第二章 高分子材料的物理化学性质

第一节　高分子溶液的理化性质

应用



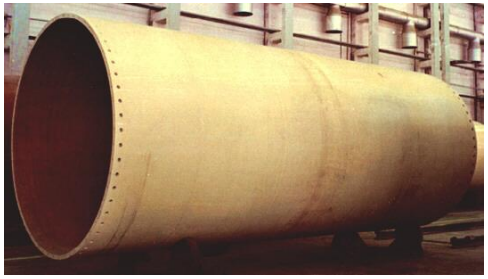
粘合剂



涂料



溶液纺丝



增塑





共混

研究高分子溶液的意义

- *高分子浓溶液*　　*浓度*＞5%
  - 生产实践中
    - 纤维工业中的溶液纺丝；浓度一般在**15%**以上
    - 油漆、涂料和胶粘剂；浓度可达**60%**，
  - 浓溶液的流变性能与成型工艺的关系

- *高分子稀溶液*　　*浓度*＜**1%**
  - 具有重要的理论应用价值
    - 加强我们对高分子链结构以及结构与性能基本关系的认识。

一. 溶解与溶胀

由于聚合物分子量大，具有多分散性，可有线形、支化和交联等多种分子形态，聚集态又可表现为晶态、非晶态等，因此聚合物的溶解现象比小分子化合物复杂的多，具有许多与小分子化合物溶解不同的特性：

一是溶胀

- 首先是溶剂小分子渗透进入高分子内部，撑开分子链，增加其体积，形成溶胀的聚合物。

二是溶解

- 若聚合物与溶剂分子之间的作用力大于聚合物分子间的作用力，溶剂量充足时，溶胀的聚合物则可继续进入溶解阶段，此时，随着溶剂分子不断渗入，溶胀的聚合物逐渐分散成真溶液。

