

聚合物分子 设计原理

聚合物分子设计原理

安智球 著

责任编辑：罗盛祖

*

湖南科学技术出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

*

1985年8月第1版第1次印刷

开本：850×1168毫米 1/32 印张：12.125 (精)4 字数：315,000

印数：(平装本)1—1,900 (精装本)1—1,600

统一书号：13204·108 定价：平装本2.70元 精装本4.20元

前 言

近年来，高分子科学工作者提出了一个重要的课题，就是聚合物的分子设计，即如何合成和制造具有指定性能和结构的高分子材料。这个问题又包括两方面：一是需要合成具有指定结构的高分子化合物，此处提到的指定结构主要指聚合度、枝化度、序列结构、立体构型、交联结构等；二是如何控制高分子结构以制造具有指定性能的高分子材料，这里述及的结构不仅包含高分子化学结构和聚集态结构，而且还可能包含有通过共混、复合等过程所形成的更为复杂的结构。

本世纪七十年代初期，由于把理论化学、理论物理、近代高分子化学与物理学的理论和现代电子计算技术引入高分子材料科学，促进了聚合物分子设计理论的诞生和发展。聚合物分子设计理论和应用的研究将改变高分子合成化学的面貌，也将推进材料科学的发展。

笔者从五十年代初期，就开始学习有关高分子科学的基础理论，对聚合物结构和性能之间的维妙维肖的关系深感兴趣，早期对聚合物链的化学反应规律、丙烯腈三元共聚物的性能及其成型的物理基础进行了科学实验，接着探讨了改善聚合物材料性能的途径，聚合物的热稳定性与结构的关系，以及聚合物高、低温特性与分子运动的关系。此后，又花费较多的时间分析了刚性链液晶的特性与液晶纺丝的应用理论。在对上述问题的学习和探讨的过程中，渐渐感到分子设计是高分子学科领域中值得重视的新方向。在对聚合物结构和性能研究的道路上，我密切地注视着国内、

外有关这一领域的进展，努力吸取各种学术观点、研究思路、方法和理论。我曾撰写过关于“成纤聚合物的分子设计”、“强韧透明的塑料”、“橡胶的分子设计浅说”、“药用高分子的分子设计”等专文。尔后，将这些内容整理改编成一本教材，并进行过讲授，拙著就是在此基础上，加以充实和改写而成的。

在本书的写作过程中，得到不少同志的热诚关怀和鼓励、支持和帮助，得到张扬副教授、董纪震副教授、蒋国基副研究员、李克友副教授等同志的推荐和评阅，尚久方等同志对本书提出了宝贵的意见，并承康振黄教授在百忙中分神为本书作序，在此一并致以最深切的谢意。

由于本人才疏学浅，书中缺点和错误在所难免，谨请指正。

安智珠

一九八二年十月

序 言

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。它涉及许多工艺和技术部门，也涉及许多基础学科领域。既涉及许多工程科学技术，又涉及许多生物医学问题。目前，人们所发现的化学元素已有一百多种，形成的化合物已达七百多万种，每年还要合成约十五万种新的化合物。无数实验积累了有关这些物质性能的大量资料。问题在于要找出其中的相互关系，特别是关于性质和组成、结构之间的因果关系，要求由粗浅的定性描述性的认识，逐渐发展成为以数理为基础推理性的认识。这样，我们在开拓新材料研究领域，在发展新品种中，才能取得更加主动的地位。材料科学研究的迫切性也正在这里。

本书是一本关于聚合物分子设计的专著，涉及到聚合物的组成、结构和性能的关系，也涉及到高分子材料科学研究中的一些其它带根本性的理论问题。近年来，由于高分子物理学、高分子化学与量子化学等研究的深入，由于光谱、波谱、能谱等现代实验技术的广泛应用，使聚合物结构与性能的研究有了突飞猛进的发展；使高分子科学有可能由描述性的定性学科，发展成为有更加完备理论基础的定量科学。聚合物的分子设计理论正是在这种趋势中形成和发展起来的。

安智珠同志的这本书，在我国是第一本关于聚合物分子设计原理的新作。它深入浅出地介绍了聚合物分子设计的基本内容和原理，并且，还讨论了各类聚合物材料性能和结构的关系，以及这些材料的分子设计要点和有关的方面。象这样一本沿着新的学

