

高分子的分子设计 2

分子设计的方法论

《日》高分子学会编·上海科学技术出版社

063/8

JY114/17

高分子的分子设计

(二)

分子设计的方法论

[日] 高分子学会编

徐震春 岳传龙 译

朱洪法 校

上海科学技术出版社

高 分 子 的 分 子 设 计

(二)

分子设计的方法论

〔日〕高分子学会编

徐震春 岳传龙 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 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 9.75 字数 234,000

1982年2月第1版 1984年7月第2次印刷

印数 4,001—7,600

书号: 13119·955 定价: 1.10 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	早稲田大学理工学部
中島利誠	御茶女子大学家政学部
深田栄一	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

关于分子设计

自从确立聚合物分子的概念并进行聚合物合成的研究以来,高分子化学的研究和其工业获得了惊人的发展。目前,进入实用阶段的聚合物数不胜数,而且已应用到纤维、薄膜、橡胶、成型品等诸领域中。一方面,它们在学术上和实用上丰富了高分子化学,另一方面,据说也已走到尽头来到叉路口上。为此,高分子化学的研究和工业究竟向何处去已成了当今人们最关心的问题。

一般地说,科学的发展起源于个人或社会的朴素要求和欲望,经过各种考察、反复实验和积累,终于形成了学术的体系。而建筑在这一成果上的学术体系,其本身也有着科学学的发展方法论,而且,它随着个人或社会的需要而变化、发展。如果满足这一需要的工业研究恰能和学术研究方向相一致或者吻合时,也就开拓了一个新的领域,制造出新的物质。所以,在展望新的前景时,既要在原有基点的延长线上进行研究,也应积极地探索上述的一致点或吻合点。

对于高分子化学,我们既要利用纤维、橡胶等聚合物已有的功能,又希望能制造出具有更多功能的材料。正是在这一动力的推动下,有关聚合物合成或聚合物生成反应等合成方面的研究,有关聚合物结构及其固有性质的关系等物性方面的研究都获得了很大的发展。若能将所要求的功能、物性研究和合成研究组成三位一体,高分子化学就能获得更大的发展,这种三位一体的积极尝试就称作分子设计(当然,称作物质设

计更恰当)。

分子设计包括与所要求功能相对应的性质,推定能体现这一性质的结构和合成具有这一结构的聚合物等方面内容。换言之,分子设计包括物性和合成两个方面,不能将它们分提别论。然而,功能和性质、性质和结构、结构和合成,甚至合成和反应的关系都存在着很多问题,它们又应从功能设计、结构设计、反应设计的观点来考虑,就现阶段的学术体系来看,只能把物性和合成分提别论。

本书主要列举各种聚合物的合成反应,分析合成反应或合成方法以及合成规则。为了合成所需的聚合物,在推定其特定性质的结构时,上述工作是必不可少的,而在实际上又有较大的作用。举例来说,在合成缩聚体系的聚合物时,应根据所需的一次结构合成出能形成结构单元的单体,然后才有可能在某种程度上把它们连结起来。但是,要限制分子量、分子量分布是很困难的。对于乙烯基类聚合物,利用活性聚合能合成具有单一分散分子量分布的聚合物,从而能在某种程度上借助催化剂限制主链的立体结构。可是,要在一切情况下实现这些限制也是困难的。

至此,我们已对聚合物功能的运用作了叙述。但在许多情况下聚合物是以固态使用的,固态聚合物的性质不但和聚合物分子的一次结构有关,而且还受到分子聚集态或固体结构(高次结构)很大的影响。在纤维中则是指微晶的大小、分布、结晶度和它在弹性体中软、硬区域的大小、形态及分布状态等。所以,在考虑合成具有特定功能的聚合物时,为了极有效地体现其功能就不能仅仅考虑能以化学式表示聚合物分子的一次结构,还必须结合高次结构进行设计。

迄今,包括高次结构在内,我们已对聚合物性质和结构的

关系有了较多的了解，但对聚合物高次结构和一次结构的联系却很少了解，希望人们能在这方面进行积极的研究。我再次重申，在合成聚合物时，分析聚合物的最终应用目的，推定各性质功能、固体结构和一次结构是十分重要的，高分子合成与其称为聚合物化学不如说正在成为聚合物科学。

(宇野敬吉：東京大学工学部)

