

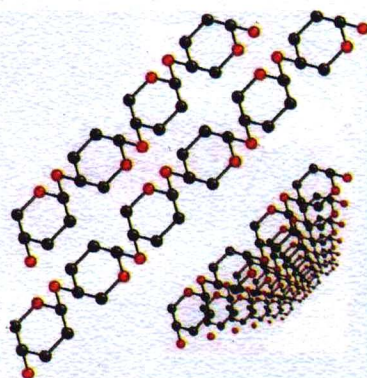


中国地质大学(武汉)实验教学系列教材
中国地质大学(武汉)实验技术研究项目资助

大分子设计与实验

Design for Macromolecules and Connected Experiments

罗文君 卜庭江 ◎ 编著



中国地质大学出版社有限责任公司
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE YOUXIAN ZEREN GONGSI

中国地质大学(武汉)实验教学系列教材
中国地质大学(武汉)实验技术研究项目资助

大分子设计与实验

Design for Macromolecules and Connected Experiments

罗文君 卜庭江 编著



中国地质大学出版社有限责任公司
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE YOUXIAN ZEREN GONGSI

内容介绍

本书介绍了大分子、大分子材料、大分子设计的基础知识以及实验设计、实验数据处理方法等方面的内容。着重叙述了基团贡献法对大分子性能设计的具体方法,突出了数理方法和计算机技术应用的内容。以教学实验的形式,对于专业软件的应用、实验设计、Monte Carlo 与神经网络的应用原理作了实例讲解,公开了所有计算程序的代码。

本书是为材料化学专业本科生编写的教材,也可作为高分子相关专业的本科生和研究生的参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

大分子设计与实验/罗文君,卜庭江编著. —武汉:中国地质大学出版社有限责任公司, 2012.9

[中国地质大学(武汉)实验教学系列教材]

ISBN 978-7-5625-2920-0

I. ①大…

II. ①罗…②卜…

III. ①生物大分子-设计-高等学校-教材②生物大分子-实验-高等学校-教材

IV. ①Q71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 157334 号

大分子设计与实验

罗文君 卜庭江 编著

责任编辑:周 华

选题策划:方 菊

责任校对:戴 莹

出版发行:中国地质大学出版社有限责任公司(武汉市洪山区鲁磨路 388 号) 邮政编码:430074

电 话:(027)67883511

传 真:67883580

E-mail:cbb@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

<http://www.cugp.cug.edu.cn>

开本:787 毫米×1 092 毫米 1/16

字数:422 千字 印张:16.5

版次:2012 年 9 月第 1 版

印次:2012 年 9 月第 1 次印刷

印刷:荆州市鸿盛印务有限公司

印数:1—1 000 册

ISBN 978-7-5625-2920-0

定价:27.80 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

中国地质大学(武汉)实验教学系列教材

编委会名单

主任:唐辉明

副主任:向 东 杨 伦

编委会成员(按姓氏音序排序):

牛瑞卿 王 莉 王广君 王春阳 何明中

吴 立 李鹏飞 杨坤光 杨明星 卓成刚

周顺平 罗新建 饶建华 夏庆霖 梁 志

梁 杏 曾健友 程永进 董元兴 戴光明

选题策划:

梁 志 毕克成 郭金楠 赵颖弘 王凤林

前 言

人类已经认识到,高分子材料的性能决定于其结构,即所谓构-效关系,于是,首先要从分子层面上了解材料的化学结构及物理性能之间的相互关系,在此基础上,根据应用性能的要求合成出具有所需物性的特定化学结构的材料。而对于天然大分子,除需了解结构与生物学功能的关系外,还需研究其精密结构形成的生物机制,以便效仿。故而大分子设计(macromolecular design)理念的提出,也就自然而然了。从20世纪70年代美国麻省理工学院霍恩·赫贝尔教授提出这一概念至今,也不过几十年的时间,相关理论内容还远未完善。高分子科学基础理论的运用、数理方法与计算技术的引入以及交叉学科的融合,是大分子材料研究的重要内容。

大分子材料学科内容的核心是合成,无论是化学方法的合成,还是生物工程方法的合成,都是在实验研究和实践中逐步完善和提高的。同时,为了高效、低耗和环保地进行实验,实验本身也需要在设计层面上进行研究和规划。

基于上述认识,并以这一思路为主线,作者编写了以大分子、大分子材料、大分子设计方法基础知识以及实验设计、实验数据处理方法等方面的内容,并以教学实验的形式给出了19个实例。