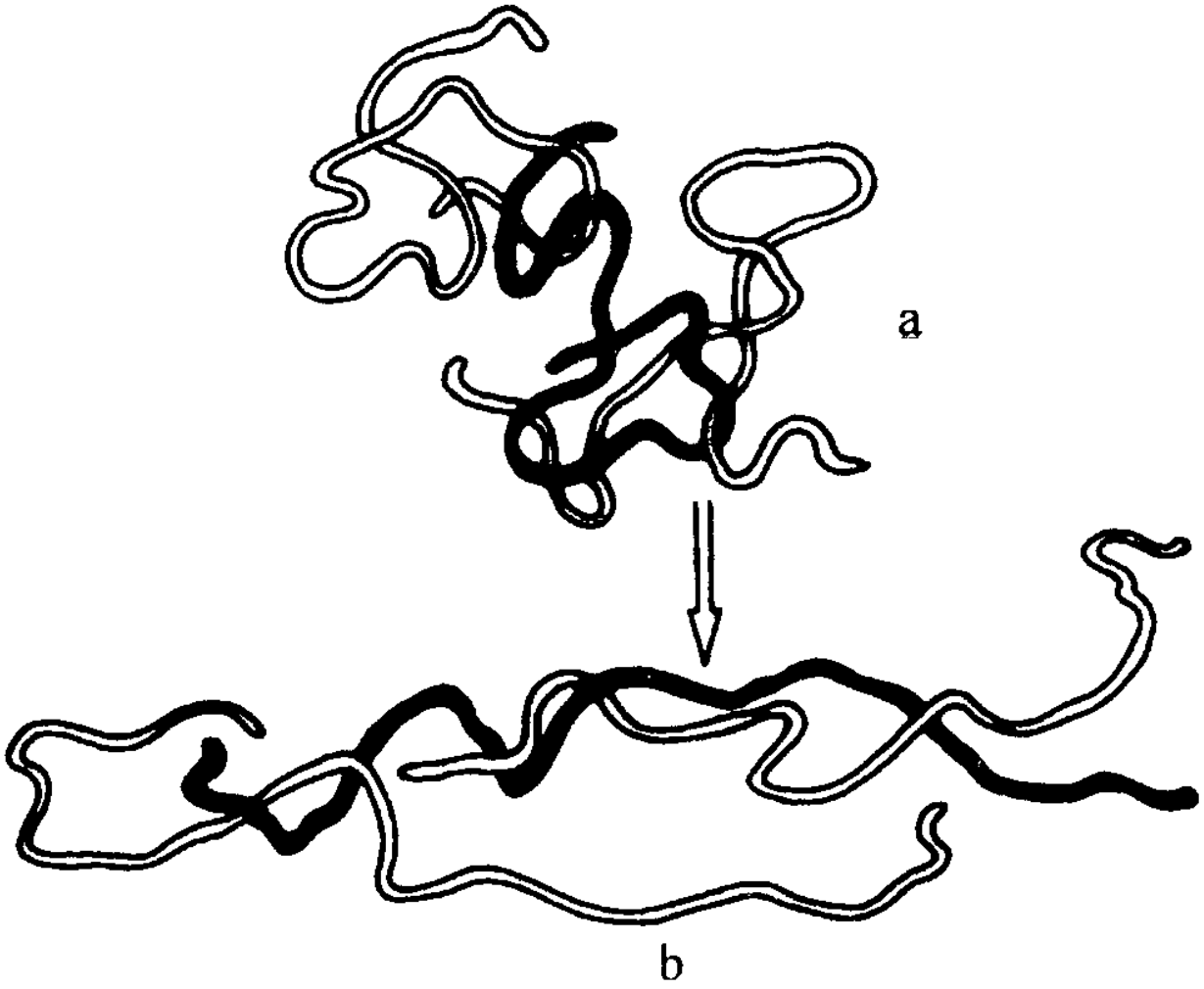


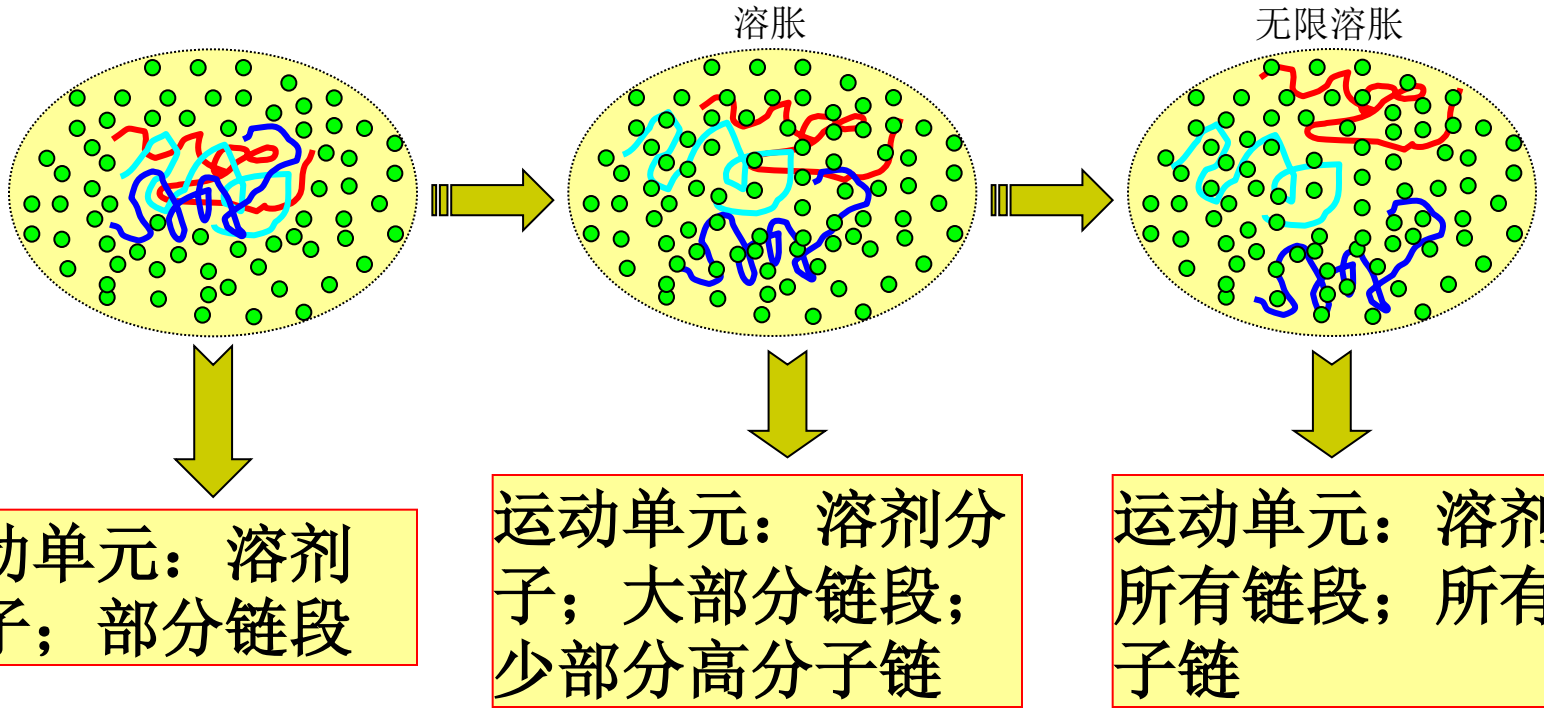
图 3-1　高分子在良溶剂中的溶解图像

a—溶胀；b—溶解

● **非晶态高聚物的溶解:**溶胀和溶解

条件：足够量的溶剂、一定量的非晶态高聚物

溶解过程与运动单元：



溶解过程的关键步骤是溶胀。其中无限溶胀就是溶解，而有限溶胀是不溶解。

●结晶高聚物的溶解

▲非极性结晶高聚物的溶解:晶体熔融再溶解

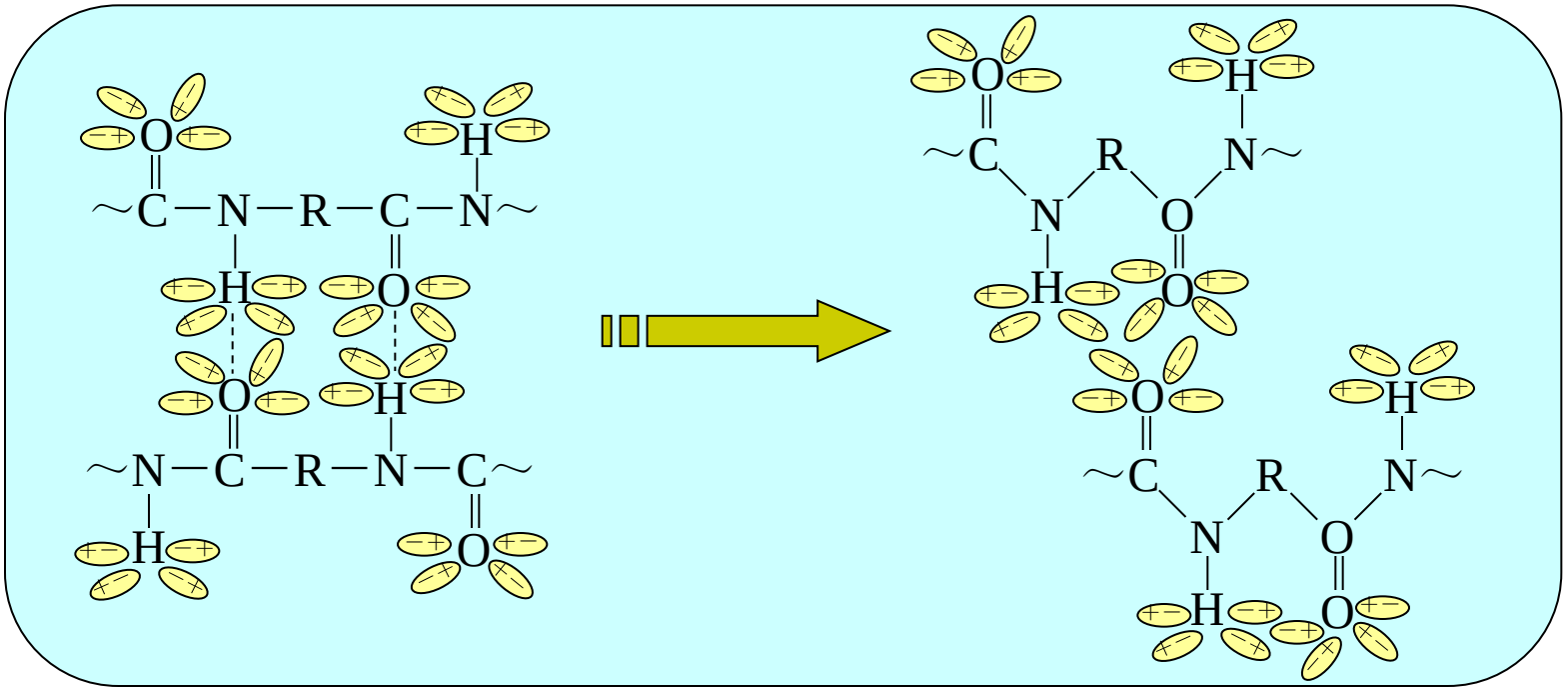
条件：足够量的溶剂，一定量的非极性结晶高聚物，并且加热到熔点附近。

溶解过程：加热使结晶熔化，再溶胀、溶解。

▲极性溶解高聚物的溶解

条件：足够量的强极性溶剂，一定量的极性结晶高聚物，不用加热。

溶解过程：通过溶剂化作用溶解。



- **交联聚合物的溶解:**溶胀平衡

  由于三维交联网的存在而不会发生溶解。其溶胀部分取决聚合物的交联度，交联度增大，溶胀度变小。

- **聚合物的溶解度与分子量有关。**

  一般分子量越大，溶解度越小；反之，溶解度越大。分子量相同时，支化的比线型的更易溶解。

二. 聚合物溶解过程的热力学

聚合物的溶解过程就是高分子与溶剂相互混合的过程，恒温恒压下，

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

溶解自发进行的必要条件 $\Delta G_M \leqslant 0$，

溶解过程中 $\Delta S_m > 0$

因此，是否能溶取决于 ΔH_M

(a) 极性高聚物溶于极性溶剂中，如果有强烈相互作用，一般会放热，$\Delta H_M < 0$, 从而溶解过程自发进行。

(b) 大多数高聚物溶解时，$\Delta H_M > 0$, 从而溶解过程能自发进行取决于ΔH_M 和$T\Delta S_M$的相对大小

$\Delta H_M < T\Delta S_M$ 能进行溶解。ΔH_M 越小越有利于溶解的进行

如何计算ΔH_M？

Hildebrand equation

对于非极性聚合物溶解于非极性溶剂中(或极性很小的体系), 假设溶解过程没有体积的变化, 则有:

$$\Delta H_M = \varphi_1 \varphi_2 [\delta_1 - \delta_2]^2 V_M$$

φ_1, φ_2 – 分别为溶剂和高分子的体积分数

δ_1, δ_2 – 分别为溶剂和高分子的溶度参数

V_M – 混合后的体积

溶度参数

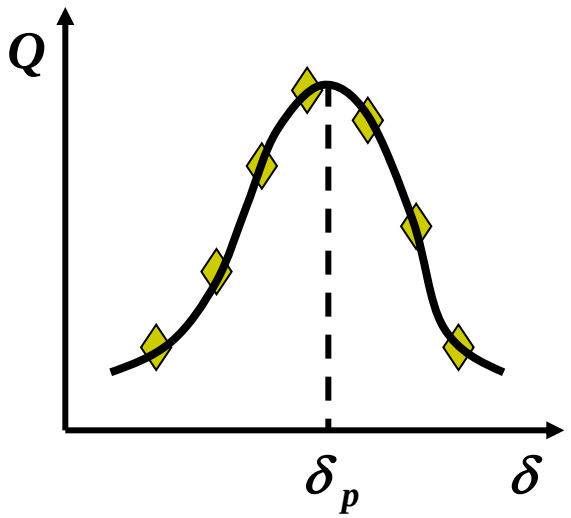
溶度参数 $\delta = \varepsilon^{1/2} = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}}$

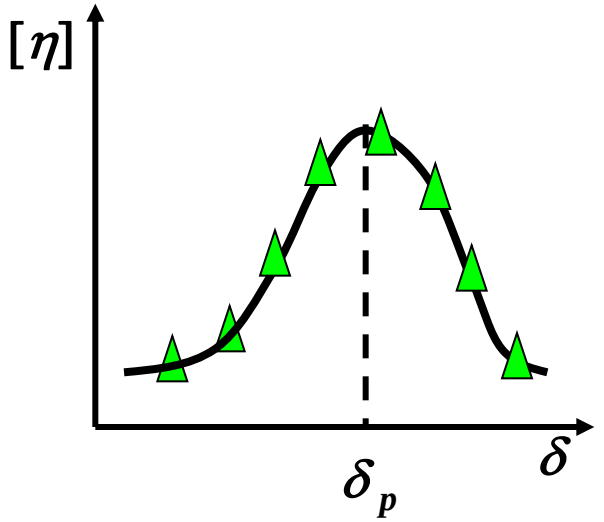
混合溶剂的溶度参数 $\delta_{混} = \phi_1\delta_1 + \phi_2\delta_2$

高分子没有气态，如何测定*CED*或δ？

溶度参数δ的测定

- 溶胀法
- 粘度法





三. 溶剂的选择

1.“溶度参数相近”原则（对于非极性非晶态聚合物适用）

聚合物与溶剂两者的溶度参数相差值在±1.5以内可以溶

2.“极性相近”原则

对于非晶态的极性高聚物，既要符合溶度参数相近原则，又要符合“极性相近”的原则.

3.溶剂化原则

溶剂化作用是溶剂与溶质相接触时，分子间产生相互作用力，此作用力大于溶质分子内聚力，从而使溶质分子分离，并溶于溶剂中。

溶剂的选择（3个原则）

（一）极性相近原则（相似相溶）

e.g.

PVA → **H_2O，C_2H_5OH** √

PVA ✗ **苯，汽油**

PS ✗ **ROH，CH_3COCH_3**

PS → **苯，甲苯，苯乙烯** √

（二）溶度参数相近原则

$\delta = \sqrt{\text{内聚能密度}}$　　表征分子间作用力大小的物理量

表征分子间作用力

e.g.

PVC(δ =9.7) —溶→ 环己酮（ δ ＝9.3）

PC(δ =9.5) —溶→ 二氯甲烷（ δ ＝9.7）

（聚碳酸酯）

（三）溶剂化原则

聚合物链上的基团or原子与溶剂链上的基团or原子间的作用力要大于它们各自间的作用力。

PVC(亲电体)　　环己酮（ 给电体）

互斥

PC(给电体)　　二氯甲烷（ 亲电体）

四、高分子溶液的性质

特点

（1）稀溶液 大多稳定，溶质以分子的形式分散在溶剂中

溶质与溶剂形成单相体系，具有热力学稳定性。

（1%以下认为是稀aq)

（2）浓aq 粘度大，稳定性较低，有时长期放置可能有高分子析出。（浓aq > 20%)

