

医用高分子

凤兆玄 戚国荣 合编
浙江大学出版社



医 用 高 分 子

凤兆玄 戚国荣 合编

浙江大学出版社

1982年8月第1版

内 容 简 介

本书阐述的内容包括：一般高分子的合成、结构与性能及几种常见医用高分子的合成和性能；生物体物质的结构与性能及生物体组织与植入物的相互响应；高分子材料在软、硬组织植入物、医疗和药物诸方面的应用等。其涉及范围从所需的基础知识到具体的医用高分子材料及其最新发展。这样编写的目的，在于期望本书能对读者学习医用高分子这门新兴边缘学科起到充分的导引作用，同时也可为读者深入学习，打下良好的基础。

本书为大专院校本科生、研究生的教材，也可供高分子专业、医学专业等方面的科技、工程人员阅读。

医 用 高 分 子

凤兆玄 戚国荣 合编

责任编辑 李桂云

* * *

浙江大学出版社出版

上虞汤浦印刷厂排版

肖山东湘印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

* * *

开本 787×1092 1/16 印张 16.75 字数 400千字

1989年8月第1版 1989年8月第1次印刷

印数 1—2000

ISBN-808-00352-3

0·053 定价 3.50 元

目 录

第一章 引 言	1
1.1 本书的范围	1
1.2 聚合物在医用高分子方面的应用概况	1
1.3 医用高分子材料同金属、陶瓷的比较	2
1.4 展望	3
第二章 高分子化合物合成概述	4
2.1 高分子化合物的基本概念	4
2.1.1 高聚物的合成命名和分类	4
2.1.2 聚合物的分子量和分子量分布	7
2.2 逐步聚合反应	9
2.2.1 逐步聚合反应的特点和分类	9
2.2.2 缩聚反应	10
2.2.3 其他逐步聚合反应	17
2.3 连锁聚合反应	18
2.3.1 连锁聚合反应概述	18
2.3.2 自由基加成聚合反应	19
2.3.3 共聚合反应	21
2.3.4 离子型聚合反应	22
2.3.5 开环聚合	25
2.3.6 聚合反应实施方法	29
复习题	
第三章 聚合物结构和性能概述	32
3.1 聚合物的链结构	32
3.1.1 高分子链的化学结构及构型	32
3.1.2 高分子链的柔性	38
3.1.3 刚性链结构	40
3.2 聚合物的物理(力学)状态	45
3.2.1 运动单元	45
3.2.2 聚合物分子运动的松弛性(时间依赖性)	46
3.2.3 聚合物分子运动和温度的关系	46
3.2.4 聚合物的物理(力学)状态	46
3.3 聚合物的聚集态结构	48
3.3.1 晶态聚合物的结构模型	48
3.3.2 非晶态聚合物的结构模型	49
3.3.3 聚合物的结晶形态	50
3.3.4 结晶聚合物的特点及结晶对性能的影响	51

3.3.5 聚合物取向态	53
3.3.6 聚合物液晶态	54
3.3.7 共混高聚物	55
3.4 聚合物的力学性能	56
3.4.1 描述力学性能的基本物理量	56
3.4.2 高聚物的拉伸(应力-应变曲线)	59
3.4.3 高弹态高聚物的高弹性	62
3.4.4 高聚物的粘弹性(力学松弛)	64
3.4.5 高聚物的机械强度	71
3.5 高聚物的表面性能和粘合作用	77
3.6 高聚物的热性能	79
3.6.1 高聚物的热膨胀系数和热导率	79
3.6.2 高聚物结构与耐热性	80
复习题	
第四章 生物体物质的结构和性能	85
4.1 蛋白质和多糖的结构和性质	85
4.1.1 蛋白质	85
4.1.2 粘多糖	90
4.2 组织的结构和性能的关系	91
4.2.1 胶阮富集的和矿物化的组织	92
4.2.2 弹性组织	99
复习题	
第五章 身体对植入物的响应、聚合物在体内的变质、医用高分子材料的评价	104
5.1 身体对植入物的响应	104
5.1.1 对植入物的组织响应	104
5.1.2 聚合物表面的血液相容性	106
5.1.3 抗凝血材料	107
5.2 聚合物在体内的变质	118
5.3 灭菌(及消毒)时受到的影响	118
5.4 医用高分子的评价	121
5.4.1 第一阶段——一般的材料学评价	121
5.4.2 第二阶段——生物学的评价	122
复习题	
第六章 粘合剂、缝线、穿过皮肤的器件、人工皮肤、骨和齿、整形材料及其它	126
6.1 粘合剂	126
6.1.1 α -氰基丙烯酸酯及其聚合物的生物化学性能	126
6.1.2 聚 α -氰基丙烯酸酯的机械性能	127
6.1.3 α -氰基丙烯酸酯在医学上的应用	128
6.1.4 其它医用粘合剂	128
6.2 缝线	131
6.3 穿皮器件	133

