



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 生物医用高分子材料

第二版

赵长生 孙树东 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 生物医用高分子材料

第二版

赵长生 孙树东 主 编



化学工业出版社

· 北京 ·

生物医用高分子材料是生物医用材料的一个重要组成部分，是一类用于诊断、治疗和器官修复与再生的材料，具有延长患者生命、提高患者生存质量的作用，是材料科学、化学、生命科学和医学交叉的发展领域。

《生物医用高分子材料》(第二版)从简述生物医用高分子材料的基础知识开始，按照生物医用高分子材料的使用要求进行章节编排，介绍了生物相容性和安全性评价，医疗诊断用高分子材料，药物缓释和控释用高分子材料，血液净化用高分子材料，眼科、软组织替代和再生用高分子材料，硬组织替代和组织工程用高分子材料，医用高分子材料的设计，共8章。

本书适于作为高分子材料专业及相关专业的教材，并可供从事生物医学材料研究的技术人员及材料医学专业师生参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

生物医用高分子材料/赵长生,孙树东主编.—2  
版.—北京:化学工业出版社,2016.8  
普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
ISBN 978-7-122-27449-6

I. ①生… II. ①赵…②孙… III. ①生物材料-医  
用高分子材料-高等学校-教材 IV. ①R318.08

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第145178号

---

责任编辑:王婧 杨菁  
责任校对:边涛

文字编辑:王婧  
装帧设计:史利平

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)  
印装:高教社(天津)印务有限公司  
787mm×1092mm 1/16 印张14 $\frac{3}{4}$  字数372千字 2016年10月北京第2版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

生物医用高分子材料是生物医学材料中发展最早、应用最广泛、用量最大的材料之一，也是一类正在迅速发展的材料。它既可以来源于天然产物，又可以人工合成。目前，国内外对生物医用高分子材料的研究非常热门，但用作系统讲授生物医用高分子材料专业课程的教材并不多。

由四川大学主编的《生物医用高分子材料》于2006年被列入普通高等教育“十一五”国家级规划教材，于2009年3月正式出版发行，之后重印，并在多个学校获得使用。2011年该教材被列入四川省“十二五”普通高等教育本科规划教材。该教材在使用过程中得到了大家的认可，但也存在许多需要改进的地方。

在广泛征求授课教师和使用单位的意见和建议后，四川大学对《生物医用高分子材料》教材进行修订。与2009年版教材相比，主要修订如下。

(1) 将原教材的章节进行了梳理和重排。按照对生物医用高分子材料的使用要求进行章节的编排，首先是绪论，第2章是生物相容性相关内容，之后是按照诊断用高分子材料、药用高分子材料、治疗用高分子材料（包括血液净化用、软组织用和硬组织用高分子材料）的顺序进行编排，章节的排序更具有逻辑性。

(2) 在第1章绪论中增加了高分子科学基础知识的内容，便于非高分子专业学生在学习生物医用高分子材料之前先了解一些高分子基础知识。

(3) 原教材中的第2章和第3章合并为一章，内容做了适当删减，全部讲述生物相容性相关知识。

(4) 原教材第4章中，血液透析内容过多，进行了适当删减。

(5) 原教材第4章眼科材料与软组织用高分子材料合并为一章。

(6) 原教材第4章牙科材料与硬组织材料合并为一章。

(7) 在第7章支架材料制备中，增加了一些最新的制备方法，如自组装、3D打印技术等。

本次修订由赵长生提出修订提纲，统稿由赵长生、孙树东共同完成。参加教材修订的人员：赵长生（第1章、第5章）、卢婷利（第1章，第7章）、苏白海（第5章）、孙树东（第2章、第3章，第6章）、李建树（第4章）、李洁华（第3章）、赵伟锋（第8章）。

由于编者时间、知识和能力所限，本次修订仍存在一些不尽之处，今后还需进一步修改和完善，如增加生物医用高分子材料表面处理和改性等内容。

赵长生  
2016年2月

# 第一版前言

生物医用材料是指具有特殊性能、特殊功能，用于人工器官外科修复、理疗康复、诊断、检查、治疗疾患等医疗、保健领域，而对人体组织、血液不致产生不良影响的材料。国际标准化组织（ISO）法国会议专门定义的“生物材料”就是生物医学材料，它是指“以医疗为目的，用于与组织接触以形成功能的无生命的材料”。

生物医用高分子材料是生物医用材料的一个重要组成部分，是一类用于诊断、治疗和器官修复与再生的材料，具有延长病人生命、提高病人生活质量的作用，是材料科学、化学、生命科学和医学交叉的发展领域。其研究与开发既有重大的社会需求，也有重大的经济需求。高性能医用高分子材料和器械是现代医学各种诊断和治疗技术赖以存在的基础，并不断推动各种新诊断和治疗手法的出现。

医用高分子的研究至今已有 40 多年的历史。1949 年，美国首先发表了医用高分子的展望性论文。在文章中，第一次介绍了利用聚甲基丙烯酸甲酯作为人的头盖骨和关节，利用聚酰胺纤维作为手术缝合线的临床应用情况。据不完全统计，截至 1990 年，美国、日本、西欧等发表的有关医用高分子的学术论文和专利已超过 30000 篇。有人预计，现在的 21 世纪，医用高分子将进入一个全新的时代。除了大脑之外，人体的所有部位和脏器都可用高分子材料来取代。仿生人也将比想像中更快地来到世上。

在更加关爱人类自身健康的 21 世纪，医用高分子材料必将发挥日益重要的作用。生物医用材料的研究与开发也得到了国家相关部门的高度重视，“十五”和“十一五”国家重点基础研究发展规划（“973”）都设立了生物医用材料的研究项目。生物医用材料的未来发展必将是简单的使用到有目的地设计合成，获得具有生命体需要的具有良好生物相容性和生物功能性的材料。在高等院校的生物医学工程和高分子材料与工程等专业也都开设了生物医用高分子材料的必选和选修课程。

