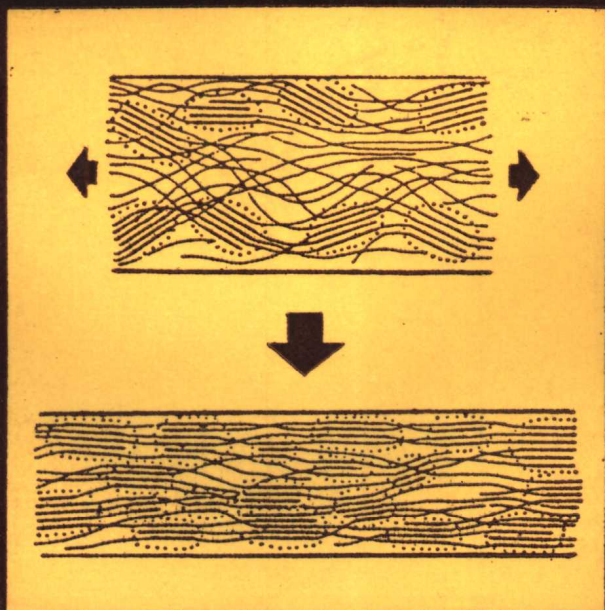


高分子设计 的数学模拟

安智珠 编著

成都科技大学出版社



高分子设计的数学模拟

安智珠 编著

成都科技大学出版社

内 容 提 要

本书结合当前高分子材料和材料科学的发展方向,利用应用数学和计算机技术及量子化学、分子力学、量子统计等重要理论方法来讨论高分子(聚合物)的结构、性质、合成和加工等问题,并以数学模型、物理模型为基础对上述问题进行数学模拟计算。全书共十四章。此外,书中还应用了部分参数、计算方程和图表对高分子设计的众多问题进行阐述。

高分子设计的数学模拟

安智珠 编著

成都科技大学出版社出版、发行
四川省新华书店经销
四川省简阳县美术印制厂印刷
开本 787×1092 1/32 印张 9.5
1989年6月第1版 1989年6月第1次印刷
印数 1—1000 字数 213千字

ISBN7-5616-0245-6/TQ·32(课)

定价: 2.08元

序

三年前，安智珠同志的《聚合物分子设计原理》一书问世时，我曾十分欣慰地写过几句介绍的话。我赞赏她在高分子材料科学研究上探索的新路——高分子设计。现在，她的第二本新作《高分子设计的数学模拟》又问世了，我愿十分欣喜地再推荐给读者。我赞赏她在研究工作中，走跨学科发展的道路。把数学方法和技术引入高分子设计研究，也会象把数学和其他学科结合起来已经取得前沿性进展一样，将在理论研究和实践应用上，为取得新的突破，迈出实质性的步伐。走跨学科发展的道路，前途是广阔无垠的。愿我们有更多的有志奋进的科学工作者，在这条道路上开拓，创业，丰收！

康振黄

一九八八年春

前 言

随着世界范围内社会经济和科学技术的飞速发展，自然科学的各种学科正向高分子科学渗透。特别是近几年来，计算化学、理论化学、量子化学和量子物理学以及微机科学与技术，广泛地应用于自然科学各种学科的研究，并逐渐成为研究高分子的理论基础和手段。这种新形势，向高分子科学提出了一个开创新局面的重要问题。原有的一些理论和认识有待修正和提高，高分子科学应有新的突破，应提高到一个新的水平。

现代科学发展的特点是：多门学科相互渗透，各自以最新的成就影响对方，修订对方的陈旧观点、理论及方法，同时也吸取对方的某些新理论、新技术和实验成果，以丰富自己的研究内容，改进自己的思想方法。这样就使得自然科学相互沟通，并构成一个完整的自然科学知识体系，以实现各学科联合揭示自然界的奥秘。

过去高分子科学与对聚合物的研究，着重于试验室工作和定性的研究，对定量分析和定量描述较为欠缺。随着理论化学和计算化学以及计算机技术在高分子科学中的应用，高分子的内部结构和性能，便有可能用数学方式表达出来。马克思十分重视数学的研究方法，他曾指出过，一种科学只有当它达到了能够运用数学时，才算真正发展了。今天，数学方法不仅是一种计算手段，而且成了一种思维形式，它作为科学的方法论不仅深入到自然科学中，而且也渗透到社会科学的各个领域。《资本论》就是用定量分析方法研究政治经济