6.4 人工皮肤	134
6.4.1 人工皮肤概述	134
6.4.2 生物可取代聚合物模板再生皮肤	135
6.4.3 人工皮肤进展	136
6.5 牙齿	137
6.5.1 填补龋齿材料	137
6.5.2 人工齿根——植入假牙	138
6.6 人工骨和人工关节	139
6.6.1 人工关节	139
6.6.2 人工骨	139
6.7 整形材料	142
6.8 眼科材料	143
6.8.1 接触眼镜	143
6.8.2 人工玻璃体	143
6.8.3 人工角膜	143
6.8.4 人工晶状体	143
6.9 高分子医疗用品	143
6.9.1 一次性高分子医疗用品	143
6.9.2 几种高分子医用制品	144
复习题	
第七章 高分子材料在软组织植入物等方面的应用	147
7.1 人工血管	147
7.1.1 具备抗血栓性能的方法	148
7.1.2 一些实际使用的人工血管及展望	150
7.1.3 人工(代用)血管的展望	152
7.2 人工心脏	152
7.2.1 人工心瓣膜	153
7.2.2 心脏起搏器	159
7.2.3 人工心脏	160
7.3 人工肺	171
7.3.1 人工肺装置	171
7.3.2 膜式氧合器	173
7.3.3 完全人工肺	175
7.4 人工肾	176
7.4.1 几种型式人工肾概述	176
7.4.2 建立病人与人工肾系统的模型	179
7.4.3 人工肾的新进展	186
7.5 人工肝	190
7.6 血液净化与人工器官用于预防性治疗	194
7.7 人工管形器及其它	195
7.7.1 人工气管	195

7.7.2 人工食管	196
7.7.3 人工膀胱	196
7.7.4 修复肌腱和韧带的碳纤维植入物	197
7.8 器官移植与人工器官	198
7.9 人工器官和生物材料的进展	200

复习题

第八章 几种常用医用高分子材料	204
-----------------	-----

8.1 聚乙烯	204
8.1.1 聚乙烯的制造方法	204
8.1.2 聚乙烯的性质及医学应用	206
8.2 聚氯乙烯	207
8.2.1 聚氯乙烯的制造方法	207
8.2.2 聚氯乙烯的性能及医学应用	208
8.3 聚丙烯酸及其酯类化合物	209
8.3.1 聚甲基丙烯酸甲酯的制造方法	209
8.3.2 聚甲基丙烯酸甲酯的性能和医学应用	211
8.4 聚四氟乙烯	212
8.4.1 聚四氟乙烯的制造方法	212
8.4.2 聚四氟乙烯的性能和医学应用	212
8.5 聚酯纤维(涤纶)	213
8.5.1 聚酯纤维的制造方法	213
8.5.2 聚酯纤维的性能和医学应用	214
8.6 硅橡胶及硅油	214
8.6.1 聚有机硅氧烷的制法	214
8.6.2 聚有机硅氧烷的性能和医学应用	215
8.7 聚氨酯	216
8.7.1 聚氨酯的制法	217
8.7.2 聚氨酯的性能和医学上的应用	219

复习题

第九章 药用高分子和高分子药物	223
-----------------	-----

9.1 辅药用高分子	223
9.1.1 粘合剂	223
9.1.2 包衣材料	223
9.1.3 增稠剂、乳化剂和助悬剂	224
9.1.4 赋形剂	224
9.2 药物高分子固定化	225
9.2.1 微胶囊和聚合物毫微囊	225
9.2.2 固相酶	227
9.2.3 化学结合固定化	228
9.3 高分子药物	233
9.3.1 抗肿瘤药物	233