医用高分子材料大致可分为机体外使用与机体内使用两大类。机体外用的材料主要是制备医疗用品，如输液袋、输液管、注射器等。由于这些高分子材料成本低、使用方便，现已大量使用。机体内用材料又可分为外科用和内科用两类。外科方面有人工器官、医用黏合剂、整形材料等。内科用的主要是高分子药物。所谓高分子药物，就是具有药效的低分子与高分子载体相结合的药物，它具有长效、稳定的特点。

归纳起来，一个具备了以下七个方面性能的材料，可以考虑用作医用材料：

- (1) 在化学上是惰性的，不会因与体液接触而发生反应；
- (2) 对人体组织不会引起炎症或异物反应；
- (3) 不会致癌；

- (4) 具有抗血栓性，不会在材料表面凝血；
- (5) 长期植入体内，不会减小机械强度；
- (6) 能经受必要的清洁消毒措施而不产生变性；
- (7) 易于加工成需要的复杂形状。

人工器官是医用高分子材料的主要发展方向。目前用高分子材料制成的人工器官已植入人体的有人工肾、人工血管、人工心脏瓣膜、人工关节、人工骨骼、整形材料等。应用的高分子材料主要有 PVC、ABS、PP、硅橡胶、含氟聚合物等。正在研究的有人工心脏、人工肺、人工胰脏、人造血、人工眼球等。

本教材按照生物医用高分子材料的应用分类进行编写。编写人员：赵长生（第 1 章部分、第 2 章、第 4 章部分、第 8 章）、顾忠伟（第 1 章部分）、张倩（第 3 章）、苏白海（第 4 章部分）、李洁华（第 5 章）、李建树（第 6 章）、谢兴益（第 7 章）。

赵长生  
2009 年 1 月

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 高分子科学基础知识 .....	1
1.1.1 高分子的基本概念 .....	1
1.1.2 高分子的分子组成 .....	1
1.1.3 高分子的分子量 .....	3
1.1.4 高分子结构 .....	4
1.1.5 高分子材料的制备 .....	5
1.2 生物医用高分子 .....	9
1.2.1 高分子科学和技术的进步与医用材料 .....	9
1.2.2 生物医用材料 .....	10
1.3 生物医用高分子制品的生产环境及消毒灭菌 .....	11
1.3.1 生产环境 .....	11
1.3.2 消毒灭菌 .....	15
1.4 生物医用高分子研究开发相关的问题 .....	17
1.4.1 生物医用高分子材料及制品的研究特色 .....	17
1.4.2 医疗经济和医疗产业 .....	17
习题 .....	18
参考文献 .....	18
<b>第 2 章 生物相容性和安全性评价</b> .....	20
2.1 医用高分子的基本功能 .....	20
2.1.1 物理性能 .....	21
2.1.2 物理化学性能 .....	23
2.1.3 生物体适应的种类 .....	25
2.2 材料与生物体的相互作用 .....	26
2.2.1 材料与血液的作用 .....	27
2.2.2 材料与蛋白质的相互作用 .....	30
2.2.3 材料与细胞的相互作用 .....	31
2.2.4 材料与组织的相互作用 .....	32
2.2.5 高分子材料在生物体内的变化 .....	34
2.3 医用材料的生物相容性 .....	35
2.3.1 生物相容性的分类 .....	35
2.3.2 组织相容性 .....	36
2.3.3 血液相容性 .....	37
2.4 生物相容性的评价 .....	37
2.4.1 生物学评价项目的选择 .....	37
2.4.2 生物学评价试验方法及特点 .....	43
2.5 生物材料降解的评价方法 .....	49
2.5.1 降解机制 .....	50
2.5.2 材料在体内的吸收和排泄 .....	51
2.5.3 影响降解的因素和降解速率的调控 .....	52
2.5.4 降解材料的制品化及应用 .....	53
2.6 生物学评价与新材料研究 .....	53
2.6.1 新材料的设计和研发 .....	53
2.6.2 建立新的生物相容性的试验方法 .....	54
2.7 生物相容性研究及评价展望 .....	54
2.7.1 生物相容性研究内容 .....	55
2.7.2 生物相容性评价方法 .....	55
习题 .....	55
参考文献 .....	56
<b>第 3 章 医疗诊断用高分子材料</b> .....	57
3.1 诊断用微球 .....	57
3.1.1 高分子微球的制备方法 .....	58
3.1.2 高分子亲和微球的制备方法 .....	63
3.1.3 高分子微球在医疗诊断中的应用 .....	65
3.2 诊断用磁性粒子 .....	68
3.2.1 磁性高分子微球的制备方法 .....	69
3.2.2 磁性高分子微球的表面功能化 .....	70
3.2.3 磁性微球在医疗诊断中的应用 .....	71
3.3 高分子材料在诊断生物传感器中的应用 .....	72
3.3.1 生物传感器用高分子固定化 .....	72

