

有机化学知识在高分子材料合成创新实验中的运用 ——分享几个实例

颜静, 耿旺昌, 姚东东, 闫毅*

西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129

摘要: 针对目前教学中存在的理论课程之间、实验课程与理论课程之间关联不够紧密等问题, 探索了通过“知识关联”将有机化学基本知识运用到高分子材料合成创新实验中的教学思路。以新试剂合成及应用、荧光聚酯合成、聚酰胺合成、聚酯水解等为例, 介绍了如何将有机化学新理论、新方法、新试剂应用于本科高分子化学和高分子材料实验教学, 以及如何将有机化学的理论和实验手段应用于高分子材料合成教学中。实践表明: 通过“知识关联”, 将有机化学基础理论知识和实验技能应用于高分子合成实验中可以提高学生对所学知识的理解和运用能力, 增强学生的实验探索兴趣, 有效改进了高分子材料合成实验教学的课堂气氛。

关键词: 有机化学; 高分子材料合成实验; 知识关联

中图分类号: G64; O6

Application of Organic Chemistry in Polymeric Materials Synthesis Innovation Laboratory: Share Several Examples

Jing Yan, Wangchang Geng, Dongdong Yao, Yi Yan *

Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710129, P. R. China.

Abstract: There are some problems in current teaching mode, for example, the correlation between the theoretical courses, and between the laboratory and the theoretical courses is strong enough. To solve these problems in the polymer synthesis laboratory, we tried to introduce a teaching idea by connecting the basic knowledge of organic chemistry to the innovative experiment of polymer material synthesis through so called “knowledge association”. Using the synthesis and application of new reagents, synthesis of luminescent polyesters, synthesis of polyamides and hydrolysis of polyesters for illustration, this paper introduces how to apply the new theories, methods and reagents of organic chemistry to the laboratory teaching of polymer chemistry and polymer materials, and how to apply the theoretical knowledge and experimental procedures of organic chemistry to the teaching of polymer materials synthesis. The practical results show that the application of basic theoretical knowledge and laboratory skills of organic chemistry in polymer synthesis lab can improve students’ understanding and application of the knowledge, enhance their interest in experimental exploration, and effectively improve the classroom atmosphere of polymer material synthesis laboratory.

Key Words: Organic chemistry; Polymeric materials synthesis experiment; Knowledge association

收稿: 2019-11-14; 录用: 2019-11-21; 网络发表: 2019-11-25

*通讯作者, Email: yanyi@nwpu.edu.cn

基金资助: 第二批陕西省新工科研究与实践项目(20GZ110109); 西北工业大学2020年“课程思政”示范课程建设项目(Polymer Degradation); 2020年高分子材料与工程专业综合实验设计; 2020年校高等教育研究基金(G2020KY0701); 校高水平课程建设(19GH0101014); 2018年度校级教育教学改革项目(W015304); 2019年研究生教育教学改革项目(19GA210101); 2019学位与研究生教育研究基金(19GZ220101); 2019年本科教学项目(19GH0101127, 19GH01001031, 19GZ1201)

有机化学和有机化学实验是化学类相关专业本科生的专业课程,也是高分子化学、高分子材料等专业的理论和实验基础。有机化学的学习以及有机化学实验的训练,既可以培养学生对所学知识的活学活用,还可以培养其动手能力,完成实验设计-有机合成-分离纯化-结构表征的系列训练,养成良好的实验习惯和严谨的科学态度。近年来有机化学发展迅速,一些新的有机反应和有机化合物在很多领域发挥了重要的作用。如何将这些新反应、新方法应用到本科教学中,是目前有机化学和相关专业教学的难点之一。

高分子化学的基础就是有机化学,其基本原理和很多实验操作都来自于有机化学和有机化学实验^[1]。然而,由于有机化学和高分子化学课程的开设学期差异,学生很难将这两门课程的知识 and 实验进行关联。为了加深学生对高分子化学知识的理解,掌握高分子合成的技术,我们尝试在分子实验和有机实验之间建立相应的联系,希望通过知识的关联,让学生加深对所学理论知识的理解,做到学以致用,在更高的层次上从化学键的构造角度理解高分子合成^[2,3]。

我校属于工科高校,有机化学和有机化学实验课时较少,直接影响了学生高分子合成实验的知识理解和动手能力。为此,笔者和教学团队在分子材料合成创新实验中尝试引入有机化学的基本理论、实验操作、最新进展。三轮次的教学实践表明:这些尝试有效激发了学生的实验热情,培养了学生“学以致用”和知识关联的能力。本文将介绍我们实验教学设计中的四个小尝试,希望和全国的化学教育工作者进行商榷。

