

·教育与教学·

以问题为导向的“凝胶点预测”深度学习教学设计

徐守芳* 李兴建 李因文 马登学

(临沂大学材料科学与工程学院, 临沂 276005)

摘要: 凝胶点预测是体形缩聚研究中的核心内容。本研究采用问题导向的深度学习方法,通过教师的层层设问与引导,学生主动探究,深入剖析了凝胶点理论中的若干模糊问题。研究详细阐释了Carothers方法的局限性,并明确了其在凝胶体系预测及聚合物聚合度计算等场景中的应用。同时,深入探讨了Flory理论基础的局限性,梳理了凝胶点理论的发展脉络,并重点介绍了我国科学家在该领域的突出贡献。通过理论与实践实验的紧密结合,本研究使学生对凝胶点的认识从现象层面深入到本质探究,最终形成完整的知识体系。此外,通过讨论式深度学习,学生的高阶思维能力和批判性思维能力得到了显著提升,其主体性和创造性也得以充分激发。

关键词: 高分子化学; 凝胶点预测; 问题导向; 深度学习; 混合式教学

Problem Oriented Teaching Design of “Prediction of Gel Point” Based on Deep Learning

XU Shou-fang*, LI Xing-jian, LI Yin-wen, MA Deng-xue

(School of Material Science and Engineering, Linyi University, Linyi 276005, China)

Abstract: The calculation of the gel point is the key knowledge point of three-dimensional polycondensation. Through the problem oriented deep learning method, during the process of questions were solved by learners based on discussion, questions, and exploration, some vague knowledge points were clarified and explained. For example, the limitations of Carother's equation and its application to calculate the degree of polymerization and formula design were clarified. The limitations of Flory's theory and the development process of gel point theory were also discussed. A closed loop of knowledge is formed through a combination of theory and practical experiments. Based on deep learning, students' higher-order and critical thinking are formed and enhanced, and their subjectivity and creativity are stimulated.

Keywords: Polymer chemistry; Prediction of gel point; Problem oriented; Deep learning; Hybrid teaching

引用: 徐守芳, 李兴建, 马登学, 李因文. 以问题为导向的“凝胶点预测”深度学习教学设计. 高分子通报, 2025, 38(6), 982-988.

Citation: Xu, S. F.; Li, X. J.; Ma, D. X.; Li, Y. W. Problem oriented teaching design of “prediction of gel point” based on deep learning. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(6), 982-988.

高分子化学作为高分子材料与工程专业的核心课程,具有理论性强、内容繁杂、公式众多且易混淆、概念抽象难懂等特点,为降低课程学习难

度,许多教师对课程教学提出改革方案:如将基础化学知识融入高分子化学课程教学中,帮助学生实现知识点的迁移^[1,2];通过思维导图将多个知

2024-11-08 收稿, 2025-01-27 录用, 2025-04-15 网络出版

基金项目: 山东省一流本科课程-高分子化学, 山东省课程思政示范课程-高分子化学, 山东省本科高校教学改革研究项目(项目号 M2022048), 山东省高等学校课程思政教学改革研究项目(项目号 SZ2023047)

* 通信联系人: 徐守芳, E-mail: xushoufang@lyu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.24.344

识点从点到线、从线到面进行系统整合,从而实现知识的融会贯通^[3];进行“翻转课堂”^[4]、线上线下混合模式^[5]等教学探索,以求有效提升学生的学习自主性。

临沂大学高分子化学课程通过近20年的探索,总结了课程重点难点讲授方法^[6,7],并积累了丰富的思政资源、行业案例和科技前沿文献等教学资源,获评省一流课程和省课程思政示范课程。在课程建设过程中,为提高课程“两性一度”,采用线上线下混合式教学模式。线上,教师根据学情分析预设教学情境,提供学习资源并发布学习任务,学生带着问题开展有针对性的学习,掌握基本知识点,为线下讨论式教学奠定基础。线下,教师根据线上学习测评结果,创设问题,引导、点评并拓展;学生则充分发挥主体性和创造性,通过质疑、讨论和提升为主的深度学习,深入锻炼高阶思维和批判性思维。本文以“凝胶点预测”一节为例,阐述了以问题为导向的讨论式深度学习教学设计。通过深度讨论,学生延长了知识链,形成了知识闭环,有效提升了能力和素质。