载体 .....	73	习题 .....	79
3.3.2 应用举例 .....	77	参考文献 .....	79
<b>第4章 药物缓释和控释用高分子材料 .....</b>	<b>81</b>		
4.1 绪论 .....	81	4.5.3 植入型控释给药系统 .....	97
4.2 缓、控释制剂释药原理 .....	84	4.6 常用高分子材料在缓、控释领域中的 应用 .....	98
4.2.1 溶出原理 .....	84	4.6.1 天然高分子药用材料 .....	98
4.2.2 扩散原理 .....	84	4.6.2 半合成高分子药用材料 .....	102
4.2.3 溶蚀与扩散、溶出结合 .....	86	4.6.3 全合成高分子药用材料 .....	105
4.2.4 渗透压原理 .....	86	4.7 缓释包衣膜的处方组成 .....	114
4.2.5 离子交换作用 .....	86	4.7.1 包衣水分散体 .....	114
4.3 缓、控释制剂设计的影响因素 .....	87	4.7.2 包衣膜增塑剂及其选择原则 .....	115
4.3.1 理化因素 .....	87	4.7.3 包衣致孔剂 .....	116
4.3.2 生物因素 .....	88	4.7.4 包衣抗黏剂 .....	116
4.4 缓、控释制剂的分类 .....	88	4.8 高分子载体辅助的缓、控释药物 .....	116
4.4.1 贮库型(膜控制型) .....	88	4.8.1 缓、控释药物种类 .....	116
4.4.2 骨架型(基质型) .....	91	4.8.2 靶向给药系统 .....	117
4.4.3 渗透泵型控释制剂 .....	92	4.8.3 基因治疗与非病毒基因载体 .....	118
4.4.4 微囊和微粒型控释制剂 .....	94	4.9 缓、控释给药系统研究现状及发展 趋势 .....	119
4.5 口服脉冲释放释药系统和结肠定位给 药系统 .....	96	习题 .....	122
4.5.1 口服脉冲释放释药系统 .....	96	参考文献 .....	122
4.5.2 结肠定位给药、释药系统 .....	96		
<b>第5章 血液净化用高分子材料 .....</b>	<b>124</b>	发症 .....	159
5.1 血液净化技术 .....	124	5.5.3 血浆分离用膜材料 .....	159
5.1.1 血液净化的方式 .....	124	5.6 腹膜透析 .....	159
5.1.2 血液净化用高分子材料 .....	126	5.6.1 腹膜透析简介 .....	159
5.2 血液透析 .....	130	5.6.2 腹膜透析原理与技术 .....	160
5.2.1 血液透析的基本原理和设备 .....	130	5.6.3 腹膜透析的适应证和禁忌证 .....	164
5.2.2 血液透析及其技术 .....	138	5.7 人工肺 .....	164
5.3 血液滤过及血液透析滤过 .....	143	5.7.1 肺及人工肺的功能 .....	165
5.3.1 概述 .....	143	5.7.2 中空纤维膜人工肺 .....	165
5.3.2 血液滤过的基本原理 .....	143	5.8 人工肝 .....	165
5.3.3 血液滤过的血液动力学特点 .....	145	5.8.1 人工肝原理及分类 .....	166
5.3.4 血液滤过对代谢的作用 .....	145	5.8.2 非生物型人工肝 .....	166
5.3.5 血液滤过的临床应用 .....	145	5.8.3 生物型人工肝及其材料 .....	166
5.4 血液灌流 .....	147	5.9 血液净化用中空纤维膜 .....	168
5.4.1 血液灌流发展史 .....	147	5.9.1 高分子膜的制备方法 .....	168
5.4.2 血液灌流原理 .....	147	5.9.2 中空纤维膜的制备 .....	169
5.4.3 血液灌流用材料 .....	147	5.9.3 典型的血液净化用中空纤维膜 .....	170
5.4.4 临床应用 .....	154	习题 .....	173
5.5 血浆分离(或血浆置换) .....	154	参考文献 .....	173
5.5.1 血浆分离方法 .....	155		
5.5.2 血浆分离治疗的适应证和并			
<b>第6章 眼科、软组织替代和再生用高分子材料 .....</b>	<b>177</b>		
6.1 眼科材料 .....	177	6.1.1 眼科对高分子材料的要求 .....	177



6.1.2 隐形眼镜 .....	178	6.2.2 组织诱导材料 .....	183
6.1.3 人工角膜 .....	179	6.2.3 组织隔离材料 .....	184
6.1.4 人工晶状体 .....	179	6.2.4 皮肤修复和再生用高分子材料 .....	185
6.1.5 人工泪管 .....	181	6.2.5 人工皮肤 .....	191
6.1.6 义眼、活动义眼、人工眼球 .....	181	6.2.6 人工肌肉 .....	193
6.1.7 人工玻璃体 .....	181	6.2.7 其他软组织及其所用高分子材料 .....	194
6.1.8 眼用长效药膜 .....	181	习题 .....	196
6.2 软组织替代和再生用高分子材料 .....	182	参考文献 .....	196
6.2.1 组织引导材料 .....	182	第7章 硬组织替代和组织工程用高分子材料 .....	198
<b>第7章 硬组织替代和组织工程用高分子材料</b> .....		7.1 牙科用高分子材料 .....	198
7.1 牙科用高分子材料 .....	198	7.1.1 牙齿的结构 .....	198
7.1.1 牙齿的结构 .....	198	7.1.2 牙科用高分子材料 .....	198
7.1.2 牙科用高分子材料 .....	198	7.2 骨组织修复和再生用高分子材料 .....	202
7.2 骨组织修复和再生用高分子材料 .....	202	7.2.1 骨组织的组成与结构 .....	202
7.2.1 骨组织的组成与结构 .....	202	7.2.2 骨组织工程支架材料应具备的条件 .....	203
7.2.2 骨组织工程支架材料应具备的条件 .....	203	7.2.3 合成高分子支架材料 .....	204
7.2.3 合成高分子支架材料 .....	204	7.2.4 天然高分子支架材料 .....	204
7.2.4 天然高分子支架材料 .....	204	7.2.5 复合支架材料 .....	205
<b>第8章 医用高分子材料的设计</b> .....	221	7.3 组织工程支架用高分子材料 .....	208
8.1 绪言 .....	221	7.3.1 组织工程的原理和方法 .....	208
8.2 高分子设计的基本理论 .....	221	7.3.2 组织工程支架材料 .....	209
8.2.1 高分子的结构和性质 .....	221	7.3.3 组织工程支架的研究与制备方法 .....	213
8.2.2 聚合物特性的定量理论 .....	223	习题 .....	216
8.2.3 聚合物分子设计的定性解析 .....	224	参考文献 .....	217
8.2.4 高分子设计的一般方法 .....	225	8.1 医用高分子的必备条件和特殊性能要求 .....	226
8.3 医用高分子的设计 .....	226	8.3.1 医用高分子的必备条件和特殊性能要求 .....	226
		8.3.2 生物医用聚氨酯 .....	226
		8.3.3 药用高分子的设计 .....	226
		习题 .....	227
		参考文献 .....	227