1 链转移试剂的合成与可逆加成-断裂链转移自由基聚合

高分子化学建立在有机化学的基础之上,新的聚合技术往往依赖于新的试剂。可逆加成-断裂链转移(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, RAFT)自由基聚合是近年来发展起来的一种“活性”/可控聚合技术,已经广泛地应用于科学研究^[4]。为了将这种新颖的聚合技术引入到实验教学中,提高学生的学习热情和了解学科前沿的能力,我们设计了 RAFT 试剂的合成实验(如图 1 所示),并将其应用于苯乙烯的 RAFT 聚合中^[5]。

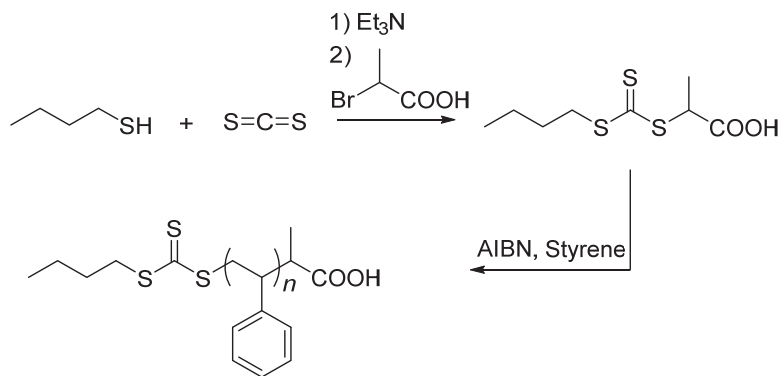


图 1 RAFT 试剂的合成及苯乙烯的 RAFT 聚合过程

在这个实验中,需要用到的有机化学知识包括亲核加成反应、硫化学等知识。由于巯基化合物的气味比较大,因此,在 RAFT 试剂的合成过程中我们还引入了微型化学的概念,希望学生自己设计实验以减少实验中的气味。在本实验中不仅巩固了萃取、干燥、过滤等基本有机操作,还训练了学生柱层析分离提纯、小分子化合物核磁表征的能力。

更重要的是,所合成出来的 RAFT 试剂可以用于苯乙烯的 RAFT 聚合过程。一方面,RAFT 聚合的调控机理需要用 RAFT 试剂的可逆退化转移过程进行解释,可以帮助学生理解 RAFT 聚合产物中为什么会存在 RAFT 试剂的官能团;另一方面,学生看到自己合成出来的试剂用于先进的可控自由基聚合过程,还可以有效提高其学习兴趣。

2 脱水反应与生物可降解高分子

酯化反应和酰胺化反应是有机化学中常见的分子间/分子内脱水反应,也是有机化学实验中的经典反应。为了实现高效的脱水反应,在有机化学实验中通常使用浓硫酸等脱水剂。如果使用 AA、BB 型二酸和二醇为原料,就有可能合成出聚酯。在材料合成实验中常以顺丁烯二酸酐和乙二醇的分子间脱水制备相应聚酯。但是这个反应存在如下问题:(1) 顺丁烯二酸酐有强烈刺激性气味,不适宜用做本科实验教学;(2) 实验过程枯燥,没有明显实验现象。为此,我们设计了如下反应:以柠檬酸、半胱氨酸、乙二醇为原料,通过分子间脱水制备荧光型生物可降解高分子,如图 2 所示。在反应过程中涉及多步脱水缩合反应,既有柠檬酸和半胱氨酸之间脱水缩合制备荧光噻唑吡啶二甲酸的反应(图 3),又有柠檬酸与乙二醇、噻唑吡啶二甲酸与乙二醇之间的脱水缩合反应^[6]。为了提高反应的效率,利用勒夏特列原理,我们选取了通过高温、减压等方式蒸发副产物水来推动聚合反应向正反应方向进行的策略。

