

面向化学类非高分子专业学生的高分子化学实验教学创新与实践 ——以温敏型高分子的制备、溶液性质、光学性能与应用为例

张来英*, 吴莹焕, 喻雅姿, 徐业成, 张豪杰, 吴伟泰*

厦门大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(厦门大学), 福建 厦门 361005

摘要: 面向化学类(非高分子)专业的高分子化学实验教学发展较为缓慢, 亟需紧跟研究前沿, 引入新内容。本文总结了近十年的教学改革经验, 并以温敏型高分子的制备、溶液性质、光学性能与应用为例, 介绍如何通过实验教学内容、实验技术、教学方法等方面的创新, 设计符合理科人才培养需求的、契合时代与科学发展的、被学生喜爱与重视的一系列高分子化学实验, 以有效解决培养需求与课业负担之间的矛盾, 且在不新增开课、课时有限的情况下, 加入到化学类专业本科教学体系中, 激发学生对学科领域的兴趣, 提升学生的探究和创新能力。

关键词: 高分子化学; 实验教学; 智能高分子; 聚合; 综合性实验

中图分类号: G64; O6

Innovation and Practice of Polymer Chemistry Experiment Teaching for Non-Polymer Major Students of Chemistry: Taking the Synthesis, Solution Property, Optical Performance and Application of Thermo-Sensitive Polymers as an Example

Laiying Zhang*, Yinghuan Wu, Yazhi Yu, Yecheng Xu, Haojie Zhang, Weitai Wu*

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Xiamen University), College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

Abstract: The development of polymer chemistry experiment teaching for non-polymer major students of chemistry has been relatively slow, and it is urgent to keep up with the frontier of scientific research in the field and introduce advanced and practical contents. This paper summarizes our reform experience in experiment teaching over the past decade, using the preparation, solution property, optical performance, and application of thermo-sensitive polymers as an example. We demonstrate how to innovate the content of experiment teaching, experimental technology, and teaching methods, through which we design a series of polymer chemistry experiments that meet the training needs of science talents, conform to the times and scientific development, and are loved and valued by students. This approach effectively solves the contradiction between training needs and course load, allowing for the integration of these newly designed experiments into the teaching system of non-polymer major undergraduate students of chemistry, without the need for new courses, despite the limited class hours. This approach proves to be feasible and helpful in stimulating students' interest in the field, and enhancing their ability for inquiry and innovation.

Key Words: Polymer chemistry; Experiment teaching; Smart polymers; Polymerization; Comprehensive experiment

收稿: 2023-10-31; 录用: 2023-12-28; 网络发表: 2024-01-09

*通讯作者, Emails: wuzhly@xmu.edu.cn(张来英); wuwxmu@xmu.edu.cn(吴伟泰)

基金资助: 教育部第三批虚拟教研室建设试点“101计划”化学测量学实验课程虚拟教研室; 基础学科拔尖学生培养计划2.0研究课题(20222108); 国家自然科学基金项目(21574107, 21774105); 2023年度福建省教育改革研究项目(FBJY20230248); 2020年度福建省“雏鹰计划”青年拔尖人才支持项目; 2022年度福建省本科高校教育教学研究项目(FBJG20220144)

1 研究背景

1.1 现状分析

厦门大学化学类专业非常重视高分子教学，高分子化学理论课一直是本科必修课，但是高分子化学实验比较薄弱(表1)。这一问题也普遍存在于不少高校。为强化高分子教学，厦门大学化学类专业于2012年开始在综合化学实验课程中融入高分子化学实验。