9.3.2	抗病毒药物	235
9.3.3	凝血药物	237
9.3.4	硅油及消泡剂	238
9.3.5	清化道药物	238
9.3.6	降血胆固醇药物	239
9.3.7	降血钾药物	240
9.3.8	消毒剂	240
9.3.9	抗矽肺药	240

第一章 引言

1.1 本书的范围

本书主要涉及生物材料,医药用高分子,医疗用具和制品。

生物材料显然同医疗设备材料有关。凡是同体液、细胞及活体的组织相接触的任何金属、陶瓷、或高分子材料均被包括在生物材料范围之内。因此,生物材料包括外科植入物(这里主要指的是人工器官,或称人工脏器),和牙科材料、包敷材料、矫形器件、补缺材料及用于体外循环设备的材料。本书不讨论金属和陶瓷,而只讨论有关的高分子材料。

无论是生物材料还是医药用高分子或高分子医疗用品,在使用过程中,都要同生物体组织相互接触。因此,除了要具备包括聚合物化学、聚合物结构与性能以及聚合物成型加工的高分子学的知识以外,还必需涉及生物体物质的结构和性能,以及生物体同高分子材料的相互关系。再者,医用高分子研究的内容为材料和制品。制品包括生物材料,医药用高分子化合物和医疗用品。材料则包括用于制备上述制品的聚合物如硅橡胶、聚氯乙烯等等。

本书依次介绍了聚合物及其结构与性能,生物体物质结构与性能,医用对聚合物提出的要求以及聚合物同生物体组织的相互响应;生物材料及几种常见的与生物材料有关的聚合物。最后则论述了医药用高分子的有关问题。对于生物材料及医药用高分子的内容,则均力求把有关方面的最新进展包括进去。

医用高分子是一门边缘学科,它同聚合物化学,聚合物物理学,生物力学,医学及生物医学工程等学科都有着较为密切的关系。在发展中,这些学科必将是相互渗透,相互促进的。

1.2 聚合物在医用高分子方面的应用概况

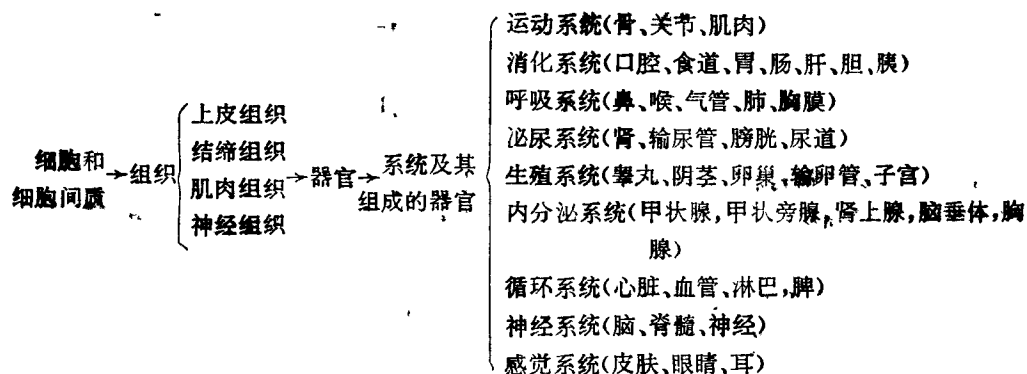
目前高分子化合物在一般防护用品,手术室用品和检查观察用品等方面正在代替旧有用品而逐渐得到广泛应用,其数量已达千种以上。这是由于天然高分子化合物在原料来源,品种多样化和药理作用上的局限性所致。医药用高分子的出现,不仅突破了传统的施药方式,而且还开辟了药物制剂学的新领域,并促进了药理学的进一步发展。

从形态学上来分析,人体可分为运动、消化、呼吸、泌尿、生殖、内分泌、循环、神经和感觉等九个系统。每个系统又包含若干个结构相似,机能相关的器官,如呼吸系统就含有鼻、喉、气管、肺和胸膜等器官。各个系统相互依存,相互联系,共同组成完整的人体。一切器官、系统都在大脑皮质的主导下,在神经体液的调节中进行着各种生命活动。

组成人体的器官很多,它们的大小、形态和结构,以及它们的生理机能都不一样,各有其特殊性。但是在显微镜下观察和分析的结果,发现所有的器官都是由四类形态和功能不同

的基本组织按一定的规律有机地结合起来构成的。这四类基本组织就是上皮组织、结缔组织、肌肉组织和神经组织。而这些基本组织则由许多形态相似和机能相同的细胞和细胞间质构成之。细胞是构成人体最基本的形态结构单位和机能单位。

