

高分子的分子设计 3

分子设计和在 高分子材料方面的开展

〔日〕高分子学会编 · 上海科学技术出版社

高分子的分子设计

(三)

分子设计和在高分子材料方面的开展

〔日〕高分子学会编

岳传龙 徐震春 译

朱洪法 校

上海科学技术出版社

高分子的分子设计

(三)

分子设计和在材料方向的开展

〔日〕高分子学会编

岳传龙 徐震春 译

朱洪法 校

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海东方印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 9.75 字数 214,000

1984 年 6 月第 1 版 1984 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1—6,000

统一书号: 13119·1139 定价: (科五)1.50 元

编辑委员长

河合 徹 東京工業大学工学部

编辑委员

宇野敬吉 東京大学工学部
大屋正尚 群馬大学工業短期大学部
甲本忠史 東京工業大学工学部
土田英俊 早稻田大学理工学部
中島利誠 御茶女子大学家政学部
深田荣一 理化学研究所
山崎 升 東京工業大学工学部
山田 昇 帝人股份有限公司

目 录

第一章 我对分子设计的见解	[神原 周]	1
1.1 引言		1
1.2 分子设计的定义		1
1.3 材料设计的领域		2
1.4 产品设计的内容		3
1.5 一个具体的例子		4
1.6 结语		6
第二章 纤维的分子设计	[温品恭彦]	7
2.1 引言		7
2.2 纤维设计的位置		9
2.3 纤维的结构和物性		11
2.4 分子设计的实例		18
2.5 结语		31
第三章 纤维工程学	[松尾达树]	34
3.1 纤维工程学		34
3.2 形成纤维工程学的背景		36
3.3 纤维的计划和设计		38
3.4 纤维制造技术		48
3.5 纤维工程学所具有的地位		53
3.6 纤维工程学的性质		54
3.7 结语		56
第四章 塑料的分子设计	[松尾正人]	58
4.1 引言		58

4.2	ABS 系树脂的分子设计	59
4.3	PVC 的分子设计	64
4.4	嵌段共聚物的分子设计	73
4.5	结语	79
第五章	自然降解型高分子的分子设计 ...[邻本三男]	81
5.1	引言	81
5.2	属用后废弃应用范围的高分子	82
5.3	自然降解的环境条件	86
5.4	高分子原材料的分解和材料的分解	87
5.5	高分子原材料在自然环境下的分解	89
5.6	高分子材料的降解	103
5.7	自然降解型高分子	110
5.8	结语	116
第六章	合成橡胶的分子设计[吉本敏雄]	119
6.1	引言	119
6.2	进行分子设计的条件	119
6.3	橡胶模量和与其有关的结构变数	120
6.4	玻璃化温度(T_g)	122
6.5	高分子主链的柔顺性	129
6.6	结构规整性	132
6.7	分子量和分子量分布	134
6.8	交联结构	138
6.9	结语	138
第七章	液态聚合物的分子设计[山下晋三]	141
7.1	引言	141
7.2	液态橡胶的条件	141
7.3	液态橡胶的制法	148
7.4	液态橡胶的性质	171
7.5	液态橡胶存在的问题	181

7.6	结语	183
第八章	分子设计中的催化剂	[井上祥平] 190
8.1	引言	190
8.2	聚合催化剂的活性	190
8.3	共聚活性的控制	197
8.4	不同单体间的共聚	202
8.5	共聚规整性和立构规整性	215
8.6	结语	216
第九章	具有生物效能的高分子和分子设计	[今崛和友] 219
9.1	引言	219
9.2	如何设计酶分子	219
9.3	核酸的分子设计	228
9.4	酶分子设计的尝试	235
第十章	计算机在分子设计中的运用 ...	[中條利一郎] 243
10.1	何处是关键	243
10.2	有效利用计算机特点的方法	246
10.3	今后的展望	254
第十一章	利用计算机进行低分子的分子设计 ——利用计算机进行材料设计的途径——	[米田幸夫] 256
11.1	引言	256
11.2	材料设计和分子设计	257
11.3	分子物性的推算	259
11.4	分子设计	264
11.5	分子设计的未来	272
第十二章	由分子设计展望高分子的未来	[牧島象二] 275

12.1 引言	275
12.2 对高分子的重新探讨	276
12.3 从化学键来看高分子设计的未来	281
12.4 从结构、状态和物性等方面看高分子设计的未来	285
12.5 从功能来看高分子设计的未来	291
12.6 结语	305

第一章 我对分子设计的见解

1.1 引言

虽然“分子设计”这一词极有魅力并引起很大的反响，然而略经严密地推敲其内容又实在令人费解。以我之见，它是由无目的的自然科学范畴中提取出来的一门科学，我的探讨就是以此为基调的。

