

批判性思维能力培养-基于RAFT聚合诱导自组装

张文建*, 范梦鑫, 费雯雯, 白玮*

安徽大学物质科学与信息技术研究院, 合肥 230601

摘要: 研究生若想在科学研究上取得突破, 就不能在学习过程中盲目的迷信权威; 要勇于打破常规, 培养批判性的分析思维, 这其中的关键是跟着逻辑走。为此笔者在高分子材料的教学过程中, 基于可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合诱导自组装, 引入一些打破常规理论的经典案例, 引导学生跟着逻辑走、树立质疑权威理论的勇气、坚持实事求是的科研态度, 有效激发了学生主动学习、思考、分析问题和解决问题的积极性和主动性, 促进其创新能力的培养。

关键词: 批判性思维; 高分子材料; RAFT聚合; 聚合诱导自组装

中图分类号: G64; O6

Cultivation of Critical Thinking Ability: Based on RAFT Polymerization-Induced Self-Assembly

Wenjian Zhang*, Mengxin Fan, Wenwen Fei, Wei Bai*

Institute of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China.

Abstract: To achieve breakthroughs in scientific research, graduate students must avoid blindly trusting authority during the learning process. The key to breaking conventions and cultivating critical analytical thinking is to follow logic. Therefore, in the teaching process of polymer materials, the author introduces classic cases that challenge conventional theories, using RAFT polymerization-induced self-assembly as a case study. This approach encourages students to follow logical reasoning, question authoritative theories, and maintain a fact-based research attitude. This effectively stimulates students to actively learn, think, analyze and solve problems, and promotes the cultivation of their innovation ability.

Key Words: Critical thinking; Polymer materials; RAFT polymerization; Polymerization-induced self-assembly

1 前言

研究生在攻读学位期间, 本质上是通过开展科学研究来发掘新知识, 进而促进理论创新、工艺优化或性能提升。而这必须依靠批判性的思维逻辑。研究生主动学习的能力和意愿至关重要, 若想在科学研究上取得成绩, 就不能在学习过程中盲目地迷信权威, 不能教条地理解和运用老师、文献、或教材传播的理论知识。然而长时间被动灌输式的教育模式使得学生在学习过程中思维固化、缺乏质疑的勇气和探索精神, 不利于其创新能力的培养。因此, 迫切需要培养和提高研究生批判性思维的能力, 打破迷信、怀疑常规, 其中最关键的是要跟着逻辑走。下面将介绍笔者在高分子材料课程中, 基于RAFT聚合诱导自组装的几个经典案例, 打破常规理论束缚, 跟着逻辑走、引导和激发学生的质疑能力、培养学生批判性思维能力的一些探索。

收稿: 2024-06-25; 录用: 2024-09-18; 网络发表: 2025-03-03

*通讯作者, Emails: wjzhang@ahu.edu.cn (张文建); Baiwei@ahu.edu.cn (白玮)

基金资助: 国家自然科学基金(22171255, 21871002)

2 典型案例介绍

2.1 当RAFT聚合不是一级动力学，其还是活性/可控聚合吗？

活性/可控自由基聚合一直是高分子化学领域的一个研究热点。可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合是一种经典的活性/可控自由基聚合方法。在《高分子化学》教材^[1]中大家可以了解到活性/可控聚合应同时具备三个基本条件：(1) 由于活性种浓度不变，聚合反应呈现一级动力学(式(1))：

$$-\frac{d[M]}{[M]} = k_p[P^*]t \quad (1)$$

积分后得到下述式(2)：

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p[P^*]t \quad (2)$$

(2) 所得聚合物分子量随着单体转化率的增加而线性增长；(3) 所得聚合物的分子量分布很窄。RAFT聚合也具备上述三个特点，并因此写入了《高分子化学》教材中^[1]。比如图1A显示丙烯酸甲酯的RAFT聚合呈现一级动力学曲线^[2]，所得聚(丙烯酸甲酯)的分子量随着单体转化率的增加而线性增长，并且不同的单体转化率时所得聚合物的分子量分布都很窄(图1B)。