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 高分子科学基础知识<sup>①</sup>

生物医用高分子材料在生物材料中占有不可替代的重要地位，不仅是高分子材料、生物医学工程等相关专业在研究和应用生物医用高分子，其他一些如生物、医药和临床等相关专业也涉及生物医用高分子。因此，对于非高分子材料类专业学生而言，应首先对高分子科学基础知识有所了解，本节即对高分子科学基础知识进行简单介绍。

### 1.1.1 高分子的基本概念

高分子是由许多相同的结构单元，通过共价键重复键接而成，并具有一定力学性能的大分子。高分子又称大分子、高分子化合物、大分子化合物、高聚物、聚合物，其英文名称为 macromolecule 或者 polymer。

组成聚合物的每一个结构单元，我们称为单体 (monomer)。所谓单体，是能够通过聚合反应形成高分子的低分子化合物，即合成聚合物的原料。在大分子链中出现的以单体结构为基础的原子团称为结构单元 (structure unit)。

与小分子化合物相比，高分子化合物具有以下特点。

(1) 分子量大。分子量大是高分子化合物与低分子化合物的根本区别，那么，高分子的分子量到底有多大呢？一般而言，分子量小于 1000，我们称之为低分子，而分子量大于 1000，则为高分子。高分子的分子量范围通常为  $10^4 \sim 10^6$ ，若高于  $10^6$ ，则为超高分子量。

(2) 分子似“一条长链”，且具有一定的长径比。其分子是通过相同结构单元按一定的化学顺序连接而成。对于支化高分子而言，其分子链上尽管有分支，但其分子仍具有一定的长径比，如聚酰亚胺分子的长径比高达 1000 以上。

(3) 分子量的多分散性。高分子聚合物实质上是由化学组成相同、分子链长度不等、分子量不等、结构不同的同系聚合物组成的混合物，其分子量是同系物的平均值。这种分子量的不均一性，称为分子量的多分散性 (polydispersity)。一般测得的高分子的分子量都是平均分子量。因此，不同的聚合物其平均分子量相同，但分散性不一定相同，所以其性质也有差异。

(4) 分子所存在的状态不同。由于高分子分子之间的作用力大，所以其只有液态和固态，不能汽化。

(5) 固体聚合物具有一定的机械强度，可用作承力材料，能抽丝，能制膜。

(6) 高分子的难溶性。高分子化合物一般都很难溶，甚至不溶，溶解过程往往要经过溶胀阶段，即先溶胀，再溶解，溶液黏度比同浓度的低分子物质要高得多。

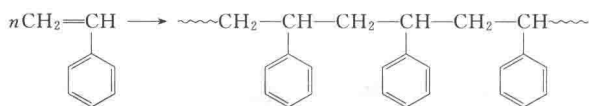
### 1.1.2 高分子的分子组成

#### 1.1.2.1 由一种结构单元组成的高分子

一个大分子往往是由许多相同的、简单的结构单元通过共价键重复连接而成的。例如：

<sup>①</sup> 高分子材料类专业学生不需要讲述本节内容。

聚苯乙烯，它是由苯乙烯单体通过聚合而得来的，其聚合化学反应如下图所示。



缩写成  $\left[ \text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c} | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$  即为苯乙烯分子的表达形式。

其中，苯乙烯是单体，也是结构单元。结构单元有时也称为单体单元 (monomer unit)、重复单元 (repeat unit)。重复结构单元是高分子链中重复出现的单元，即链节 (chain element)。这里，结构单元=单体单元=重复结构单元=链节，这也是由一种结构单元组成高分子的分子结构特点。

在聚苯乙烯的分子表达式中， $n$  是聚合度 (degree of polymerization)，表示聚合物大分子中重复结构单元的数目，也称为链节数。由于高聚物大多是不同分子量的同系物的混合物，所以高聚物的聚合度是指其平均聚合度。

聚合度是衡量高分子大小的一个指标。它有两种不同的表示方法。

- (1) 以大分子链中的结构单元数目表示，记作  $\bar{X}_n$ 。
- (2) 以大分子链中的重复结构单元数目表示，记作  $\overline{DP}$ 。

且有：
$$\bar{X}_n = \overline{DP} = n$$

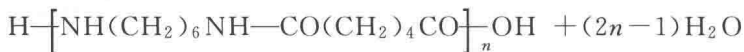
由聚合度可计算出高分子的分子量：

$$\bar{M} = \bar{X}_n \cdot M_0 = \overline{DP} \cdot M_0$$

式中  $M$  是高分子的分子量； $M_0$  是结构单元的分子量。

### 1.1.2.2 由两种结构单元组成的高分子

以尼龙-66 为例，它是由己二酸和己二胺发生缩聚反应得到，其反应如下：



尼龙-66 的分子结构与聚苯乙烯不同，它的结构单元是由两种不同的单体组成的，且单体在形成高分子的过程中要失掉一些原子，形成水分子。因此，其结构单元≠重复单元≠单体单元，但是重复结构单元=链节。

$$\bar{X}_n = 2 \overline{DP} = 2n$$

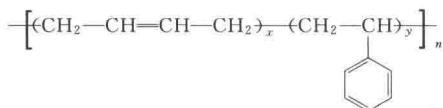
$$\bar{M} = \bar{X}_n \cdot M_0 = 2 \overline{DP} \cdot M_0$$

