

高分子的分子设计 I

分子设计的基础

《日》高分子学全集 · 上海科学技术出版社

高分子的分子设计

(一)

分子设计的基础

〔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

(一)

分子设计的基础

〔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 12.125 字数 265,000

1981年1月第1版 1981年1月第1次印刷

印数: 1—8,000

书号: 13119·882 定价: (科四) 1.15 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
中岛利誠	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

编 者 序

分子设计一词颇具吸引力，在英语中确切地应称作 molecular design。大凡设计可以说都与创新相关。据说分子设计一词原先是由美国麻省理工学院 (MIT) 材料科学教研室的霍恩·赫贝尔 (フオン・ヒツベル) 教授提出，而对高分子科学和工业尤其具有重要意义。它的基本概念很简单，即为使材料适其所用，在首先了解构成材料的分子化学结构和物性之间相互关系的基础上，再根据要求合成出具有所需物性的特定化学结构的物质。

高次结构是联系材料物性和分子结构的媒介，是形成高分子物质特有复杂性的重要因素。反过来说，其有利之点是能由同种聚合物制成各种物性的材料，从而开发了许多成形法和加工法。今后，需要系统地分析具有特定一次结构的高分子在何种条件下形成各种高次结构的规律，以促进一次结构、高次结构混杂下的分子设计。

基于上述观点，本书第一册通过高次结构，系统地描述分子结构和物性之间的关系；第二册叙述获得所需一次结构的方法；第三册以一、二册为基础，讨论分子设计方法在分子各工业领域中的运用，并展望未来，探讨了分子设计的发展前途。

河合 徹

目 录

第一章 分子设计概论	[河合 徹]	1
1.1 引言		1
1.2 高分子的特性及其特征		4
1.3 一次结构和高次结构		14
1.4 功能的抽取(以纤维为例)		22
1.5 功能的抽取和综合		26
1.6 结语		30
参考文献		31
第二章 分子量、分子量分布和物性	[村上 谦吉]	32
2.1 分子量和物性		32
2.2 分子量分布和物性		68
参考文献		95
第三章 高分子的微观结构和物性	[西岡 篤夫]	99
3.1 引言		99
3.2 高分子的立构规整性		100
3.3 高分子的微量不同连接和物性		119
3.4 结语		121
参考文献		121
第四章 高分子的一次结构和物性	[倉田 道夫]	123
(I) 支化、交联		123
4.1 引言		123
4.2 支化高分子的伸展和特性粘度		124
4.3 由粘度和 GPC 测定长链支化度		146

4.4	支化对粘弹特性的影响	160
	参考文献	166
(II)	嵌段和接枝共聚物 [筏 义人]	168
4.5	引言	168
4.6	特性	169
4.7	稀溶液中的分子形态	172
4.8	胶体的性质	183
4.9	结语	196
	参考文献	197
第五章	非晶性高分子的聚集态和物性 ... [野瀬卓平]	201
5.1	引言	201
5.2	液态	202
5.3	玻璃态	218
5.4	玻璃化转变温度	229
5.5	结语	234
	参考文献	234
第六章	结晶性高分子的聚集态和物性 ... [高柳素夫]	240
6.1	引言	240
6.2	高分子的晶体结构和晶体弹性模量	241
6.3	单晶和球晶结构(无应力时的分子聚集态)	245
6.4	取向物的结构	255
6.5	结语	283
	参考文献	284
第七章	高分子混合体系的聚集态和物性	
 [河合弘迪 宗园寿一]	288
7.1	引言	288
7.2	高分子的相溶性	289
7.3	高分子混合体系的模拟混合状态及其力学性质	290
7.4	嵌段和接枝共聚物的微观相分离	297

7.5	嵌段共聚物(均聚物混合体系的相分离)	313
7.6	嵌段共聚物的微观相分离组织和固体物性	321
7.7	结语	344
	参考文献	345
第八章	粘结界面和物性	[中尾一宗] 348
8.1	引言	348
8.2	粘结力和粘结强度	352
8.3	粘结强度力学	353
8.4	粘结力	363
8.5	聚合物的结构、物性和粘结强度	372
	参考文献	373