1 “凝胶点预测”的基本知识点

体形缩聚分预聚、固化成型两个阶段,聚合物从支化结构转化为交联结构。其中预聚物有无规预聚物和结构预聚物两类。对于无规预聚物,进一步增加反应程度则会发生固化,因此需要控制体系的临界反应程度,即凝胶点,如醇酸树脂的制备。对于结构预聚物,需外加交联剂才能形成体形缩聚物,在预聚过程中无需考虑凝胶点,如环氧树脂的交联。

凝胶点预测是体形缩聚的重点,现有教材主要介绍Carothers理论和Flory理论2种预测凝胶点的方法。Carothers法首先引入平均官能度的概念,然后推导数均聚合度和反应程度的关系,得到 $p = \frac{2}{f}(1 - \frac{1}{\bar{X}_n})$ 。Carothers方法理论依据是产生凝胶时体系交联而使数均聚合度无穷大,得到凝胶点的预测公式(1)(见表1)。

Flory法从统计学的角度出发,首先引入支化单元和支化系数 α 的概念,认为产生凝胶点的临界条件是一个已经连在链上的支化单元与另一个支化单元相连的几率 $(f-1)\alpha$ 为1,推导得到公式(2)。Flory公式推导过程和数学形式都较Carothers法复杂,在布置线上学习任务时需要引导学生重点关注各个物理量的物理意义,掌握正确的求算方法。

2 Carothers理论的深度学习教学设计

Carothers法推导过程简单,得到的凝胶点计算公式数学形式简单,学生通过线上学习就可掌握平均官能度的求算以及凝胶点的求算。但在线下学习中仍有几点需要讨论强化。

讨论1:平均官能度的求算,为什么要分体系官能团等倍摩尔量和非等倍摩尔量2种情况?

等倍摩尔量体系平均官能度的求算,符合日常对“平均”概念的认知。对于非等倍摩尔量体系平均官能度的求算,为什么“用非过量官能团的2倍/体系中总的分子数”,着眼于非过量组分呢?教师抛出问题,引导学生利用线形缩聚聚合

表1 凝胶点预测的理论及相关计算公式

Table 1 The theory and related calculation formula for gel point

公式序号	公式数学形式	理论来源	适用范围
(1)	$p_c = \frac{2}{f}$	Carothers理论	通用公式
(2)	$(p_A)_c = \frac{1}{[r + \rho(f-2)]^2}$	Flory理论	适用A ₂ -B ₂ -A _f 体系
(3)	$(a-1)(b-1)rp_A^2 = 1$	唐敖庆理论	多元酸Aa和多元醇Bb的反应体系
(4)	$3 - 3(\frac{1-\rho}{\rho})(1-rp_{AC}) = r^2p_{AC}^4 - r^2p_{AC}^3 + (2r^2 - 3r)p_{AC}^2 - 3rp_{AC} + 6$	杨万泰理论	A ₂ -B ₂ -B ₃ 体系
(5)	$p_c = \frac{1}{\{r(1-\rho_{BI})[(1-\rho_{AI}) + \rho_{Af}(f-2)]\}^{0.5}}$	Flory理论	考虑单官能团物质的贡献

度控制中“端基封锁”的概念去理解。如 1 mol 甘油和 5 mol 苯酐体系, 1 mol 甘油和 3 mol 苯酐反应后, 羟基全部被封锁, 余下的 2 mol 苯酐不再反应, 因此反应能够进行的最大程度受非过量组分控制。将体形缩聚与线形缩聚建立关联, 完成知识点的迁移, 做到知识点的融会贯通。

讨论 2: Carothers 法预测的凝胶点与实测凝胶点相比, 数值上存在什么关系?