早期开设的高分子化学实验主要从工科实验借鉴删减而来，工业特色鲜明，重视工艺调整对材料性质及性能的影响^[1-3]，然而其对于理科学生既不简单也不适用，学习兴趣不高。再者，近年来高分子合成、性质及性能表征技术的重大进展已成为科研的常规、基础技术，那些靠单纯弱化工学科特色改造而来的高分子实验与科学前沿脱节，对学生将来从事科研工作意义不大。例如：化学类非高分子专业的本科生虽做过高分子实验，但不熟悉活性聚合技术，没用过凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography, GPC)，更没接触过动态激光光散射仪(Dynamic Light Scattering, DLS)，进入研究生阶段后仍需很长一段的适应期。更有甚者，由于对本科阶段高分子化学实验的印象不佳，一些学生不愿在分子领域深造，在一定程度上影响了高分子领域研究型人才的储备。可见，如何与时俱进地改进高分子化学实验，使之达到与硬件建设协调发展的应有水准，显得极为重要^[4]。

1.2 创新举措

从理科院系培养科研人才的需求出发，我们将高分子合成、性质和性能表征等实验内容有机结合，设计了符合理科人才培养需要的、契合时代与科学发展的、被学生喜爱与重视的一系列高分子化学实验(表1)^[5-7]，且在不新增开课、不增加学生课业负担的情况下，加入到化学类专业本科教学体系、本研贯通课程体系中，有效解决培养需求与课业负担之间的矛盾。为了更形象地介绍我们的思路，下文将以“温敏高分子的光控原子转移自由基聚合(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)制备与表征”为例进行介绍。

表1 相关实验改革前后对比

实验名称	改革前高分子相关知识点	改革后高分子相关知识点
甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	链式聚合，本体聚合	链式聚合，本体聚合，高分子化学结构表征
粘度法测定高聚物的摩尔质量	粘均分子量	高分子溶液，粘均分子量
苯乙烯乳液聚合	链式聚合，乳液聚合， 聚合物化学反应	链式聚合，沉淀聚合，胶体光子晶体，高分子流变，高分子形貌和聚集态结构表征，聚合物的力学性能，衍射技术，电镜，流变仪，拉力机
差热分析	-	聚合物的热分析
燃烧热的测定	-	逐步聚合，高分子的燃烧、阻燃性能
pH响应胶体的粒径及Zeta电位	-	链式聚合，沉淀聚合，光散射技术，Zeta电位
温敏高分子的制备与表征 ^a	-	链式聚合，沉淀聚合，高分子溶液，光散射技术
温敏高分子的e-ATRP制备与表征 ^a	-	链式聚合，电化学合成，e-ATRP，高分子溶液，光散射技术
温敏高分子的光控ATRP制备与表征 ^a	-	链式聚合，光控ATRP，高分子溶液，高分子化学结构表征，高分子形貌和聚集态结构表征，重均分子量，凝胶渗透色谱，光散射技术，电镜
智能型药物控释可视化系统的构建与表征 ^a	-	链式聚合，沉淀聚合，高分子溶液，高分子药剂，分子运动，光散射技术，电镜

^a系列并行实验，供实验班作为探索性综合实验进行分组开展

2 实验的创新设计与实践

2.1 示例性重点介绍实验——实验目的

(1) 巩固高分子的聚合、平均分子量、溶液性质和光学性能等知识，掌握相应实验技术；

- (2) 了解智能材料的科学研究过程，加深理解高分子的结构与性能关系；
 (3) 提升紫外-可见分光光度计、凝胶渗透色谱、动态激光光散射仪的使用及数据分析能力。

2.2 示例性重点介绍实验——实验背景及原理

2.2.1 实验引入

随着全球能耗的持续攀升，节能材料如智能窗户应运而生。热致变色智能窗户可在不额外损耗能源的情况下，随环境温度的变化而变色，实现智能隔热：天气寒冷时，窗户玻璃透明，太阳光可进入室内，供采光或取暖；天气炎热时，窗户玻璃变色，太阳光受到阻隔，起隔热作用。