第一章 分子设计概论

1.1 引言

近年来,高分子材料发展很快,用途日益广泛,已取代了部分玻璃、金属材料的用途。毫无疑问,为使材料适其所用,首要的问题是:彻底了解构成材料分子的化学结构和材料物性之间的相互关系。然后,再根据前人对有机化学、无机化学的丰硕研究成果,建立能获得特定分子结构物质的合成方法,这样就能根据用途制得具有所需物性的物质。因此,分子设计的基本概念是:为使材料适其所用,在首先了解构成材料的分子化学结构和物性之间相互关系的基础上,再根据要求合成出具有所需物性而又有特定化学结构的物质。

那么,为什么迄今才提出高分子的分子设计呢?其中一个原因是,高分子工业以前一直是遵循着新聚合物发现→物性研究→加工技术开发→用途开发这样一条路线发展起来的,这种和分子设计截然不同,只寻找新聚合物,尔后再致力于用途开发的单方面考虑方法,至今已开始趋于尽头。另一个原因是如下面就要讲到的高分子物质所特有的多分散性和分子聚集态结构(高次结构),使材料的化学结构(一次结构)与其物性无直接联系,想要进行分子设计也是力不从心的。但现在的情况不同了,我们已掌握了完备的测定分子量、分子量分布的方法,以及微观结构的结构分析法,就能合成出单一分散的聚合物、所需序列长度的嵌段共聚物和所需支链长度的接枝共聚物等物质,合成蛋白质的研究也正在进行。因此,高

分子科学以分子常数为基础，研究其物质结构的体系已渐渐成熟，因此，实现分子设计的初步条件已经具备。

由此可见，正是原先成为分子设计阻力的上述复杂性，却赋予高分子材料的物性以无限的可能性。且不说共聚物和支化高分子等物质，就是一次结构也能使分子具有数之不尽的形态，因此，高分子的分子设计显示出无限广阔的前途，这也是众说纷纭的进行高分子分子设计的理由。高分子的特性千变万化，亦如人面，各有所异。天然高分子、生物高分子就是这种复杂性的实例。

显然，高分子科学的发展是和高分子工业紧密相联的。可是，作为一种科学发展的过程，先不考虑高分子的单种特性，而先从高分子的一般特性出发来考虑，是可以理解的。所以在二十世纪三十年代，H. Staudinger 从分析溶液粘度和分子量之间的相互关系，作为其高分子理论的依据，他的成就和科学的必然结果也正是由于他从反映高分子定量性质的溶液粘度这一特性着眼。也许当时并没有考虑到上述这种多分散性，但他敏锐地以整个分子作为最初的设想，研究了分子间力的复杂性为最小时的稀溶液的物性。而今，精确的粘度理论不但使我们了解到高分子整体形态、分子链柔性以及链段间相互作用等有关高分子特性的一些知识，而且也知道了分子结构和高分子链伸展的关系。由此可知，从共性发展起来的高分子物性理论已能渗透到分子的特性中去。其实，从 Staudinger 粘度定律 $[\eta] = K_m M$ 的常数 K_m 中，也能看出特性的苗头。共性和特性好如表 and 里，虽说这很抽象，但从规律性来讲，共性中包含着特性。以后，同时代的 Carothers 发明了尼龙、氯丁二烯等新型高分子材料，这就开始对高分子材料合成的基本原理有了清楚的了解。此后，许多新型合成聚合

物就接连出现。而要想将这些新聚合物当作材料用，就必须研究其物性。从塑料的词源可知，加工性的难易显然是关系到高分子材料的生命力，所以它要求在成型、加工和机械等技术进行开发的同时，还要研究聚合物的加工性能。目前，在这方面也已取得了惊人的进展。