引导学生从该方法的理论依据寻找答案。Carothers 理论基础是假设产生凝胶时数均聚合度无穷大, 认为整个体系全部单体参与反应变成一个大分子。该极限反应程度实际是不可能达到的, 因此 Carothers 法预测凝胶点比实测值偏高。继续进行深一步的探索: 凝胶化时体系刚开始交联, 体系中存在大量的溶胶, 数均聚合度并不是无穷大, 那是多少, 几千? 几百还是几十呢? 带着这个问题, 请同学们寻找解决的方案并进行验证。等倍摩尔量的甘油和二元酸缩聚, 按照 Carothers 法求算, $p_c=0.833$, 代入公式(1), 此时数均聚合度为 2500。教材^[8]中指出, 该体系的实测值 $p_c=0.765$, 代入公式(1)后计算数均聚合度仅为 12, 实验测得该体系凝胶点处的数均聚合度仅为 24^[9]。又如文献报道脲醛树脂制备过程中, 当甲醛尿素比自 2.4 调整到 1.6 时, 相应脲醛树脂产生凝胶化时的数均聚合度在 17~14 之间^[10]。通过探究得出“凝胶点时体系数均聚合度仅十几到几十, 远小于无穷大”的结论, 刷新了同学的认知。大多数同学都发出“我知道数均聚合度不会无穷大, 但没有想到这么小”的感叹。

讨论 3: Carothers 法预测值比实际值偏高, 并不能很好地指导生产过程, 为什么教材中作为一种经典方法进行讲授呢?

引导学生讨论发掘 Carothers 法对凝胶点预测以及对缩聚的贡献。Carothers 法一个重要的意义是可以通过平均官能度预判反应体系是否会发生交联。平均官能度大于 2, 则 $p_c < 1$, 体系会交联; 若平均官能度小于 2, 则 $p_c > 1$, 体系不会发生交联。基于此, 若固定某一组分的用量, 则可推算另一组分的用量范围, 确定配方体系用量配比, 指导涂料、胶黏剂等体型缩聚物的配方组成^[11]。如 3 mol 苯酐体系, 若能产生交联, 则加入的甘油量为多少呢? 若在这个体系不断加入甘油, 则开始是一个苯酐过量、甘油少量的体系。若产生交联,

则 $\bar{f} = \frac{2 \times 3N}{N+3} > 2$, 甘油最少的用量 N 为 1.5 mol。继续增加甘油用量超过 2 mol 后, 体系中甘油成为过量组分。若能继续产生交联, 则 $\bar{f} = \frac{2 \times 3 \times 2}{N+3} > 2$, 甘油的用量 N 不能高于 3 mol。

该方法同样可用于结构预聚物交联的配方设计。如可指导使 100 g 环氧值(每 100 克环氧树脂中含有的环氧基的摩尔数为环氧值)为 0.2 的环氧树脂交联, 交联剂二乙烯三胺(其拥有 5 个活泼氢, 官能度为 5)的用量范围。根据题意, 环氧树脂的分子量为 1000, 用量为 0.1 mol。则根据 Carothers 方法, 若此过程中, 环氧树脂过量, 若能产生交联, 则 $\bar{f} = \frac{2 \times 5 \times N}{N+0.1} > 2$, 则交联剂用量 N 不少于 0.025 mol。若继续增加交联剂的用量, 直至二乙烯三胺过量, 则 $\bar{f} = \frac{2 \times 2 \times 0.1}{N+0.1} > 2$, 则二乙烯三胺用量不高于 0.1 mol。又如马晓阳等以 Carothers 凝胶点理论分析了羟基树脂和六亚甲基二异氰酸酯三聚体为主体成分的双组分聚氨酯涂料中羟基树脂组分的官能度对该双组分聚氨酯体系凝胶区间的影响^[12], 指出当 $\frac{3}{2f+3} < x_B < \frac{3f-3}{4f-3}$ 时体系会出现凝胶化现象, 其中 f 为羟基树脂的官能度, x_B 为官能团 B 异氰酸酯占总官能团的比值。若羟基树脂官能度 f 为 10, 官能团异氰酸酯含量 x_B 介于 0.13 和 0.73 之间会产生交联。