（3）浓度较大时，可能会发生胶凝，从而从流动态转变为半固体的“冻胶”状态。

五. 凝胶

- 海参有一个特性：如果有谁用手去碰一下它柔软的身体，它就会一下变得象木头一样坚硬，但如果将它在手中紧捏一会，它就会慢慢地溶变成滑溜溜的液体从你手中逃走。



- 隐型眼镜是由凝胶制作而成的



- 定义：凝胶是指溶胀的三维网状结构高分子，即聚合物分子间相互连结，形成空间网状结构，而在网状结构的孔隙中又填充了液体介质。

- 简单地说,凝胶是由液体与高分子网络所组成的。由于液体与高分子网络的亲和性，液体被高分子网络封闭在里面，失去了流动性，因此凝胶能象固体一样显示出一定的形状。

（一）凝胶的结构和性质

1、凝胶的结构和类型

物理凝胶：由非共价键交联形成，加热可以拆散范德华力交联，使冻胶溶解。

化学凝胶：是高分子链之间以化学键形成的交联结构的溶胀体，加热不能溶解也不能熔融。

胶凝作用

浓aq { 冷却 / 加热 } —可能会→ 粘度↑ ⟶ （半）固态

1、这种高分子溶液失去流动性时，所呈现的半固体状态称为凝胶。

2、此过程称为胶凝。

影响胶凝作用的因素：浓度、温度、电解质。

2、凝胶的性质

（1）触变性：物理凝胶受外力作用，网状结构被破坏而变成流体，外部作用停止后，又恢复成半固体凝胶结构，这种凝胶与溶胶相互转化的过程，称为触变性。

（2）溶胀性：指凝胶吸收流体后自身体积明显增大的现象，是弹性凝胶的重要特性。

（3）脱水收缩性：溶胀的凝胶在低蒸气压下保存，流体缓慢地自动从凝胶中分离出来的现象。

（4）透过性：凝胶与流体性质相似，可以作为扩散介质。

性质

（1）溶胀性 可吸收比自身重几百倍重量的水，但不流出

（2）脱水性收缩

已溶胀的凝胶 $\xrightarrow[\text{Or 温度}]{\text{pH}}$ 脱水收缩 + H_2O

e.g. 聚丙基丙烯酰胺 < 32℃溶胀 $\xrightarrow{32℃}$ 突然收缩

自调式药物吸收系统

（3）透过性 溶胀后，容许一些分子通过，可做药用材料

e.g.
- 凝胶与drug混合，直接 成型
- 凝胶成型 $\xrightarrow{\text{药液中}}$ 浸泡使用

e.g. 软接触镜：聚甲基丙烯酸羟基酯，适于大分子药物

透过 + 一定阻力 ⇒ 控释

（二）功能水凝胶

1.水凝胶的结构及分类

a.三维高分子网络与溶剂组成的体系

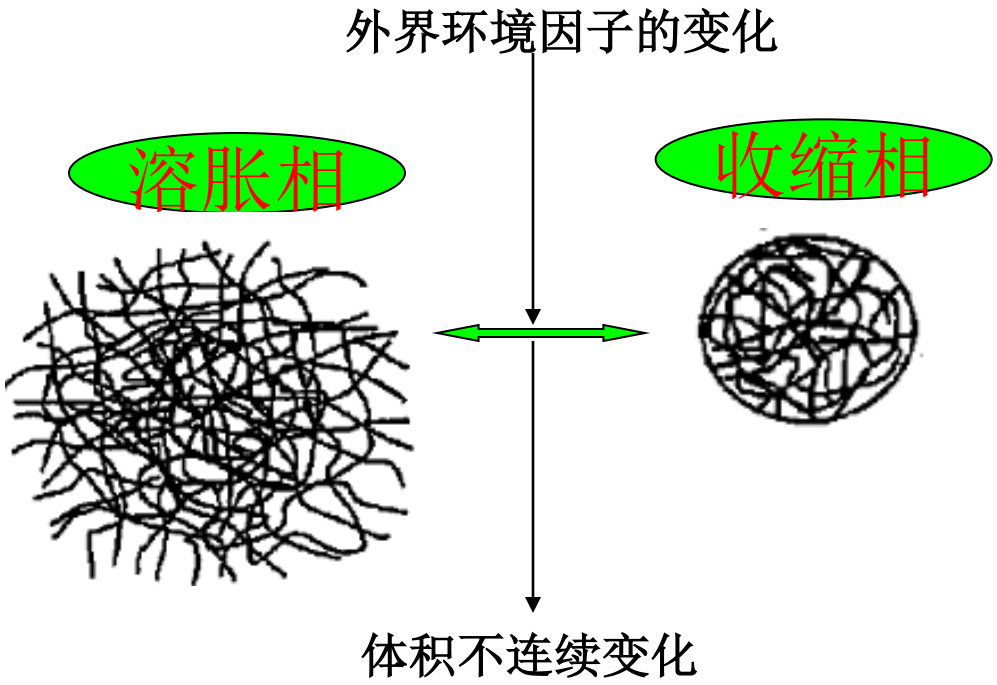
水凝胶是一种在水中显著溶胀、保持大量水分的亲水性凝胶。

b.含有亲溶剂性基团，可被溶剂溶胀

结构中通常中：－OH、－CONH－、－$CONH_2$、－COOH和－SO_3H等亲水基团。

c.最大的特点:体积相转变

功能高分子凝胶的体积相转变

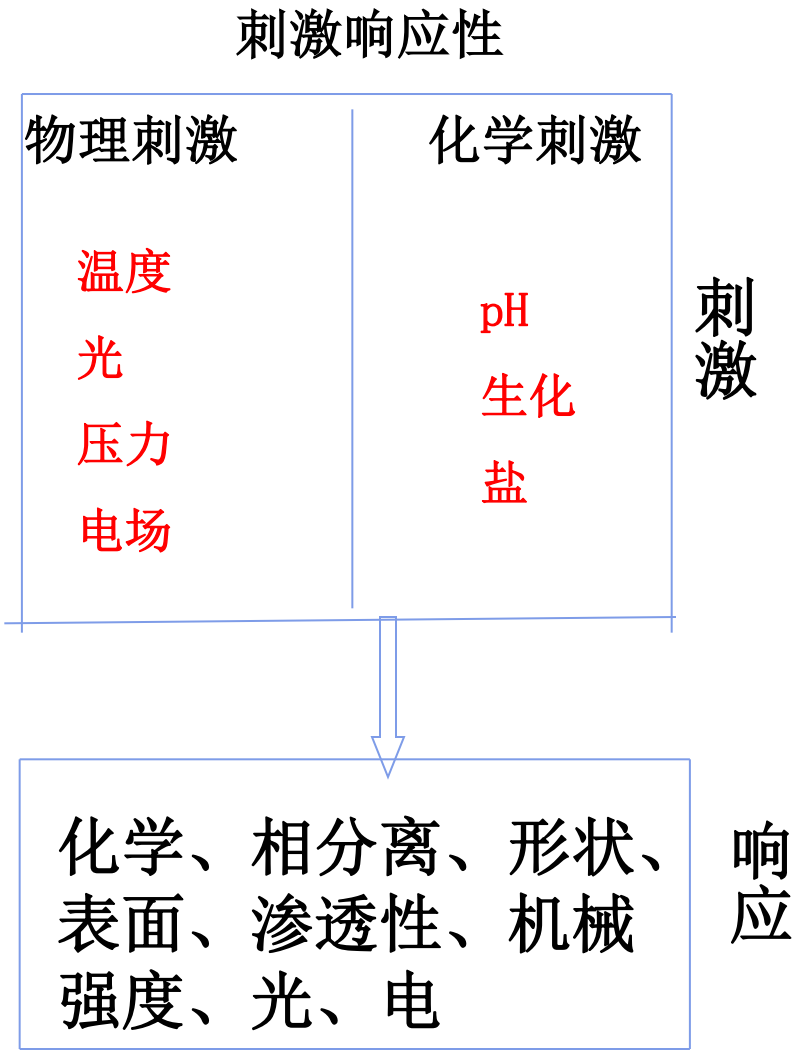


- 内因： 范德华力、氢键、疏水作用及静电作用力----相互组合和竞争

分类：

- 来源
  - 天然水凝胶
  - 合成水凝胶
- 性质
  - 电中性水凝胶
  - 离子型水凝胶
    - 阳离子型
    - 阴离子型
    - 两亲离子型
- 对外界刺激的应答情况的不同
  - 传统水凝胶
  - 智能水凝胶