目 录

关于分子设计

第一章 定向聚合	[古川淳二] 1
1.1 引言	1
1.2 定向聚合的统计理论	1
1.3 配位聚合	17
1.4 均相定向聚合	33
参考文献	40
第二章 共聚合链的限制	[山田瑛] 44
2.1 方法论序	44
2.2 共聚合反应分析公式的利用	46
2.3 共聚合反应竞聚率的预测和推算	51
2.4 共聚合反应竞聚率与反应条件的关系	54
2.5 序列分布	59
2.6 因催化剂引起的限制	66
2.7 交替共聚合	68
2.8 结语	71
参考文献	71
第三章 接枝聚合	[箕浦有二] 75
3.1 引言	75
3.2 接枝聚合物的某些性质	75
3.3 接枝聚合物的合成	85
3.4 结语	104
参考文献	105

第四章 嵌段共聚合	[山下雄也]	108
4.1 嵌段共聚合的方法		108
4.2 活性聚合物引发的嵌段共聚合		110
4.3 由高分子间反应引发的嵌段共聚合		125
4.4 最新的嵌段聚合物合成法		128
参考文献		130
第五章 支化与交联的规则	[熊野谿徒]	136
5.1 由一次结合决定的交联规则		136
5.2 以二次结合为基础的交联		153
参考文献		155
第六章 功能性高分子	[大河原信]	156
6.1 引言		156
6.2 活性单体		158
6.3 充分利用特制聚合物		162
6.4 引入某种结构(高分子稳定自由基)		169
6.5 医药、农药的高分子化		179
参考文献		186
第七章 高分子载体法	[清水刚夫]	188
7.1 引言		188
7.2 高分子载体法的原理		189
7.3 利用高分子载体法合成多肽		192
7.4 利用高分子载体法合成低聚核苷酸		207
7.5 利用高分子载体法合成低聚丙烯酸及低聚甲基丙烯酸		222
7.6 利用高分子载体法合成绕达可省		224
7.7 结语		224
参考文献		225
第八章 模板聚合	[竹本喜一]	233
8.1 引言		233

8.2	由一定的三维空间限定的高分子合成	233
8.3	利用晶态的局部化学聚合	237
8.4	限制分子量分布的高分子合成	238
8.5	利用直链型高分子作模板的高分子合成	241
8.6	在分子存在下其他几种聚合的研究	248
8.7	回顾模板聚合的现状	249
8.8	模板聚合——今后的课题	250
	参考文献	251
第九章	固相聚合 [长谷川正木]	255
9.1	引言	255
9.2	由固相聚合生成具有特殊化学结构的聚合物	257
9.3	共轭型二烯系化合物的光固相聚合	266
9.4	结语	279
	参考文献	280
第十章	利用多相聚合反应的高分子设计	
	[宇野敬吉·大屋正尚]	283
10.1	引言	283
10.2	以分子设计的观点研究聚合速度	284
10.3	反应体系的变化对一次、高次结构的影响	285
10.4	利用多相聚合进行高分子设计的可能性	286
10.5	NCA 在二甲基亚砜(DMSO)中的聚合	291
10.6	由 NCA 多相聚合产生的一次结构的限制	291
10.7	除 NCA 以外利用多相聚合进行高分子设计的 可能性	295
10.8	肽的固相合成	299
10.9	结语	299
	参考文献	299

第一章 定向聚合

1.1 引言

在研究定向聚合时,必须了解有关规整性的统计关系。在准备提出各种聚合方法和机理时,也必须用统计理论加以处理,以避免无益的探索。此外,统计理论对研制规整性聚合物也有一定的作用。定向聚合的统计理论和共聚时的理论一样,系建筑在同一理论之上。就立构规整性而言,它在结合形式上可分为全同立构和间同立构两类。但从共聚单体单元来划分,又可分为 M_1 和 M_2 两种。至于旋光性聚合物还具有 d 、 l 两种单元。这就是说,立构规整性聚合物是一个结合的问题,而旋光性聚合物是单体单元的问题。

二烯类虽然有顺式、反式-1, 2 结构,但有用的也只是顺式-1, 4-聚合物和反式-1, 4-聚合物。最近,顺式和反式、顺式和 1, 2 交替聚合物已成为研究的中心,对此,将分别加以论述。

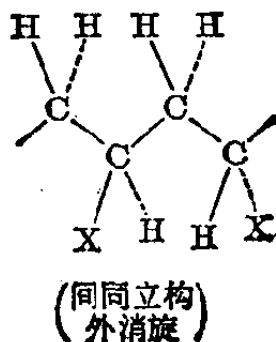
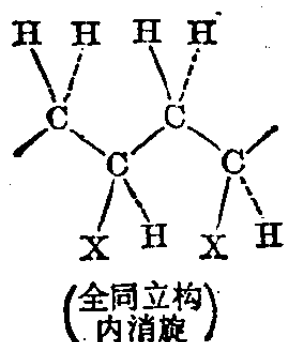
1.2 定向聚合的统计理论^[1]