科方向、集合很多探索性研究工作而编著成的有启发和引导性质的初作，需要花费大量的辛勤劳动才能得到的。书的作者勇于在新的科学领域中攀登并发表自己的学术观点是难能可贵的。希望出书以后，在聚合物分子设计这一新领域中，开展更为广泛和有益的讨论，促成更加深入有效的研究。我相信，本书的出版对高分子材料科学的发展和有关基础理论问题的研究，都将产生有益的作用和影响，应安智珠同志之约，命笔作序，寄以厚望。

康振黄

1982年国庆节

目 录

1	概论	(1)
§ 1.1	聚合物分子设计是高分子科学发展的必然趋势.....	(1)
	一) 高分子科学和工业因循的发展途径.....	(1)
	(二) 改变高分子科学研究方向和工业发展途径的基础.....	(4)
	(三) 聚合物分子设计学说的建立.....	(6)
§ 1.2	聚合物的结构和链结构模型	(9)
	(一) 聚合物的结构的划分.....	(9)
	(二) 链结构模型.....	(11)
	(三) 聚合物结构的研究目的和进展.....	(13)
§ 1.3	聚合物的性质——分子设计的前提	(17)
	(一) 聚合物性质的划分.....	(18)
	(二) 聚合物性质的加和性.....	(19)
	(三) 加和值的计算方法.....	(21)
	(四) 聚合物性质的规律性.....	(22)
§ 1.4	聚合物分子设计的发展前景	(23)
	主要参考文献	(29)
2	聚合物特性的定量理论	(31)
§ 2.1	分子量和均方末端距	(31)
	(一) 分子量 M_n	(32)

(二) 分子量分布	(35)
(三) 链段长度和均方末端距	(36)
§ 2.2 聚合物的密度	(42)
(一) 密度	(42)
(二) 大分子的堆砌系数	(43)
§ 2.3 玻璃化温度 (T_g)	(57)
(一) T_g 的计算方法	(58)
(二) T_g 的静态测定方法	(70)
§ 2.4 光学特性值	(76)
(一) 光的折射	(77)
(二) 吸收光	(88)
(三) 光的散射	(89)
(四) 应力光学系数 C_σ	(96)
§ 2.5 内聚性质和溶解度	(106)
(一) 内聚能	(106)
(二) 溶解度参数	(110)
主要参考文献	(116)

3

聚合物分子设计的定性解析	(118)
§ 3.1 聚合物的结构与粘弹性	(118)
(一) 应力-应变行为	(118)
(二) 固体聚合物的粘弹性	(126)
(三) 各类聚合物的动态力学特性	(131)
§ 3.2 固体聚合物的破坏	(135)
(一) 聚合物的强度和破坏	(135)
(二) Griffith 脆性破坏理论	(137)
(三) 类玻璃质聚合物(材料)的破坏	(139)
(四) 抗冲强度	(140)
(五) 耐久性(静态和动态疲劳强度)	(142)
(六) 影响破坏过程的主要因素	(144)

(七) 破坏过程中的光、电效应·····	(152)
§ 3.3 聚合物的导电性和超导性 ·····	(156)
(一) 聚合物的导电理论基础·····	(156)
(二) 聚合物的导电性·····	(161)
(三) 高温超导聚合物模型·····	(167)
§ 3.4 聚合物的低温特性 ·····	(172)
(一) 低温聚合物的特性·····	(173)
(二) 动态力学性质·····	(177)
(三) 声学性质·····	(181)
(四) 聚合物的介电性·····	(185)
(五) 低温聚合物的核磁共振谱·····	(190)
§ 3.5 聚合物的结构和热稳定性 ·····	(195)
(一) 环状结构·····	(195)
(二) 同分异构·····	(204)
(三) 连接基团和杂原子与热稳性的关系·····	(206)
(四) 环上取代物的影响·····	(210)
(五) 侧基的影响·····	(211)
(六) 耐高温聚合物的分类及主要特征·····	(213)
主要参考文献·····	(220)

4

聚合物的分子设计·····	(223)
§ 4.1 优质纤维的分子结构设计方向 ·····	(224)
(一) 成纤聚合物分子设计的理论基础·····	(225)
(二) 提高纤维强度的途径·····	(239)
(三) 分子设计的弹性方向·····	(245)
(四) 改善尺寸的稳定性和染色性·····	(250)
(五) 难燃性纤维的分子结构特征·····	(253)
§ 4.2 强韧透明塑料的分子结构设计 ·····	(257)
(一) 模量与结构·····	(258)
(二) 韧性和结构·····	(265)