智能高分子凝胶的刺激响应性与分类



分类

- pH响应性凝胶
- 生化响应性凝胶
- 盐敏凝胶

- 温度响应性凝胶
- 光响应性凝胶
- 压力敏感性凝胶
- 电场响应性凝胶

2、水凝胶的溶胀行为及其影响因素

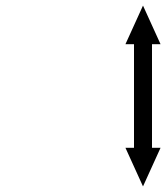
（1）水凝胶在水中可显著溶胀

（2）某些水凝胶的溶胀性随外界溶胀条件的变化而发生变化

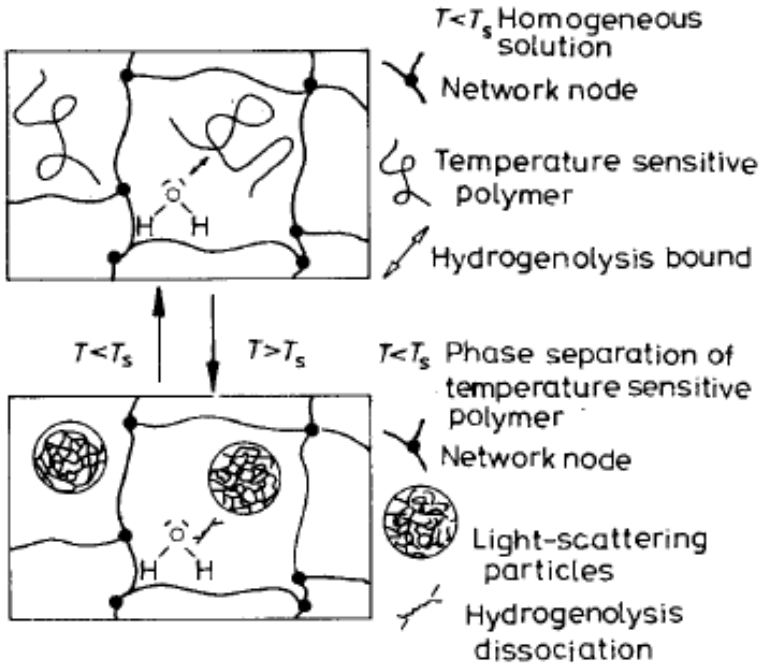
3、水凝胶的应用

智能高分子凝胶的应用--调光材料&组织培养

低温透明

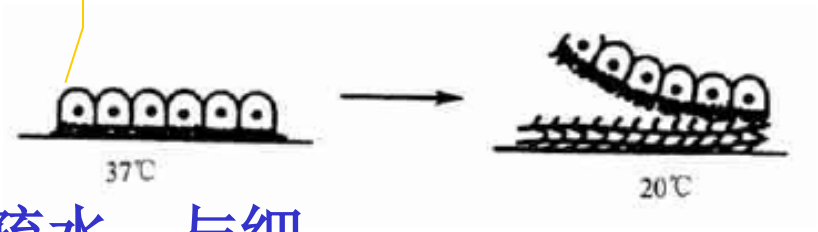


高温白浊化



调光材料

细胞



组织培养

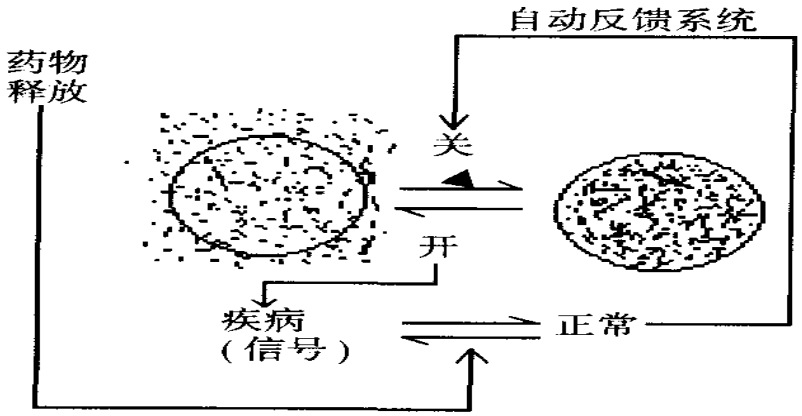
凝胶表面疏水，与细胞亲和

凝胶表面亲水，与细胞脱落

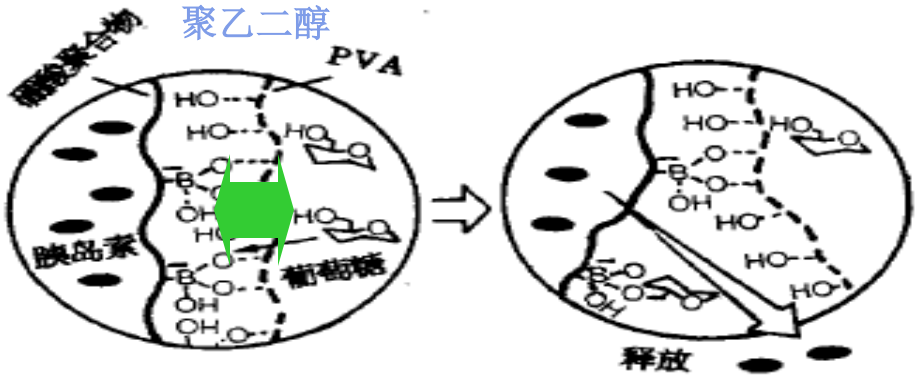
智能高分子凝胶的应用--智能药物释放系统

刺激响应脉冲释放

释放机理



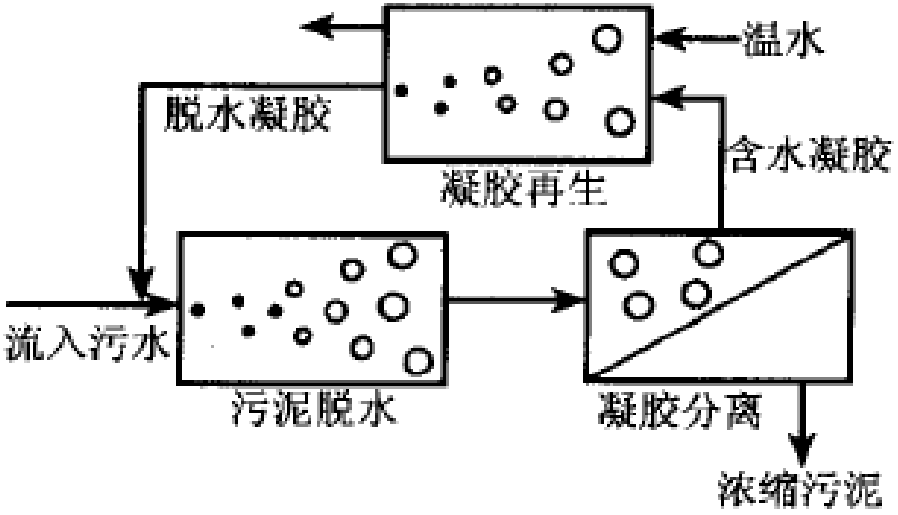
❖葡萄糖响应高分子配合物形成的胰岛素释放微囊



感知葡萄糖浓度 ⟶ 交换键合释放药物 ⟶ 患者的血糖浓度维持正常水平

智能高分子凝胶的应用--环境工程

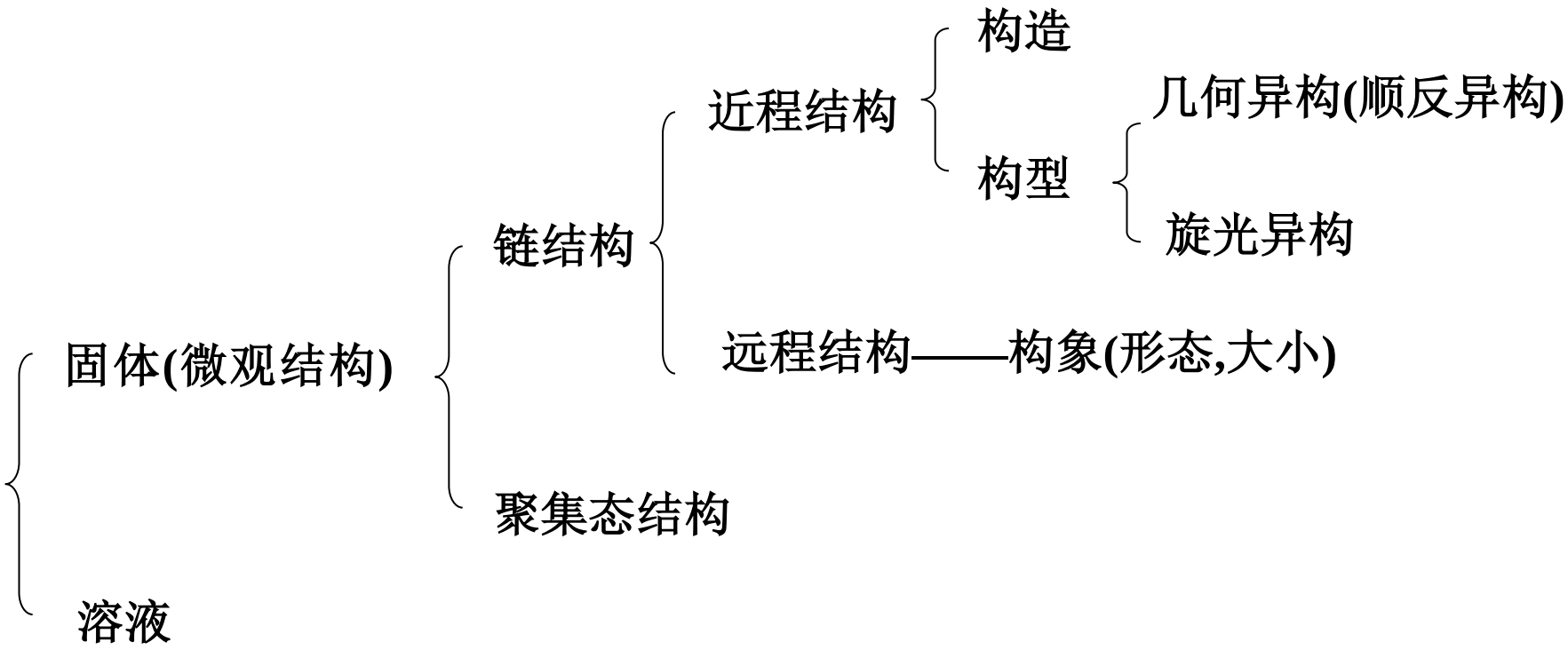
溶胀收缩循环



凝胶用于污泥脱水过程

第二节 聚合物的力学状态及高分子材料的力学性质

- 高聚物的结构



为了研究高聚物的宏观性质（力学、电子、光子等方面性能），只了解高聚物的结构还不行，还必须弄清高聚物分子运动的规律，才能将微观结构与宏观结构性能相结合，才能了解高聚物结构与性能的内在联系。

先看二个例子：

- PMMA：室温下坚如玻璃，俗称有机玻璃，但在100℃左右成为柔软的弹性体

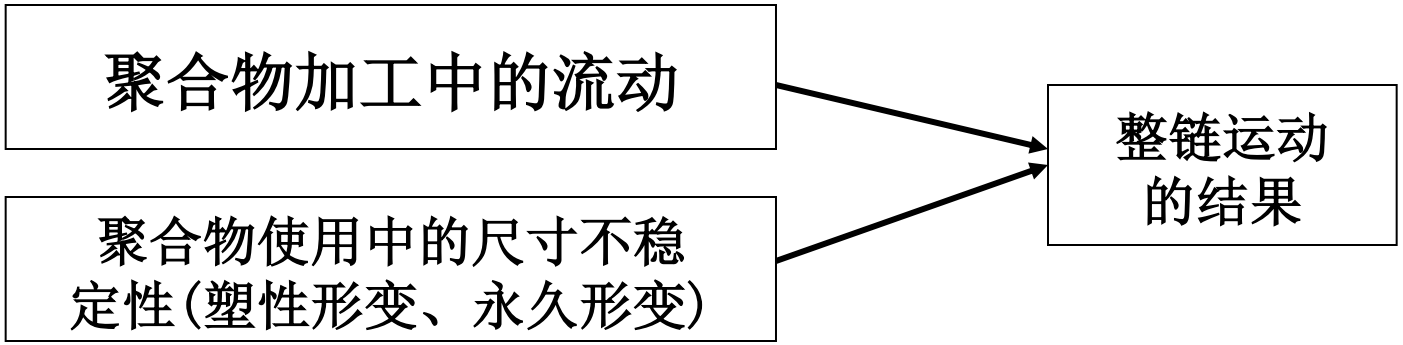
- 结构材料橡胶：室温下是柔软的弹性体，但在-100℃左右为坚硬的玻璃体

一、 高聚物分子运动的特点

（一）运动单元的多重性

1. 整链的运动

以高分子链为一个整体作质量中心的移动，即分子链间的相对位移。



2. 链段的运动

由于主链σ 键的内旋转，使分子中一部分链段相对于另一部分链段而运动，但可以保持分子质量中心不变（宏观上不发生塑性形变）。

高弹性：链段运动的结果（拉伸—回复）

流动性：链段协同运动，引起分子质心位移

3. 链节的运动

指高分子主链上几个化学键（相当于链节）的协同运动，或杂链高分子的杂链节运动

4. 侧基、支链的运动

侧基、支链相对于主链的摆动、转动、自身的内旋转。

（二） 分子运动的时间依赖性

物质从一种平衡状态 —外场作用下，通过分子运动→ 与外界条件相适应的另一种平衡状态

- 低分子是瞬变过程
  - 此过程只需 10^{-9} ～ 10^{-10} 秒。
- 高分子是速度过程
  - 需要时间
    - 松弛过程

（三）分子运动的温度依赖性

1. 活化运动单元

温度升高，增加了分子热运动的能量，当达到某一运动单元运动所需的能量时，就激发这一运动单元的运动。

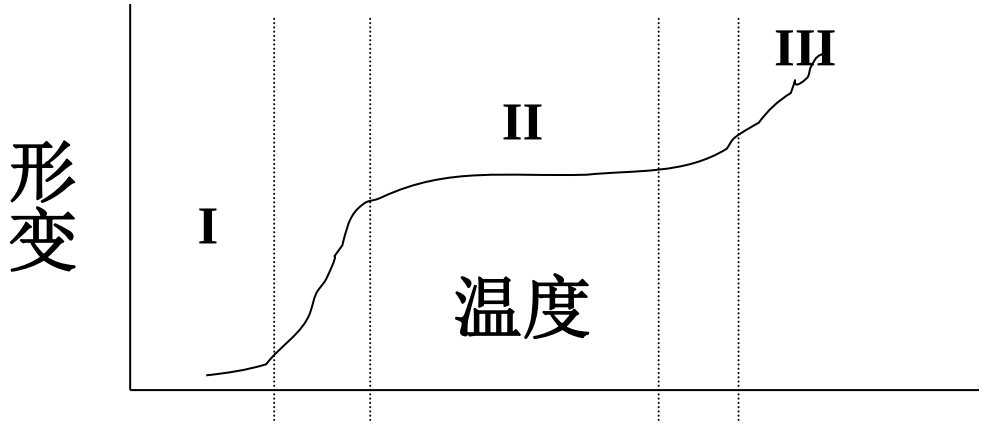
2. 增加分子间的自由空间

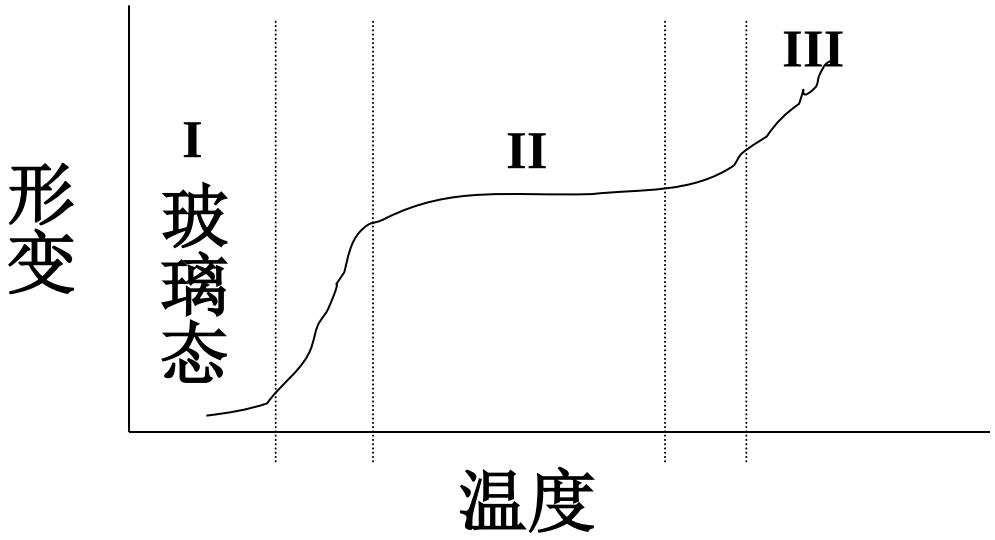
温度升高，高聚物发生体积膨胀，自由空间加大。当自由空间增加到某种运动单元所需的大小时，这一运动单元便可自由运动。