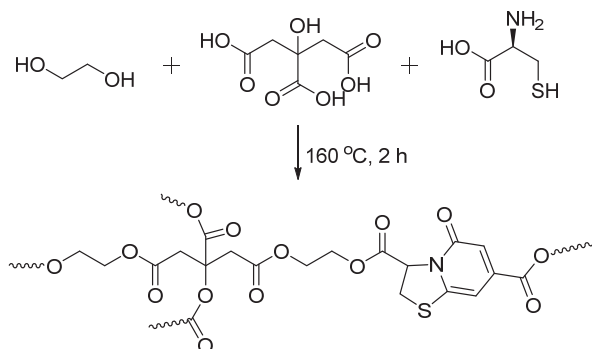


图 2 脱水反应合成荧光型聚酯的过程

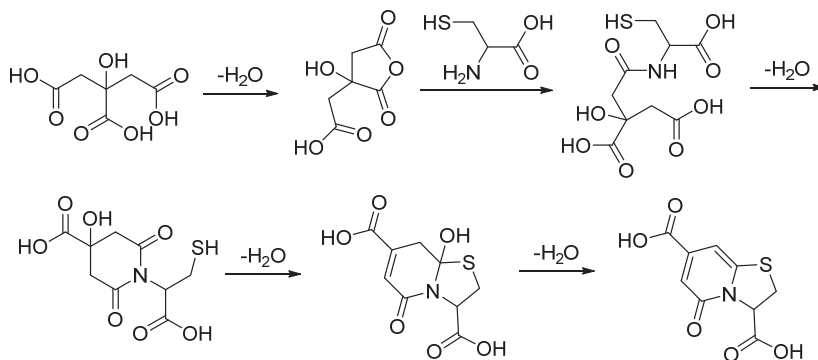


图 3 多步脱水反应合成荧光分子噻唑吡啶二甲酸的过程

这个反应的特点在于:(1) 反应原料简单易得,安全无毒;(2) 反应高效,可以在 2 小时内完成,副产物只有水,符合“绿色化学”;(3) 产物具有强烈荧光,增加了实验的趣味性。

这个实验不仅有效巩固了有机化学中的脱水反应,让学生了解了多步脱水反应;还通过改变原料引入了生物可降解高分子的概念,让学生了解了脱水反应在材料合成中的应用。

3 酰胺键与聚酰胺合成的三种探索

酰胺键广泛存在于生命体中,学生早在高中生物课本中就接触过“肽键”。在有机化学中常见的酰胺键合成方法包括:羧酸与胺基脱水、酰氯与胺基反应、酯的胺解等。

在材料合成中,如果利用二酸和二胺进行分子间脱水就有可能制备出聚酰胺,这也是卡

罗瑟斯当时合成尼龙的基本思路^[7]。如图 4 所示, 根据酰胺键合成的基本思路, 至少有三种方法可以用于合成聚酰胺——尼龙 66。在实验设计阶段, 我们引导学生对合成聚酰胺的三种方法进行对比, 可以发现: (1) 反应路线一, 由于二酸与二胺之间的反应活性不高, 往往导致所制备得到的聚酰胺分子量不高, 反应产率也不高。需要寻找一种合适的聚合方法来实现高分子量聚酰胺的合成; (2) 反应路线二, 酰氯与胺的高反应活性, 使得聚酰胺可以通过界面聚合快速制备。缺点是酰氯存在潜在危险, 既不易采购, 又不易保存; (3) 反应路线三, 由于己内酰胺的环张力驱动, 可以实现高分子量聚酰胺的制备。缺点是需要使用氢化钠和引发剂。

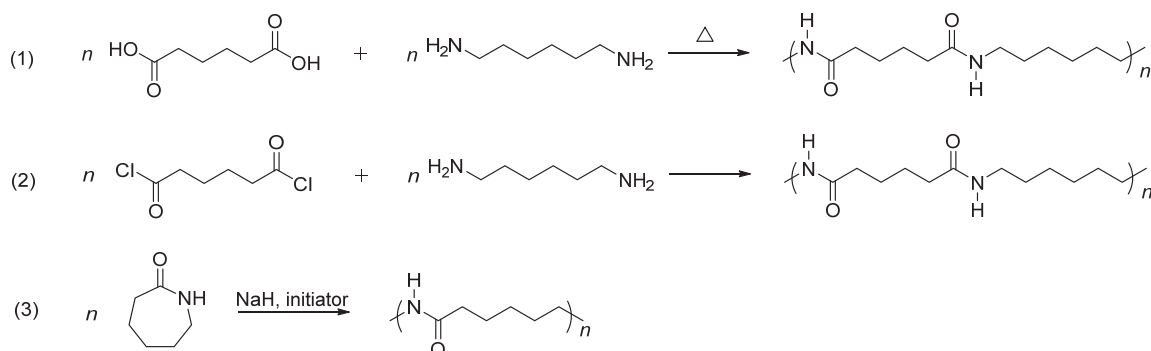


图 4 三种合成聚酰胺的化学反应路线图

通过对比, 结合高分子聚合的方法, 我们选取了路线一, 通过熔融聚合来制备聚酰胺。在反应过程中, 副产物水可以在减压、高温下离开反应体系, 驱动反应向正反应方向进行。反应过程中学生也可以从水分离器中观察到副产物水的生成, 间接验证反应的进行。