Carothers 方法另外一个贡献是提供了一种计算线形缩聚物数均聚合度的通用方法。在线形缩聚聚合度的影响因素和控制一节中, 讨论了 A-A 和 B-B 体系等倍摩尔量, A-A 和 B-B 体系中 B-B 稍过量, A-A 和 B-B 等倍摩尔量体系添加少量 -B, 以及 A-B 体系添加少量 -B 几种不同情况下的聚合度求算, 推导得到公式(6)和(7)(见表 2)。但对于 A-A 和 B-B 体系非等倍摩尔量体系中加入 -B 的情况并未说明。Carothers 方程得到适用于多个场景下线形缩聚物聚合度的求算公式(8)(见表 2)。该公式不受单体类型、投料比的影响, 为通用公式。

基于深度学习, 可进一步引导学生思考讨论探究: 既然公式(8)为通用公式, 可以替代公式(6)和(7), 这 3 个公式之间是如何相互转化的呢? 公式(6)和(7), 都有使用限定条件, 请学生推导公式(8)限定了一定条件后, 如何转化为公式(6)和(7)。例

表2 线形缩聚聚合度的求算公式

Table 2 Formulas for the degree of linear condensation polymerization

公式序号	公式数学形式	适用条件
(6)	$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p}$	等倍摩尔量体系
(7)	$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$	端基封锁体系
(8)	$\bar{X}_n = \frac{2}{2-pf}$	通用公式

如A-A和B-B等倍摩尔量体系,体系平均官能度 $\bar{f}$ 为2,则 $\bar{X}_n = \frac{2}{2-pf} = \frac{2}{2-2p} = \frac{1}{1-p}$,完成了公式(8)和(6)的统一。

A-A和B-B体系中B-B稍过量,体系的平均官能度依然为2,但此处的反应程度应为体系中非过量组分反应程度 p_A ^[13]。定义基团数比 $r = \frac{n_{A0}}{n_{B0}}$,则A官能团的反应程度 $p_A = \frac{\text{参加反应的A官能团数}}{\text{起始A官能团总数}(n_{A0})}$ 。参加反应的B官能团数 $= \frac{p_B}{r} \times n_{B0}$,体系中总官能团反应程度 $p = \frac{\text{参加反应官能团数}}{\text{起始官能团总数}} = \frac{n_{A0} \times p_A + n_{B0} \times p_B}{n_{A0} + n_{B0}} = \frac{r \times n_{B0} \times p_A + n_{B0} \times r \times p_A}{r \times n_{B0} + n_{B0}} = \frac{2rp_A}{r+1}$ 。则 $\bar{X}_n = \frac{2}{2-pf} = \frac{1}{1-p} = \frac{1}{1-\frac{2r}{r+1}p_A} = \frac{r+1}{r+1-2rp_A}$,完成了公式(7)与(8)的统一。

此外,A-A+B-B+B体系,以及A-B+B体系,均可由公式(7)转化为公式(8)。此部分内容可作为学生课外拓展,教师提供相应的参考文献做指导^[14]。以上对Carothers方法的拓展讨论,学生明确了该方法的应用场景和局限,对该理论方法有了更深入的理解。

3 Flory法深度学习教学设计

Flory统计法得到的公式(2),涉及3个物理量,计算出错的地方较多,因此线下课堂上通过“1.5 mol苯酐,0.99 mol甘油和0.002 mol乙二醇体系”对3个物理量的物理意义和计算方法进行强调说明,并对该方法的局限性进行讨论。