二、高分子的物理状态

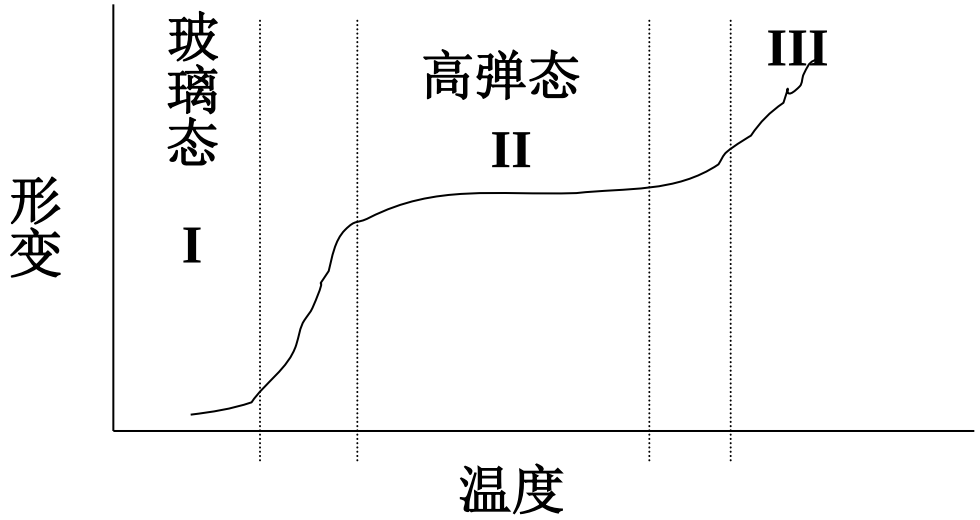
若对某一非晶态聚合物试样施加一恒定外力，观察试样在等速升温过程中发生的形变与温度的关系，便得到该聚合物试样的温度--形变曲线（或称热--机械曲线）。

非晶态聚合物典型的热--机械曲线如下图，存在两个斜率突变区，这两个突变区把热-机械曲线分为三个区域，分别对应于三种不同的力学状态。

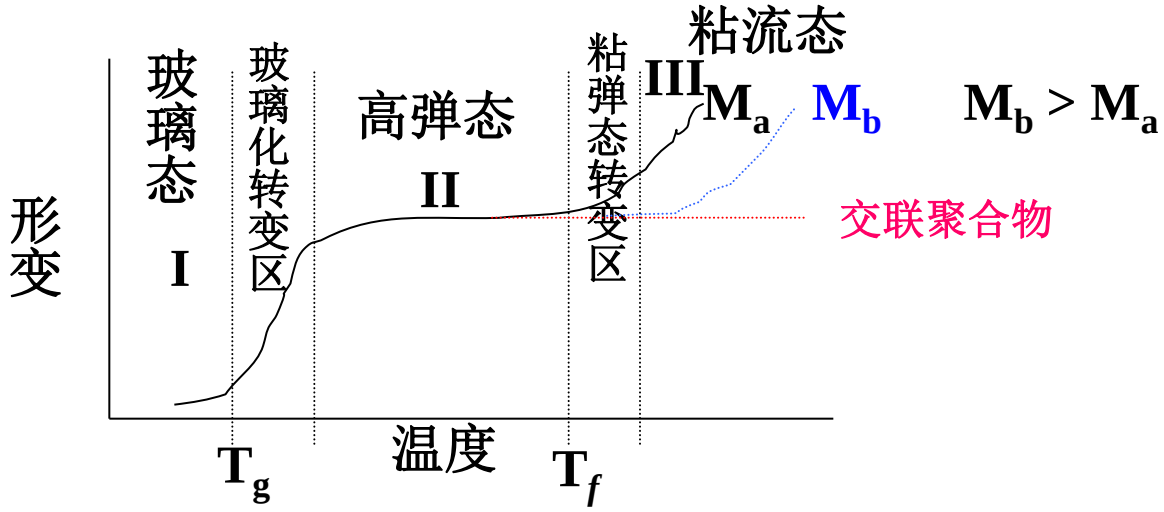




在区域I，温度低，聚合物在外力作用下的形变小，具有虎克弹性行为，形变在瞬间完成，当外力除去后，形变又立即恢复，表现为质硬而脆，这种力学状态与无机玻璃相似，称为玻璃态。



随着温度的升高，形变逐渐增大，当温度升高到某一程度时，形变发生突变，进入区域II，这时即使在较小的外力作用下，也能迅速产生很大的形变，并且当外力除去后，形变又可逐渐恢复。这种受力能产生很大的形变，除去外力后能恢复原状的性能称高弹性，相应的力学状态称高弹态。



由玻璃态向高弹态发生突变的区域叫玻璃化转变区，玻璃态开始向高弹态转变的温度称为玻璃化转变温度，以Tg表示。

当温度升到足够高时，聚合物完全变为粘性流体，其形变不可逆，这种力学状称为粘流态。高弹态开始向粘流态转变的温度称为粘流温度，以T_f表示，其间的形变突变区域称为粘弹态转变区。分子量越大，T_f越高。交联聚合物由于分子链间有化学键连接，不能发生相对位移，不出现粘流态。

玻璃态、高弹态和粘流态称为聚合物的力学三态。

聚合物力学三态的分子运动特点：

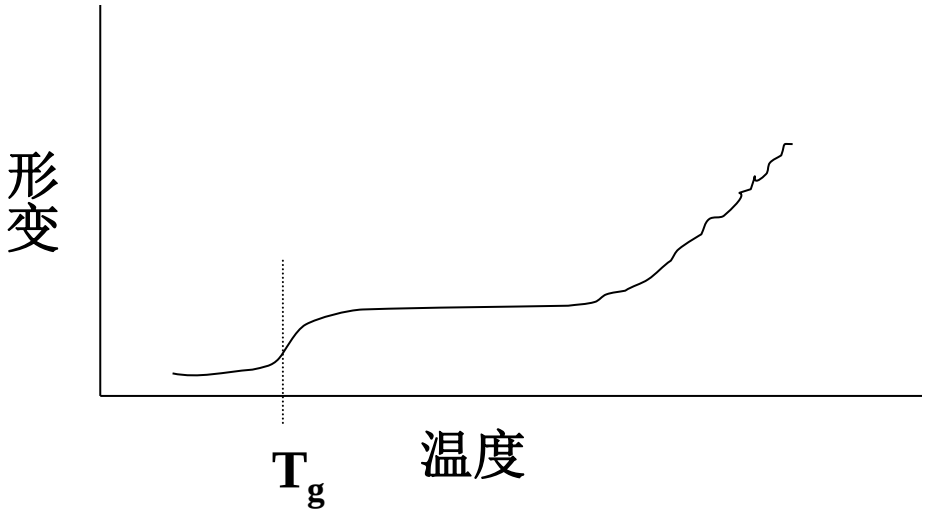
玻璃态：温度低，链段的运动处于冻结，只有侧基、链节、链长、键角等局部运动，形变小；

高弹态：链段运动充分发展，形变大，可恢复；

粘流态：链段运动剧烈，导致分子链发生相对位移，形变不可逆。

晶态聚合物的力学状态及其转变

在轻度结晶的聚合物中，少量的晶区起类似交联点的作用，当温度升高时，其中非晶区由玻璃态转变为高弹态，可以观察到T_g的存在，但晶区的链段由于受晶格能的限制难以运动，使其形变受到限制，整个材料表现为由于非晶区的高弹态而具有一定的韧性，由于晶区的存在具有一定的硬度。



三、高分子的热转变

1、玻璃化温度

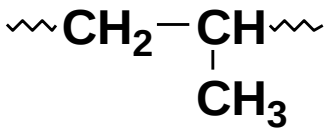
当聚合物从玻璃态到高弹态之间的转变称为玻璃化转变温度。

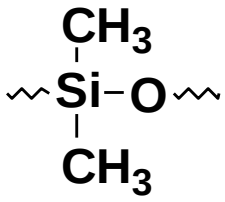
T_g是聚合物作为塑料使用的最高温度，橡胶使用的最低温度。

Tg的影响因素

（i）聚合物的结构：Tg是大分子链段运动开始的温度，而链段运动是通过主链单键的内旋转来实现，因此Tg与高分子链的柔顺性相关，柔顺性好，Tg低，柔顺性差，Tg高。

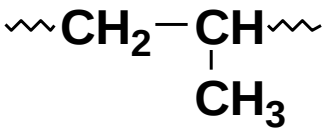
- a。主链结构：主链由饱和单键所组成的聚合物，如-C-C-，-C-N-，-C-O-，-Si-O-等，柔顺性较好，一般Tg不高：