式中  $M_0$  两种结构单元的平均分子量。

由一种单体聚合而成的高分子 (如聚苯乙烯) 称为均聚物。由两种或两种以上的单体聚合而成的高分子 (如尼龙-66) 则称为共聚物。

### 1.1.2.3 由无规排列的结构单元组成的高分子

我们以丁苯橡胶为例，其分子结构通式如下式：



$x, y$  为任意值，故在分子链上结构单元的排列是任意的，例如：



在这种情况下，无法确定它的重复结构单元，仅结构单元=单体单元。

### 1.1.3 高分子的分子量

#### 1.1.3.1 分子量的表示方法

前边提到高分子的特点时，讲到高分子的分子量具有多分散性，即高分子的分子量是一个平均值，那么，如何来表征或计算高分子的平均分子量呢？高分子的分子量常用的表示方法有数均分子量、重均分子量、黏均分子量。

##### (1) 数均分子量

按聚合物中含有的分子数目进行统计平均的分子量，高分子样品中所有分子的总重量除以其分子（摩尔）总数，其计算公式如下：

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum (W_i/M_i)} = \sum X_i M_i$$

式中  $W_i$ 、 $N_i$ 、 $M_i$  分别为  $i$ -聚体的质量、分子数、分子量， $i = 1-\infty$ 。

数均分子量一般通过依数性方法（冰点降低法、沸点升高法、渗透压法、蒸汽压法）和端基滴定法测定。对分子量小的聚合物敏感。

##### (2) 重均分子量

按照聚合物的重量进行统计平均的分子量， $i$ -聚体的分子量乘以其质量分数的加和。

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum W_i M_i$$

重均分子量可以用光散射法进行测定，它对分子量大的聚合物敏感，且更准确反映高分子的性质。

##### (3) 黏均分子量

用高分子的黏度来表示高分子的分子量的方法。对于一定的聚合物-溶剂体系，其特性黏度  $[\eta]$  和分子量的关系如下：

$$[\eta] = K \bar{M}^\alpha$$

式中  $K$ ， $\alpha$  都是常数。

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum W_i M_i^\alpha}{\sum W_i} \right]^{1/\alpha} = \left[ \frac{\sum W_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i W_i} \right]^{1/\alpha} = (\sum W_i M_i^\alpha)^{1/\alpha}$$

高分子的黏均分子量可用黏度法来测定。 $\alpha$  是高分子稀溶液特性黏度-分子量关系式中的指数，一般地， $\alpha$  值在 0.5~0.9 之间，故有：

$$\bar{M}_v < \bar{M}_w$$

为了便于更好地了解这三种不同的分子量表示法不同，我们举例如下。现有一聚合物样品，其中分子量为  $10^4$  的分子有 10 mol，分子量为  $10^5$  的分子有 5 mol，求分子量 ( $\alpha$  值 0.6)。

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{10 \times 10^4 + 5 \times 10^5}{10 + 5} = 40000$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{10 \times (10^4)^2 + 5 \times (10^5)^2}{10 \times 10^4 + 5 \times 10^5} = 85000$$

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum W_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i W_i} \right]^{1/\alpha} = \left[ \frac{10 \times (10^4)^{0.6+1} + 5 \times (10^5)^{0.6+1}}{10 \times 10^4 + 5 \times 10^5} \right]^{1/0.6} \approx 80000$$

可见，对于同一聚合物，采用不同的分子量计算方法，其所得的平均分子量值有一定的差异，且有  $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$ ， $\bar{M}_n$  靠近聚合物中低分子量的部分，即低分子量部分对  $\bar{M}_n$  影

响较大， $\overline{M}_w$  靠近聚合物中高分子量的部分，即高分子量部分对  $\overline{M}_w$  影响较大。一般用  $\overline{M}_w$  来表征聚合物比  $\overline{M}_n$  更恰当，因为聚合物的性能如强度、熔体黏度更多地依赖于样品中较大的分子。

1.1.3.2 分子量的分布

聚合物的分子量分布一般呈高斯分布，用分子量分布指数来表示，即重均分子量与数均分子量的比值  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ，其比值大小与分子量分布情况如下表所示。

表 1-1  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  比值与聚合物分子量分布情况的关系

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	分子量分布情况
1	均一分布
接近 1(1.5 ~ 2)	分布较窄
远离 1(20 ~ 50)	分布较宽

聚合物的分子量分布对其性能有一定影响，当聚合物分子中高分子量的部分含量高时，会使聚合物的强度增加，但加工成型时困难。同样地，聚合物分子中低分子量部分含量高时，会使聚合物强度降低，但易于加工成型。因此，不同用途的聚合物，应具有合适的分子量分布。

1.1.4 高分子结构

1.1.4.1 链结构

高分子的链结构即高分子链骨架的几何形状，大致有三种：线型、支链型、体型（如图 1-1 所示）。

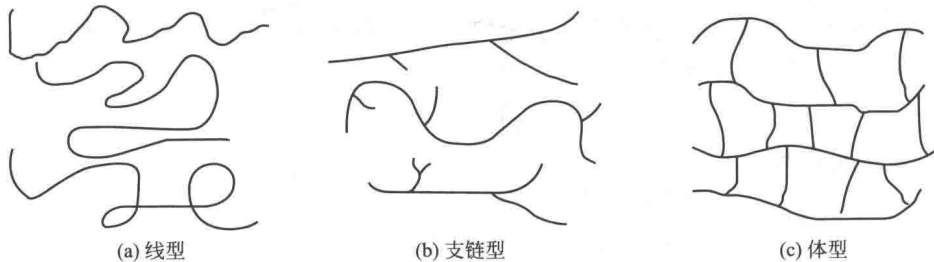


图 1-1 高分子的链结构示意图

线型高分子的整个分子如同一条长链，无支链。其长链可能比较伸展，也可能卷曲成团，取决于链的柔顺性和外部条件，一般为无规线团结构，可用适当的溶剂进行溶解，加热可以熔融，即为可溶可熔高分子。