被誉为温敏型高分子“黄金标准”的聚*N*-异丙基丙烯酰胺(poly(*N*-isopropylacrylamide), PNIPAm)，在常温下可与水分子形成氢键，分子链主要呈现无规卷曲构象，溶液清澈透明；随着温度升高，分子链与水分子之间的氢键减弱，链间/链内疏水相互作用增强；当温度升高至低临界溶解温度(Lower Critical Solution Temperature, LCST, 约32 °C)时，疏水相互作用占据主导，分子链发生蜷曲，溶液变得浑浊^[5-7]。降温时，分子链恢复无规卷曲构象。因其优越的溶液性质和光学性能，PNIPAm被大量报道用于热致变色智能窗户。

2.2.2 实验原理

PNIPAm的平均分子量对其溶液性质有重要影响：较低平均分子量的PNIPAm的链段构象变化随温度改变较为明显，因而在温度响应特性上，表现出较高的灵敏度和快速的响应速度；反之，较高平均分子量的PNIPAm具有较低的灵敏度和较慢的响应速度^[5-7]。此外，较低分子量的PNIPAm在溶液中溶解度较高，而较高分子量的PNIPAm则可能会出现溶解度降低的情况。对于凝胶态的PNIPAm，较低分子量的PNIPAm凝胶通常较为松散且易于分散，而较高分子量的PNIPAm凝胶则较为致密和稳定。因此，需要调控聚合反应，控制分子量，有助于实现所需的温度响应特性。

传统自由基聚合反应可控性较差，制得的聚合物分子量分布不均、结构难以控制。为此，高分子学家开发了原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-断裂转移聚合(RAFT)等活性可控聚合方法。ATRP是由过渡金属介导的聚合方法，低氧化态(Mt^n)的过渡金属催化剂激活烷基卤化物，产生能够引发聚合的活性自由基(P_n^\bullet)，并转化为高氧化态(Mt^{n+1})的催化剂；加入单体后，催化剂在失活过程中转化为原来的状态(低氧化态)，形成休眠物质(P_n-X)，使该过程失活(图1)，从而有效控制自由基浓度，最大程度地减少自由基终止反应，控制合成具有可控摩尔质量、窄分散性的聚合物。Cu(I)化合物是ATRP中最常用的催化剂。将光、电诱导的Cu(II)/Cu(I)的氧化还原过程整合进ATRP过程中，可在保证ATRP优点的同时，降低重金属用量^[9]。

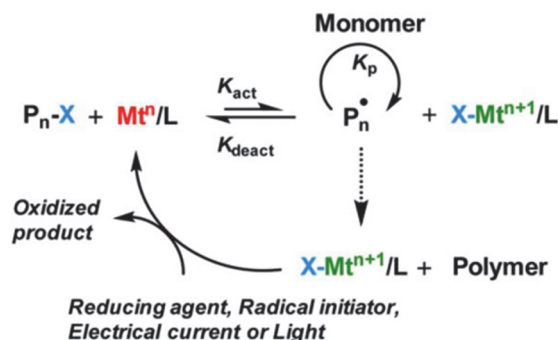


图1 ATRP机理图^[8]

2.3 示例性重点介绍实验——实验试剂和仪器

2.3.1 实验试剂

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAm)，丙烯酰胺，*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)， α -溴苯乙酸乙酯(EBPA)，二溴化铜($CuBr_2$)，三[2-(二甲氨基)乙基]胺(Me_6TREN)，溴化钠($NaBr$)，十二烷基硫酸钠(SDS)，2-羟

基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮。所用水为实验室自制超纯水，电阻率为18.2 M Ω ·cm (25 °C)。

2.3.2 实验仪器(部分仪器并非必备，相应实验内容可以选做)

凝胶渗透色谱仪(Waters 1515, 美国)，扫描电镜(HITACHI S4800, 日本)，激光光散射仪(BrookHaven BI 200SM, 美国)，紫外-可见分光光度计(岛津UV 2550, 日本)，傅立叶变换红外光谱仪(Thermo Electron Corporation Nicolet 380, 美国)。