对于实验设计、Monte Carlo与神经网络的应用原理及数理依据都只作了简单叙述,但其思想和应用方法都体现在实例之中,期望以此方式,力图以可仿照的实例来阐述概念。

考虑到读者对象的专业所限,所涉及的计算和模拟程序,一概以“流水账”的形式写出,力求可以被直白地阅读和理解;但同时也照顾通用性,许多程序稍作改动,即可用于类似问题的计算。所有程序清单都以代码公开的形式罗列。

本书的内容体系、实例和实验内容,以作者独立的思维方式和形式来编写,是一种新的尝试,正因为如此,本书存在的不妥与疏漏之处难免,敬请读者批评指正。

本书的编写和出版,在中国地质大学(武汉)实验技术研究项目的资助下完成,在此,对该项目的获批表示由衷的感谢!

作 者

2012年3月

· I ·

目 录

绪 言	(1)
一、高分子与大分子	(1)
二、大分子设计	(1)
三、实验与实验设计	(2)

第一篇 大分子设计基础

第一章 大分子结构、模型与类别	(7)
第一节 大分子结构及其表征	(7)
一、大分子结构及其表征	(7)
二、一次结构	(7)
三、二次结构	(8)
四、三次结构	(8)
五、四次结构	(8)
第二节 大分子结构及其模型	(9)
一、大分子链结构及其模型	(9)
二、大分子聚集态结构及其模型	(11)
第三节 天然大分子及设计层面上的研究	(16)
一、天然大分子及其衍生物	(16)
二、天然大分子的形成机理及构效关系是大分子设计的重要依据	(17)
三、三类主要天然大分子	(18)
第四节 含无机元素的大分子、无机高分子及矿物聚合物	(20)
一、大分子中无机元素的引入	(20)
二、侧基含无机元素	(21)
三、主链含无机元素	(23)
四、无机高分子	(26)
五、矿物聚合物	(32)
第二章 大分子物理特性的定量计算	(34)
第一节 分子量及均方末端距	(34)
一、分子量及其统计意义	(34)
二、分子量分布	(40)

三、大分子链尺寸及其表示	(40)
第二节 密度与大分子堆砌系数	(42)
第三节 内聚能、溶度参数及杨氏模量	(44)
第四节 玻璃化转变温度、熔点	(46)
第五节 大分子的光学性能及光特性值计算	(53)
一、大分子光学性能的研究意义	(53)
二、大分子的光学性能	(54)
三、大分子光特性值的计算	(57)
第三章 大分子设计的依据与方法	(64)
第一节 大分子设计依据	(64)
一、骨架与性能	(65)
二、侧基与性能	(69)
三、结构与表面性能和固态性能	(75)
第二节 大分子设计方法	(76)
一、直接组合法	(77)
二、逻辑中心法(合成树)	(77)
三、分子力学与量子化学方法	(78)
四、数学模拟法	(80)
第四章 大分子实验基础	(86)
第一节 天然大分子基础实验	(86)
一、蛋白质的性质	(86)
二、酶的催化特异性与失活	(91)
三、纤维素的水解	(92)
第二节 高分子合成原理与方法	(93)
一、连锁增长聚合	(94)
二、逐步增长聚合	(97)
三、共聚合	(100)
第三节 高分子材料合成的方法选择	(100)
一、本体聚合和溶液聚合	(101)
二、悬浮聚合和乳液聚合	(103)
三、熔融缩聚和溶液缩聚	(105)
四、界面缩聚和固相缩聚	(106)
第四节 大分子基本实验技术	(107)
一、玻璃仪器的清洁干燥和保管	(107)
二、加热、干燥、冷却与冷凝	(109)
三、蒸馏与分离	(110)
四、单体与引发剂精制	(113)

第五章 实验设计及相关数据处理	(116)
第一节 大分子实验的任务与层次	(116)
一、大分子实验的特点与要求	(116)
二、大分子实验所涉及内容	(117)
第二节 实验设计(DOE)	(117)
一、实验设计(DOE)的概念	(117)
二、实验设计的相关术语	(119)
三、实验设计要素	(119)
四、实验设计的原则	(120)
第三节 大分子实验设计的类型	(123)
一、实验类型及相应的实验设计	(123)
二、实验设计方法	(123)
第四节 常用的实验数据处理与分析	(135)
一、方差分析及其计算的软件实现实例	(135)
二、回归分析及其计算的软件实现实例	(145)