(三) 透明性和结构·····	(269)
(四) 强韧透明塑料的分子设计·····	(272)
§ 4.3 用数理方法预示橡胶的结构——通过合成和加工控制橡胶的性能·····	(276)
(一) 设计的指导思想·····	(277)
(二) 橡胶性能与结构的关系·····	(278)
(三) 橡胶结构的分子设计·····	(285)
(四) 控制橡胶的结构·····	(289)
(五) 控制橡胶制品的性能·····	(294)
§ 4.4 医用高分子·····	(296)
(一) 高分子在医学中的地位·····	(296)
(二) 医用高分子的研究概况·····	(298)
(三) 医用高分子的必备条件·····	(299)
(四) 医用高分子的特殊性能·····	(301)
(五) 生物医用聚氨酯弹性体·····	(306)
(六) 医用粘结剂的结构与性能·····	(310)
§ 4.5 药用高分子的结构设计·····	(312)
(一) 高分子药物的发展·····	(312)
(二) 高分子药物的种类和结构特征·····	(313)
(三) 高分子药物的分子结构设计·····	(317)
(四) 高分子药物的抗癌功能·····	(320)
(五) 抗癌高分子药物的结构设计·····	(324)
主要参考文献·····	(327)

5

按指定性能合成新的聚合物·····	(331)
-------------------	-------

§ 5.1 合成预定结构聚合物的方法——负离子型聚合·····	(331)
(一) 负离子聚合的主要单体·····	(333)
(二) 负离子型聚合的引发作用·····	(334)
(三) 负离子聚合的链转移与链终止及反应	

特点	(343)
§ 5.2 负离子型聚合反应在分子设计中的应用	(345)
(一) 单分散线形均聚物的制备	(345)
(二) 负离子共聚合及其接枝与嵌段共聚物	(345)
(三) 制备含活性官能团或特殊基团的聚合物	(348)
(四) 链节比分布、链节序列分布与分子设计	(349)
§ 5.3 按聚合物预定结构进行合成的方法——模板聚合	(351)
(一) 模板聚合的特点	(352)
(二) 模板聚合的反应场效应	(352)
(三) 复制效应	(353)
§ 5.4 定聚合度、定序列结构高分子的合成方法——高分子载体法	(357)
§ 5.5 固态晶相聚合的特殊产物	(359)
§ 5.6 金属络合物的合成	(361)
主要参考文献	(365)
附录: 常见符号及其意义	(367)

1 概 论

聚合物分子设计是现代高分子科学中最重要的研究方向之一，它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研究的基础上发展起来的一门新兴的学科。它需要用所归纳和积累起来的关于高分子结构与性质、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，一次结构到高次结构，静态与动态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，准确地合成具有预定结构和指定性能的高分子化合物*。聚合物分子设计是高分子科学和材料科学发展的必然趋势，它具有诱人的魅力和广阔的前景。

§ 1.1 聚合物分子设计是高分子科学发展的必然趋势

(一) 高分子科学和工业因循的发展途径

自从十九世纪中叶至二十世纪初对天然高分子的改性以及从

注：*文中提到的高分子、高分子化合物和聚合物均指同类物质。在英文中也有，macromolecule、high polymer, polymer等，其含义也各有异同。目前尚未作统一规定。

双烯得到了合成橡胶,从酚和醛合成了酚醛树脂,并加工成塑料以来,高分子材料发展得异常迅速。四十年代人造纤维的产量就超过了当时羊毛的产量。五十年代塑料的产量先超过了铝,随后又超过了铜和锌,它以两倍于钢铁生产的增长速度(年增长率为12—15%)逐步代替了金属、木材和水泥等材料。从六十年代开始,出现了芳香族聚酰胺和芳香族杂环聚合物,以及聚苯并咪唑等耐高温材料。据统计,1973年世界合成材料的体积与钢铁相等。从1955年到1975年的二十年间,若以每年增长率塑料为13%,合成纤维为17.2%,铜为4.4%,铝为8.1%的发展速度来统计,到八十年代,合成材料的总产量将超过钢铁的产量。