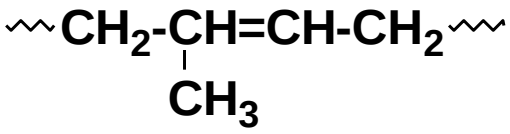




T_g (^oC)　　-18　　-50　　-123

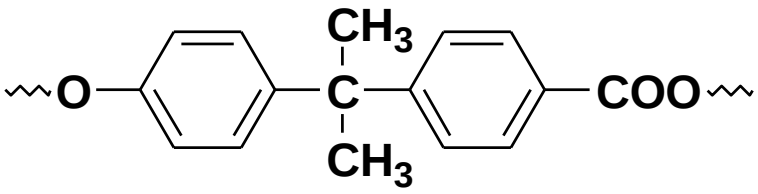
主链中引入孤立双键，可提高分子链的柔顺性，使Tg降低，如：



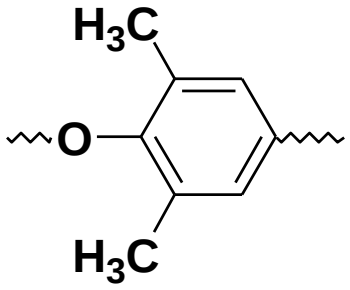


T_g (^oC)　　-18　　-73

主链中引入共轭双键、芳环或芳杂环，可提高分子链的刚性，Tg升高，如：



聚碳酸酯

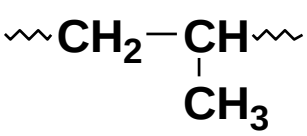


聚苯醚

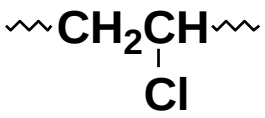
T_g (^oC)	150	220

b. 侧基或侧链：

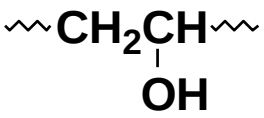
侧基的极性越强，数目越多，Tg越高，如：



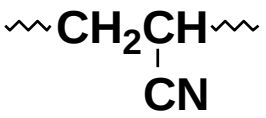
聚丙烯



聚氯乙烯



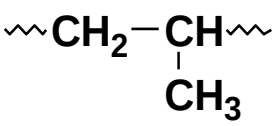
聚乙烯醇



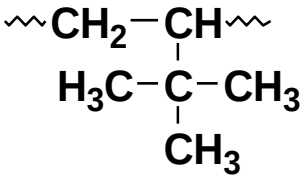
聚丙烯腈

T_g (^oC)	-18	81	85	90

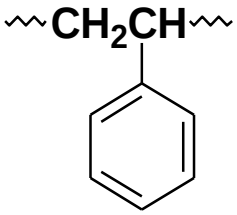
刚性侧基的体积越大，分子链的柔顺性越差，Tg越高，如：



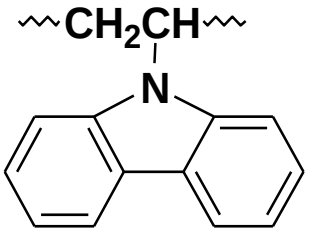
聚丙烯



聚(3,3-二甲基-1-丁烯）



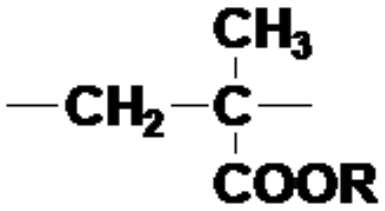
聚苯乙烯



聚乙烯基咔唑

T_g (^oC)	-18	64	100	208

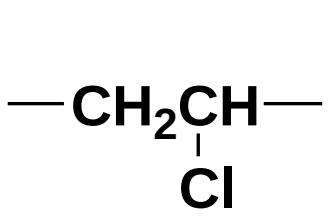
柔性侧链越长，分子链柔顺性越好，Tg越低，如：

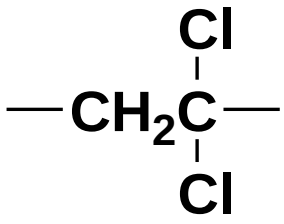


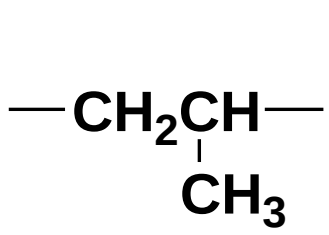
（聚甲基丙烯酸酯）

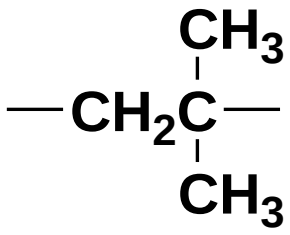
R =	-CH_3,	-C_2H_5,	-C_3H_7,	-C_4H_9,	-C_8H_{17},	-$C_{18}H_{37}$
T_g (°C)	105	65	35	20	-20	-100