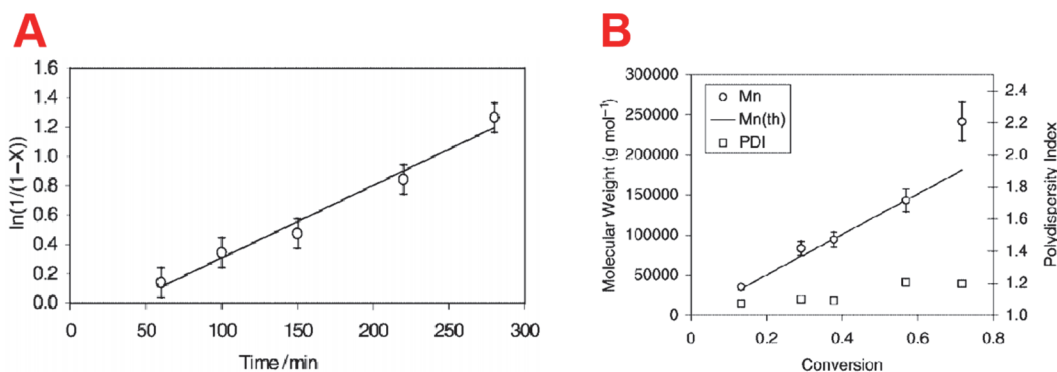


图1 (A) 丙烯酸甲酯RAFT聚合的一级动力学曲线；

(B) RAFT聚合所得聚(丙烯酸甲酯)的分子量和分子量分布随着单体转化率增加的变化^[2]

然而，当RAFT聚合不再呈现一级动力学，其是否就不再是活性/可控聚合了呢？按照《高分子化学》教材中的经典理论推测(参考式(1)和(2))，这似乎必然不再是活性/可控聚合了，然而事实真的如此吗？在《活性自由基聚合》相关章节的授课过程中我们引入了一个特殊的案例来对上述问题加以说明^[3]。聚合诱导自组装(PISA)是一种高效制备聚合物纳米材料的技术，RAFT聚合是目前文献报道的PISA案例中使用最多的一种活性/可控聚合方法。图2展示了典型的PISA体系中的聚合动力学数据^[3]，整个聚合分为三个阶段：(1) 聚合诱导期约50分钟(备注：从图2中来看诱导期应该没有相应文献中描述的那么长，大概有30分钟左右，将50分钟的数据归属于溶液聚合阶段可能更加合适)，(2) 50–60分钟到120分钟聚合速率较慢，(3) 120分钟之后聚合速率显著加快。显然在诱导期结束后的聚合过程不是一级动力学，那应该就不是活性/可控聚合了？但是插图中的数据显示PISA所得聚合物的数均分子量却随着单体转化率的增加而线性增加(图2插图黑色实心正方形数据)，而且不同的单体转化率时所得聚合物的分子量分布都比较窄(图2插图中红色空心正方形数据)；插图数据又说明PISA体系中RAFT聚合应该是活性/可控聚合？这种和教材理论相悖的奇怪现象激发了学生强烈的分析问题和探究原因的好奇心。主讲教师和学生一起分析PISA体系中RAFT聚合的特点：RAFT分散聚合是一种典型的异相聚合体系，但在聚合初期则是溶液聚合(单体、RAFT试剂、引发剂等所有参与聚合的介质在溶液中呈分子溶解状态)，这一时期因单体浓度较低所以聚合速率相对较慢；随着聚合的进行，聚合所得的两亲性嵌段聚合物发生自组装(也就是成核)，聚合物纳米材料充当了纳米反应器的角色，

核内局部单体浓度比溶液中高很多,造成表现聚合速率常(k_p)数增加,同时自组装也导致疏溶剂链段塌缩,聚合物链自由基的局部(核内)浓度 $[P^*]$ 也相应增加,两者协同导致聚合速率显著增加,这是PISA体系中经典的成核诱导聚合加速现象。如果单独看聚合的两个阶段(成核前和成核后)会发现他们依然符合一级动力学特征,因此PISA体系中的RAFT聚合依然是活性/可控聚合。通过这一案例深入挖掘理论知识点,加深了同学们对活性/可控自由基聚合的理解。

