



中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

高分子间相互作用 的特点及意义



主讲:朱平平

想一想:

- 高分子间相互作用有哪些特点？(与小分子相比)
- 高分子间相互作用重要吗？
- 为什么高聚物常常在溶解前要先溶胀？
- 为什么单根高分子链就能凝聚？
- 壁虎为什么能在各种物体表面轻松行走？
- 凝聚缠结与拓扑缠结

1. 小分子的共价键和次价键

共价键键能：100–900kJ/mol

范德华力作用能：0.8–21kJ/mol

偶极力：13–21kJ/mol，

诱导力：6–13kJ/mol

色散力：0.8–8kJ/mol

氢键： ≤ 40 kJ/mol

小分子间相互作用能 < 共价键键能

2. 高分子间的相互作用力非常大

高分子的特点：大

其中的链单元数： $10^3 \sim 10^5$

链单元间的相互作用力

 小分子间的相互作用力

高分子间相互作用能 \gg 共价键键能

- 高聚物无气态

高聚物气化所需的能量 \gg 破坏化学键所需的能量

- 不可能用蒸馏的方法来纯化聚合物

- 单根高分子链的行为

通过对稀溶液性质进行研究来获得，而溶液中高分子链的构象、尺寸受溶剂的干扰

- 单链也能形成凝聚态

内聚能密度—衡量高分子间相互作用力的大小

(cohesive energy density)

内聚能: 1mol 液体或固体在气化时所吸收的能量。

内聚能密度: 单位体积的内聚能。

测定: 由于高聚物不能气化，所以不能直接测定其内聚能密度，一般只能藉助它在不同溶剂中的溶解能力来估量，找出使线形高聚物具有最大的特性粘数或使交联聚合物具有最大的平衡溶胀比的溶剂，此溶剂的内聚能密度即是该高聚物的内聚能密度。

$$CED = \Delta E / \tilde{V}$$

高聚物	CED(J/cm ³)	高聚物	CED(J/cm ³)
聚乙烯	259	聚甲基丙烯酸甲酯	347
聚异丁烯	272	聚乙酸乙烯酯	368
天然橡胶	280	聚氯乙烯	380
聚丁二烯	276	聚对苯二甲酸乙二醇酯	477
丁苯橡胶	276	尼龙-66	773
聚苯乙烯	305	聚丙烯腈	991

高分子间作用力与高聚物的使用性能

$$CED < 300J / cm^3$$

非极性高聚物:

色散力为主，较弱

分子链的柔顺性较好

可用作橡胶

例如: PBu,NR

例外: PE (易结晶而失去弹性)

高分子间作用力与高聚物的使用性能

$$CED > 400J / cm^3$$

分子链上有强极性基团，或能形成氢键

分子间的作用力大

较好的机械强度和耐热性

分子链结构规整，易于结晶、取向，强度很高

例如: PET, PCN

优良的纤维材料

高分子间作用力与高聚物的使用性能

$$300J / cm^3 < CED < 400J / cm^3$$

分子间作用力居中

适用于作塑料使用

例如: PS, PMMA



3. 高聚物的溶解过程

溶解前：（相互穿透的多链凝聚态）

- 许多分子聚集在一起
- 分子间的相互作用（范德华相互作用）重要
- 高分子非晶态的**基本物理图像**：几十根链相互穿透在一起的多链凝聚态

$$\rho_a / \rho_1 \propto M^{1/2}$$

（分子固体中非常独特的一种分子凝聚态）

溶剂 + 高聚物 \longrightarrow 高分子溶液

凝聚在一起
的高分子链



稀溶液中的一个
个孤立的高分子

- 加热: 不能克服 高分子间的相互作用力
- 溶剂的作用: 克服 高分子间的相互作用力
拆散 凝聚在一起的高分子

- 高分子间的内聚力（相互吸引力）很大
- 即使是良溶剂也不能一次完全克服高分子间的内聚力



特殊的高聚物溶解过程



先溶胀后溶解

特殊的高聚物溶解过程—先溶胀后溶解

a. 溶剂分子渗透到高分子线团里，高聚物胀大，就好象链单元间作用着相斥力

（溶剂分子的单向渗透，整个高分子链并没有松动）

b. 溶剂分子—链单元间的作用逐步克服链单元间的吸引力，直至克服高分子间的吸引力，拆散高分子—如同揭下胶布

c. 溶解度与链的柔性：
聚乙烯醇+水 \longrightarrow 溶解
纤维素+水 \longrightarrow 不溶解

良溶剂—链单元间的相互作用



链单元间的排斥作用
(排除体积效应)



不同高分子的链单元间的排斥作用

同一高分子内的链单元间的排斥作用



拆散高分子链(溶解)

扩张高分子线团

4. 单根高分子链就能凝聚 → 单链凝聚态

- 凝聚态：许多分子聚集在一起
- 一个孤立的小分子不存在分子间的相互作用
- 一个高分子链却存在链单元间的相互作用
→ 形成单链凝聚态

极稀溶液 → 稀溶液、亚浓溶液 → 浓溶液 → 极浓溶液

(良溶剂)

C_s

~0.01%

C^*

C_e

~0.5-10%

C^+

10

孤立线团

链间相互作用

物理网

相互穿透高斯链

降温

加非溶剂

线团收缩

链内凝聚

紧缩球粒

单链凝聚态

流动态

多链凝聚态

极稀溶液 (良溶剂): 孤立的溶胀线团 (同一高分子链上链单元间的相斥作用)