2.4 示例性重点介绍实验——实验步骤

2.4.1 光-ATRP制备PNIPAm微凝胶

称取NaBr (1.41 g, 13.678 mmol)、CuBr₂ (0.021 g, 95.8 μ mol)、NIPAm (0.60 g, 5.334 mmol)、BIS (0.01 g, 69.4 μ mol)、SDS (0.02 g, 86.7 μ mol)、水(48.13 g)并加至三颈圆底烧瓶中，搅拌溶解。称取Me₆TREN (0.13 g, 0.5513 mmol)，用注射器注入烧瓶中，溶液变蓝；称取引发剂EBPA (0.059 g, 0.241 mmol)，用2 mL DMF溶解后，注入烧瓶中。氮气吹扫/抽气三次后，放入光化学反应器。反应过程中，用注射器适时抽取样品约2.5 mL。反应5 h ($\lambda = 365$ nm)后，关闭光源，终止反应。将产物进行透析纯化，每隔1 h换水，透析至蓝色溶液变为透明的微凝胶分散液。

2.4.2 智能玻璃的制备

将15 g产物分散液、15 g水、6.06 g丙烯酰胺、0.07 g BIS交联剂和0.036 g光引发剂(2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮)加入到50 mL离心管中，振荡混匀。注入模具，放入光化学反应器中，光照反应约45 min，模具夹层中液体明显凝胶固化。冷却至室温后，“智能玻璃”澄清透明。

2.4.3 表征与测试

(1) 分子量测定。将反应过程中取得的样品冻干后，分别取0.003 g冻干样品、加入2 mL DMF溶解制成1.5 mg·mL⁻¹溶液，并在用孔径为800 nm的尼龙66有机相膜过滤后，用配备有折射率检测器的凝胶渗透色谱仪(GPC)检测分子量。测试温度为50 °C，流速1.0 mL·min⁻¹的DMF用作洗脱液。

(2) 红外光谱表征。取冻干样品与KBr固体在玛瑙研钵中充分研磨，压片，使用傅立叶变换红外光谱仪进行测试。

(3) 电镜表征。将样品分散液滴于干净的硅片上，干燥箱中干燥约12 h，使用扫描电镜表征微凝胶的形貌状态。

(4) 动态光散射测试。以5 °C·min⁻¹的温度间隔从25 °C升高到45 °C进行测试。使用激光光散射仪测试微凝胶在不同温度水溶液中的流体动力学直径，每个测试温度均恒温5 min。

(5) 紫外分光光度计测试。将样品稀释液置于石英比色皿中，使用配有控温装置的紫外-可见分光光度计测试500 nm处吸光度。测试温度范围为25–45 °C，恒温5 min后进行测试。

2.5 示例性重点介绍实验——结果与讨论

2.5.1 实验现象

用注射器加入Me₆TREN的DMF溶液加入到反应体系后，可以观察到溶液由澄清变蓝色(图2)。

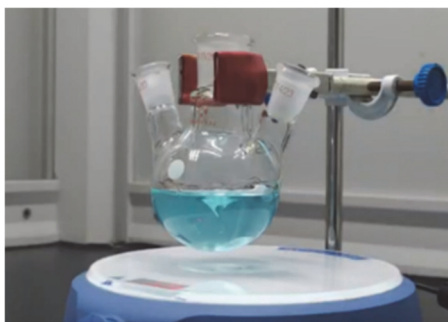


图2 加入配体后溶液变蓝

电子版为彩图，后同

反应结束后, 将得到的最终产物进行透析, 透析后蓝色溶液(图3(a))变为无色的微凝胶分散液(图3(b))。取少量样品于玻璃瓶中, 用激光笔照射会有明显的丁达尔现象(图3(c))。