支链高分子的分子链上带有侧链，侧链的长短和数量有所不同。这些长短不同的支链，有的是聚合中自然形成的，有的则是根据对高分子性能的要求，人为地通过化学反应接枝上去的。支链高分子可溶解在适当的溶剂中，加热可以熔融，即可溶可熔。

体型高分子可看成是线形或支链高分子间以化学键交联而成，交联程度较低的，受热可软化，适当的溶剂可溶胀；交联程度较高的，既不溶解，又不熔融，为不溶不熔高分子。

1.1.4.2 聚集态结构

高分子的聚集态结构是指高聚物材料本体内部高分子链之间的几何排列，它是在分子间作用力的作用下，高分子链与链之间的排列和堆砌结构。高分子的聚集态结构包括非晶态结构、晶态结构和液晶态结构。

### (1) 非晶态结构

非晶态高聚物的分子链处于无规线团状态，但存在着一定程度的有序。非晶态高分子没有熔点，在温度-形变曲线上有一转折点，此点对应的温度称为玻璃化转变温度 (glass transition temperature)，用  $T_g$  表示，如图 1-2 所示。

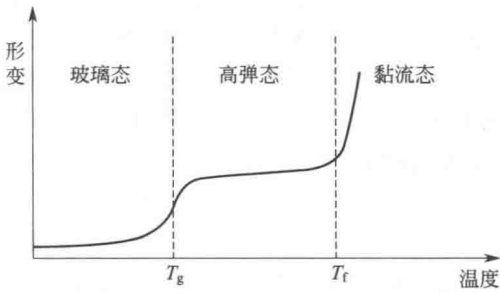


图 1-2 非晶态高聚物的温度形变曲线

非晶态聚合物内部分子不同的运动状态，在宏观上表现为三种力学状态，并对应于三个不同的温度区域，在玻璃化转变温度  $T_g$  以下时，聚合物处于玻璃态，当玻璃态聚合物受热，温度高于  $T_g$  时，聚合物就向高弹态转变， $T_g$  是聚合物玻璃态与高弹态的转变点。当温度继续升高时，聚合物将会由高弹态转变为黏流态，开始转变为黏流态的温度称为流动温度或黏流温度 (flow temperature)，用  $T_f$  表示。

① 玻璃态 此状态下温度较低，聚合物的分子运动很少，只有一些局部运动，此时的聚合物在力学行为上表现为模量高和形变小，形变符合虎克弹性定律。由于玻璃化转变区对温度十分敏感，当温度升高至  $T_g$  时，聚合物链的运动增加，大分子链构象开始改变、伸缩，表现出较为明显的力学松弛行为。

② 高弹态 在  $T_g$  以上，链段运动加剧，较小应力就可产生较大的形变，除去外力后，形变恢复，因此称为高弹性。当温度升高时，聚合物先经历粘弹转变区，同时表现为黏性流动和弹性形变，这也是聚合物松弛现象最为突出的区域。

③ 黏流态 温度高于  $T_f$ ，此时链段运动剧烈，产生不可逆的形变，高聚物为黏性液体。高分子分子量越大， $T_f$  就越高，黏度也越大。

### (2) 晶态结构

高度结晶的高聚物结晶度不能达到 100%，即结晶高聚物可处于晶态和非晶态两相共存的状态。结晶熔融温度 (melting temperature,  $T_m$ )，是结晶高聚物的主要热转变温度，是聚合物由从固体到液体的临界温度。

玻璃态化温度  $T_g$  和熔融温度  $T_m$  是评价聚合物耐热性的重要指标。 $T_g$  是无定形聚合物 (如塑料) 的使用上限温度，橡胶的使用下限温度，而  $T_m$  是结晶聚合物的使用上限温度。

### (3) 液晶态结构

某类晶体受热熔融 (热致性) 或被溶剂溶解 (溶致性) 后，失去了固体的刚性，转变成液体，但仍保留有晶态分子的有序排列，成各向异性，形成兼有晶体和液体性质的过渡状态，这种中间状态称为液晶态，处于这种状态的物质称作液晶 (liquid crystalline, LC)。能形成液晶的高分子通常由刚性和柔性两部分组成，刚性部分主要是芳香族和脂肪型环状结构，柔性部分多是可以自由旋转的  $\sigma$  链连接起来的饱和链。可用差示扫描量热仪 (DSC)、偏光显微镜 (POM)、X-射线衍射 (XRD) 对液晶态高分子的性能进行分析。

## 1.1.5 高分子材料的制备

高分子材料制备过程包含三个层次：第一层次为聚合物合成，第二层次为聚合物粒料、粉料或块状料的制备，第三层次为聚合物成型加工。对应用于涂料、黏合剂、助剂等领域的精细高分子，通过合成即可得到可实用的高分子材料；对于成型材料应用领域，通过聚合方法得到合成聚合物后，还需经过分离、后处理 (洗涤、干燥和造粒等)，制造成粒状、粉状

或块状料，再按需求加入一定添加剂配合使用，经成型加工后制得符合使用要求的高分子材料。这里只介绍高分子材料制备的第一层次和第二层次。

### 1.1.5.1 原料准备与精制

该处所述原料主要为聚合物合成所需原料，包括聚合单体、引发剂、催化剂及聚合用其他组分（如乳化剂、分散剂、分子量调节剂、溶剂等）。原料的精制则包括对单体、引发剂、催化剂、乳化剂等精制，其目的在于除去阻聚剂及其他杂质。对于液态原料（多数原料为液态），可通过蒸馏（常压蒸馏或减压蒸馏）或碱洗的方法来进行精制；对于固态原料（如引发剂、乳化剂及部分单体）则主要通过重结晶的方法进行精制。