分子设计进一步与实际联系就是“材料设计”，材料设计已属目的学的范畴，是工程学范畴的课题。因此，尽管分子设计与材料设计的基础多少有点类似，但实质却迥然不同。

分析多种材料的特性，从中选出合适的材料并有意识地进行具有特定使用价值的设计就成了“产品设计”。其中，对生产、流通、消费机构等的适应性是各种经济评价的重要因素，这种产品设计则属于生产技术范畴的课题。

综观本书，将分子设计、材料设计和产品设计的概念混同起来时总是造成一些混乱。当然，我把分子设计看成仅仅是自然科学的问题也许会遭到各种批判和反对。为了简明地叙述我的看法，我把一些对问题的探索要点提出来。

1.2 分子设计的定义

倘若“分子设计”确如上所述，是自然科学范畴中的问题，那末就能进一步给出下述的定义。即“分子设计”推断、预测新分子的构成原子、分子种类、结合和聚集态等问题，并描绘出该分子的结构、组织、形态等具体构象。但这一定义使人们

对预知新分子的目的还是一无所知，进行分子设计也可能是纯粹的梦想，或许是学术上的冲动。但合成化学发展的历史表明，这种强烈的冲动是推动它进步的巨大的原动力。

高分子的多样性使它的分子设计比低分子的分子设计更为困难。但庆幸的是，正因人们对高分子这门学科的学术兴趣或创造的冲动，使这种完全无目的的分子设计在各个领域变得更活跃、更激化，怀着这种强烈愿望的积极研究者不断涌现，通过不屈不挠的持久工作，高分子化学一直朝气蓬勃地向前发展。

1.3 材料设计的领域

多数化合物的制备都经历过预测新分子，寻求新物质、实验合成、研究生成物和预测物间的差异、寻找更好的合成法这一途径。然后弄清新化合物在染料、医药、合成纤维中的使用价值，积累有关知识和情报，并在此基础上再设计具有特定物性和功能的新化合物，当然这些特定的物性和功能也成了该化合物使用价值的主要因素。当我们考虑如何将某种物质制成使用价值更高的产品时，通常将这种物质称为材料或原料。这种确定材料、原料的工作称作“材料设计”。

高分子的材料设计比起高分子的分子设计要复杂得多。为了把高分子制成具有更高使用价值的产品，不仅要考虑高分子的分子种类、聚合度、聚合度的分布、分枝等基本分子结构，还必须考虑它的聚集态、二种以上高分子的混合、低分子在高分子中的分散、以及它们之间的界面等各种问题。

材料的加工性也是材料设计中的重要课题。这时，应充分分析材料的加工性并正确理解这种加工性取决于何种结构及物性。可是，要做到这一点亦是不容易的，那种一涉及高分

子的加工性就看作是选择加工机械、加工方法的观点,本身就存在着问题。而研究把物质制成具有更高使用价值的产品就是一种极有目的的工作。所以,明确“材料设计”的真正目的,既是工程学中不可缺少的问题,也是技术领域中的课题。

1.4 产品设计的内容

材料设计时,一旦搞清了各种材料的性质,积累了有关的资料,了解了材料的使用范围也就明确了它的选择标准。因此,产品设计是指收集有关资料,选择合适材料,并将这些材料加工制成部件,然后综合成具有特定功能和结构且使用价值较高的物品这一整个研究过程。虽然产品生产是一项连续性的经济、技术工作,但产品设计时理应考虑它的生产方法、生产手段和选择生产机械设备。

产品设计时常常需要设定能同时满足各种相互矛盾的主要因素的最佳条件。我们知道,由精制单体制成的聚合物,其物性和重演性显著提高,但从精制费、单体损失等方面来考虑,单体纯度不能提得过高。纯度过高使生产费、销售价格猛增,导致产品销路紧缩,从而削弱了产品生存的价值。因此,选择最经济的单体纯度是产品设计的必要课题。况且,了解各种因素间的相互关系,寻求最佳点,也是属于产品设计的范畴。这种问题还达不到分子设计的阶段。

产品往往需要具备多种使用价值。为此,作为产品设计的基础,确立这样的方法是很重要的,即尽可能使用较少的试样在短时间内(最好采用非破坏的方法)能确切地评价影响产品各种使用价值的物性。对于高分子产品来说,疲劳、蠕变、老化等必须进行长时间的试验,而这些物性对使用价值有很大影响,进行产品设计时,要充分地考虑这些因素就更困