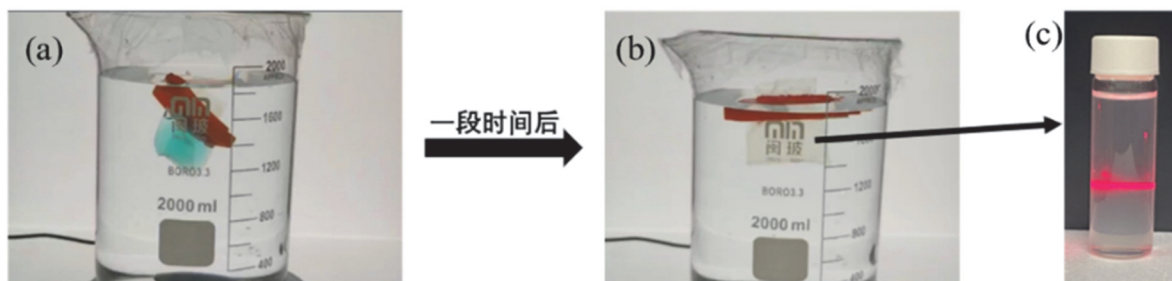


图3 (a) 透析前; (b) 透析后; (c) 样品透析后的丁达尔效应

2.5.2 化学结构表征(根据实际条件和课时, 可以选做)

使用红外光谱表征化学结构。如图4, 3420 cm^{-1} 附近为N-H的伸缩振动峰; 1646 cm^{-1} 附近为C=O的伸缩振动峰; 1375 cm^{-1} 的峰归属于PNIPAm的特征基团即异丙基。而归属于单体NIPAm中C=C的 1620 cm^{-1} 的伸缩振动峰, 以及非饱和C-H的 3300 cm^{-1} 的伸缩振动峰, 均消失, 表明发生了聚合反应。

2.5.3 平均分子量表征(根据实际条件和课时, 可以替换成黏度法等其他测定方法)

由图5可知, 反应过程中抽取样品的重均分子量不断上升, 表示光照过程中聚合反应不断进行; 当关闭光源时, 分子量几乎不变, 说明在黑暗条件下聚合反应不进行。此现象验证了光照在本次实验中起到开关的作用, 停止光照即停止反应, 相对于传统的自由基聚合方法, 体现了反应的可控性。

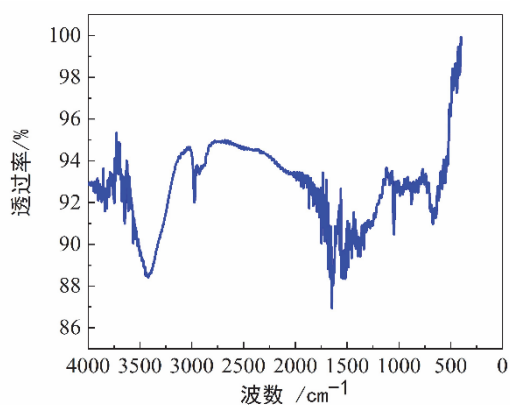


图4 PNIPAm微凝胶红外光谱图

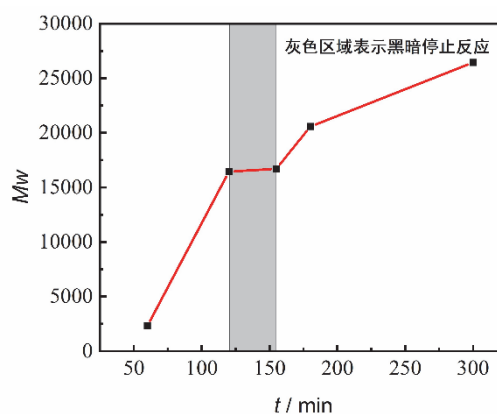


图5 不同反应时间取样品品的重均分子量

2.5.4 形貌表征(根据实际条件和课时, 可以选做)

通过扫描电子显微镜表征(图略), 可以看出PNIPAm微凝胶呈类球形形貌。

2.5.5 温度响应特性表征(根据实际条件和课时, 可选做以下两个表征内容中的一个表征内容)