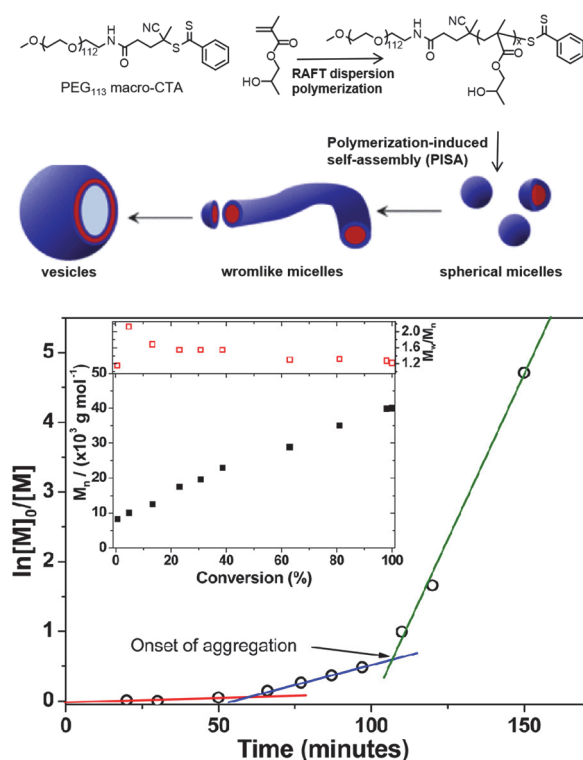


图2 RAFT分散聚合诱导自组制备嵌段聚合物纳米材料。聚合动力学数据显示整个聚合分三个阶段: 诱导期(红色)、溶液聚合阶段(蓝色)、分散聚合阶段(绿色); 插图中显示PISA所得聚合物的数均分子量(M_n)和单体转化率的关系(黑色实心正方形), 以及不同的单体转化率时所得聚合物的分子量分布数据(红色空心正方形)^[3]

2.2 挑战传统思维: 当RAFT聚合不再可控也未必是坏事

因为RAFT聚合的活性/可控特征,人们可以利用RAFT聚合“随心所欲”的设计并获得具有特定分子量且分子量分布非常窄的嵌段聚合物,RAFT聚合的可控性也是传统实验设计中的基本要求和普遍追求。为了加深同学们对RAFT聚合机理的理解,主讲教师讲述了一个经典文献案例:通过巧妙的实验设计让PISA体系中的RAFT聚合不再可控进而制备出预想的特定聚合物纳米材料。

从RAFT聚合过程和机理示意图上(图3)可以看到:RAFT聚合就是在传统的自由基聚合体系中加入一种高效的链转移剂(RAFT试剂)进而实现活性/可控聚合。从图3中我们可以看出由引发剂直接引发单体聚合产生的高分子链自由基的数量是多出来的链自由基数量(这里指的是统计数量并不是那一部分链自基本身),其在聚合结束后没有足够的RAFT试剂封端形成休眠种,从而形成“死链”,在合成嵌段聚合物时则会形成均聚物。为了抑制均聚物和“死链”的产生,在典型的RAFT聚合体系中引发剂的添加量一般要远低于RAFT试剂的使用量(比如引发剂和RAFT试剂的投料摩尔比为1/5-1/10)。在图4所示的工作中^[4],以P4VP为大分子链转移剂(macro-CTA)、偶氮二异丁氰(AIBN)为引发剂、苯乙烯(St)为单体进行RAFT分散聚合诱导自组装研究。当AIBN/macro-CTA=1/10时,PISA合成了P4VP-*b*-PSt嵌段聚合物囊泡。作者研究了AIBN/macro-CTA的投料比对所得聚合物以及聚合物纳米

材料的影响,他们刻意增加引发剂(AIBN)的用量到“不恰当”的比例,从而致使RAFT聚合不再可控并且产生聚苯乙烯(PS_t)均聚物。经过优化后,作者发现在AIBN/macro-CTA = 1/1时,这种RAFT不可控聚合产生的P4VP-*b*-PS嵌段聚合物和PS_t均聚物能够协同组装出一种新颖的聚合物纳米材料(yolk/shell状囊泡)。这一不走寻常路的案例帮助同学们加深了对RAFT聚合机理的理解,同时激发了同学们敢于挑战传统思维的勇气,追求完美未必是最佳做法,因为理论知识本没有好坏优劣之分,要能客观评价和灵活运用所学知识。