学的典范。现代的高分子科学—高分子设计不但将高分子的结构与性能用数学方法进行定量的描绘，而且更重要的是用数学模拟方法，模拟聚合物的合成与加工过程，用数理方法预示具有指定性能的聚合物结构。

高分子科学进入定量化阶段的重要性在于：首先是聚合物的结构和性能既有宏观的一面，又有微观的一面。聚合物的结构十分复杂，性能多种多样，如果不用数学分析方法便不可能得出较为精确的结论。其次是高分子科学中的许多理论与实际问题与物理（理论物理、应用物理、量子物理等）、化学（有机化学、无机化学、分析化学、量子化学、地球化学等）、生物学（分子生物学、生物化学、生物物理等）等学科相互联系相互依存，上述学科所揭示的客观事物规律性的本身，都要用各种数学方法来表征。第三，高分子科学的研究对象和通过高分子科学研究手段所制造的物质是聚合物。聚合物的制造过程比较复杂，生产周期很长，聚合物的结构和性能相当复杂，涉及的问题广而深，若不借助数学，就会象目前和过去那样停滞不前。也就是说，科学家发明和创造了一种聚合物的合成方法，并制取了一种聚合物，但是却不能很快地用于工业生产，需要多少年才能被人们制备成有用的材料。

如何摆脱实验先行的发展道路，用比较少的实验获得较为理想的新材料，是一些科学家长期以来的研究方向和努力目标。近代实验物理、理论物理的成就，使直接测定高分子微观结构成为可能。各种测试手段的相互配合使对聚合物结构和性能有了更为全面的了解，使人们对它们的认识从定性的宏观水平提高到定量的微观水平。由于合成高分子的新方法的发明，已经能够合成出指定分散性和分子量的聚合物以

及各种能功高分子，其中也有的是定序列长度的嵌段共聚物和定支链长度的接枝共聚物。合成蛋白质的研究也正在进行。由于理论化学的深入发展，不管多么复杂的化学问题，原则上都可以借助一些物质的特性常数，用数学方法推导出来。目前已经可以把一些高分子的合成反应参数和物质的特性常数贮入计算机，这样，可以大大地减少合成过程的盲目性。如果将计算技术更好地应用于高分子合成和加工等领域，将会极大地加速高分子材料工业的发展，使高分子科学有更多的重大突破。只有将原有的高分子合成化学以及各种聚合物材料的成型加工理论纳入高分子设计的轨道，它们才会有无限的生命力。这也就是说，不应该认为高分子设计是高分子化学和高分子物理学以及材料科学（以后统称为高分子科学）的新的分支，而应将高分子设计看作是高分子科学发展的必然结果。也可以说是高分子科学的研究思路和研究方法创新的结果。

高分子设计是高分子科学发展的必然趋势。人们认识方法的改变可以推进科技的发展，而科技的发展也会使教学内容得到刷新。教学应向年轻一代传递信息，我认为传递的应该是现代科学与未来科学的富有生命力的信息。为此，先要解决信息的内容问题，其次是传递方法问题。过去的教学方法主要靠语言和文字，今后应该更多地利用最新的快速准确的方法，诸如微型胶卷、录音磁带、电视录象和计算机穿孔卡片，来储存和传播各种信息资料。上述信息储存库正是聚合物分子设计本身所应具备的各种数据库、数学方程，以及数学模拟聚合物的合成与加工过程的各种程序。

本书就是在上述条件和指导思想下完成的，在编写过程中，承蒙康振黄、彭少方、温元凯、武荣瑞等专家教授的教

促和鼓励，孙泽民副教授也提出了宝贵的建议，成都科技大学附属轻工业学院副院长何先祺教授也给予大力支持，在此一并表示衷心的感谢。书中第十三章和第三章分别由李正军和宗岩燕执笔，经作者补充修改定稿。余皆由作者编写。书中难免有缺点和错误，谨请读者批评指正。