### 1.1.5.2 聚合物合成

聚合物合成是将小分子或低分子化合物转化为高分子的过程，该过程称为聚合，产物为聚合物。由于聚合物结构直接影响到聚合物性能与应用效果，因此聚合物合成是高分子材料制备的重要和关键环节。根据聚合机理，聚合物的合成可分为自由基链锁聚合、离子型聚合、配位催化聚合、逐步缩合聚合和逐步加成聚合。其中，含有不饱和键的单体一般通过链锁聚合机理聚合，根据反应活性中心类型又可分为自由基型链锁聚合、离子型链锁聚合和配位催化聚合；含有双官能团或多官能团的单体一般通过逐步聚合机理聚合，包括逐步缩聚和逐步加聚。二者区别在于，逐步缩聚反应过程中伴随有小分子副产物生成，逐步加聚无小分子副产物生成。图 1-3 为聚合机理分类图。

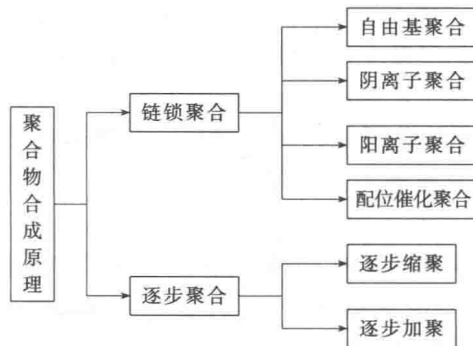


图 1-3 聚合机理分类图

根据聚合物合成的工业实施过程，其具体实施方法有本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合，以及熔融缩聚、溶液缩聚、界面缩聚、固相缩聚和乳液缩聚等。其中前四种方法适用于链锁聚合机理，后四种方法适用于逐步聚合机理。

#### (1) 本体聚合

本体聚合是指在不用溶剂和分散介质的情况下，仅存在单体本身或加少量引发剂或催化剂的聚合。根据反应体系中物料的均相性可分为均相本体聚合和非均相本体聚合。均相本体聚合指聚合产物溶于单体，聚合过程中物料虽逐渐变稠，但始终为均一相态，最后变成硬块，如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯的本体聚合即属均相本体聚合。非均相本体聚合是指单体聚合后所生成的聚合物不溶于单体，从而沉淀下来成为异相，即非均相，如氯乙烯的本体聚合。根据参加反应单体的相态又可分为液相本体聚合和气相本体聚合。苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯的本体聚合是典型的液相本体聚合，而高压聚乙烯的生产则为最成熟的气相本体聚合。本体聚合具有生产流程短，产品纯度高，透明性好等优点，适于生产板材和其他型材。但当聚合达到一定转化率以后，体系黏度明显增高，自动加速效应显著，体系散热困难，因此只有当聚合反应器中搅拌、传热等工程问题解决之后才能有效实施。



## (2) 溶液聚合

溶液聚合是指单体和引发剂溶于适当溶剂中所进行的聚合。根据聚合物的溶解性，溶液聚合分均相溶液聚合和非均相溶液聚合（又称沉淀聚合）。若所生成的聚合物能溶于溶剂中则为均相溶液聚合，若不溶并析出者则为非均相溶液聚合。如丙烯腈在二甲基甲酰胺中的聚合为均相溶液聚合，而在水溶液中的聚合则为非均相溶液聚合。在高分子材料工业中，溶液聚合占据重要地位，如化学纤维产品中，聚丙烯腈、维尼纶的原料——聚乙酰胺即由溶液聚合生产。此外，溶液聚合技术还可用于生产许多有应用价值的精细化学品，如涂料、黏合剂等。溶液聚合的优点在于可有效控制体系的热量，但聚合速率及产物分子量较低，溶剂脱除困难，分离及后处理成本较高。

## (3) 悬浮聚合

悬浮聚合是在强力搅拌下，单体以小液珠状悬浮于水中进行的聚合反应。在悬浮聚合过程中，反应发生在单体液滴中，每一个液滴相当于一个小的本体聚合反应器。由于单体液滴很小，且以水为分散介质，因此比本体聚合更易于排除聚合热。当聚合物溶于单体时，聚合后的最终产物为透明的珠状小球；如聚合物不溶于单体，则所得产品为不透明的粒子。悬浮聚合几乎为自由基聚合机理所独有，离子型聚合、配位聚合和逐步聚合机理很少采用悬浮聚合方法。

## (4) 乳液聚合

乳液聚合是单体在乳化剂的作用及机械搅拌下，在水中形成乳状液而进行聚合反应。乳液聚合体系由单体、分散介质、溶于分散介质的引发剂及乳化剂四个基本组分组成。根据各组分间的相互作用状态，有常规乳液聚合和非常规乳液聚合。常规乳液聚合中，单体为非水溶性单体，分散介质为水，引发剂和乳化剂均为水溶性。非常规乳液聚合包含无皂乳液聚合和反相乳液聚合等，前者不使用乳化剂或仅使用极少量的乳化剂，后者以有机溶剂作为分散介质，单体一般为水溶性化合物，而引发剂和乳化剂一般为油溶性物质。通过乳液聚合所得到的聚合物乳液在涂料、黏合剂等领域均具有重要应用，许多聚合物材料如聚丙烯酸酯弹性体、丁苯橡胶等均通过乳液聚合制得。从聚合机理看，本体聚合、溶液聚合和悬浮聚合三种方法类似，而乳液聚合机理比较独特。