细胞与细胞间质、组织、器官和系统间的联系,可列表说明如下:



人工器官就是用来暂时或永久代替人体某个器官功能的人工装置。

常用于做人工器官的高分子材料目前已有硅橡胶、微相分离的嵌段聚醚氨酯、聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶)等等。

人工心脏目前进展较快。在1977年Kolff对小牛植入人工心脏,使其存活了184天。到了1979年, Jarvik-7型人工心脏被植入小牛胸腔,存活了221天。后来在1982年12月,用Jarvik-7型人工心脏植入61岁的伯纳克拉克(Barney Clark)医生,使他多活了112天。人工心脏由植入动物到植入人体,这是迈出的很大一步。

1.3 医用高分子材料同金属、陶瓷的比较

同金属和陶瓷相比,聚合物有缺点,也有优点。金属和陶瓷可以通过复合材料来改进它们的性能,聚合物也可以通过复合材料改进其原有的性能。现代医学的发展,对材料的性能提出了多功能的要求,这是大多数金属材料 and 陶瓷等无机材料难以满足的。而且由于合成聚合物同生物体物质(天然高分子)同属巨分子范畴,分子结构上的相似性决定了它们在性能上能够彼此接近,从而可能用聚合物制作人工器官,作为人体器官的替代物。不过有一点要提一下的就是要把高分子材料加工成型,成为一件制品,配方是比较复杂的,除了主要成分树脂或橡胶以外,总要加上好几种添加剂。现在举出聚氯乙烯硬管和软管塑料配方作为例子,来理解一下这个问题。

聚氯乙烯硬管塑料配方:聚氯乙烯树脂100份;三盐基硫酸铅(稳定剂)4份;硬脂酸铅(稳定剂)1份;硬脂酸钡(稳定剂)1份;硫酸钡(填充剂)10份;石蜡(润滑剂)0.8份;炭黑(着色剂)少量;增塑剂DBP(邻苯二甲酸二丁酯)或DOP(邻苯二甲酸二辛酯)(每100份树脂中增塑剂含量不超过5份)。

聚氯乙烯软管塑料配方:聚氯乙烯树脂100份;邻苯二甲酸二丁酯(增塑剂)20份;邻苯二甲酸二辛酯(增塑剂)20份;癸二酸二辛酯(增塑剂)约5份;环氧十八酸丁酯(增塑剂)约3份;硬脂酸钡(稳定剂)1.3份;硬脂酸镉(稳定剂)0.6份;硬脂酸锌(稳定剂);液体石蜡(俗名白脂)(润滑剂);碳酸钙(填料)5份;钛白粉(填料)。对透明塑料软管不加上两种填料。

上述诸多种添加剂其功用是保证能顺利地加工成型。值得注意的是,以上只是工业制品的配方,作为医用还必须考虑这些添加剂(甚至包括树脂本身)对生物体、对人体有无妨害,是否有毒,是否能同人体相适应,是否有致癌性等。这些都需要通过实验才能找出答案。一般说来,橡胶加工成型的配方和组成比塑料还要复杂,加进去的添加剂还要更多。可见医药上对聚合物材料及制品的要求要苛刻得多。

1.4 展 望

在聚合物改性中,共混聚合物呈现出微相分离结构,能够提供单独聚合物往往不能具备的优异性能。相似地,从血管内膜发现了在其内膜中也具有亲水区和疏水区构成的微相不均匀的微相分离结构^[2],这就给抗凝血材料的仿生合成提供了可靠的依据。

饶有兴趣的是,在人工皮肤的研制中,以聚二甲基硅氧烷为顶层,并以多孔并交联的胶原和葡萄糖氨基聚糖网络作底层,利用自体基础细胞接种,制成了具有功能的人工皮肤^[3,4]。据认为这是利用可生物降解的聚合物模板合成的再生皮肤,是应用组织培养的结果。在此过程中,作为聚合物模板的骨胶原和氨基葡聚糖的结构对接种的基础细胞的吸附和增殖起了重要的作用。