安智珠

一九八八年春于蓉城

目 录

序

前言

第一章 高分子设计的现状与未来	1
一、高分子设计是一门前沿科学.....	1
二、高分子设计的发展现状.....	5
三、高分子设计的未来.....	9
第二章 模型方法与高分子设计	13
一、模型与模型方法.....	14
二、物理模型方法与分子结构和性能.....	18
三、物理模型思维方法与高分子合成.....	20
四、数学模型与高分子设计.....	24
第三章 电算技术与高分子设计	29
一、微机的利用概况.....	29
二、计算机在分子设计中进行计算和识图.....	30
三、分子结构的自动解析.....	35
四、合成路线的设计.....	37
五、实验设计.....	40
六、分析仪器和实验结果的控制与处理.....	42
七、文字和数据信息的存储和检索.....	43
第四章 高分子设计数学模拟的理论基础	44

一、增值的方法	44
二、增值方法物理假定的基础	45
三、原子间相互作用势能参数的确定	61
第五章 大分子的堆砌	62
一、大分子的堆砌系数和聚合物的密度	62
二、非结晶性聚合物和半结晶性聚合物的堆砌系数	65
三、低分子量液体	81
四、蛋白质	82
五、高分子链的机械连接状态	84
第六章 大分子的摆动和异构体旋能热力学	93
一、密度母式	93
二、谐性振动	96
三、非谐性振动的稳定条件	99
四、在较大外力作用下非谐性振动的稳定条件	104
五、旋转的异构体	108
第七章 聚合物的弹性和粘弹性的数学方程	114
一、聚合物形变的模型	114
二、小形变区域的松弛时间谱	118
三、利用 Аррeниус 方程描绘 α 转变的可能性	130
四、大形变区的松弛谱	133
第八章 聚合物光学的宏观与微观的定量特性	147
一、电场强度	147
二、Lorentz 方程的应用范围	149
三、介电体在光频范围内的行为	152

四、折射度	155
五、实例	159
六、应力光学指数	170
第九章 聚合物溶解过程的模型及其数学模拟	171
一、关于聚合物溶胀机理的理论描述	171
二、内聚能和溶解性	183
第十章 关于刚性链聚合物的物理、化学及 工程技术问题的研究成就	189
一、高分子链平衡态和运动态的柔性	189
二、刚性链芳族聚酰胺的合成	191
三、芳族聚酰胺溶液的粘性和流动性	195
四、液晶体系的相图	197
五、刚性链聚合物溶液的表面张力	198
六、磁场对液晶的作用	200
七、芳族聚酰胺大分子构象的性质	201
八、芳族聚酰胺的刚性及其溶液的双折射	203
九、芳族聚酰胺的稳定性和热力学性质	205
十、棒状聚合物的加工性	209
十一、刚性链聚合物的纺丝	211
第十一章 借助微机设计合成反应和催化剂	215
一、微机在分子设计中的作用	215
二、微机的反应设计系统	216
三、多相催化反应的设计步骤	220
四、催化剂化学的研究	223

五、评价反应设计系统与反应设计流程·····	225
第十二章 负离子聚合与聚合过程的数学模型·····	230
一、合成设计的任务·····	230
二、负离子聚合数学模型的假设·····	231
三、单一参数模型和理想反应器·····	234
四、弹性体·····	241
五、负离子聚合的研究内容·····	244
第十三章 蛋白质的生物合成与模板聚合·····	247
一、蛋白质的生物合成·····	247
二、蛋白质空间结构的最新进展与蛋白质工程·····	253
三、模板聚合·····	255
第十四章 高分子材料科学研究的发展动向·····	265
一、材料科学研究的现状·····	265
二、高分子材料与高技术·····	266
三、高分子设计中的重要研究内容·····	277
四、化学理论对高分子设计的作用·····	281
参考文献·····	287

第一章 高分子设计的现状与未来

一、高分子设计是一门前沿科学

以高分子化合物为研究对象的高分子科学 (Polymer Science) 是以物理化学、物理学、生物学、有机结构、合成化学等为基础的学科。从本质认识, 高分子科学也应服从于在低分子量物质中所建立起来的同样法则。综合多种分支学科的理论去认识它、发展它。在这一基础上, 高分子科学作为一个新的学术体系, 迅速地发展起来了。