这样一个反应设计, 既巩固了学生的有机化学相关知识, 同时也强化了其将有机化学基本知识和高分子聚合技术相结合的能力, 有效提高了学生的知识关联性和学以致用能力。

4 酯键与氨基甲酸酯键的对比: 聚乳酸和聚氨酯的水解

酯键和氨基甲酸酯键是有机化学中结构非常相似的基团。酯键可以通过羟基与羧基的缩合制得, 其可以在酸性、碱性条件下发生水解(如图 5 所示)。所不同的是, 酸性条件下酯的水解不完全, 碱性条件下由于氢氧根直接参与反应, 导致酯的水解趋于完全。氨基甲酸酯键是通过氨基与异氰酸酯的反应制得, 其可以在酸或者碱条件下发生逐渐水解, 但是水解速度比酯键慢得多^[8]。

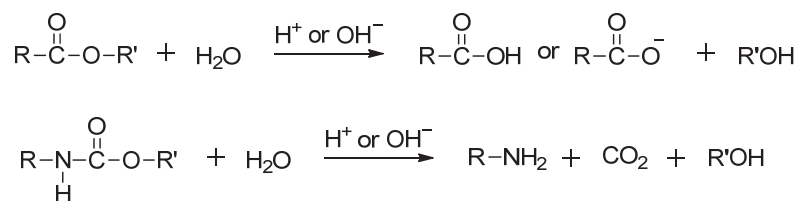


图 5 酯键和氨基甲酸酯键的水解化学过程

高分子降解是高分子材料合成实验的一个重要部分, 也是高分子材料在实际应用中经常遇到的问题。常见的高分子降解实验包括光降解、热降解等, 但这些降解过程耗时长, 难表征。为此, 我们尝试引入聚乳酸和聚氨酯的碱稳定性实验。聚乳酸又称聚丙交酯, 是一类脂肪族聚酯, 可以通过玉米等农作物经过微生物发酵得到的乳酸聚合而得, 其重复单元为[COO]; 聚氨酯, 可以通过二异氰酸酯和二醇之间的加成聚合得到, 其重复单元为[COONH]。

通过这样一个简单的实验设计,可以有效启发学生对有机化学中的知识点进行活学活用,并将其运用于高分子材料中。比如在日常生活中,常用的矿泉水瓶材料就是聚对苯二甲酸乙二醇酯,在实际使用过程中需要注意避免高温强碱等条件。另外,本实验所选材料贴近生活实践,既巩固了有机化学、高分子降解的相关知识点,又让学生体会到了高分子材料的实用性。

5 结语

实验教学是理论课程的延伸和第二课堂。通过巧妙的实验设计,让学生加深对理论课堂知识点的理解和运用是实验课堂教学的主要目的之一。化学的教学体系是系统化的,如何实现不同课程之间的“知识关联”,并将“学”转化为“做”和“用”,是我们需要继续努力的地方。同时,紧扣学科发展的前沿,并将其中的基础理论知识与目前的课堂相结合也是需要继续探索的“知识关联”。

参 考 文 献

- [1] 吴宁晶, 华静. 大学化学, **2016**, 31 (8), 56.
- [2] 靳豪, 范星河, 周其凤. 化学教育, **2018**, 39 (5), 32.
- [3] Kothari, D.; Hall, A. O.; Castaneda, C. A.; McNeil, A. J. *J. Chem. Edu.* **2019**, 96, 2524.
- [4] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. E. *Aust. J. Chem.* **2009**, 62, 1402.
- [5] 颜静, 姚东东, 史学涛, 耿旺昌, 张宝亮, 闫毅. 化学教育, **2019**, 40 (10), 34.
- [6] Kasprzyk, W.; Bednarz, S.; Bogdal, D. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6445.
- [7] Jensen, W. B. *J. Chem. Edu.* **2005**, 82, 676.
- [8] 郑彦, 王文忠. 化学教育, **2003**, 24 (4), 3.