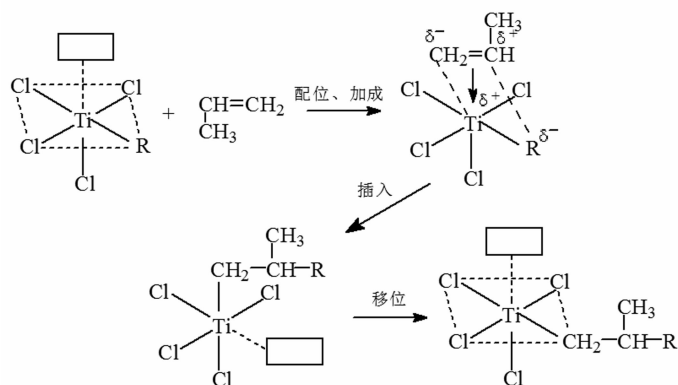


根据这一思路,烯丙基单体的自阻聚作用也很容易得到解释。烯丙基单体存在 α -H,在反应中 α -H 很容易被链自由基夺去而形成烯丙基自由基,发生向单体的链转移反应。链转移反应之所以发生,就是因为 α -H 被链自由基夺去以后生成具有 p - π 共轭效应、稳定性很高的烯丙基自由基;它不能再引发新的链增长,只能与其它自由基结合使链终止,即起到了自阻聚的作用。由此也可以用来解释烯丙基单体,如丙烯、异丁烯进行自由基聚合时只能得到聚合度很低低分子量产物。



3 配位聚合机理

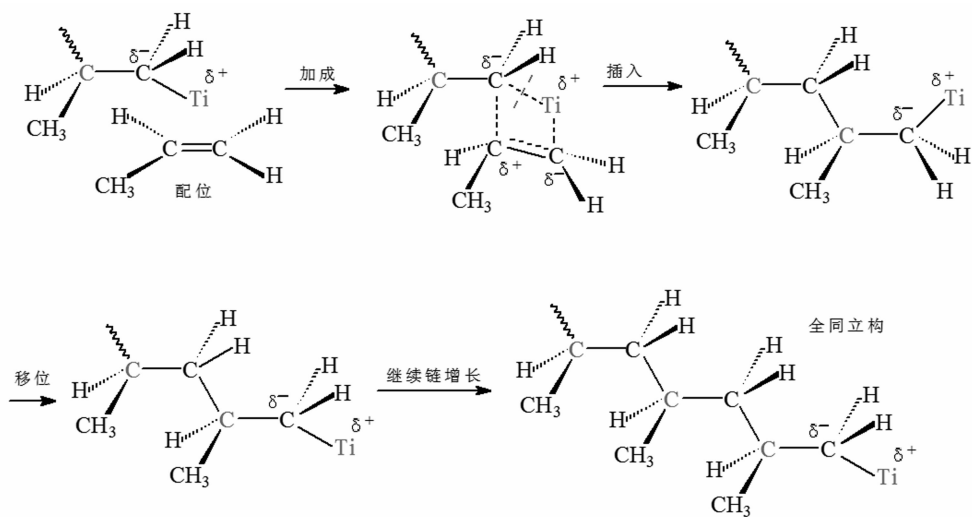
配位聚合是高分子化学教学中的难点,而配位聚合反应机理更是让学生难以理解;虽然目前流行教材均以丙烯为例阐述了 Natta 双金属和 Cossee-Arlman 单金属两种配位聚合机理,但大多教材对“聚丙烯有规结构如何形成”这一问题阐述不是很清楚。如对于 Cossee-Arlman 单金属机理,多数教材采用类似下列反应示意图进行解释:



反应中每一次链增长都经历了单体在金属 Ti 上吸附配位、加成形成四元环过渡态结构、插入增长和空位移位等过程,其机理特征就是在 Ti 上配位,然后在 Ti—C 键间插入增长。形成四元环过渡态时,金属 Ti 活性中心比 C 原子更易失去电子,因而 Ti—R 键上, Ti 缺电子, R 上富有电子;对于不对称的丙烯,双键两头碳上电子云密度也有高低;这样势必富有电子端与缺电子端相互吸引而生成四元环。利用有机

化学相关知识比较容易解释为什么丙烯主链基本上是头尾相接。但是 PP 配位聚合如何形成全同立构或间同立构,依据此图解释依然会让学生感到困惑。

因此作者认为要让学生理解这一知识点,必须在理解聚合过程基础上利用有机化学知识讲清楚链增长过程中碳链立体结构是如何变化的。在此可以用立体结构式呈现出聚合过程:



反应中丙烯在 Ti 上配位以后通过顺式加成形成四元环过渡态,环断裂以后,单体插入到 Ti—C 键实现链增长,新生成手性碳的构型与前一致;经过空位和碳链移位后重复进行链增长,如此下去生成的手性碳的构型将都会相同,最终生成全同立构聚合物。从中也可分析出若经过空位和碳链移位,则会生成间同立构聚合物。这里是否经历空位和碳链的移位是形成全同和间同立构的关键。

4 结束语

《高分子化学》是一门理论性较强的基础课程,教学中必须紧紧抓住本门课程以有机化学反应为基础特点,充分利用有机化学知识对高分子化学中的一些反应机理、反应现象等加以深入浅出的解释;只有这样才能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(第五版). 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [2] 王槐三, 寇晓康. 高分子化学教程. 北京: 科学出版社, 2007.
- [3] 王小龙, 何乃普, 王九思. 高分子通报, 2009, 11: 62~65.
- [4] 徐晓冬. 高分子通报, 2010, 5: 74~78.
- [5] 陈娜丽, 冯辉霞. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(4): 163~166.
- [6] 王峰. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(1): 184~187.

Connecting Application of Organic Chemistry Knowledge in the Polymerization Mechanism Teaching of Polymer Chemistry

ZHANG Gao-wen* , GONG Xing-hou, LI Xue-feng

(College of Materials Science and Engineering , Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: Polymer chemistry is a basic subject developed from organic chemistry and the synthesis reaction of the polymer is closely related to the synthesis reaction of the organic small molecules, especially the basic knowledge of organic chemistry have been applied largely in learning polymer synthesis reaction mechanism. So in polymer chemistry teaching, to use effectively organic chemistry knowledge is fairly critical to help students better understand and master relevant knowledge of polymer chemical reaction mechanism. According to my teaching practice, how to make use of organic chemistry knowledge to explain reaction activity and reaction mechanism in polymer chemistry have been discussed with several examples, such as the polymerization activity and mechanism of the vinyl monomer, the radical polymerization inhibitive mechanism, coordination polymerization mechanism.

Key words: Connecting teaching; Polymer chemistry; Organic chemistry