讨论1:公式(3)中各个物理量的物理意义。

(1)关于官能度,由于刚学过Carothers法,学

生习惯性用平均官能度代入,但公式(2)中官能度为支化单元的官能度。在该体系中 f 应为支化单元甘油的官能度3。

(2)关于基团数比 r ,该物理量在线形缩聚聚合度求算的公式(7)中出现过,定义 $r = \frac{n_{A0}}{n_{B0}}$,为小于等于1的数值,用少量官能团数/过量的官能团数,即A官能团为少量的官能团。在Flory法推导过程中,虽然 $r = \frac{n_{A0}}{n_{B0}}$,但此式中的A官能团应为支化单元所带的官能团。此例中A官能团为甘油所带的官能团羟基,因此 $r = \frac{n_{A0}}{n_{B0}} = \frac{0.99 \times 3 + 0.002 \times 2}{1.5 \times 2}$ 。需要说明的是,Flory公式中的 r 有可能是大于1的数值。

(3) ρ 为体系中支化单元所带的官能团A占体系中总官能团A的比值。此例中羟基来自支化单元甘油和乙二醇: $\rho = \frac{\text{甘油的羟基数}}{\text{体系中总的羟基数}} = \frac{0.99 \times 3}{0.99 \times 3 + 0.002 \times 2}$ 。

讨论2:Flory法与实测凝胶点相比,在数值上存在什么关系。

依然引导学生从推导过程出发寻找判据。Flory法认为一个支化单元再接上一个支化单元的位置为 $(f-1)$,并未考虑环化反应和官能团非等活性的影响,因此预测值比实际测量值偏低,常被用作凝胶点的下限。该数值指导凝胶点比Carothers方法更有意义,可避免过度聚合造成聚合物在反应釜中报废。

讨论3:Carothers法和Flory法中凝胶点物理意义剖析。

缩聚是发生在两个官能团之间的反应,因此缩聚体系有A官能团的反应程度 p_A ,B官能团的反应程度 p_B ,以及体系总反应程度 p 3个不同物理意义的反应程度。教材中一般以反应程度代替,并不做明显的区分。Carothers法和Flory法涉及的反应程度是 p_A 、 p_B 、还是 p 呢?两者是不是统一的呢?在教师未点明之前,学生一般不做深入思考,模糊处理。同学们在教师引导下发现学习过程中确实忽略了这个问题,抱着求真务实一探究竟的想法去探究两个公式中反应程度的真实物理意义。通过公式推导过程,可确定Flory法的凝胶点为体系中支化单元所带官能团的反应程度 $(p_A)_C$ 。

Carothers法由于平均官能度求算是基于非过量组分,因此凝胶点为体系中非过量组分的反应程度 p_A 。两类凝胶点在等倍摩尔量体系中是等同的,在支化单元所带官能团为非过量组分的体系中也是等同的,但是支化单元所带官能团为过量组分的体系中是不同的。相关内容在“线形缩聚聚合度和体形缩聚凝胶点公式中反应程度的物理意义剖析”^[13]中有详细的说明,在此不再赘述。

讨论4: Flory方法的局限性和凝胶点理论的发展

Carothers法以数均聚合度为无穷大推导凝胶点,比实际值偏大,实际应用较少。Flory方法以支化系数理论推导凝胶点,认为凝胶化时重均聚合度无穷大,预测值比实际值偏低,实际生产中控制反应进程更有指导意义。但Flory方法就完美无缺吗?鼓励同学们提出质疑: Flory方法以 $A_2-B_2-A_f$ 体系为模型推导出了凝胶点的求公式(2),并给出了 A_4-B_4 和 A_3-B_3 两个特殊体系的凝胶点,那其他体系如 A_3-B_4 体系,含有单官能团单体的体系等特殊体系的凝胶点该如何求算呢?