第二篇 大分子设计与实验实例

第六章 利用化学软件进行的模拟实验	(157)
实验 1 单体结构式的构造及性能参数的理论计算	(157)
实验 2 分子最小能量及红外、核磁共振谱的模拟计算	(162)
实验 3 天然大分子的结构构建与参数计算	(168)
实验 4 合成高分子的结构构建与动力学模拟	(174)
实验 5 利用软件 MP 计算大分子链的末端距	(180)
实验 6 大分子构象能的计算	(186)
第七章 基于模型描述的实验	(194)
实验 7 大分子链二维构象的 Monte Carlo 模拟	(194)
实验 8 大分子流体力学参数的计算	(198)
实验 9 水性聚氨酯的配方设计与动态计算	(203)
实验 10 粘度法测聚合物分子量及过程计算	(208)
实验 11 大分子溶液体系溶度参数与 Mark - Houwink 指数 α 关系的神经网络模型的构建和模拟	(215)
实验 12 交联聚丙烯酸(盐)溶胀度模型的构建	(220)
第八章 基于大分子理论性能设计的实验	(224)
实验 13 基团贡献法对塑料光纤材料的设计	(224)
实验 14 共聚交联大分子溶胀度的控制模型	(228)
实验 15 多元共聚物加和性性能参数的动态计算	(231)

实验 16	药用热敏大分子载体的相变点设计	(236)
第九章	基于实验参数的设计性实验	(240)
实验 17	<i>N</i> -乙烯基吡咯烷酮的交联聚合及溶胀度-交联度的关系模型	(240)
实验 18	悬浮聚合中产物粒径控制模型的实例验证	(245)
实验 19	拟水平、交互因子及综合指标的实验设计	(250)
参考文献		(253)

绪 言

一、高分子与大分子

聚合物、高聚物、高分子化合物、高分子或大分子分别对应于英文的 polymer, high-polymer, macromolecular compound, macromolecule。这些词义,在人工合成类高分子的研究范畴内并无本质区别,常相互混用。但严格而论, polymer 主要针对人工合成类的聚合物而言;而 macromolecule 既包含 polymer,又特指生物高分子化合物。大分子是生命存在和某类材料构成的形式,所有生命体和一部分的材料均可看作大分子的集合体。大分子的研究历史不长,自 1833 年瑞典化学家 Berzelius 提出“polymer”一词,至今不过一百多年,然而人类对蛋白质、淀粉、棉毛丝麻、油漆、虫胶等大分子材料的利用却始于公元前。

二、大分子设计

设计,语出汉代,即设下计谋。而源于拉丁语的 design,意思是“事先完整详细地做出标记”。人类通过劳动改造世界,创造文明,创造物质财富和精神财富,而最基础、最主要的创造活动是造物。设计,便是进行造物活动的预先计划,从某种意义上讲,设计的优劣决定造物的成败和质量。化学的核心是合成,是基于人类对微观结构了解的精细化造物过程,故对设计的要求更为苛刻,现代化学合成要求基于分子水平。

大分子设计(macromolecular design)的概念,源出 20 世纪 70 年代的美国麻省理工学院,由霍恩·赫贝尔教授提出,其主要思想十分明确:按照聚合物及其材料的指定性能来设计分子结构,从而进行合成和加工。所谓指定性能,即材料应用中所要求的性能,故而设计的前提是:必须洞悉指定性能下的材料所应该具备的分子结构。换言之,首要的任务是研究材料的分子化学结构和性能之间的相互关系,然后依据这种关系进行分子结构的设计,而最终的目标是合成出既定分子结构的材料。

大分子设计的目的和核心,是合成出功能性高分子材料和功能大分子材料,而功能大分子材料的功能层次也在人类对科学技术的探索 and 追求中上升。自 ATP 合成酶的质子泵理论的提出以及该酶的蛋白质结构的成功解析以来,人们有理由相信:未来大分子的合成目标,绝不仅仅是具有特定功能的高分子材料,而是具备可与生物机能相媲美的各种特异功能的大分子器件。

因此,大分子设计有两个层面:一是人工合成高分子的相关内容,即在分子层面上,依照结构、性能之间的关系,设计合成出新功能的大分子材料;二是仿生物大分子机理的研究、对复杂生物大分子结构的解析及其天然合成机理的研究,从而从分子和超分子水平上进行人工仿效和利用。虽然这一任务任重而道远,但是科学家们已经开始了积极的探索。比如,以蛋白质分