1.2.1 立构规整性

立构规整性聚合物的实质是聚合物主链中叔碳原子的 d 、 l 问题,这样说并不是指 d 、 l 结构本身,而是指这一结构在连接形式上的规整性。

由两个结构单元组成的二单元组划分为全同立构 (i) 和间同立构 (s) 两类,或者称它们为内消旋 (m) 和外消旋 (r), 三

单元组可以看作是二单元组的组合,它增加了一种结构,即杂同立构,而四单元组有六种规整性聚合物。



单 元 d, l

二单元组 $dd + ll = i(m)$

$dl + ld = s(r)$

三单元组 $ddd + lll = I(mm)$

$dll + ldd + ddl + lld = H(mr + rm)$

$dld + ldl = S$

四单元组 $mmmm$

$mmr + rmm$

mrm

rmr

$rrm + mrr$

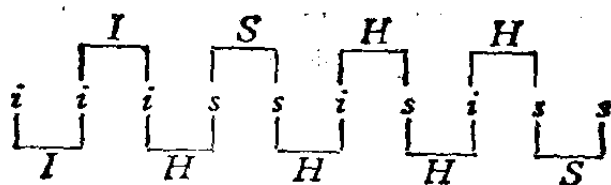
rrr

在研究实际的聚合物时,必须了解它在统计上是否稳定。若稳定时,在聚合物的任一部分上,其结构的出现概率是一致的。这时,只要以适当的方法对聚合物的组成进行分类(通常不一定能做到这一点),就能获得在组成上都相等的结构。对于以共聚形成的普通共聚物来说,这一现象是必然的,但在离子聚合和非均匀催化剂等聚合中,常会出现非稳定状态。所以,把它当作稳态来处理是不适宜的。

在稳态场合,二单元组和三单元组之间存在下述关系:

$$i = I + \frac{H}{2} \quad s = S + \frac{H}{2} \quad (1.1)$$

即以二单元组来看,杂同立构(H)是一半属于 i ,另一半属于 s 。



反之,若式(1.1)成立,则在统计上是稳定的。运用核磁共振法,可从二单元组的 i 、 s 和其他峰值求出三单元组的 I 、 H 、 S 的峰值。因此,式(1.1)可作为检验尺度。

1.2.2 Markov 链统计

当后一现象受前一现象影响时,采用 Markov 链统计法;而前后两现象相互独立时,则采用 Bernoulli 尝试法。此外,聚合物末端单元和单体的反应受倒数第二个单元影响时,属于 Markov 链统计法,不受影响时,属于 Bernoulli 尝试法。但是,在第一种状况中,若聚合物末端已与倒数第二个单元反应结合起来,并影响着下一个单体结构时,应作为 Markov 链处理;而在第二种状况中,若还受到前末端基的影响,也许应作为二次 Markov 链处理,也就是说,后者的统计与单元有

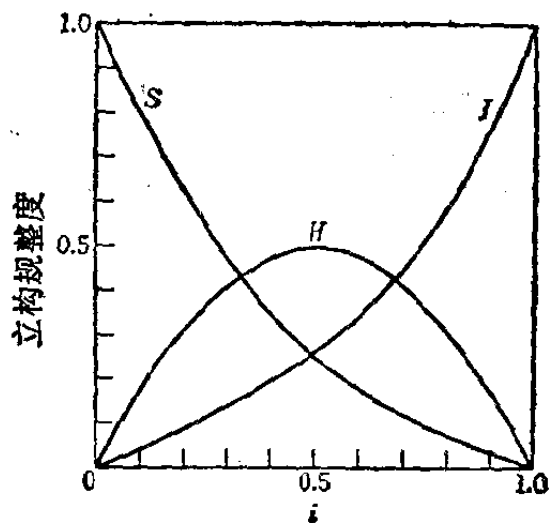


图 1.1 Bovey 模型

关,前者的统计与结合有关。而 Bovey^[2] 认为,受末端单元影响时应采用 Bernoulli 尝试法,而有前末端基效应时应采用 Markov 链处理,这些方法都是与结合有关的统计表示法,在这种意义上说,或许能将前末端基效应称作前结合效应。在共聚和不对称聚合时,单元本身是问题的关键,所以聚合并不受末端基的影响,若考虑到单体在催化剂上的配位,则存在着一个单体选择的问题,所以在此时应采用 Bernoulli 尝试法。