实际上对于很多特殊体系, Flory方法并未给出凝胶点的求算方法。凝胶点理论一直在不断发展中,因此有必要对凝胶点理论的发展,尤其是我国科学家在凝胶点理论中的贡献做出梳理和说明,以延长学生的知识链。我国高分子科学家唐敖庆先生用动力学方法导出非线形缩聚物的分子量分布函数,从分布函数用求偏微商的办法推导出重均分子量,再根据重均分子量趋于无穷大是凝胶点的条件,得到 A_a 与 B_b , C_c 型反应体系(A和B官能团和C官能团均可以反应,但B和C之间不反应,如多元酸和多元胺、多元醇之间的反应)、 A_a 与 B_bC_c 体系(多元酸与多元胺醇体系,或者多元酸与含有不同活性多元醇之间的反应)等若干体系凝胶化条件^[15]。偏微商方法严密,但过程推导复杂。进而他们单纯从几率角度出发,不必知道分子量分布函数,推导出重均分子量的表示式,进而根据凝胶点是重均分子量无穷大的临界条件,推导出11种不同体系的临界反应程度^[16]。例如: 对于多元酸 A_a 和多元醇 B_b 的反应体系,其临界凝胶化条件是公式(3) $(a-1)(b-1)rp_A^2=1$, 其中 a 和 b 分别为2种单体的官能度, r 为体系A基团数/B基团数。唐敖庆模型比较接近客观,理论值与实验值接近,但是特殊性大,不同单体配

方组成适用不同的公式,需要具体问题具体分析。汤心颐用简化的同心环模型,推导了几种多元酸型和苯酐型醇酸树脂的凝胶化条件,结果与唐敖庆模型一致,但其推导过程更加简便^[17]。

杨万泰提出Carothers法和Flory方法存在偏差,主要是聚合度趋于无穷大的凝胶模型本身不确切引起的,因此取三维网状大分子为凝胶模型,运用图论这个数学工具,建立了凝胶点临界状态方程^[18]。当支化树增长的大分子发生分子内环化反应时,导致三维网状结构生成,从而形似凝胶。推导了 A_2-B_3 、 A_2-B_4 和 $A_2-B_2-B_3$ 3种不同体系的凝胶点。例如对于 $A_2-B_2-B_3$ 体系,令

$$\rho = \frac{3N_{B3}}{3N_{B3} + 2N_{B2}}, \gamma = \frac{2N_{A2}}{3N_{B3} + 2N_{B2}}, \text{凝胶点方程为}$$

$$3 - 3\left(\frac{1-\rho}{\rho}\right)(1-rp_{AC}) = r^2 p_{AC}^4 - r^2 p_{AC}^3 + (2r^2 - 3r)p_{AC}^2 - 3rp_{AC} + 6 \quad (4)$$

代入不同的 r 和 ρ 可计算出不同配方的凝胶点。如当 $r=1$, $\rho=1$,用这种方法计算的凝胶点为0.768,位于Carothers法(0.833)和Flory方法(0.707)之间,更接近于实验值。除此之外,针对不同的聚合体系,如聚氨基甲酸酯体系^[19]、醇酸树脂体系^[20],科研工作者分别探索其凝胶化模型,指导涂料生产工艺配方设计。

醇酸树脂的配方中经常添加不饱和和脂肪酸、饱和脂肪酸等单官能团物质,克服树脂性脆及溶解性不好的问题,或者使预聚物中引入双键以便后期交联固化。Flory方法中以经典的 $A_f-A_2-B_2$ 体系为例进行推导,并没有考虑体系中单官能团物质的影响。如表3配方I和配方II两种醇酸树脂体系配方组成不同,但是 r 、 f 、 ρ 均相同,用Flory方法求算出的凝胶点是相同的。但这两种配方中单官能团物质的用量不同,其封端作用不同,产生凝胶化的作用应该不同。基于此青岛大学郭霖在关于“单官能团物质的用量对体型缩聚凝胶点之影响”一文中^[21],以 $A_f+A_2+A_1+B_2+B_1$ 体系为例,引入多官能团物质贡献率 ρ_{Af} ,单官能团物质贡献率 ρ_{A1} 和 ρ_{B1} ,依旧采用Flory支化系数的概念和判断凝胶点的标准,提出了凝胶点的计算公式(5)。

$$p_c = \frac{1}{\{r(1-\rho_{B1})[(1-\rho_{A1}) + \rho_{Af}(f-2)]\}^{0.5}} \quad (5)$$