如果是对称双取代，可提高分子链柔顺性，Tg下降，如：









T_g (°C)	81	-17	-18	-70

c. 分子量：　当分子量较低时，MW↗，Tg↗；当分子量足够大时，分子量与Tg无关。

d. 化学交联：　交联度↗，分子链运动受约束的程度↗，分子链柔顺性↘，Tg↗。

聚合物Tf的影响因素

T_f是高弹态向粘流态的转变温度，是加工成型的下限温度。

受多种因素的影响：

（1）分子链结构：凡是能提高高分子链柔顺性的结构因素均可使T_f下降；

（2）分子量的影响：T_f是整个分子开始运动的温度，M越大，内摩擦力越大，整个分子向某一方向运动的阻碍越大，T_f越高。

（3）外力大小及其作用时间： 外力↗，T_f↘；外力作用时间↗，有利粘性流动，相当于T_f下降。

（4）加入增塑剂可降低聚合物的T_f。

四、高分子材料的力学性能

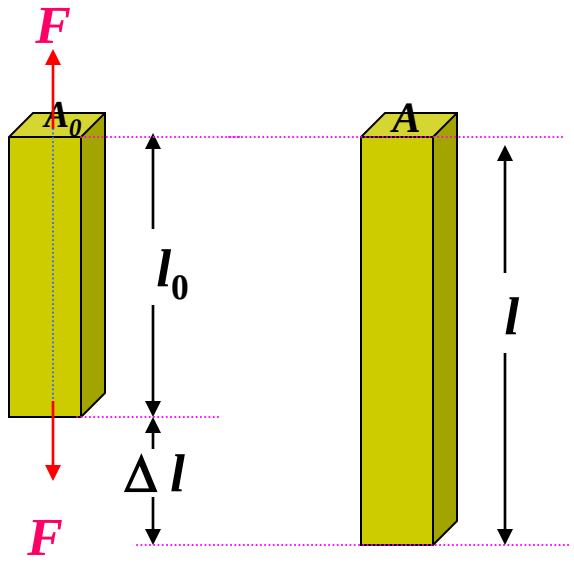
（一）弹性模量

应变：材料在受外力作用而不产生惯性移动时，物体相应外力所产生的形变为应变。

应力：材料宏观变形时，其内部产生与外力相抗衡的力，称为应力。

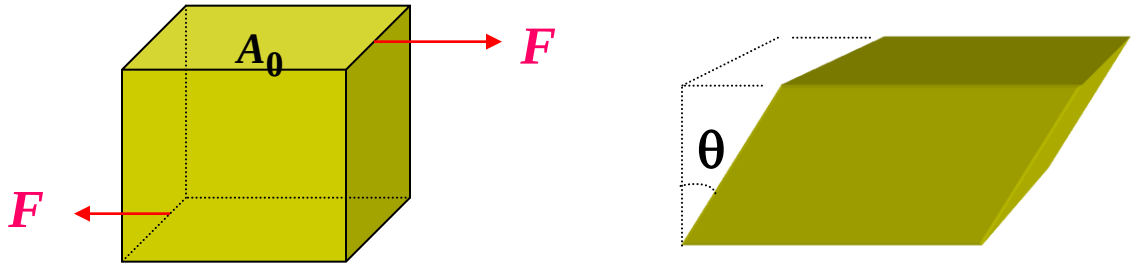
材料受力方式主要有以下三种基本类型：

简单拉伸



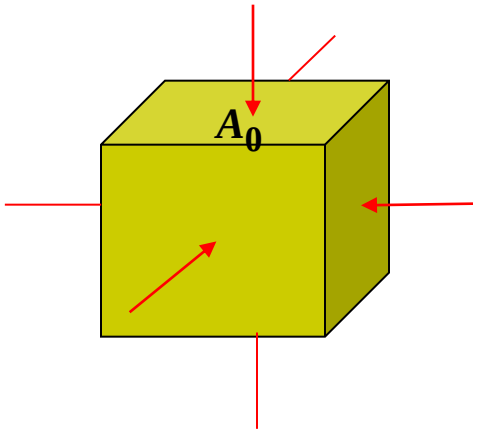
简单剪切

形状改变而体积不变



均匀压缩

体积改变而形状不变



弹性模量

指在弹性形变范围内单位应变所需应力的大小。是材料刚性的一种表征。分别对应于以上三种材料受力和形变的基本类型的模量如下：

拉伸模量（杨氏模量）E：$E = \sigma / \varepsilon$

剪切模量（刚性模量）G：$G = \sigma_s / \gamma$

体积模量（本体模量）B：$B = p / \gamma_V$

（二）硬度和强度

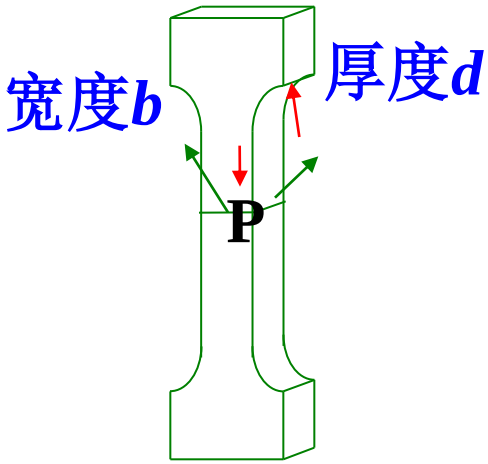
硬度：是衡量材料表面承受外界压力能力的一种指标。

硬度的大小与材料的拉伸强度和弹性模量有关。

强度：是衡量材料抵抗外力破坏的能力，是指在一定条件下材料所能承受的最大应力。

1、拉伸强度

衡量材料抵抗拉伸破坏的能力，也称拉伸强度。

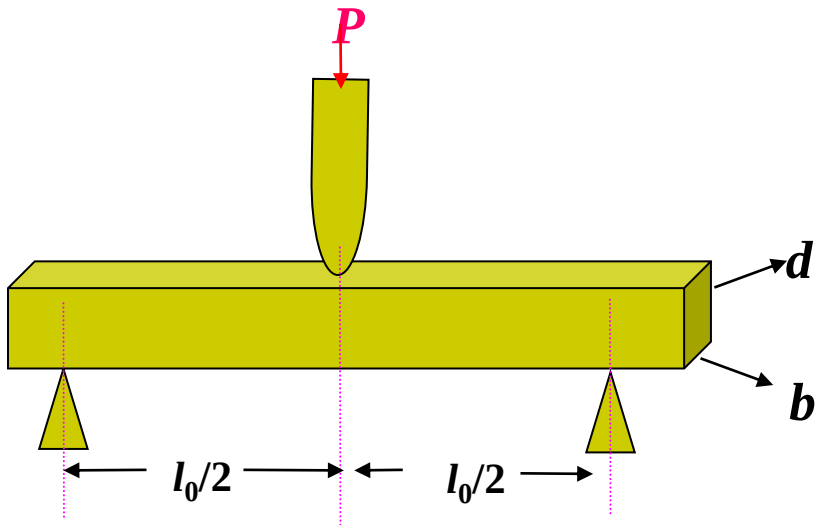


试样断裂前所受的最大负荷P与试样横截面积之比为抗张强度σ_t：$\sigma_t = P / b \cdot d$

2、抗弯强度

也称挠曲强度或弯曲强度。设试验过程中最大的负荷为P，则抗弯强度σ_f为：

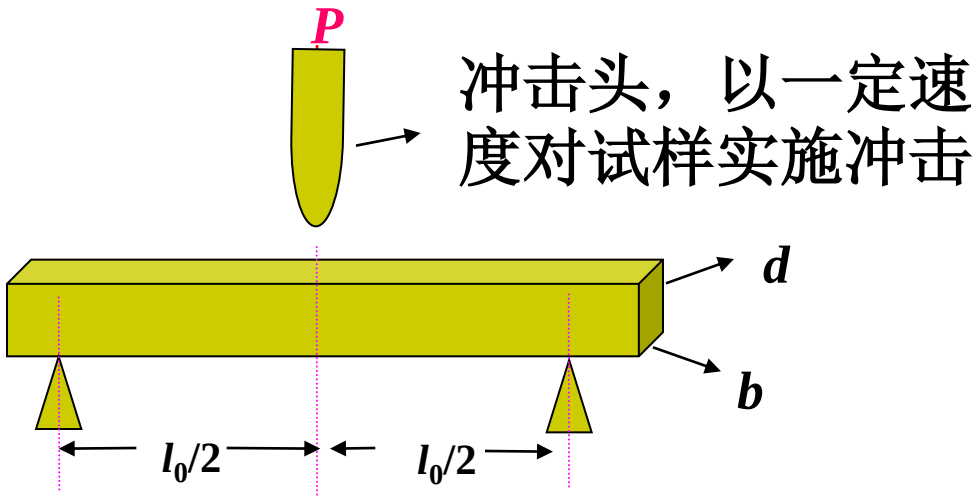
$$\sigma_f = 1.5Pl_0 / bd^2$$



抗弯强度测定试验示意图

3、冲击强度（σ_i）

冲击强度也称抗冲强度，定义为试样受冲击负荷时单位截面积所吸收的能量。是衡量材料韧性的一种指标。



4、聚合物强度的影响因素

（1）聚合物自身的结构：主链中引入芳杂环，可增加链的刚性，分子链易于取向，强度增加；适度交联，有利于强度的提高。

（2）结晶和取向：结晶和取向可使分子链规整排列，增加强度，但结晶度过高，可导致抗冲强度和断裂伸长率降低，使材料变脆。

（3）分子量：在一定范围内分子量增加，强度增加。

（4）应力集中：若材料中存在某些缺陷，受力时，缺陷附近局部范围内的应力会急剧增加，称为应力集中。应力集中首先使其附近的高分子链断裂和相对位移，然后应力再向其它部位传递。

（5）惰性填料：有时为了降低成本，在聚合物中加入一些只起稀释作用的惰性填料，如在聚合物中加入粉状碳酸钙。惰性填料往往使聚合物材料的强度降低。

（6）增塑：增塑剂的加入可使材料强度降低，只适于对弹性、韧性的要求远甚于强度的软塑料制品。

（7）外界因素：温度、外力作用速度和作用时间对强度都有影响。

（三）粘弹性

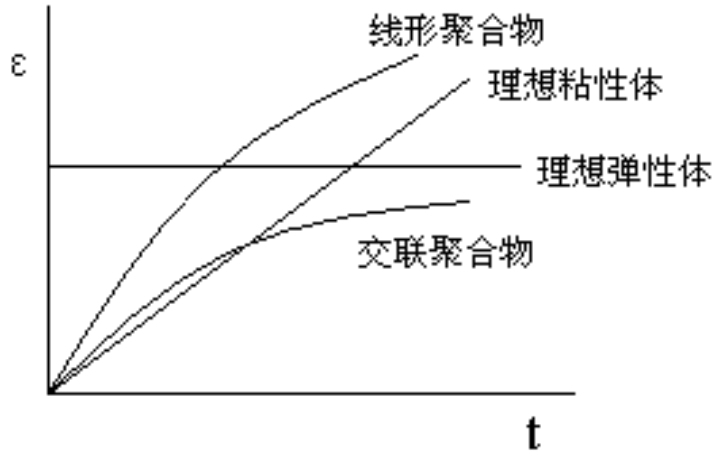


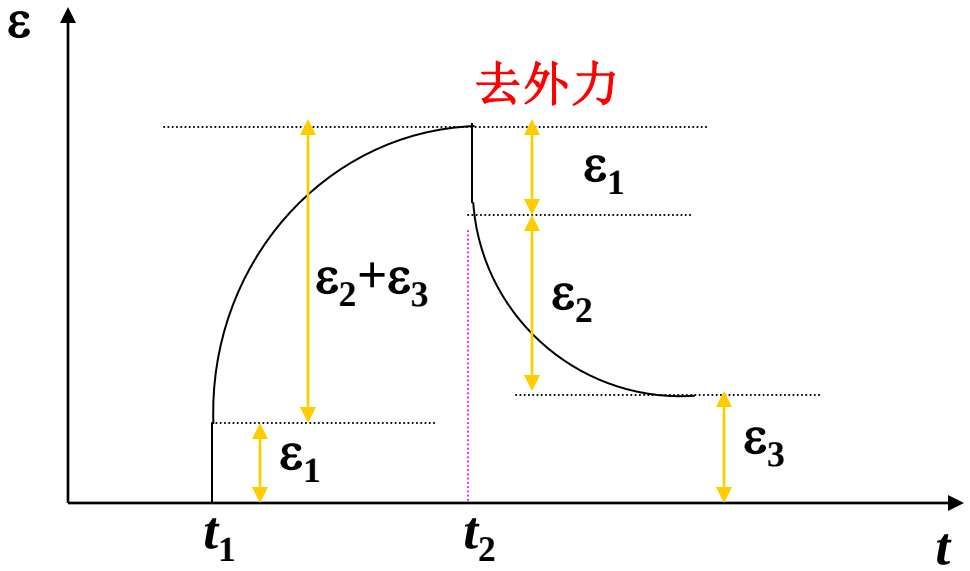
图 7-44 线形聚合物与交联聚合物的形变—时间曲线

高聚物力学性质随时间而变化的现象称为力学松弛或粘弹现象

粘弹性分类
- 静态粘弹性　　蠕变、应力松弛
- 动态粘弹性　　滞后、内耗

1、蠕变

在恒温下施加较小的恒定外力时，材料的形变随时间而逐渐增大的力学松弛现象。如挂东西的塑料绳慢慢变长。



应用：蠕变影响了材料的尺寸稳定性。

例如，精密的机械零件必须采用蠕变小的工程塑料制造；

相反聚四氟乙烯的蠕变性很大，利用这一特点可以用作很好的密封材料（即用于密封水管接口等的“生料带”）

2、应力松弛

所谓应力松弛，就是在固定的温度和形变下，聚合物内部的应力随时间增加而逐渐衰减的现象。

例如橡胶松紧带开始使用时感觉比较紧，用过一段时间后越来越松。也就是说，实现同样的形变量，所需的力越来越少。

应力松弛同样也有重要的实际意义。

成型过程中总离不开应力，在固化成制品的过程中应力来不及完全松弛，或多或少会被冻结在制品内。这种残存的内应力在制品的存放和使用过程中会慢慢发生松弛，从而引起制品翘曲、变形甚至应力开裂。

消除的办法是退火或溶胀（如纤维热定形时吹入水蒸汽）以加速应力松弛过程。

3. 滞后现象

当外力不是静力，而是交变力（即应力大小呈周期性变化）时，应力和应变的关系就会呈现出滞后现象。所谓滞后现象，是指应变随时间的变化一直跟不上应力随时间的变化的现象。

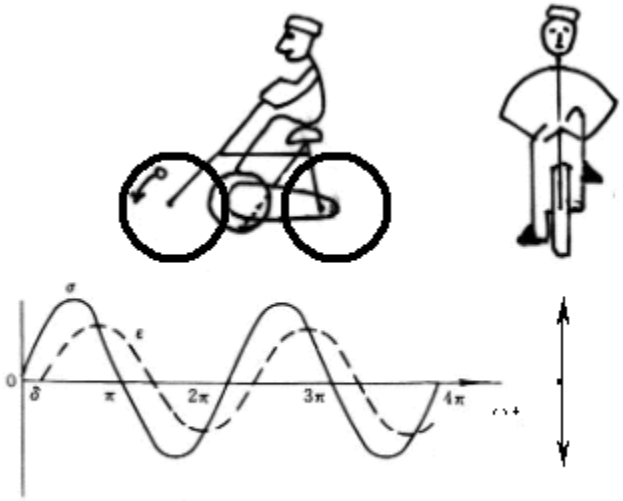


图 7-58 自行车轮胎行驶时的滞后现象

例如，自行车行驶时橡胶轮胎的某一部分一会儿着地，一会儿离地，因而受到的是一个交变力（图7-58）。在这个交变力作用下，轮胎的形变也是一会儿大一会儿小的变化。形变总是落后于应力的变化，这种滞后现象的发生是由于链段在运动时要受到内摩擦力的作用。当外力变化时，链段的运动跟不上外力的变化，所以落后于应力，有一个相位差δ 。相位差越大，说明链段运动越困难。

4.内耗

- 轮胎在高速行使相当长时间后，立即检查内层温度，为什么达到烫手的程度？
  - 高聚物受到交变力作用时会产生滞后现象，上一次受到外力后发生形变在外力去除后还来不及恢复，下一次应力又施加了，以致总有部分弹性储能没有释放出来。这样不断循环，那些未释放的弹性储能都被消耗在体系的自摩擦上，并转化成热量放出。
- 这种由于力学滞后而使机械功转换成热的现象，称为内耗。