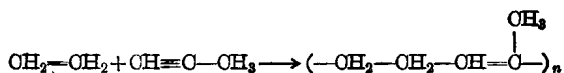
难了。

而且对产品来说,除物性外,美观、新颖、造型、手感、质地及人们的直觉都是很重要的因素,产品设计时也应考虑这些因素。毫无疑问,产品设计应属于生产技术问题。

1.5 一个具体的例子

如上所示,分子设计、材料设计、产品设计分属不同的范畴,这是抽象的概念,为了加深理解,现举一例加以说明。

设某研究者受到必须进行乙烯和丙炔的交替共聚反应这一冲动的驱使,他设计了下列的反应:



如能理想地实现这一交替共聚反应,就能生成聚异戊二烯的同系物。再若此分子链双键两侧所有的碳原子均以顺式排列,那末可以预见,生成的高分子是与天然橡胶的烃类极其相似。这一交替共聚反应使用何种催化剂,在何种溶剂中进行反应,如何将得到的共聚物中可能含有的乙烯或丙炔的均聚物与共聚物分离开来,如何将乙烯和丙炔的无规共聚物、嵌段共聚物等物质与交替共聚物分离开来,并进行精制,怎样鉴定这一交替共聚物的结构,针对这些问题他必须设计出自己的研究方案,然后才能对这一化合物进行分子设计。若对这些问题毫无设想,仅仅是信手随意地反复进行做起来再说的尝试误差法是完全不能成为分子设计的,这只是停留在空想阶段。为了进行严密的分子设计,对预测分子必须积累起丰富而又可靠的情报,对这些情报及其有关的研究方法必须具备判断其优劣及界限,并有高度取舍的能力。虽然我们每每被企图合成、创造种种新分子、新物质的冲动所驱使,但由

于我们缺乏上述的高判断力，要进行有关的分子设计是不容易的。

研究者收集到上述乙烯和丙炔的交替共聚物确能获得相当收率的情报，或对该情报的内容进行重复试验并加以确认后，才能提出这一交替共聚物可以作为新型合成橡胶材料的报告。当然，这种合成橡胶是使橡胶制品具有更高使用价值的一种材料，于是，研究者就可开始材料设计。

材料设计时，不仅对单个分子的表征鉴定，而且从微观乃至宏观的各级结构上都必须明确地了解它们与合成橡胶使用价值因素间的密切内在联系。此外，加工性、交联反应前弯曲强度、交联反应速度、交联物的拉伸强度、杨氏模量、耐磨耗性、反复变形引起的内部发热、炭黑填料的补强性等许多性质都与结构相关，所有这一切都必须纳入材料设计之中。

假如把材料设计时所预见的乙烯-丙炔交替共聚物的各种物性与试验性合成的交替共聚物对比，合成交替共聚物呈现出极好的物性，并能充分满足作合成橡胶时的许多使用价值因素。达此目的后，随之的研究者或研究开发小组就着手进行将这一交替共聚物制成合成橡胶制品的设计。产品设计时特别应注重经济因素，必须对单体的合成方法及单价、聚合收率、聚合费用、聚合物的分离、稳定剂的种类和添加方式，聚合物的干燥费用、包装、搬运、贮藏等情况的难易，各种加工法的适用范围、作汽车轮胎原料的适用性，与现有合成橡胶的竞争力等等相互关联的因素作最广泛而深入地审核研究，然后设计出精度更高的产品。

通过对乙烯-丙炔交替共聚物这一命题的探讨，使我们了解了分子设计、材料设计、产品设计在提法、内容和制法等问题上所有的实质性差异。但是，材料设计、产品设计中最实质

的乃是透彻地了解该交替共聚物的分子设计。对此，应把它看作科学和技术的连接点。

1.6 结 语

虽然我认为分子设计的性质不同于材料设计和产品设计的这种观点有点模糊，但却是可以理解的。我重读之后也发现尚未能完美地整理出“设计”这一概念。引用《广辞林》一书的话来说，“设计”是“在实际进行建筑和工作之前预先作的计划”。

最近，我听到一些有趣的提法，在“设计”这一字眼的使用上有些微妙的差异。其一是强烈主张藤本邦彦博士的提法：“我总是讨厌橡胶的配合这一词。使用这一词尚是橡胶技术和科学分道扬镳的年月，它已逐渐落后于时代。应停止使用配合一词代之以橡胶的设计。”设计一词取代配合这一事情的本身就说明橡胶技术已有了很大的进步，的确，在橡胶的配合工作中，橡胶的材料设计、橡胶制品的产品设计的内容已成了极重要的因素。

从某大型家用电器制造厂的技术员那儿听到了另一种说法，他说：“我们在设计电动洗衣机时，最困难的是电机过于结实。虽然电动洗衣机的寿命设计为3年，但所用的电机却可用10年甚至15年。通盘权衡利弊进行商品设计时，必须考虑制造廉价的寿命为3~5年的电机，而这是很困难的。”也许这是产品设计中的共同问题。正因为如此，设计这一字眼的范围要加以重新考虑。