新聚合物的发现是科学的成果，而随之而起的高分子工业又促进了高分子科学的发展。作为科学发展的一种过程，高分子科学是遵循着从抽象到特性这一道路发展起来的，而在工业上却又以另一种方式大致完成了科学的初步体系，所以，目前的高分子工业仍沿用着上述新聚合物发现→物性研究→加工技术开发这样的途径。这种单方面的思考方法造成了在分子科学领域中研究合成和聚合的工作者只专心于制造新聚合物，而不问其新聚合物的性质，而研究物性的工作者则跟在他们后面，一俟合成出新高分子，就紧接着测定它们的物性。

至今，发现合成聚合物已半个世纪了，但高分子工业和科学的进展却出现略有停滞的迹象。新聚合物不断发现，并在世界各地工业化，但却很少掀起世界市场的兴旺。而且在对新聚合物结构和物性的研究中，引起学界轰动的现象也少见。其原因何在呢？虽然高分子工业和石油化学结合后已获得飞跃的进展，但它从原料上考虑，出现了聚合物经济性的竞争，这就限制了发现廉价新聚合物的可能性。换句话说，人们认为石油化学已能制造足够的通用聚合物了。激烈竞争造成用途竭力开发的局面，致使更多品种的聚合物却显得不那么必要了。此外，在研究领域，亦已完成了高分子科学的初步体系，已到了一个转折点。随着对高分子更深入、更细致、更独立的研究，在探讨高分子特性时又很容易陷入对高分子形

成“专论”。因此,在忧虑工业和科研的停滞之时,或许须对我们固有的方法论中的严重缺陷予以反省吧!当然,这只是指上述的单方面考虑方法,即新聚合物→物性→用途开发或合成(聚合)→物性这一途径。我们的目的是,通过物性和分子结构的结合,洞察显示所需物性的高分子分子结构,以期达到能合成出适其所需的该种高分子结构的分子设计阶段。虽然,替代丝绸的尼龙、以纤维素纤维为目标的维尼纶、以代替羊毛为宗旨的丙烯酸类纤维和取代天然橡胶的合成橡胶等研究都自然地沿着这条路线进行,但却丝毫看不出任何系统化的学术手段。Natta在物理化学方面的知识对其能合成出立构规整性高分子有很大的帮助。且不说蛋白质、核酸等物质的合成,即使为解开生物高分子之谜,也必须将物理和化学结合起来。但这也是说起容易做起难的事,其原因已经说过。其次的问题是,什么是所需的基本物性呢?材料都要根据用途兼备种种功能(物性),高分子材料根据用途可分为纤维、橡胶、塑料三大类,如再进一步将用途详细分类,并按所需功能进行分类整理也并非易事。可是,不做这一分类整理就不能进行分子设计。

1.2 高分子的特性及其特征

为了表征一个高分子链,对于最简单的线形高分子来说,可用重复单元的化学结构、聚合度和端基的种类来描述。当然在研究聚合度、整个分子链的伸展等时,就必须从稀溶液的物性(依数性)推断无限稀释时单个高分子链的行为。通过红外线吸收光谱、化学等方法,以及单个高分子链的伸展,可在某种程度上了解支化高分子的支链数、长度等。可是一旦形成交联高分子就无法溶解,而只能从溶胀度、力学性质(橡胶弹

性)等方面探求交联度的特性。如前所述,单个高分子链如何聚集对研究高分子物质的物性是很重要的。在种种聚集态中,单个(线形)高分子链所呈形态的类别如图1.1所示。(a)溶液或熔融液中高分子链的线团构象;(b)某种蛋白质、有规立构高分子等晶体结构中典型的 α -螺旋线;(c)高分子单晶或球晶中呈现的所谓折迭结构,或某种蛋白质中见到的 β -交联模拟形态;(d)在聚乙烯加压晶化后所得分子伸展链晶体(extended chain crystal)中见到的形态。这些分子聚集态属高次结构问题。当然要想更详细地描述高分子链的特性,就必须研究重复单元或链段(部分链)的构型和构象,这就是一次结构问题,其研究法和低分子时一样。