以往的器官移植(心脏移植)由于死亡率高而被迫停止。自从1981年引入抗排斥药物环孢霉素以后^[5,6]器官移植的局面才为之改观,于是人工心脏植入和人体心脏移植的研究,能够同时开展。现在人工器官除了作为替换人体器官以外,还用于预防性治疗。比如利用血液净化,对动脉粥样硬化、自身免疫疾病的全身性红斑狼疮以及癌症等加以研究,以求得预防性治疗^[7]。

有人认为,由于细胞培养和细胞融合等生物技术及电子学、微电子学的发展,将有可能研制出比生物器官还要好的人工器官提供使用。而基因工程技术也在飞速进步,能在培养器里培养出适合患者的器官,提供自由选择并移植。这是未来可以实现的理想。

由上所述,不难看出所以能取得目前这样重大的进展,乃是各有关学科相互渗透,相互推动的综合结果。各种学科从别的学科吸取营养,丰富并发展了自己,反过来又作出它自己应有的贡献。医用高分子无疑也是起了同样的作用。只有这样,人类才能在广阔而漫长的空间、时间之中,自由地驰骋。

第二章 高分子化合物合成概述

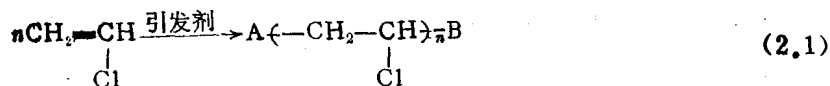
2.1 高分子化合物的基本概念

2.1.1 高聚物的合成、命名和分类

人类和高分子化合物早就结下了不解之缘，远在几千年前人类就已经使用天然高分子。天然高分子是生物体合成的，如淀粉、纤维素、琼胶等多糖类物质和蚕丝、羊毛、骨胶朊等蛋白质以及遗传有关的 DNA、催化生物体内化学反应的酶等都是天然高分子。人类通过化学反应合成的一类高分子量物质如聚乙烯、聚氯乙烯等叫合成高分子。它们通常是由作为基本结构单元的低分子化合物(称单体)通过大量的共价键连接而成。这种从低分子化合物合成高分子化合物的反应叫聚合反应，所以合成高分子化合物又称聚合物或高聚物。

聚合反应主要有两类：

1. 加成聚合反应。单体加成而聚合起来的反应如氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ 聚合成聚氯乙烯：

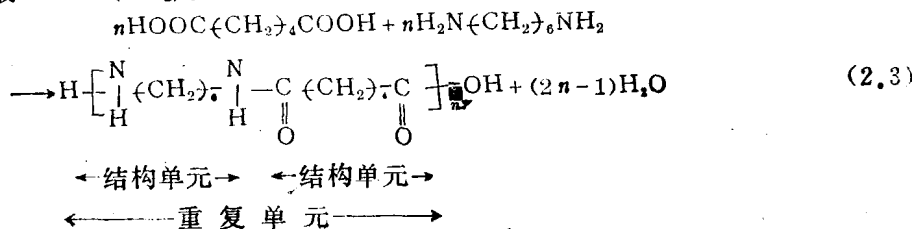


加聚反应的产物称做加聚物。加聚反应无小分子副产物伴生，加聚物的元素组成与原料单体相同，加聚物的分子量是单体分子量的整数倍。式 2.1 中括号内的 $\text{---CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{---}$ 是重复结构单元，也称链节。

式中括号外的 n 代表重复结构单元的数目，即链节数，称为聚合度（常以 DP 表示）。括号外的 A 、 B 是高分子链两端的端基，由合成反应的条件决定。因为它们只占整个大分子中很小的一部分，对高分子的组成和性质几乎没有什么影响，故可略去不计。所以如果式 2.1 中的 $n=2000$ ，即一个聚氯乙烯高分子链由 2000 个氯乙烯链节重复而成，则这个大分子的分子量是聚合度乘以氯乙烯的链节分子量 (62.5)，即 $2000 \times 62.5 = 125000$ 。所以高聚物的分子量 (M) 与聚合度 (DP) 及链节分子量 (M_0) 的关系为：

$$M = DP \times M_0 \quad (2.2)$$

2. 缩合聚合反应：单体之间通过缩合反应除形成聚合物外，同时还有低分子副产物产生。如己二酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 和己二胺 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 反应生成尼龙-66：



在式 2.3 的结构中,重复单元是由 $\text{—N(CH}_2\text{)}_6\text{N—}$ 和 $\text{—C(CH}_2\text{)}_4\text{C—}$ 两种结构单元组成