高分子科学的惊人成就和高分子工业的飞速发展,使人类拥有大量高分子材料。迄今为止,在自然界中已经发现的和在实验室内能合成出来的聚合物大约有六百多万种。其中测定了精确结构的约有一万多种。它们的结构不同,性能多样。其应用领域已从民用范围,扩展到机械结构、工程、电子技术、宇宙空间和海洋开发,以及能源开发与利用等特种需要。此外,高分子材料在医药卫生,尖端工业技术中也广为应用。总之,人类越来越多地需要具有坚韧、耐磨、耐老化、轻便、柔韧、透明、耐高(低)温、防潮、隔热、绝缘、导电、光敏、自润、粘附和具有生物活性等等性能的高分子材料。虽然聚合物品种数量很多,然而得到实际应用的聚合物仅占其总量的1%左右。为什么所有的聚合物不能得到应用呢?其主要的原因是,过去高分子工业一直是遵循着聚合物的合成→性质和结构(物性)的研究→加工方法和技术的开发→应用,这样一条途径发展起来的。该途径的形成是与科学尤其是化学科学的发展趋势分不开的。长期以来,科学实验对化学发展有特殊的重要作用。化学离不开实验,化学实验一直是化学工作者认识物质、改变物质的重要手段。一些新的人工合成的物质和它们的制造方法与工艺过程,往往首先是在实验室中被创造出来,然后再进行模拟、扩大和改革,逐步地被推广到生产中去的。高分子材料也是一直遵循着上述路线发展的。

高分子科学发展依附于化学的发展。化学作为学科的诞生，其历史渊源古老，然而，它真正被确立为一门独立的科学，是在第一次产业革命以后。工业革命大大地解放了社会生产力，给化学科学提供了日益丰富的研究对象、物质技术条件，并开辟了广阔的研究领域。纺织、印染工业的需要促进了氯气漂白、有机染料等方面的化学研究。炼焦工业的废气和煤焦油的综合利用，又使有机化学大大地向前迈进了一步。

在十九世纪前期，有机化合物的提纯、有机分析和有机合成都得到了很大的发展，积累了丰富的实践资料。但是，人们对有机物的认识还偏重于感性方面。到十九世纪中后期，人们在丰富的感性认识的基础上，才逐步地形成一些概念和理论，发展了有机化合物的结构理论。此外，化学的一些基本理论，如科学的元素概念、燃烧理论、原子-分子理论，元素周期律、化学热力学定律等也是在这一时期建立的。从此化学逐渐发展成为一门独立的科学。

由于社会生产力的发展和科学技术的进步，十九世纪中叶已开始进行天然高分子的化学改性，不久就着手早期的高分子合成，并取得了一定的成果，建立了相应的工业。但是在当时，无论对天然的还是合成的聚合物结构，都不清楚。例如在 1913 年，经 R. Willstaetter、L. Zechmeister 等提出了纤维素和淀粉具有 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 的通式。但是直到 1922 年，E. Heuse 还认为它们是由环状二聚体通过“部分”价键而聚集在一起的。对蛋白质结构的认识也极不完善，仅知道是具有 $-N-C-$ 的多肽结构。虽然已经合



成了分子量接近 1000 的多肽，但是并没有提出任何除二肽、三肽以外的蛋白质结构。1930 年 H. Staudinger 分析了溶液的粘度和分子量之间的相互关系，定量地测定了聚合物的分子量。他客观地、定量地反映了聚合物的共性，并利用聚合物的稀溶液发现了聚合物分子之间作用力的复杂性。但是，他并没有考虑到聚合物分子量的分散性。又如，W. H. Carothers 从 1929 年起，研究了一系列

缩合反应，并于1935年成功地合成了耐纶-66，这对高分子合成化学是一个重大突破，相继又合成了氯丁二烯等聚合物。此后人们开始对聚合物合成原理有了更多的认识，随之所合成的聚合物数量也不断地增多。然而，由于科学技术基础和认识水平的限制，使科技人员和生产工作者中一些人专心于聚合物的合成，一旦合成出新的聚合物时，另一些人就紧接着测定它们的物性。长期一直沿用着聚合物的合成(发现)→物性研究→加工技术的开发→应用这一途径来发展高分子材料。这样就使得所合成的为数众多的聚合物，不能都找到合理的应用。

(二)改变高分子科学研究方向和工业发展途径的基础

如何摆脱实验先行的化学与高分子化学的发展道路，如何用比较少的实验获得较为理想的新材料，是科学家长期以来研究的方向和努力的目标。十九世纪的化学，把物质结构的研究，深入到分子和原子层次。不仅总结出周期律，而且创立了研究分子立体构型的立体化学，为现代结构化学的建立奠定了基础。现代物理实验技术，分子结构和晶体结构的测试技术推动了现代结构化学的发展。它使人们能够直接研究分子、原子、电子的结构和性质，并有可能揭示聚合物的微观结构与材料宏观性能之间的关系。在化学合成理论方面也有较大的进展。合成方法、化学反应规律、化学反应动力学等研究也颇有成就。通过对烯类、二烯类单体聚合反应的研究，建立了高分子链式游离基聚合反应理论；通过对聚酰胺和聚酯等缩聚反应的分析，建立了缩聚反应理论。在聚合物合成理论的推动下，于本世纪六十年代，才有可能合成出一大批主链含有芳环、杂环结构的聚合物和梯形聚合物。配位聚合和离子聚合理论是在五十年代研究乙烯、丙烯等简单的烯类单体的低压配位聚合反应的基础上发展起来的。由此建立了立体有规定向聚合理论。计量离子聚合反应、活性聚合与络合聚合也是高分子合成中较新的领域。