总之,在只考虑末端基效应的 Bovey 统计中,统计是由内消旋(m)结合或外消旋结合(r)的比例来决定的,二单元组的 i 、 s ,三单元组的 I 、 H 、 S 如下式所示:

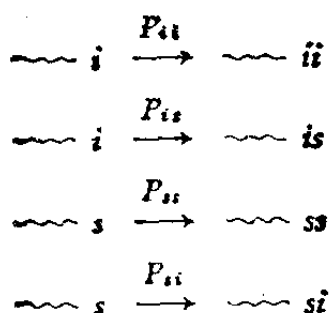
$$\frac{m}{m+r} = \sigma = i, \quad \frac{r}{m+r} = 1 - \sigma = s \quad (1.2)$$

$$\left. \begin{aligned} I &= \sigma^2 \\ S &= (1 - \sigma)^2 \\ H &= 2\sigma(1 - \sigma) \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

由此,下式亦成立:

$$H^2 = 4IS \quad (1.4)$$

由图 1.1 可知, I 、 S 以及 H 均以 $i=0.5$ 作为对称中心。但在实际上,它们并不对称,所以应作为存在前末端基效应来处理。这时,用下述四种概率来确定链增长反应的条件概率。



上述四种概率具有互补的关系,因此,只须两个条件概率就能确定其状态。

$$\left. \begin{aligned} P_{is} &= 1 - P_{ii} \\ P_{si} &= 1 - P_{ss} \end{aligned} \right\} \quad (1.5)$$

由上式可得:

$$\left. \begin{aligned} I &= i P_{ii} \\ H &= s P_{si} + i P_{is} \\ S &= s P_{ss} \end{aligned} \right\} \quad (1.6)$$

另一方面, 也可从三单元组和二单元组的数据来评价条件概率。

$$\left. \begin{aligned} P_{ii} &= \frac{I}{i} \cdot \frac{I}{I + H/2} \\ P_{ss} &= \frac{S}{s} \cdot \frac{S}{S + H/2} \end{aligned} \right\} \quad (1.7)$$

因此, 这表明当该值符合 Markov 链统计时, 能用来整理实验结果, 但不能由此而断定 Markov 链统计一定成立。对此, 中條^[3]提出了判断的方法, 以确定究竟是否符合 Markov 链统计, 即:

$$\left. \begin{aligned} P_{ii} &= \frac{k_{ii}}{k_{ii} + k_{is}}, & P_{is} &= \frac{k_{is}}{k_{ii} + k_{is}} \\ P_{ss} &= \frac{k_{ss}}{k_{ss} + k_{si}}, & P_{si} &= \frac{k_{si}}{k_{si} + k_{ss}} \end{aligned} \right\} \quad (1.8)$$

因速度常数 $k_{ii} \cdots$ 遵循 Arrhenius 式, 它可表示为:

$$\begin{aligned} \ln \frac{4IS}{H^2} &= \ln \frac{P_{ii}P_{ss}}{P_{is}P_{si}} = \ln \frac{k_{ii}k_{ss}}{k_{is}k_{si}} \\ &= - \frac{(E_{ii}^* - E_{is}^*) + (E_{ss}^* - E_{si}^*)}{RT} \\ &\quad + \frac{(S_{ii}^* - S_{is}^*) + (S_{ss}^* - S_{si}^*)}{R} \end{aligned} \quad (1.9)$$

根据式(1.7), $\ln(4IS/H^2)$ 能从三单元组中求出, 如果将它和 $1/T$ 作图得到直线关系时, 则 Markov 链统计成立。

右边为零时, Bovey 统计成立。这时我们可用下式来考察 Arrhenius 公式。

$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{P_{ii}}{P_{is}} &= \ln \frac{k_{ii}}{k_{is}} = \ln \frac{2I}{H} - \frac{E_{ii}^* - E_{is}^*}{RT} + \frac{S_{ii}^* - S_{is}^*}{R} \\ \ln \frac{P_{ss}}{P_{si}} &= \ln \frac{k_{ss}}{k_{si}} = \ln \frac{2S}{H} - \frac{E_{ss}^* - E_{si}^*}{RT} + \frac{S_{ss}^* - S_{si}^*}{R} \end{aligned} \right\} (1.10)$$