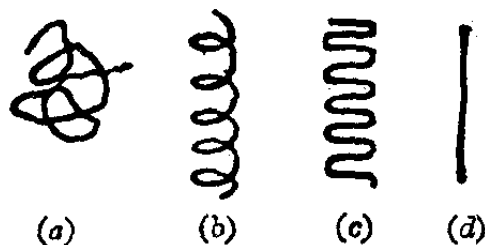


图1.1 单个高分子链所呈的分子形态

1.2.1 构型和构象

切断化学键而不变更连接单元,只存在内旋转而不能相互变移的原子立体配置叫做构型。如头-尾、头-头、1·2、1·3、1·4键合,顺式与反式,全同立构,间同立构等由聚合所决定的化学结构形式。反之,因分子内的内旋转而能相互变移的原子和基团的相对空间配置叫做构象。如:反式和左右式(上述分子链整体形态也多称为构象)。一般地说,高分子特性主要是由分子链的柔性和分子间力在物性上反映出来的,柔性则决定着构象(后面将讨论这一点)。立构规整性高分子的出现激发了对构型、构象的研究,通过具有高分辨率

的核磁共振这一测试技术，现在我们至少可以在三单元组上来考察高分子的局部化学结构。例如在乙烯基型高分子 $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)$ 中，侧链R分别位于部分链碳原子所形成的平面之上、下两位置时，分别称为*d*和*l*，如图1.2所示；侧链R以*ddd*或*lll*并列于一方时称为全同立构；以*dld*、*ldl*交替出现时，称为间同立构；以*dll*、*lld*或*lld*出现时，称为杂同立构。沿着单个分子的主链看其侧链，以上述三种形式混合呈极不规则排列时，称为无规立构。这样，当存在三个C—C键(三单元组)时，其侧链的伸展方式有三种。又如，在 $(-\text{CH}\cdot\text{R}-\text{CH}\cdot\text{R}'-)$ 型高分子中，当全部R和R'一起并列于主链平面上方或下方时，称为对映——双重全同立构；当R和R'交替出现在主链平面上、下方，即R和R'各自形成全同立构时，称为迭同——双重全同立构；当R和R'以并列形式交替出现在主链平面上、下方时，称为双重间同立构，如图1.2所示。