## (5) 缩聚反应

缩聚反应是官能团间的反应，除形成聚合物外，还伴有水、醇、氨等低分子副产品产生。缩聚反应的方法很多，下面主要介绍熔融缩聚、溶液缩聚、界面缩聚和固相缩聚。

① 熔融缩聚 与本体聚合相似，反应中不加溶剂，反应温度在原料单体和缩聚产物熔化温度以上（一般高于熔点  $10\sim 25^{\circ}\text{C}$ ）进行的缩聚反应叫熔融缩聚。其特点是反应温度高，一般在  $200^{\circ}\text{C}$  以上，比生成的聚合物熔点高  $10\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。此时，不仅单体原料处于熔融状态，而且生成的聚合物也处于熔融状态。高温有利于提高反应速率和排除低分子副产物。由于未采用溶剂，减少了溶剂蒸发的损失，有利于降低成本、减少环境污染。一般用于室温下反应速率很小的可逆缩聚反应，如尼龙-6、尼龙-66 和涤纶。

② 溶液缩聚 当单体或缩聚产物在熔融温度下不够稳定而易分解变质时，为降低反应温度，可使缩聚反应在某种适当溶剂中进行，此即溶液缩聚。根据反应温度，溶液缩聚可分为高温溶液缩聚和低温溶液缩聚。前者一般为可逆平衡缩聚，其原料可为二元羧酸、二元醇或二元胺等，用以合成芳香族高熔点的聚酯、聚酰胺等。后者则是用高反应活性的原料，如二酸双酰氯、二异氰酸酯和二氧化丙二烯等与二元醇、二元胺等反应，一般属于不可逆缩聚。按照缩聚产物在溶剂中的溶解情况，又可分为均相溶液缩聚和非均相溶液缩聚。与熔融



缩聚法相比，溶液缩聚法缓和、平稳，有利于热交换，避免了局部过热现象。此外，溶液缩聚过程中无需高真空。由此制备的聚合物溶液可直接作为清漆或膜材料使用，也可作为纺丝液纺制成纤维。溶液缩聚是当前工业生产缩聚物的重要方法，也被广泛用于合成那些熔点接近其分解温度的聚合物，如聚芳酯和全芳族尼龙等。此外，许多新型耐高温材料如聚砜、聚酰亚胺、聚苯硫醚等也都采用溶液缩聚方法制备。

③ 界面缩聚 又称相间缩聚，是在多相（一般为两相）体系中，在相的界面处进行的缩聚反应。即界面缩聚是将两种单体分别溶解在两种互不相溶的溶剂（如水和烃类溶剂）中，反应时将两种单体溶液倒在一起，反应即发生在两相的界面处。这是一种复相反应，一般属于扩散控制。根据搅拌状况，界面缩聚分静态界面缩聚和动态界面缩聚。其中，静态界面缩聚无需搅拌，聚合物在界面生成，反应速率由扩散控制；动态界面缩聚则是在搅拌的条件下使两相能很好地混合，形成几乎是无限大的界面，使聚合反应在短期内完成。动态界面缩聚比静态界面缩聚对原料的摩尔比和纯度要求更高，但对溶剂和聚合物类型有较大的选择范围。

④ 固相缩聚 固相缩聚有三种情况：a. 缩聚反应在原料单体熔点以下进行，这是真正的固相缩聚。在这种情况下，固体的结构会影响缩聚反应的速度和生成聚合物的性质。b. 缩聚反应在高于单体熔点、低于生成聚合物的熔点以下进行。即反应的第一阶段在单体的熔融状态下进行，反应的第二阶段则是在第一阶段生成的低聚体的固相中进行。c. 环化反应：分两阶段进行。第一阶段由具有特殊结构的单体生成含有反应活性基团的线型聚合物分子（这一阶段通常在溶液中进行）。在排除溶剂后第二阶段反应在固相中进行，使大分子活性基团间反应，并在聚合物链上生成环。体型缩聚反应也属于这种类型。固相缩聚法特别适用于那些熔点很高或在熔点以上易于分解的单体的缩聚，适用于耐高温聚合物，特别是无机聚合物的制备。

#### 1.1.5.3 聚合物分离（含单体和溶剂回收）

通过上述实施方法得到的聚合物体系一般为聚合物、未反应单体、引发剂（或催化剂）残渣、反应介质（水或有机溶剂）等的混合体系。而杂质的存在将严重影响聚合物的加工和使用性能。为提高产品纯度，获得较为纯净的聚合物，降低原材料消耗，必须将聚合物与这些杂质分离，并将溶剂和残留单体进行脱除和回收。合成聚合物的分离主要包括：未反应单体的脱除与回收，溶剂的脱除与回收、引发剂和其他助剂及低聚物的脱除等。其分离过程分为两类，即脱除挥发份（如残留单体和低沸点有机溶剂等）和将聚合物从液体介质中分离。后者又包括化学破坏凝聚分离和离心分离。脱除挥发份的目的是脱除未反应的单体和低沸点有机溶剂，分离原理是把挥发份从液相转变为气相，分离效率由液相和气相在界面的浓度差和扩散系数来决定，最终可达到的浓度则由气液平衡所决定；化学凝聚分离是利用合成高聚物混合体系中的某些组分与酸、碱、盐或溶剂（沉淀剂）作用，破坏原有的混合状态，使固体聚合物析出，从而将聚合物分离；离心分离方法的原理则是借助于重力、离心力以及流体流动所产生的力作用于粒子、液体或液体与粒子的混合物上。由于这些作用力对作用对象产生的效果不同，从而使聚合物粒子与流体分离。对于某些场合，如通过乳液聚合得到的聚合物乳液和通过溶液聚合得到的聚合物溶液用作涂料、黏合剂、油墨等精细化学品领域时，只需将未反应单体分离即可，若反应转化率很高，且微量单体的存在不会影响使用效果时，则可直接使用而无需分离。

#### 1.1.5.4 聚合物后处理（含洗涤、干燥、造粒等）

经脱挥发份、凝聚或离心分离后的聚合物含有一定量的可溶性杂质（如引发剂、乳化剂