从认识高分子存在开始, 迄今已经历了近七十年的历程, 有关高分子物理学和化学的知识深壑广博。对于高分子的合成反应、结构与组成和物性的关系, 高分子的成型与加工理论以及在地壳中和地球表面上动植物体内(化石)的无机和有机高分子的成因和作用, 已有日渐深刻的规律性的认识。目前, 主要以复杂高分子为对象, 用定量的方法研究它们的物性、结构、合成等问题, 把这些研究内容发展成为既具有综合性又有社会性的学术体系和学科分支。

当前, 世界面临着一场新的技术革命, 已产生了一系列的科学技术, 如电子计算机技术、微电子技术、激光技术、光通讯技术、生物医学工程技术、宇航技术、核技术、海洋工程技术、新能源和新材料的开发技术等等。这些新技术, 其中包括高技术已经逐步地形成了一个新兴的技术群。新的技术革命即第四次技术革命的形势正在日新月异、突飞猛进地向前发展着, 并孕育着第五次技术革命。

随着科学技术的发展，于廿年前，在**高分子**领域中，已经提出了关于“**高分子设计**”的问题。从广义上讲“**高分子设计**”称为**聚合物分子设计**更有普遍意义，这是由于**聚合物**包括具有较低分子量的**聚合物**和较高分子量的**高聚物**。然而，人们习惯上往往将其泛指**高分子**，而对**高分子**的分子量大小，再根据具体情况加以说明，同时目前对**高分子**、**聚合物**、**高聚物**以及**高分子化合物**这些术语尚未作统一的规定。因此，以后文中提到的**高分子设计**或**聚合物的分子设计**，应理解为对较低分子量的**高分子化合物**和较高分子量的**高分子化合物**而言。所谓“**高分子设计**”，简言之就是根据**需要**合成一定性能的高分子，这就需要从**分子组成**、**结构**方面考虑并设计出具有预定性能的**聚合物**，通过合理的**化学合成方法**制得预期的高分子化合物，用最佳的方法制备成**高分子材料**。

高分子设计是一个新兴的学科分支，尚未形成一个独立的完整的科学体系。它究竟应归属于哪类科学范畴呢？有人认为**高分子设计**应该附属在**高分子化学**和**物理学**中，也有人把它归属于**材料科学**的范畴。由于**高分子化学**和**物理学**是属于**基础科学**的，而**高分子材料科学**是涉及到诸如**塑料**、**化纤**、**合成橡胶**、**合成纸**、**合成革**、**合成漆**、**合成涂料**、**合成粘接剂**、**合成高分子药物**等**高分子物质（材料）**的**加工制造过程**的。因此，这一学科应归属于**基础科学**和**应用科学**的交叉科学。

高分子化学和**物理学**的主要任务在于认识**聚合物的结构**和**性能**，研究合成某种**聚合物**的**化学反应规律**和**反应机理**以及**最佳反应条件**，从而合成新的**高分子化合物**，作为**新材料**的原料。**高分子材料科学**的主要任务，在于利用**高分子化学**和**物理学**以及其他**基础科学**的**基础理论**和**应用理论**以及现代的**工程技术**，用**高分子**作为主要原料，将它们**加工制造**成多

种高分子材料，以满足人类社会的需要。

从“高分子设计”所涉及到的内容来看，是纳入了高分子化学和物理学以及高分子材料科学（统称高分子科学）的范畴；就发展过程来看，前期的高分子科学基本上属于定性科学，而不是定量科学。这就不仅影响了高分子科学的精确性、科学性和实用性，也极度地限制了高分子化合物和由它们所制成的各种高分子材料的实用价值。在以微电子技术为中心的新的技术革命的推动下，高分子科学和一些自然科学甚至社会科学将进入数学化、精确化的时代，而高分子科学本身发展的深入化和完善化，为高分子科学的数学化、精确化创造了内在的基础。高分子科学将充分地运用现代科学的成果，也将尽可能地利用数学和微电脑技术，使高分子物质的性质与组成和结构之间的因果关系，由粗浅的定性的描述逐渐发展成为以数理为基础的精确的定量性的认识。高分子设计的学说和理论就在这种认识的演变过程中形成和发展着。当高分子科学成功地运用数学以后，就可能达到了真正完善的地步。