其中 ρ_{Af} 为多官能团单体 A_f 所提供的官能团A占A官能团总数的比例, ρ_{A1} 为单官能团单体 A_1 所提

表3 醇酸树脂的简单配方及其凝胶点的预测

Table 3 The gel point for two alkyd resin

配方	单体	物质质量 (mol)	官能度	官能团数	C法理论预测值	F法理论预测值	公式(5)理论预测值
I	亚麻油酸	1.2	1	1.2	不产生凝胶	0.789	0.934
	邻苯二甲酸酐	1.5	2	3			
	甘油	1.0	3	3			
	丙二醇	0.7	2	1.4			
II	亚麻油酸	0.6	1	0.6	0.976	0.789	0.852
	邻苯二甲酸酐	1.8	2	3.6			
	甘油	1.0	3	3			
	丙二醇	0.7	2	1.4			

供的官能团 A 占 A 官能团总数的比例, ρ_{B1} 单官能团单体 B_1 所提供的官能团 B 占 B 官能团总数的比例。

若体系中不存在单官能团的物质, 则公式(5)等同于公式(2), 因此可以将公式(2)看成公式(5)无单官能团物质存在时的特例。将此公式(5)应用到表3配方 I 和配方 II 的组成, 计算结果介于 Carothers 方法和原 Flory 方法之间, 更接近于实际值。

讨论 5: 工业生产中如何监测聚合体系的凝胶点?

理论预测凝胶点, 如何指导实际生产呢? 聚合过程中可以通过监测哪些物理量监测聚合过程呢? 引导学生给出解决方案。凝胶点时聚合体系黏度突增, 测定聚合体系的黏度变化, 黏度骤增的点为凝胶点, 因此可以通过测定体系黏度确定凝胶点。黏度的测定可由精密的设备如流变仪测定, 也可以通过简单的杯式黏度计测定。除此可以测定体系中某种官能团含量的方式, 如检测体系酸值, 计算反应程度从而有效地控制凝胶点。关于凝胶点请同学们结合高分子化学实验《脲醛树脂的制备》亲自去观察凝胶化现象, 去测定凝胶点时的反应程度和聚合物分子量, 从而理论实验相结合, 达到知识的闭环。

4 小结

在分子化学的教学中, 针对重点难点知识, 可采用线上线下混合式教学模式。线上部分主要用于完成基础知识的学习, 线下环节则通过充分的讨论、质疑和延伸探索, 帮助学生构建完整的知识链条。以“凝胶点预测”为例, 通过多个问题的设计、讨论和探索, 帮助学生明确了一些课本上

模糊的知识点, 如两种方法中凝胶点的物理意义、方法的局限性和适用范围, 以及实际生产过程中凝胶点的监测等。需要指出的是, 本节讨论的问题难度不同, 适合不同层次的学生群体, 深度学习需分层次开展。例如: Carothers 方程的前面 2 个讨论较为基础, 适合全体学生参与; 关于公式(8)与公式(6)和(7)之间的相互转换, 主要面向基础较好、理解能力较强的学生。对于 Flory 方程的讨论, 包括物理量的物理意义、与实测值的比较、局限性以及反应程度的物理意义剖析, 面向全体学生展开。此外, 凝胶点理论的发展, 包括唐敖庆理论、杨万泰理论等, 由于推导过程较为复杂且分类较细, 普通学生只需了解理论发展过程以及我国科学家在其中的贡献, 而不必深入掌握推导过程和凝胶点方程。对于拔尖学生, 则可要求其根据文献理解推导过程, 并掌握凝胶点的求算方法。