的,与式 2.1 的 $\text{CH}_2\text{—CH}$ 既是结构单元又是重复单元不同,这两种结构单元比其单体已

二胺 $\text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2$ 和己二酸 $\text{HOOC(CH}_2\text{)}_4\text{COOH}$ 要少一些原子,这是聚合反应过程中失去水分子的结果,这种结构单元就不宜再称它为单体单元。

高分子化合物有数十个类别,上千个品种,为研究方便必须对它们进行分类和命名。

高分子化合物主要是根据其化学组成来命名的。由一种单体聚合而成的高分子,其命名为在单体名称前冠以“聚”字。如作人工关节材料的“聚乙烯”或“聚丙烯”,是单体“乙烯”或“丙烯”的聚合物,又如作输血袋的聚氯乙烯、人工脑硬壳材料的聚苯乙烯、人工颅骨材料聚甲基丙烯酸甲酯等也分别是单体氯乙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯冠以“聚”字命名的。

另一类如酚醛树脂、脲醛树脂和醇酸树脂等则分别由苯酚和甲醛、尿素(脲)和甲醛及乙二醇、丙三醇和邻苯二甲酸酐为原料经缩聚反应生成的产物,这类聚合物取其原料简称名,后加“树脂”两字来命名。

再有一类聚合物是以其结构特征来命名的,如作人工血管材料的聚酰胺、聚酯等。它们分别是具有酰胺基和酯基结构聚合物的总称,具体品种有更详细的名称。前者如聚己二胺己二酸,后者如聚对苯二甲酸乙二醇酯等。

除已普遍使用的聚合物名称外,还有不少常用的习惯名称或商品名称,及英文缩写名称,如表 2.1 所示。

表 2.1 一些高聚物的名称与缩写符号

化 学 名 称	结 构	惯用名或商品名	缩写符号
聚乙烯	$\text{CH}_2\text{—CH}_2$	聚乙烯	PE
聚丙烯	$\text{CH}_2\text{—CH}$ CH_3	聚丙烯	PP
聚氯乙烯	$\text{CH}_2\text{—CH}$ Cl	聚氯乙烯	PVC
聚四氟乙烯	$\text{CF}_2\text{—CF}_2$	泰氟隆	PTFE
聚甲基丙烯酸甲酯	$\text{CH}_2\text{—C}$ COOCH_3	有机玻璃	PMMA
聚对苯二甲酸乙二醇酯	$\text{O—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O}$	涤纶(的确良)	PETP

续表

化 学 名 称	结 构	惯用名或商品名	缩写符号
聚己内酰胺	$\left[\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{H} \end{array} (\text{CH}_2)_5 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \right]_n$	尼龙-6(锦纶-6)	PA-6
聚二甲基硅氧烷	$\left(\text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	硅油(硅橡胶)	

上述命名方法虽然简单,但不能充分反映出高聚物的结构。有时采用不同的原料可以制出同一种高聚物,这就容易造成混乱。为此,国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)提出以结构为基础的系统命名法,但因其十分烦琐,在此不再介绍。

高聚物的种类繁多,这就要求有一合理的科学分类方法,以便掌握其共同特性和规律。现将常见的分类方法列于表2.2。

表 2.2 高聚物的常见分类方法

分类方法的出发点	类 型
按高聚物主链元素结构分类	(1) 碳链高分子 (2) 杂链高分子 (3) 元素高分子
按聚合反应类别分类	(1) 加聚高分子 (2) 缩聚高分子
按高分子几何构型分类	(1) 线型高分子 (2) 支链型高分子 (3) 体型高分子
按高聚物来源分类	(1) 天然高分子 (2) 合成高分子

碳链高分子的主链全由碳原子构成,多属加聚高分子,如聚烯烃、聚氯乙烯等;杂链高分子的主链除碳原子外尚有氧、氮、硫等杂原子,它们多属缩聚高分子,如聚酯、聚酰胺等;元素高分子的主链不一定含有碳原子,而主要是由硅、氧、氮、铝、硼、磷、钛等元素所构成,但在侧链上含有有机取代基团,故元素高分子兼具无机和有机高分子的特性,它们也多属缩聚高分子,例如有机硅橡胶等。