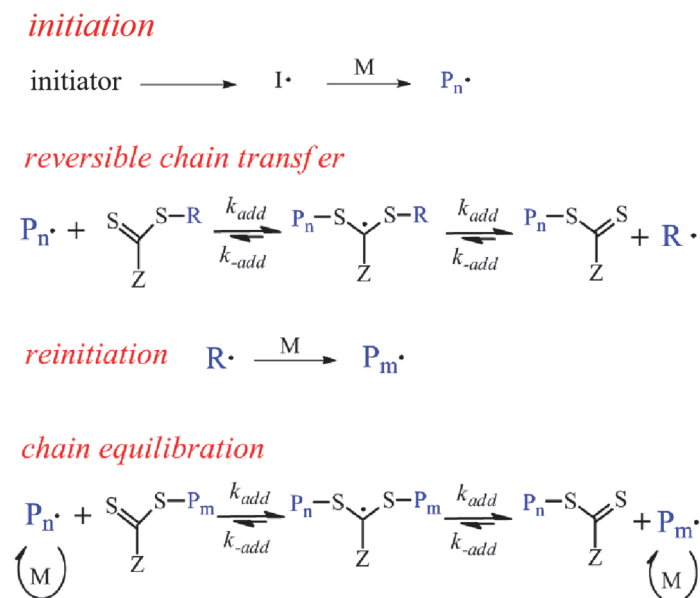


图3 可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合机理示意图

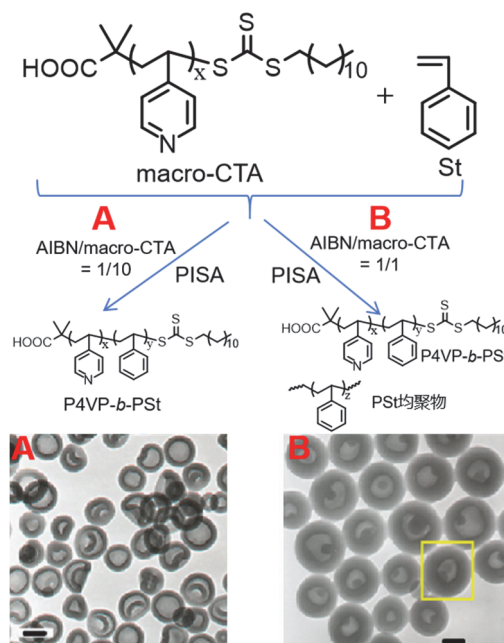


图4 以P4VP为大分子链转移剂(macro-CTA),苯乙烯(St)为单体进行RAFT分散聚合诱导自组装研究。

(A) AIBN/macro-CTA = 1/10, PISA获得P4VP-*b*-PS_t嵌段聚合物囊泡; (B) AIBN/macro-CTA = 1/1, PISA获得P4VP-*b*-PS_t嵌段聚合物和PS_t均聚物组成的yolk/shell状囊泡^[4]

3 结语

研究生要想在科研上取得突破, 必须付出大量的时间和精力, 但光有刻苦努力是不够的, 批判性分析思维是一种必备的素质。在 高分子材料课程中, 笔者和教学团队尝试性地引入一些打破常规理论的经典文献案例, 通过对相关数据的深入分析, 探讨产生这些特殊现象的本质原因。既加深了学生对理论知识的理解, 又激发其敢于质疑权威、打破传统思维的勇气和能力。两轮教学实践表明, 这种打破常规理论的经典文献案例深受学生喜爱, 增强了其积极分析问题、深入挖掘本质原因的主观意愿。

参 考 文 献

- [1] 潘才元. 高分子化学. 第2版. 北京: 中国科学技术大学出版社, 2012.
- [2] Quinn, J. F.; Rizzardo, E.; Davis, T. P. *Chem. Commun.* **2001**, 1044.
- [3] Warren, N. J.; Mykhaylyk, O. O.; Mahmood, D.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1023.
- [4] Wan, W. M.; Pan, C. Y. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2672.