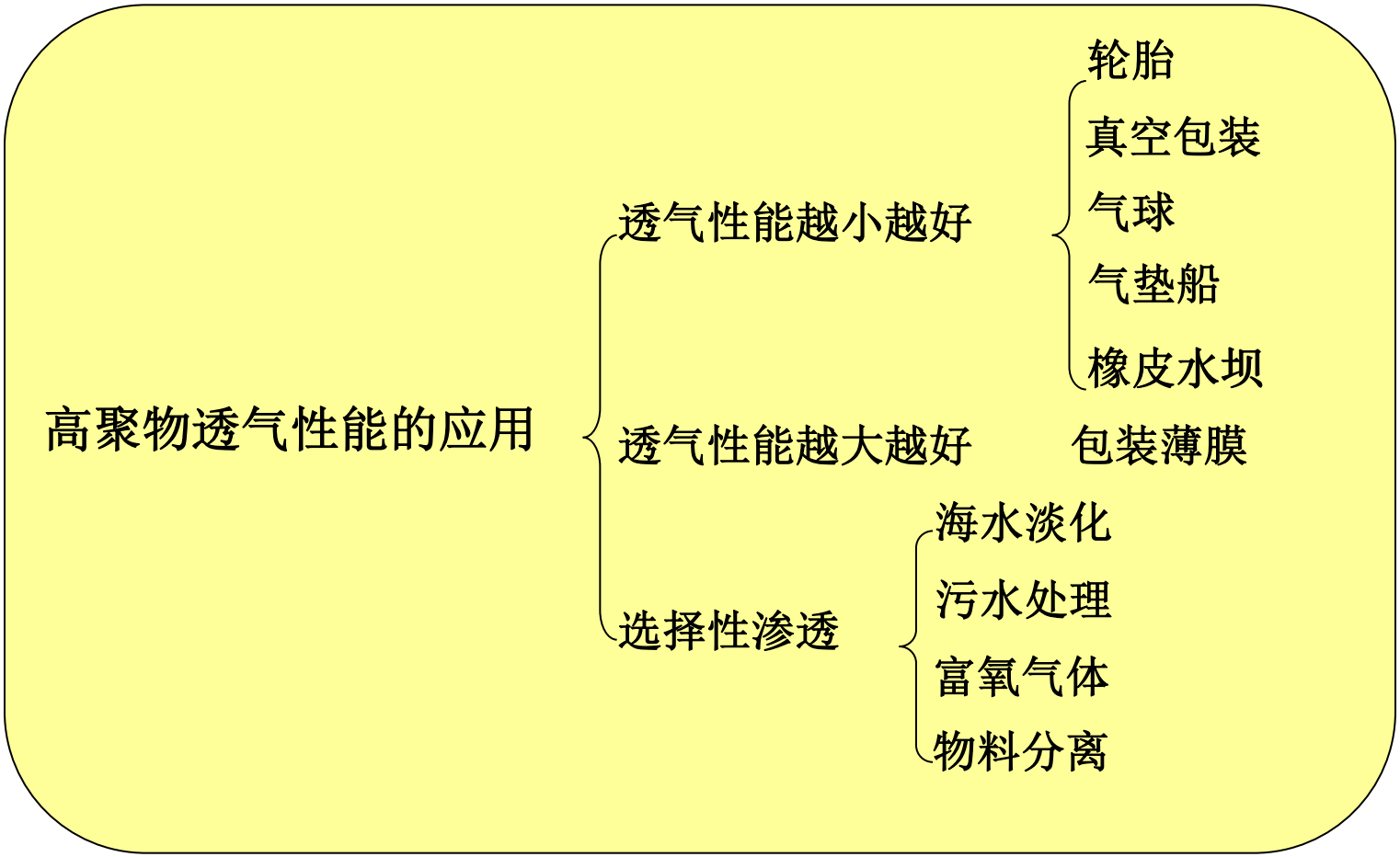
五、高分子材料的其他性能

（一）渗透性及透气性

高分子材料通过扩散和吸收过程，使气体或液体透过一个表面传递到另一表面渗出、从浓度高的一侧扩散到浓度低的一侧，这种现象称为渗透性。

影响渗透性的主要因素：温度、极性、分子大小、链的柔性等。

高聚物的透气性能应用


高聚物透气性能的应用
透气性能越小越好
轮胎
真空包装
气球
气垫船
橡皮水坝
透气性能越大越好
包装薄膜
选择性渗透
海水淡化
污水处理
富氧气体
物料分离

（二）胶粘性

胶粘性：粘合行为及被粘合行为

粘合过程：

第一阶段：液体胶黏剂分子借助于布朗运动向被粘物表面扩散，使两者的极性基团或链节相互靠近；

第二阶段是吸附力的产生，当胶黏剂与被粘物两处分子间距离达到0.5-1nm，分子便产生相互吸引作用，并使分子间的距离进一步缩短到能够处于最大稳定状态的距离。

影响粘合强度的因素：

1.分子量：中等分子量

2.表面粗糙度：粗糙表面提高粘合强度

3.表面处理方法：清洁处理

4.温度和压力：升高温度和提高压力增强粘合

第三节高分子材料的生物化学性能

一、高分子材料的毒性

1．单体

氯乙烯单体在血液中积存，将生成有致癌和诱变危险的代谢物

丙烯酸会导致动物的胃、肠、肝以及肾的退行性变化;研究还发现丙烯酸具有胚胎中毒作用和畸胎形成作用。

2．高分子结构

化学结构　　聚乙烯醇积存在肾小球和肾小管　　膜剂、贴剂

分子量大小　　聚N-乙烯基吡咯烷酮　100万有抗原性

聚集态结构　　微晶纤维素循环系统和呼吸系统可致肉芽

×注射剂或吸入剂

3．合成和加工助剂

催化剂　稳定剂　增塑剂。。。

二、高分子材料的生物相容性

1．免疫原性和抗原性

天然或重组的蛋白质类药物易引起机体的免疫反应

2．血液相容性

磺酸根离子和聚氧乙烯复合修饰的聚氨酯有效地阻止血小板黏附及活化，还可以有效地阻断内外源凝血途径

3．生物代谢与可降解性

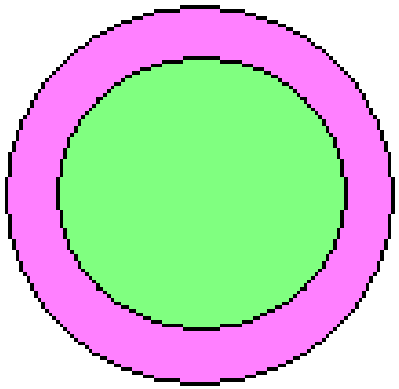
通过简单的水解或酶解而降解，其产物经人体新陈代谢排出体外

4．生物惰性与组织相容性

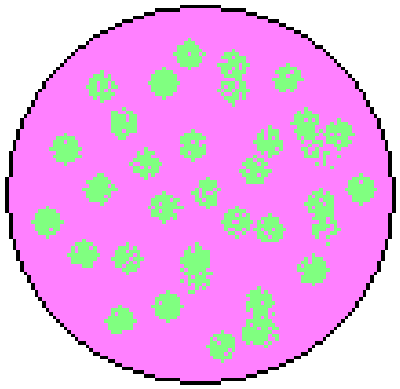
生物惰性——非生物降解性、组织相容性好，无三致(致癌、致畸、致突变)、无毒、易灭菌消毒

第四节 药物通过聚合物的扩散

一、药物通过聚合物的传质过程



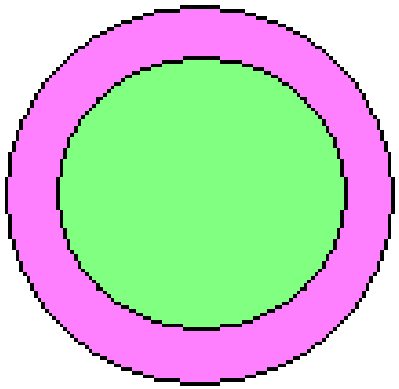
贮库式



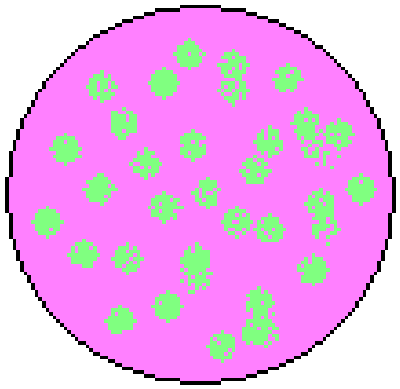
骨架式

第四节 药物通过聚合物的扩散

一、药物通过聚合物的传质过程



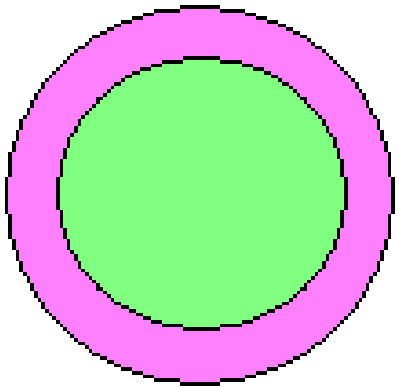
贮库式



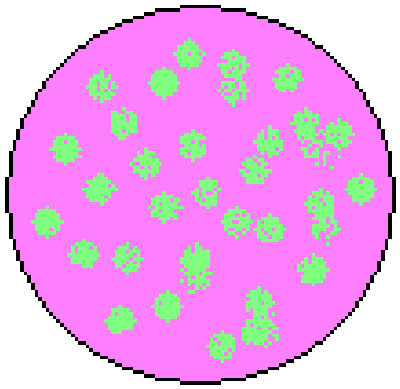
骨架式

第四节 药物通过聚合物的扩散

一、药物通过聚合物的传质过程



贮库式



骨架式

药物的扩散过程：

①药物溶出并进入周围的聚合物或孔隙；

②药物分子扩散通过聚合物屏障；

③药物由聚合物解吸附；

④药物扩散进入体液或介质。

扩散的定义：

系统内部的物质在 { 浓度梯度 / 化学位梯度 / 应力梯度 }

的推动力下，由于质点的热运动而导致定向迁移，从宏观上表现为物质的定向输送，此过程叫扩散。

特点：

1、 流体中的扩散：

特点：具有很大速率和完全各向同性

2、固体中的扩散

特点：具有低扩散速率和各向异性

一、 Fick第一定律

稳定扩散： 扩散质点浓度不随时间变化

推动力： 浓度梯度

$$\frac{\partial C}{\partial x}、\quad \frac{\partial J}{\partial x} \qquad \frac{\partial C}{\partial t}=0、\quad \frac{\partial J}{\partial x}=0$$

描述： 在扩散过程中，体系内部各处扩散质点的浓度不随时间变化，在x方向各处扩散流量相等。

定律含义： 单位时间内通过垂直于扩散方向的单位面积上扩散的物质数量和浓度梯度成正比。

表达式：

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x}$$

J 扩散通量，单位时间通过单位截面的质点数(质点数/s.cm^2)

D 扩散系数，单位浓度梯度的扩散通量 (m^2/s 或 cm^2/s)

C 质点数/cm^3

“—” 表示粒子从高浓度向低浓度扩散，即逆浓度梯度方向扩散

$\frac{\partial C}{\partial x}$ 浓度梯度(矢量)

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x}$$ 此式表明：

(1) 扩散速率取决于 外界条件 $\partial C/\partial x$

扩散体系的性质 D

(2)D是一个很重要的参数： 扩散系数不是常数，药物分子的大小、极性、药物在聚合物中的溶解度和聚合物的结构、温度等因素对扩散系数有很大的影响。