为了在脑海中整理“分子设计”这一似懂非懂的概念，信笔写下了我的个人见解。

第二章 纤维的分子设计

2.1 引言

“设计”是凭借前人积累的知识 and 情报,将资料进行整理,有目的地制定材料、机器、工艺流程等的一种工程学计划。因此,纤维的分子设计就是借助于早已系统化的知识描绘出能实现所求功能的纤维结构图。然而,回顾以往的纤维制造技术的历史,大多数首创的技术都是在缺乏知识或纯粹假设的情况下产生的,或者是由完全偶然的因素造成的,而在本质的意义上能称为设计的极少。

例如,早在 Staudinger 的高分子学说之前,再生纤维素纤维就问世了。而 Carothers 发明用二元胺和二元酸合成最初的合成纤维——尼龙,则是根据“利用酰胺键高分子化”这一原理,虽然,这一成果可称得上是一种分子设计,但就当时的情况而论,不如称它是一个简单而伟大的研究意图更为合适,因为那时人们对拉伸、取向和晶化尚一无所知。众所周知, Ziegler 发明的乙烯低压聚合也完全是偶然发现的。

但是,随着技术的发展,成长着的高分子科学正逐步系统化,并形成了高分子工程学体系。另一方面,从研究天然纤维开始的纤维工程学体系也渐趋明确。在这二种工程学结合的基础上,我们就有可能进行名副其实的纤维分子设计。然而,目前把它们结合起来的资料还不够,要进行完全的分子设计是很困难的,大多只能是包含假说和推论的设计。

当然，在企业的科研人员之间盛行着结合最终用途的纤维原材料研究工作，但这种分子设计的主要内容，一方面是研究如何使现有的纤维与天然纤维相似，另一方面，通过稍加改性使纤维达到所求的功能。所以，这种“设计”的意义只是“模仿”和“组装”，算不上有“创造”和“假说”的成分了。

此外，纤维分子设计之所以困难的最大原因在于：其一，纤维是以聚集体即编织物来使用的，必须使该聚集体具有单纤维的特性。其二，纤维本身就是多元结构，因此与其说它很难与高分子的一次结构发生直接联系，倒不如说必须注意它偏重于一次结构的危险性。

关于纤维的多元结构，众说纷纭，最近发表了加藤的看法^[1]，如表 2.1 所示。

下面论述纤维设计中分子设计的位置，以及纤维多元结

表 2.1 纤维的多元结构

分 类		结 构	与结构密切相关的物性(举例)
一次结构	有机化学	单体的化学结构, 官能团的化学结构	染色性、难燃性
	大分子	高分子链的结构(链长、立构规整度), 高分子链的刚性	抗起毛球性、手感
二次结构	超分子	由高分子间的相互作用而形成的结构(结晶、取向、原纤维等)	高拉伸性、手感
三次结构	微观形态	可用电子显微镜观察的聚集结构	吸水性
	宏观形态	可用光学显微镜观察的聚集结构	复合纤维

构和物性之间的关系，最后尽可能从各方面对那些有意识进行分子设计的例子进行分析。

2.2 纤维设计的位置

几乎所有的纤维在实际里使用时都不是单纤维状，而是以织物、编结物、无纺布、捻线等纤维聚集态或与橡胶、聚氯乙烯、热塑性树脂、热固性树脂复合成轮胎、带状物、涂覆布、玻璃钢等纤维增强复合材料的复合态出现。所以，纤维制品的特性往往不仅依存于所用高分子的分子设计方法，而且也有赖于纤维聚集体、复合体的结构设计和高次加工的工艺条件^[2]。使问题更为复杂的是，在分子设计时，必须考虑纺丝工序或某高次加工工序(例如热定形工序)将会给高分子聚集态带来的影响^[3]。因此，把纤维的分子设计分为衣料用和工业用这二类阐述。

用与分子设计比较接近的提法，可把衣料用纤维的特性归纳为^[4]：

- (1) 熔点或零强度温度必须超过某一温限。
- (2) 拉伸强度应为 5 克/袋，酌情也可为 3 克/袋。
- (3) 断裂伸长率必须超过 10%。
- (4) 回弹力高。
- (5) 须有与用途相适应的杨氏模量，并要求杨氏模量不因吸水而降低。
- (6) 能有适当的吸湿性。
- (7) 在常温至 100°C 的范围内，既不溶于水、弱酸、弱碱、常用的有机溶剂中，也不致遭到破坏。
- (8) 根据用途，应有难燃性。
- (9) 此外，保持透气性、染色性、穿着感、易保存性、耐洗

• • •