近代实验物理和理论物理的成就，常被用来直接地测定高分

子微观结构。利用现代测试手段已经能够提供大分子链段的立体构型、序列、支化度及其分布等数据。例如，利用 x -射线衍射可以研究晶体、介晶结构，确定大分子立体构型的规整性、键角、键长和分子链的螺旋性。通过红外光谱的特征频率和强度，可以定性和定量地推测高分子的链节结构和组成，链的构象、立体规整性、结晶度等。宽谱线核磁共振用于测定试样中氢原子的位置和聚合物的结晶度。高分辨核磁共振用于确定共价键的方向性，高分子链的构型、链节的序列和等规度的测定，利用热谱和力谱研究大分子的原子、基团和分子运动。通过电子显微镜可以观察单晶片的层次厚度、球晶结构以及聚合物的形态结构和织态结构等。由于有了多种研究手段的相互配合，才能对聚合物结构有更全面的了解，也才有可能对聚合物结构和性能的关系进行深入的分析，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。

新的合成方法不断出现，利用它们已经能够合成出单分散的聚合物、定序列长度的嵌段共聚物和定支链长度的接枝共聚物以及各种功能高分子。合成蛋白质的研究也在进行。

由于物理有机化学的发展，对有机化学反应的机理，化合物的分子和电子结构以及它们的性能和活性间的关系得到更加深入的研究。研究所得的数据可用来核对分子构型、能量和电子密度的量子力学计算以及核对原料、过渡态、中间体和反应产物之间的能量变化的量子力学计算。物理有机化学还为天然化合物的合成、生物医学研究、催化剂及能量的产生和贮存等研究提供理论基础。

随着结构化学、流变学、塑性理论以及聚合物的光学、电学和力学等学科分支的发展，促进了聚合物成型加工理论的形成。聚合物的成型方法逐渐增多，成型理论日趋完善。目前正在继续深入研究聚合物成型过程中动态化学变化与外界成型条件，及其对材料结构和性能的影响。

由于理论化学的深入发展，不管怎样复杂的化学问题，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。这些都为聚合物分子设计的形成和发展奠定了基础。

(三) 聚合物分子设计学说的建立

聚合物分子设计学说是在二十世纪七十年代初期建立和发展起来的。在这一时期高分子科学发展的主要倾向是，它与其他基础科学（数学、物理和生物）的相互联系，相互渗透，并在科学的交叉点上形成了聚合物分子设计这一新的学科分支。这一时期，如果从机械功能的角度来看，正处于机械功能时代的更迭时期。第一次产业革命以后，从科学技术角度来讲，有人把迄今的社会称作技术社会或机械社会，在以往的技术潮流中机械发展曾发生过几次巨大的变革。第一代机械要求强度大、寿命长。就材料来说，需要能满足强度、韧性和耐疲劳性。当时的技术主要是围绕着解决这些技术问题而展开的。六十年代后，机械进入了第二代，机械开始具备各种功能，例如能够进行储存、控制，并发出指令。在这个时代里，微型计算机和集成电路得到了迅速的发展。与此同时，在分子合成理论方面也有较大的成就，以新的芳香聚酰胺为代表的各种聚合物大量的涌现出来了……。传感器使机械具备了人的神经或五种感觉功能，这是第三代机械的主要特征。随之，在材料方面也就要求发生巨大的变革。人类已经不能再停留在满足于强度大、寿命长的结构材料水平上，而是要求具有各种功能的功能材料。对于高分子材料也同样提出这一要求，人们也不再满足于作为衣着所用的纤维材料和作为结构材料的塑料与橡胶类的高分子，而要求聚合物既要能适应温度的变化，又要具有电学、磁学、电子学的特性，以及对生物环境和压力变化条件的适应性。总之，由于机械功能时代的更迭，对材料性能的要求，要从结构材料转移到功能材料。

高分子化学和物理学以及高分子材料科学研究的不断深入，人们已经得到了大量关于聚合物的数、理资料，人们有可能借助计算机的记忆、判断和逻辑推理等性能，从事分子设计。杜邦