(1) 紫外分光光度计表征。

随着温度升高, 微凝胶分散液逐渐变浑浊, 吸光度增大(图6(a)), 并在约 $31.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右骤升(图6(b)), $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后变化平缓。可见, 所合成的微凝胶随温度变化的响应性能良好。

(2) 粒径表征。

使用激光光散射仪的动态光散射模式测量粒径。由图7(a)可知, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 平均流体动力学粒径

$\langle D_h \rangle$ 约为 590 nm；当温度升高时，粒径下降。在约 34.5 °C 时，粒径骤减至约 300 nm；35 °C 之后，粒径几乎不变。对粒径的一阶导数图进行 Lorenz 拟合(图 7(b))，得到临界相转变温度约为 31.0 °C。循环变温实验发现(图 7(c))，循环实验 3 次，粒径变化基本一致，表明微凝胶的温度循环响应性较好。

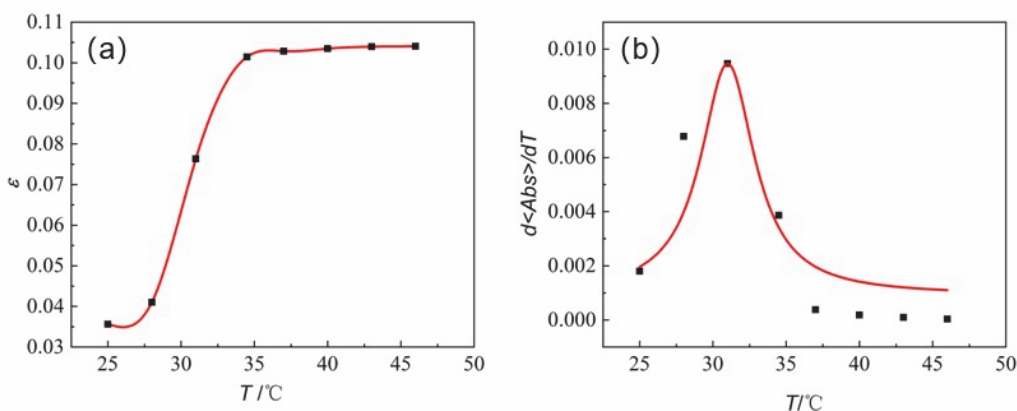


图 6 (a) 吸光度随温度变化曲线图；(b) 吸光度随温度变化的一阶导数图

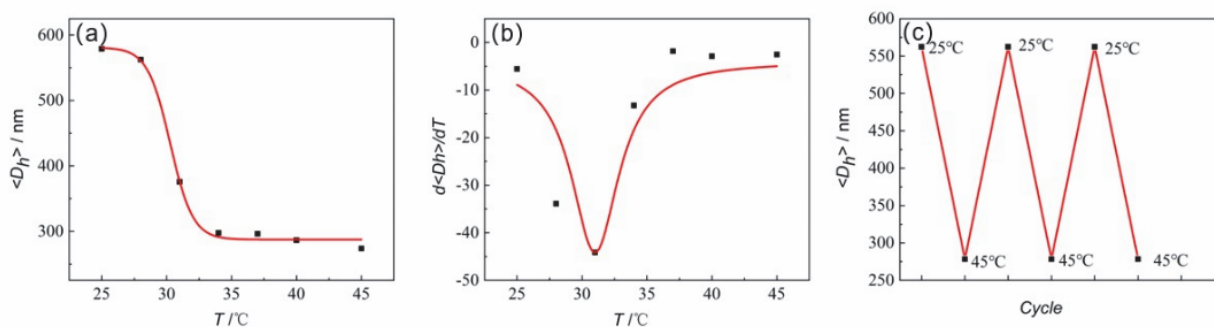


图 7 (a) 粒径随温度变化图；(b) 粒径随温度变化一阶导数图；(c) 变温粒径循环图

(3) 智能窗应用模拟。

如图 8 所示，以暖光灯作为太阳光模拟光源，照射一段时间后，“智能玻璃”由澄清变为乳白不透明状；撤掉光源后，玻璃又变得澄清透明。这主要是因为其中掺杂的 PNIPAm 微凝胶具有良好的温敏性。此现象可用于阻挡光照升温，有利于减少能源消耗。