参考文献

- 1 万涛, 王岚, 孔祥建, 简梦露, 罗旺, 袁庆玲. 有机化学基本知在分子化学中的应用. 高分子通报, 2020, (6), 64-69.
- 2 何冰晶, 刘维均, 肖圣威, 王庆丰. 高分子化学教学中化学理论知识的有效融入. 高分子通报, 2021, (1), 80-83.
- 3 霍利军, 倪健领. 思维导图在分子化学教学中的应用. 大学化学, 2021, 36(7), 137-144.
- 4 李翠林, 王传娥, 师海雄, 杨全录, 魏晓莉. “翻转课堂”教学法在分子化学“离子聚合”部分教学中的探索与应用. 兰州文理学院学报(自然科学版), 2019, 33(1), 122-125.
- 5 史作森, 林权, 郭玉鹏, 崔占臣, 张恺, 宋文龙, 刘轶, 刘莹, 张皓, 张俊虎. 分子化学专业课程线上线下混合教学模式探索: 以逐步聚合反应为例. 化学教育, 2022, 43(2), 30-35.
- 6 徐守芳, 李因文, 马登学. 以应用型人才培养为目标的

- 《高分子化学》教学方法改革. 高分子通报, **2022**, (9), 119–125.
- 7 吴子尧, 李因文, 马登学, 李兴建, 宋慧, 徐守芳. 自由基共聚合教学中需要说明的几个问题. 高分子通报, **2024**, 37(5), 694–700.
- 8 潘祖仁. 高分子化学. 第5版. 北京: 化学工业出版社, **2011**.
- 9 秦四勇, 李琳, 江华芳. 高分子化学教学中课程思政教育的探索与实践——以“Carothers 方程的应用”为例. 大学化学, **2021**, 36(3), 2007053.
- 10 郭伯林, 程祖勋, 吕勇, 明振华. 脲醛树脂制作中凝胶点的预测及终点控制, 林产化工, **1996**, 23(2), 31–33.
- 11 陆云. 如何讲授体型缩聚中凝胶点预测公式的实际应用. 高分子通报, **1991**, (1), 51–52.
- 12 马晓阳, 汤汉良, 陈之善, 刘林羊, 黎家强. 采用 Carothers 凝胶点理论分析双组分聚氨酯涂料的固化反应. 现代涂料与涂装, **2021**, 24(8), 1–4.
- 13 盖艺杰, 李因文, 马登学, 徐守芳. 线型缩聚聚合度和体型缩聚凝胶点公式中反应程度 p 的物理意义剖析. 高分子通报, **2023**, (3), 385–389.
- 14 吕弘晖. 缩聚反应聚合度计算中 Carothers 方程的讨论与拓展. 化学教育(中英文), **2018**, 39(20), 16–19.
- 15 唐敖庆, 江元生, 科学记录 2, **1958**, 100.
- 16 唐敖庆, 江元生, 王铭钧. 高分子凝胶化理论. 高分子通讯, **1963**, 5, 35.
- 17 汤心颐. 非线型缩聚物的凝胶化理论、交联度的表征及物理性能的相关. 分子科学学报, **1983**, (1), 117–124.
- 18 杨万泰, 邓建元, 金关泰. 一种计算凝胶点理论, 高分子学报, **1994**, (4), 441–448.
- 19 杨可喜. 聚氨基甲酸酯的凝胶化理论. 高分子通讯, **1980**, (4), 247–250.
- 20 汤心颐. 醇酸树脂的凝胶化理论问题. 涂料工业, **1980**, 10(4), 1–8.
- 21 郭霖. 单官能团物质的用量对体型缩聚凝胶点之影响. 高分子通报, **1997**, (2), 118–121.