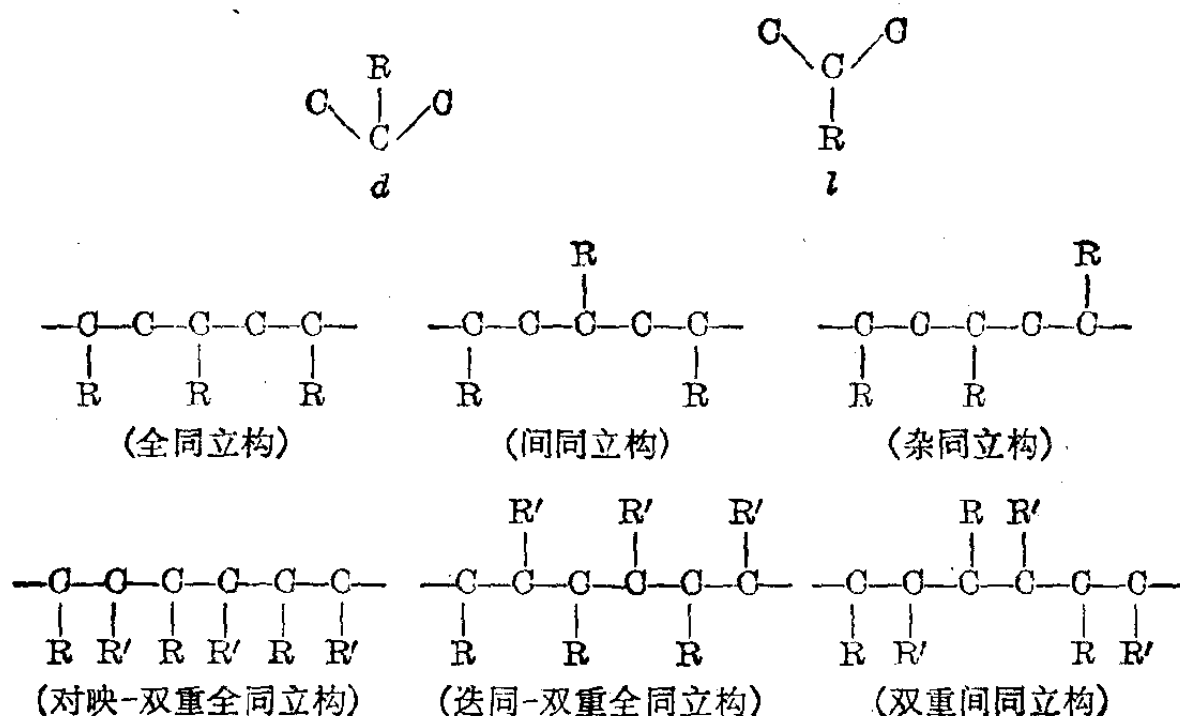


图 1.2 立构规整性

那么,这类构型、化学结构是如何反映在图 1.1 所示的分子整体构象中呢?例如全同立构聚合物,因其侧链位于主链同侧,当主链伸展成平面曲折线时,将不可避免地造成相邻侧链之间的空间位阻,从而形成螺旋状结构。

众所周知,多数蛋白质,多肽在溶剂中呈 α -螺旋线或无规线团,并随着混合溶剂的配比和温度的变化而沿螺旋线——无规线团这种倾向转化。这一现象是因分子中促使螺旋线稳定的 NH 和 CO 间的氢键在某些溶剂中受到破坏,导致形成无规线团。这种转化能在溶剂中单个杂乱分散的分子中进行,这也是高分子链特有的在分子内转化的特殊例子,这时分子整体的构象称为二次结构。但多肽根据其侧链的类别也能形成上述 β -交联的二次结构, β 位上有 O 或 S 杂原子的多肽即为其例。即使是 β 型,分子间也能形成氢键,向 α -螺旋线经拉伸后也能变为 β 型,这时与其称 β 型为二次结构倒不如称作高次结构。此外,图 1.1 所示的整体和溶液中的线团构象也会受到高分子化学结构(即构型)所决定的链段构象的影响。

1.2.2 高分子链的柔性

如图 1.3 所示,考虑以键角 θ 连结的部分碳链时,由 C_1 、 C_2 、 C_3 形成一平面。 C_4 位于经由 C_3 和 C_4 的连结键 3 旋转所绘出圆锥底边的圆轨迹的某一点上。 C_1 、 C_2 、 C_3 所处平面和该圆相交的切线 C_4DC_4'' 上的 C_4' 点就是反式位置,如以 C_4' 为基点并给定旋转角 ϕ ,即能确定 C_4 的位置。事实上,高分子链中的 C_4 不能在该圆上自由旋转,其各自获得旋转角 ϕ 的几率是由构成要素间相互的立体位置决定的,而束缚旋转的最大因素是取代基造成的空间位阻。在最简单的聚乙烯链中,

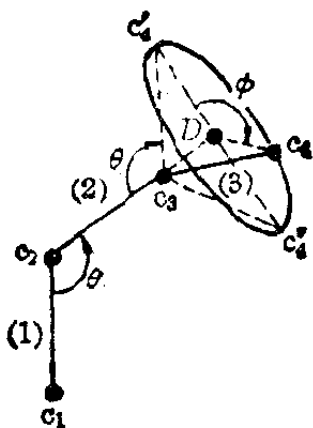
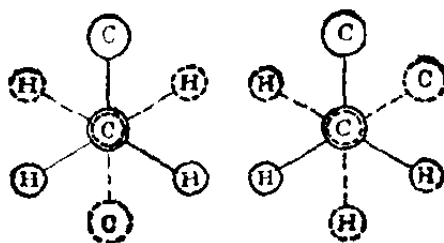