2.6 示例性重点介绍实验——思考题

- (1) 高分子化学结构的常用表征方法有哪些？
- (2) 高分子平均分子量的常用表征方法有哪些？
- (3) 结合之前的高分子理论课程学习，本实验还可以拓展融入哪些高分子知识？

(4) 本实验中，用光来控制 ATRP，而“智能玻璃”的状态也是使用光来控制的。是否有可能两者合二为一？试简述如何设计实验。

(5) 本实验只能通过透明和不透明状态来实现对太阳辐射的调节。有没有可能根据个人需求对建筑物所需的特定阳光波段进行智能控制？试简述如何设计实验。

提示：高分子化学结构的常用表征方法有红外光谱法、拉曼光谱法、核磁共振波谱法等，平均分子量的常用表征方法有 GPC、光散射法、端基滴定法、粘度法、渗透压法、分析型超速离心法等。本实验是否可以拓展融入高分子溶液热力学、热性能等知识？是否有可能注入 NIPAM 单体，并用光来控制单体在“智能玻璃”中的反应？是否有可能调控 LCST，以实现特定环境温度控制？

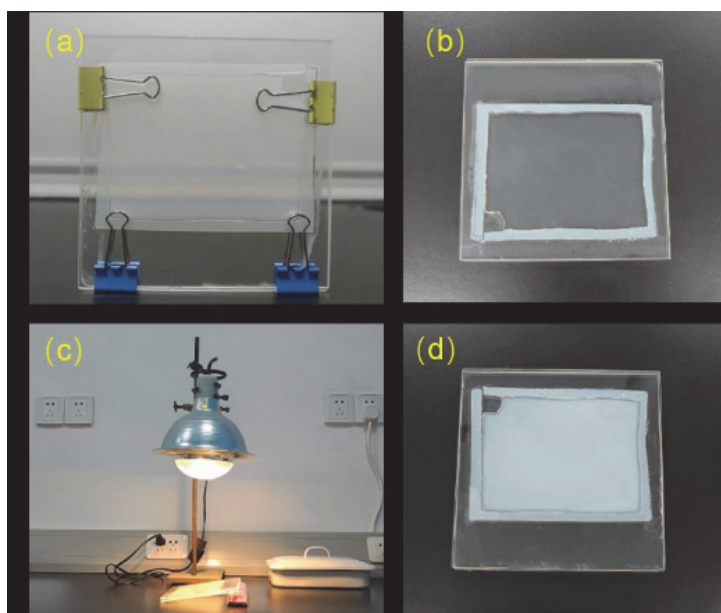


图8 (a) 紫外聚合反应后“智能玻璃”状态；(b) 室温约25 °C下“智能玻璃”状态；
(c) 暖光灯模拟太阳光照射“智能玻璃”；(d) 暖光灯照射升温15 min后“智能玻璃”状态

3 实验教学改革经验与建议

本实验可面向高年级本科生开展，也可向低年级研究生开展，实验一共6学时左右，其中制备可根据需要压缩至约2学时、表征约4学时，学生单人单套操作。针对化学类专业学生的高分子化学实验教学改革经验，主要体现在以下几个方面：

(1) 从实验教学体系的整体出发设计高分子化学实验。随着交叉学科的不断发 展，学生需要学习的知识越来越多，课时越来越宝贵。我们以人才培养为目标导向，以一门传统实验课程的高度来重构设计实验内容，兼顾经典高分子实验的同时，融入平均分子量的GPC表征等前沿技术。