子中氨基酸残基序列或核酸分子中碱基序列为信息存储介质的研究、大分子在人工诱导环境下的非共价键自组装等。

对于大分子设计,理论化的思维是,以结构-性质关系为依据,这一路径的优点是不言而喻的,但是也应当指出:一方面,科学研究是有偶然性的,从某种意义上说,因循守旧的逻辑思维,只能陷入在现有知识基础上的判断循环之中。科学家的任务和潜质之一,应该是敢于尝试无法预知的事情,才会有所发现和创造。配位聚合获取的高密度聚乙烯、聚二甲基硅氧烷以及聚四氟乙烯都是偶然被发现的。另一方面,他山之石,可以攻玉,生物学知识、理论计算技术和计算机辅助技术的借鉴,以及其他学科知识的引入,都会给大分子研究带来新的活力和更开阔的视野。

以合成为目的的大分子设计的必然途径如下。

(1)对经验数据的收集与解析:数据可靠性是设计的关键,只有确保数据的可靠,设计的结果才有意义,就数据的层次而言,绝不是简单的实验数据的积累,数据必须经过归纳、分析、符合数理逻辑,能够表征大分子结构与性能、结构与合成、性能与加工的关系。包括从宏观性能到微观结构,从一次结构到高次结构。数据不仅要用以定性描述,更重要的是要可用以定量评价,而且可以描述动态过程。

(2)确定作用机理,包括大分子骨架、有效官能团及其协同作用等。

(3)参数提取、逻辑化与建模方法选择:参数可以源自直接的实验,也可以是从理论计算而来。理论计算参数的优点是没有人为的影响因素。到目前为止,人们已经得到了大量关于大分子的参数,从而使得借助计算机技术和软件功能进行选择、判断和逻辑推理成为现实。目前像 Du-pont、Kodel 和 Goodye 这样的化学工业公司已经在使用计算机图像和辅助设计软件系统进行分子设计。

(4)模型建立:根据所得数据、参数建立数学模型,定量模型是大分子设计的主要依据。

(5)检验建立的定量模型,确保模型可信性。

(6)设计新分子。

(7)合成及性能测试:通过一定方法合成所设计分子的材料试样。并根据情况依照前述步骤进行多轮反复。

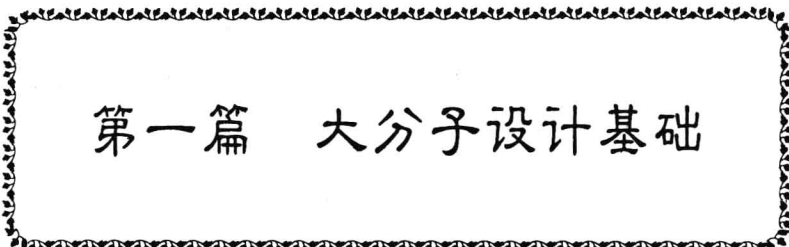
三、实验与实验设计

实验,是科学研究的基本方法之一,是科学不同于其他人类活动最本质的特征,也是化学学科的主要研究手段。实验是各种化学物质物理、化学性能参数的来源,是理论的基础,是设计的最可靠依据,也是对设计合理性和可靠性的检验途径。实验中的偶发现象也是催化科学工作者灵感的重要源泉之一。

合成是建立在实验基础之上的,实验本身也需要科学地规划、有序高效地进行,所以实验的过程和目标也需要设计。对以大分子及其材料合成为目标的实验而言,追求以最少量的实验次数而获取最有效的实验信息,不仅是节省时间、人力和耗材的要求,也是减少环境污染的要求。

西方人认为,“二战”后日本工业高速发展的重要原因之一,便是日本工程师们对实验设计技术的普遍应用。Douglas C. Montgomery 在其著作《Design and Analysis of Experiments》之中指出:“实验设计在工程专业上的成功积累将是美国工业基础未来竞争的关键因素。”实验

设计还包含了对实验数据进行科学处理的内容,随着计算机硬件性能的不不断提高和软件功能的日臻完善和成熟,数据分析及虚拟技术的功能也日渐强大,实验的精准性、目的性和效率都在提高。较之日、美等国家,我国对实验设计技术的应用水平和普及程度明显滞后。目前只有少数的几所大学开设了实验设计课程,而将实验设计技术与某一领域实验设计相结合的范例性文献,则少之又少。本书的写作目的之一是和学生们交流、共享相关实践的体会。



第一篇 大分子设计基础

第一章 大分子结构、模型与类别

大分子链的聚集体——大分子材料的宏观性能与微观结构关系的解析,以及设计结构的大分子的合成是大分子设计的根本任务。大分子的结构特征涉及到大分子链的诸多特性,主要是柔性与刚性;大分子链的旋转弛豫;链构象运动及扩散;链的亲、憎水性;相变温度,自由体积,流动性及微粘度;不同大分子间的混溶性;等等。