高分子化合物按其几何结构来分类,最基本的形式是线形高分子,即组成高分子链的链节按直线形连接;如果呈直线形连接的链上有很多分枝,则叫支链型高分子;高分子链之间经交联具有三维网络结构的称体型高分子。如图2.1所示。

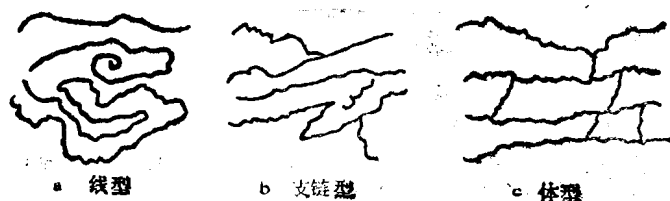


图 2.1 高分子的几何结构

2.1.2 聚合物的分子量和分子量分布

低分子化合物都是由同样大小的分子所组成,即具有一固定分子量,所以称为单分散的。天然高分子的分子量也接近于单分散。合成高分子化合物其基本结构单元虽然相同,但在聚合反应过程中,由于各种因素的影响,无法使分子链增长到同一长度,即聚合物是由分子量大小不同的同系物所组成的混合物。例如一般分子量为10万的聚氯乙烯,并不是说每个聚氯乙烯分子的分子量都是10万,而可能是分子量从2万一直到20万的不同大小聚氯乙烯分子的混合物。这个特性称为高聚物分子量的多分散性。因此聚合物的分子量是一个平均值。

1. 平均分子量

鉴于高聚物分子量的多分散性,一般所说的聚合物分子量是一个平均值。根据统计平均的方法和测定的实验方法不同,有几种不同平均分子量的意义。最常用的有数均分子量和重均分子量。现把它们的意义和求算方法分述如下:

我们从理论上设想,假如一个聚合物样品重 W 克,其中单体、二聚体、三聚体... i 聚体的分子数目分别是 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$, 它们的重量分别是 $W_1, W_2, W_3, \dots, W_i$, 分子量分别是 $M_1, M_2, M_3, \dots, M_i$, 则 i 聚体的分子数占总分子数的比例为:

$$n_i / (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i) = n_i / \sum n_i = \bar{M}_i$$

式中 $n_i / \sum n_i$ 或 $\bar{M}_i$ 称为 i 聚体的分子分数。

i 聚体的重量为 $W_i = M_i n_i$, 它占总重量的比例为:

$$W_i / (W_1 + W_2 + W_3 + \dots + W_i) = W_i / \sum W_i = M_i n_i / \sum M_i n_i = \bar{W}_i$$

式中 $W_i / \sum W_i$ 和 $\bar{W}_i$ 称为 i 聚体的重量分数。

数均分子量和重均分子量就是分别按分子分数 ($\bar{M}_i$) 和重量分数 ($\bar{W}_i$) 进行统计平均的分子量。

(1) 数均分子量 ($\bar{M}_n$)

按定义,数均分子量是在一个聚合物体系(样品)中,各种聚体的分子分数与其相应的分子量乘积的总和。

即

$$\bar{M}_n = \sum \bar{M}_i M_i = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum \frac{\bar{W}_i}{M_i}} \quad (2.4)$$

由此式可知,在一聚合物体系中,若已知其各种聚体的分子量和相应的重量分数,则数均分子量即可由此式求算。

(2) 重均分子量 ($\bar{M}_w$):

按定义,重均分子量是一个聚合物体系中,各种聚体的重量分数与其相应分子量乘积的总和。

即

$$\bar{M}_w = \sum \bar{W}_i M_i = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (2.5)$$

此外还有 Z 均分子量 $\bar{M}_z$ 、粘均分子量 $\bar{M}_v$ 等,其表达形式分别如下:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i} \quad (2.6)$$

它是由超速离心法测得的平均值。

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum n_i M_i^{\alpha+1}}{\sum n_i M_i^\alpha} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{\sum W_i M_i^\alpha}{\sum W_i} \right)^{1/\alpha} \quad (2.7)$$