然而, 式(1.9)只体现着前末端基效应, 即式(1.9)右边的能量项和熵项可写成 $(E_{ii}^* - E_{is}^*) + (E_{is}^* - E_{ss}^*)$ 这种形式, 当形成的结合为 i 时, $(E_{ii}^* - E_{is}^*)$ 是与活化能有关的前末端基效应, 而形成的结合为 s 时, 其对应的效应是 $(E_{is}^* - E_{ss}^*)$ 。显而易见, 它们的算术平均数就表示与所形成的结合相对应的前末端效应。此外, 对显然是适合 Markov 链统计的典型例子, 可不必求出各实验的温度变化, 而直接以 $\ln(4IS/H^2)$ 作为前末端基效应^[1,4]。那么, 究竟以什么函数来表示末端基效应呢? 如采用式(1.10)的比值, 并遵循 Arrhenius 式, 和上述方法一样, 则可用形成 i 、 s 结合时所分别对应的平均能量差 $[(E_{ii}^* + E_{si}^*)/2 - (E_{is}^* + E_{ss}^*)/2]$, 和与前末端基无关的末端结合的生成能量差来评价末端基效应。

$$\ln \left(\frac{P_{ii}/P_{is}}{P_{ss}/P_{si}} \right) = - \frac{(E_{ii}^* + E_{si}^*) - (E_{is}^* + E_{ss}^*)}{RT} + \frac{(S_{ii}^* + S_{si}^*) - (S_{is}^* + S_{ss}^*)}{R} \quad (1.11)$$

除此之外, 还有许多前末端基效应、末端基效应的表示方法, 但只要符合上述观点, 其形式是不拘的。例如, 由式(1.10)所示的两式或下式^[5] 均能表征前末端基效应和末端基效应。

$$\left. \begin{aligned} \frac{P_{ii}}{P_i} &= \frac{I}{(I + H/2)^2} \\ \frac{P_{ss}}{P_s} &= \frac{S}{(S + H/2)^2} \end{aligned} \right\} (1.12)$$

式中, $P_i = i$, $P_s = s$ 。 P_{ii}/P_i 是前末端基在进行 i 结合时能形成 i 结合的概率 P_{ii} 和不考虑前末端基时所生成 i 结合的概率 P_i 的比值, 这一量纲能表征前末端基效应。但是, 概率 P_i 除有 P_{ii} 、 P_{si} 外还包含其他因素, 所以, 以 P_{ii}/P_i 作为标度是比较模糊的。在稳定状态下,

$$\left. \begin{aligned} P_i &= P_i P_{ii} + P_s P_{si} \\ P_s &= P_s P_{ss} + P_i P_{is} \end{aligned} \right\} \quad (1.13)$$

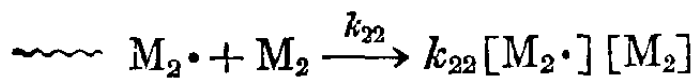
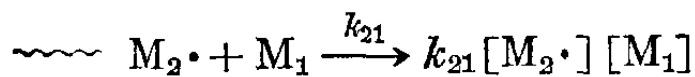
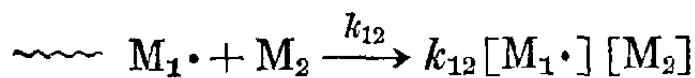
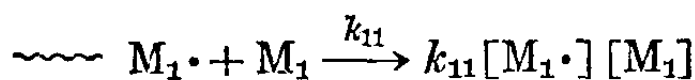
上式表明, 若生成二单元组 i 时, 且前端基为 i 及 s 时, 只要以前端基的量值和与其相应的条件概率相乘就可以了。此外, 也有人提出以 (P_{ii}/P_{si}) 、 (P_{ss}/P_{is}) 等来表示前末端基效应, 但其标度的内容很复杂。例如^[6]:

$$\frac{P_{ii}}{P_{si}} = \left(\frac{k_{ii}}{k_{ii} + k_{is}} \right) / \left(\frac{k_{si}}{k_{si} + k_{ss}} \right) \quad (1.14)$$

即 P_{ii} 、 P_{si} 表示独立过程的概率比。就活性而言, 如果仅以存在互补关系的概率比值作标度, 其比值只表征反应速度常数的比值。

这一状况只须把共聚竞聚率 r_1 、 r_2 作一对照就一目了然。

速 度



$$P_{11} = \frac{k_{11} [M_1]}{k_{11} [M_1] + k_{12} [M_2]} \dots \quad (1.15)$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (1.16)$$