(2) 以解决实际问题为牵引，将新方法、新原理、新物质、新功能引入实验教学，体现实验教学新颖性的同时，增加实用性和趣味性，将聚合反应、化学结构、性质、性能等高分子知识点集成到智能窗户、智能药物等应用的实现过程中，使学生切身感受到高分子化学实用、贴近生活的特点，大大提高了实验教学的效果。

(3) 以科研前沿、现象明显的温敏型高分子等为实验对象，采用研究型教学模式，突出科研育人。结合近年来发展起来的、对高分子科学乃至整个科学发展有重大意义的技术，兼顾厦门大学化学学科的研究方向，所有的高分子化学实验都由相关研究方向的科研一线教师主导，提高实验教学的含金量，激发学生通过参与科研式实验教学，将所学知识与能力培养融会贯通，不断加强学生的创新意识、自主学习能力和研究能力等。

(4) 强调实验教学的可行性。选用价廉易得、安全绿色、无毒无害的试剂；采用常规条件、实验操作安全性好，不涉及超低温、高温、高压、严格无水无氧等操作。在仪器表征方面，我们强调让每位学生都有操作仪器的机会。以本文示例性重点介绍的实验中所涉及的平均分子量测定为例，目前已经有较为成熟的粘度法、GPC法、激光光散射法等测定高分子平均分子量的实验，因而不同院校可根据实际情况替换相关实验教学内容，以推广开展实验教学；再如温度响应特性表征，紫外分光光度计表征、粒径表征两者可以选做一种，也可以两者都做，引导学生积极探究，增强分析和综合能力。

(5) 建立全面、客观的考核评价体系。实验前，学生查阅文献了解实验仪器相关原理、步骤等，培养学生的自主学习意识及文献检索阅读能力；在实验开展之初，将活性聚合、环境刺激响应高分

子等领域的最新科研成果引入课程背景介绍, 拓展学生视野; 在实验过程中, 引导同学间相互协作, 进行小组讨论; 在数据整理及实验报告撰写过程中, 要求学生运用所学的相关知识解释实验现象, 讨论实验结果。建立综合过程性、终结性考核的实验教学效果评价机制, 对学生在预习文献研读、实验操作、问题分析、总结提升、过程反思等方面进行评测, 以充分调动学生学习的能动性。

4 结语

本文以确实解决高分子化学实验教学落后于时代的问题为抓手, 在培养方案整体课时有限的情况下, 以人才培养为目标导向, 创新实验教学内容、实验技术、教学方法, 重新设计契合科学发展的高分子化学实验, 以期更好地推进实验教学改革。

参 考 文 献

- [1] 何柏田, 刘茹, 杨金燕. 广州化工, **2022**, *50* (19), 254.
- [2] 聂胜强, 陈舒忆, 成刚, 左成光, 覃慧. 科技视界, **2021**, No. 9, 33.
- [3] 刘益江, 姜忠民, 阳梅, 黎华明. 化学教育, **2023**, *44* (10), 63.
- [4] 李厚金, 陈六平, 张树永. 大学化学, **2022**, *37* (2), 2108010.
- [5] 张来英, 兰如月, 刘志红, 吴伟泰. 大学化学, **2021**, *36* (2), 1912023.
- [6] 张来英, 康玮, 徐浩金, 赵浩博, 王蔷薇, 吴伟泰. 大学化学, **2022**, *37* (2), 2105025.
- [7] 张来英, 苟洪瑛, 庄海妮, 秦宇航, 邱惠娟, 吴伟泰. 大学化学, **2023**, *38* (12), 212.
- [8] Konkolewicz, D.; Schröder, K.; Buback, J.; Bernhard, S.; Matyjaszewski, K. *ACS MacroLett.* **2012**, *1*, 1219.
- [9] Jones, G. R.; Whitfield, R.; Anastasaki, A.; Haddleton, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7346.