式中， α 是特性粘度 $[\eta]$ 和分子量 $\bar{M}$ 关系式中的指数 α 。

即

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}^\alpha \quad (2.8)$$

表 2.3 表示各种平均分子量的测定方法及可能测定的分子量范围。

表 2.3 测定各种平均分子量的方法及各种方法可能测定的分子量范围

方 法	平均分子量种类	可能测定的分子量范围
端基分析	$\bar{M}_n$	$M < 5 \times 10^4$
电子显微镜	$\bar{M}_n$	$M > 10^5$
渗透压	$\bar{M}_n$	$2 \times 10^4 < M < 10^5$
蒸汽渗透压 (VPO)	$\bar{M}_n$	$M < 2 \times 10^4$
冰点下降和沸点上升	$\bar{M}_n$	$M < 10^3 \sim 10^4$
光 散 射	$\bar{M}_w$	$M > 10^4$
粘度法	$\bar{M}_v$	广 范 围
超速离心(沉 降)	$\bar{M}_z, \bar{M}_w$	$M > 10^5$

现举一个例子来说明数均分子量和重均分子量的求法。

例 某种聚合物，一号样品的分子量为 1 万，二号样品的分子量为 10 万，(1) 将此两样品以等摩尔相混；(2) 按一号样品取 1%，二号样品取 99% 的重新百分数相混，求混合物的 $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ 。

解 (1)

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{1 \times 1 + 1 \times 10}{1 + 1} = 5.5 (\text{万})$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{1 \times 1^2 + 1 \times 10^2}{1 \times 1 + 1 \times 10} = 9.18 (\text{万})$$

(2)

$$\bar{M}_n = \frac{\sum W_i}{\sum (W_i / M_i)} = \frac{0.01 + 0.99}{0.01/1 + 0.99/10} = 9.17 (\text{万})$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{0.01 \times 1 + 0.99 \times 10}{0.01 + 0.99} = 9.91 (\text{万})$$

2. 分子量分布

分子量分布比较详细的表示方法是将给定重量的聚合物样品进行分级，得到若干个级份。相对来说，分级后每个样品的分子量比分级前要均一得多。测定每个级分的分子量，假

定每个级分的分子量是均一的,不存在分子量分布,则以分子量为横坐标,每个级分的重量百分数或者每克所含的分子数为纵坐标作图,就得到分子量微分重量或微分分子数目分布曲线。图 2.2 是典型的分子量分布曲线。

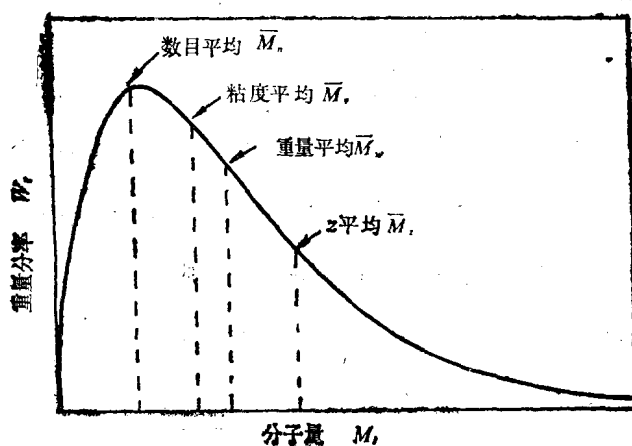


图 2.3

分子量分布较为简单的表示方式是以重均分子量与数均分子量之比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 来表示,比值的大小可以衡量聚合物分子量的多分散性或分子量分布宽度,称为分子量分布指数。一般聚合物 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 值在 1.5~2 到 20~50 范围内,生物高分子等单分散的样品 $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1$ 。

高聚物的分子量分布与聚合反应机理有关。表 2.4 表明了聚合反应机理与聚合物分子量分布指数的关系。

表 2.4 聚合反应机理与聚合物分子量分布多分散性的关系

聚合反应机理	缩聚反应	自由基加聚	阴离子聚合	聚合反应中发生链支化等
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	~2(1.5~2.5)	很少超过 5	1.1~1.5	可达 25~30 (甚至 25~50)

2.2 逐步聚合反应

高分子的合成反应有许多类型,可以从不同的角度进行分类。前面已介绍了二类聚合反应,加成聚合和缩合聚合,这是根据聚合物和单体元素组成和结构的变化来分的。如果根据聚合反应机理的不同,则可将聚合反应分为逐步聚合反应和连锁聚合反应。本节讨论逐步聚合反应。

2.2.1 逐步聚合反应的特点和分类

逐步反应的主要特点是形成大分子的过程是逐步进行的。参加反应的单体至少有两个官能团,随着反应的进行生成二聚体、三聚体、……,分子量逐渐增大;每一步的反应速率常