高分子设计是在高分子化学和物理学以及高分子材料科学的基础理论和实际应用基础上发展起来的一门新兴学科。它需要用所归纳和积累起来的关于高分子的结构与性质、结构与合成、性能与加工各种关系中的大量数据，包括从宏观性能到微观结构，从定性到定量，从一次结构到高次结构和静态特性与动态性能等方面的理论和应用的丰富数据；以及从中找出内在的基本规律，并以此为依据用数理方法求出满足指定性能的高分子结构模型，并提出实现该种结构所需要的合成与加工方法及其条件，用比较少的实验，准确地合成具有指定结构和指定性能的高分子化合物。因此说高分

子设计是属于基础科学和应用科学的交叉学科，也就是前沿科学。高分子设计这一学科的建立和发展对许多科学技术都将起着促进作用。

高分子设计的发展是整个自然科学和技术趋于结合成一体的典型事例。

化学的各分支学科，其中包括高分子科学中的研究思路和方法已互相渗透，在对于聚合物的研究中，化学与物理学，最近又加上生物学都已经结合起来了。不仅如此，聚合物研究中的成果，尤其是聚合物的分子设计的理论及其应用成果将多方面地推动各学科及其应用技术的发展。

量子化学、量子物理、分子力学、分子生物学、遗传工程、计算机工程、微电脑技术，对高分子设计这一学科的诞生与发展不仅有重大的影响和促进作用，而且也 对高分子材料提出了更多的要求，对分子设计提出了多种急待解决的课题和迫切的任务。只有利用计算机技术，利用现代科学技术手段和分子设计的原理，才能多快好省地制备高分子化合物及各种合成材料，才能适应今天和未来的科学技术部门的需要。只有利用聚合物分子设计原理、量子化学理论、微机技术以及现代物理测试等先进科学技术手段进行高分子材料设计和高分子结构设计，才能适应新的工业革命发展的需要。因此，必须尽量脱离原有高分子理论沿袭的发展途径。通过建立各种模型的概念，用数学公式把已知的有关高分子合成加工的物理意义联系起来，综合概括起来，使高分子材料的生产，按物性——结构——合成的路线进行，也就是按指定性能——设计分子结构——进行合成。过去是先合成聚合物，然后再研究性能，即多年来因循的路线是合成——结构——物性。应该设法利用现代化仪表、测试仪器、自动控制、电脑控制系统

从事聚合物的合成与加工。聚合物合成与材料加工的现代化、不仅要依靠很多基础理论和科学，而且在很大程度上依靠于微电脑控制系统。只有微电脑技术才能突破高分子的合成与加工沿袭的技术路线，采用微电脑系统，不仅可以按照指定性能设计未知聚合物并计算出它们的物性，而且可以使高分子合成与加工过程信息化、自动化。电脑可以随时提供合成过程的情况，以及在各种条件下的化学反应进程，并可随时修改参数。微电脑可以随时高效率、高精度、可靠地提供各种信息，通过通讯技术把传感技术和电子计算机形成的离散的信息点连成线复盖成面，达到完全信息化，并向着自动化的方向迈进，以达到更好地制备新型高分子材料的目的。

二、高分子设计的发展现状

材料科学的研究，是本世纪后期以来具有广泛意义和深远影响的研究内容之一。尤其是作为材料新时代的重要标志——合成高分子材料更加引人注目，它已成为材料研究工作者的重点研究对象。近年来高分子材料的发展十分迅速，品种、数量都在与日俱增，应用范围也在不断扩大，从日用包装方面扩大到卫星、航天和人体内部的人工脏器的制造等方面。但在以往都是先制造高分子材料，测定性能，然后根据性能扩大应用。科学家们早就想把这个过程倒转过来，即从用途出发，根据用途提出对材料的性能要求，再根据性能与材料分子结构的关系，进行聚合物分子设计，然后合成出这种具有既定结构与性能的高分子材料，这就是聚合物分子设计这一新兴学科分支产生的由来。现在世界上许多有远见的高分子材料学家对此学科很感兴趣，每年都有相当数量的论