图 1.3 分子的内旋转



(a) 反式 (b) 左右式

图 1.4 部分聚乙烯链的低位能状态

部分 C—C 键轴中所呈现的低能态中的二个形态如图 1.4 所示。虚线部分表示和处于 C—C 键对侧碳原子相联结的原子。图 1.4(a) 为反式位置 T ，在该位置上空间位阻最小，能级最低的状态。当上、下任一个亚甲基旋转 60° ，使氢原子上、下重叠时，空间位阻、位能皆为一极大值。再旋转 60° ，即旋转 $\pm 120^\circ$ ，处于右式位置 G 或左式位置 G' 时，就不如反式位置 T 稳定，但位能也为一极小值。聚乙烯链位能与旋转角 ϕ 的函数关系如图 1.5 所示。如以更大的取代基取代聚乙烯中的 H 时，侧链越大上述空间位阻也就越大，最后仅剩反式位置稳定。虽说空间位阻是范德华半径造成的，但实质上还是个原子或原子团间的斥力问题，正如有以三单元组讨论

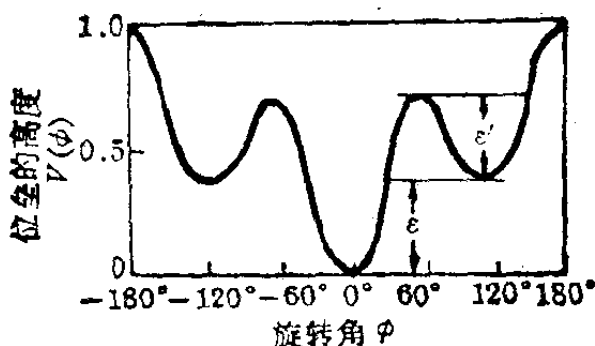


图 1.5 聚乙烯链的内旋转位能与旋转角的关系

构型一样，不能只考虑两个邻接键，除了应考虑邻接侧链外，还应考虑它与相邻原子或原子团的作用。例如，聚异丁烯单元的两个甲基对链的可能配位会有很大影响，这时，最稳定的是螺旋状形态，而不是反式位置。

总之，柔性是上述分子链内的内旋转造成的。众所周知，在 Θ 溶剂和熔融液中，线形高分子链的整体构象可用均方末端距 \bar{r}^2 表征。如设 C—C 原子的键长为 l ，每个分子所含的单体单元数为 n ，那么当聚合度 (n) 大时， \bar{r}^2 可近似地表为：

$$\bar{r}^2 = nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \cdot \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} \quad (1.1)$$

因为式中的 $\overline{\cos \varphi}$ 是一切可能链段构象中 $\cos \varphi$ 的平均值，所以它只能是反映前述近程相互作用，即柔性的量值。如以粗略的近似来考虑 T 、 G 、 G' 三个构象，即如图 1.5 所示。设 T 与 G 或 G' 间的位能差为 ε 时，则 T 的出现几率是 G 或 G' 的 $\exp(\varepsilon/kT)$ 倍，由此可得：

$$\begin{aligned} \overline{\cos \varphi} &= \frac{\cos 0 \cdot \exp(\varepsilon/kT) + \cos 120 + \cos(-120)}{2 + \exp(\varepsilon/kT)} \\ &= \frac{\exp(\varepsilon/kT) - 1}{2 + \exp(\varepsilon/kT)} \end{aligned} \quad (1.2)$$

虽然这种计算较为粗略，但显而易见，链的柔性的实质是近程相互作用，即链段问题，因此它能充分反映出化学结构，并对分子的整体构象有着间接的影响。反之，如从溶液的物性等方面求出分子的整体构象并用来评价柔性，那它主要是反映反式-左右式的位能差，即两者的出现几率问题，这时就称它为平衡柔性。表 1.1 列出了在 Θ 点时，由分子链伸展求得的几个线形高分子柔性的参数 K ， $(\bar{r}^2/M)^{1/2}$ ， $(\bar{r}_0^2/\bar{r}_{0f}^2)^{1/2}$ 。其中 K 表示 Θ 点时分子链的伸展， \bar{r}^2 为均方末端距， M 为分子