第一节 大分子结构及其表征

一、大分子结构及其表征

大分子材料的物理产状,是分子链的聚集态。高分子物理学对分子链的表征方法是:用重复结构单元的化学结构、聚合度和官能团(包括端基和侧基)的种类来描述线性大分子。因为线性大分子也是大分子链的主要存在形式。而对于有支链的分子、交联结构及梯形结构的分子,则根据主链各个原子位置的区别进行官能团侧基的描述以及顺、反式结构的区分。大分子链是复杂的,呈现多样性形态,单就单个线性大分子链而言,便有4种可能的形态类别:①液体(溶液或熔融体)中大分子链的线团构象,即无规线团;②某种蛋白质中,有规建构大分子等晶体结构中典型的 α -螺旋线结构;③大分子单晶或球晶中呈现的折叠结构,或某种蛋白质中见到的 β -交联模拟形态,即折叠链;④加压晶化后的分子伸展链晶体形态,即伸直链,如聚乙烯。广义地讲,大分子的结构是多层次的。

二、一次结构

一次结构或称一级结构,是链的化学结构、空间构型、链节序列和链段的支化/交联度及其分布。比如蛋白质,其一级结构指从氨基端到羧基端的氨基酸排列顺序及键合方式(肽键),肽链间的交联位点(二硫键的位置)也属于一级结构的范畴。聚合物的一次结构与其化学组成和构型的意义相当。生物大分子的结构序列和链长严格受基因模板的控制,而聚合物在一次结构中呈现出分子量的分散性。一次结构直接影响聚合物的某些特性,比如溶解性能、着色性能及耐光性能等。一次结构中分子链的柔性直接影响到二次结构,而二次结构会间接地影响聚合物的更多性能。对于人工合成的高分子而言,一次结构由单体的聚合反应过程而确定。要

实现对一次结构的控制,必须能控制化学反应中的价键变化。

三、二次结构

二次结构即大分子链本身的产状,或者说是单个大分子链的空间展布形态,具体地说,是大分子链由于价键的内旋转和链段的热运动而产生的各种构象。聚合物的分子链可以有多种不同的存在形式,可以是完全伸展的形态,也可以是无规卷曲形态或者周期性规则排列的链段形态。统计学意义上,对多数聚合物和高分子溶液而言,无规卷曲(线团)为主要存在形式,以平均线团密度为其特征属性。在溶液中,平均线团密度与粘度和分子量成正比。在天然大分子中,比如蛋白质和核酸,二次结构以螺旋形态为主。由于相邻分子间的氢键作用,使得这种螺旋构象呈稳定状态,即便在含水的凝胶和溶液中亦如此。此外还有一些其他的二次结构,如蛋白质中的 β 折叠和无规卷曲等,这些结构与其功能密切相关,蛋白质分子内,空间上相邻的两个以上的二级结构还可以协同完成特定的功能。固态结晶的大分子构象是长程有序的,并呈现出一定的空间规整性和重复性。

四、三次结构

生物化学与分子生物学中,三级结构是指生物大分子在二级、超二级结构的基础上进一步盘绕形成的高级结构。如多肽链和多核苷酸链所形成的不规则三维折叠。三级结构产生于肽链上氨基酸侧链之间或多核苷酸链上碱基与碱基(或核糖)之间的相互作用。对聚合物材料而言,三级结构是指高分子链本身的凝聚态结构。众多高分子链聚集时,链段间相对空间位置有疏密之分和规整与凌乱之别。因而链段间的相互作用力也有大小不同,依据聚集态的疏密和规整程度,聚合物被分为无定形、结晶和介晶(含液晶)3种相态。

五、四次结构

大分子物质有着不同的聚集态或晶态,其间又有界面或准界面,因而呈现出四次结构。两种三次结构聚集体缔合,可以形成四次结构,这种结构常见于天然大分子之中。比如血红蛋白,是由2个 α 亚基和2个 β 亚基所组成的四聚体,4个亚基通过8个离子键相连,形成四聚体,具有运送氧气和 CO_2 的功能。但每个亚基单独存在时,虽可结合氧且与氧亲和力增强,但在体内组织中难于释放氧。也就是说,单独的亚基没有生物学功能,只有完整的四级结构寡聚体才有生物学功能。从这个意义上讲,分子的聚集态是分子间协同作用的表达形式,因而所谓结构与性能的关系,完整地讲,应该是大分子物质的各级结构与所表现性质的关系。四次结构在尺寸上可以视为微观结构与宏观结构的过渡区域。常说的织态结构是指电子显微镜下所观察到的形态,宏观结构则是指光学显微镜下所观察到的形态。