稀溶液: C_s (动态接触浓度), 高分子链开始感受到其它链的相斥作用, 但并没有接触, 溶胀线团开始收缩, 尺寸减小

亚浓溶液: C^* (接触浓度), 但是无法计算 C^* ($C^* \propto N/R^3$)

浓溶液: C_e (分子链的缠结浓度), 链开始相互穿透, 形成物理网, 分子量的意义失去, 链单元空间分布仍不均匀。除了溶剂的溶胀作用外, 还要考虑线团在交叠穿透时发生的屏蔽作用。

极浓溶液: C^+ , 高分子链充分相互穿透, 链内作用被链间作用完全屏蔽, 呈高斯链形态。链单元空间密度达到一致, 随着浓度的增加, 分子链相互穿透的程度逐渐增加。**非晶态固体:** 高斯链。

多链凝聚态与单链凝聚态的根本差异

多链凝聚态:

- 几十根链相互穿透在一起
- 形态: 高斯链

单链凝聚态:

- 没有相邻分子链的穿透, 分子链的堆砌比通常的多链凝聚态要松散些
- 形态: 打圈链
(分子动力学模拟结果, g^{\pm}/t 构象比值显著增大)

PS: $M = 4 \times 10^6$

高斯链: $2R_g = 190 \text{ nm}$

链纳米球: $2R = 26 \text{ nm}$

壁虎为什么能在各种物体表面轻松行走？

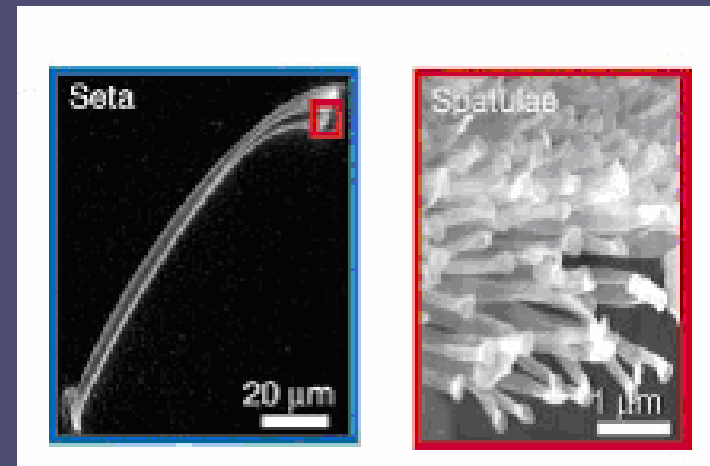
壁虎脚结构：

1mm²上的刚毛： ~5000根， $l = 30 \sim 130 \mu\text{m}$

每只脚上的刚毛： ~50万根

每根刚毛： 400~1000根细分叉

$d = 0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$



a

b

a. 壁虎脚单根刚毛；

b. 每根刚毛末端的细分叉

一根刚毛的粘合力

精确测得一根刚毛的最大粘合力： $\sim 200 \mu\text{N}$

(与接触面性质无关，无吸盘，无腺体)

估算出：

a. 每只脚的粘合力： $\sim 100\text{N}$ ($\sim 10\text{atm}$)

(1mm^2 : ~ 5000 根刚毛，一只脚: ~ 50 万根刚毛)

b. 一个细分叉的粘合力： $200\text{-}500\text{nN}$

(每根刚毛: $400\text{-}1000$ 根细分叉)

壁虎脚的粘合力—完全的范德华力

排除:

真空吸力:

- a. 一只脚的粘合力: 100N ($\sim 10\text{atm}$)
- b. 真空中

摩擦力: 角阮与硅之间 $\mu = 0.25$

静电吸引力: 空气离子化并无作用

粘合剂作用: 无腺体

壁虎脚的粘合力—完全的范德华力

范德华作用力:

$$F_{fdw} = HR/6D^2$$

当 $R = 1\mu m$ $D = 0.3nm$ $H \approx 10^{-19} J$ 时

$$F_{fdw} = 200nN$$

干型高分子粘合剂的仿生探索设计

大量的规整微突起结构



壁虎的刚毛结构



可能获得类似于刚毛的粘合力

几种可能的纳制造、微制造技术

1. 纳模塑法(nanomolding)
2. 反应性等离子体干刻蚀法
(dry etching using reactive plasmas)
3. 静电诱导刻蚀法
(electrostatic lithography)
4. 软刻蚀法 (soft lithography)

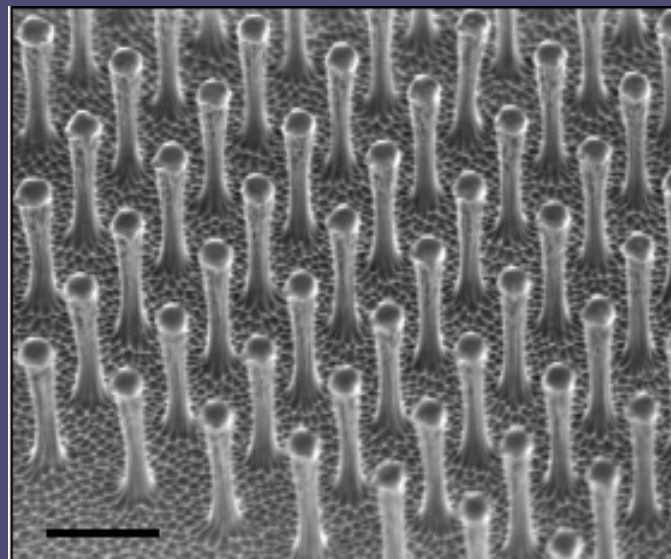
微制造与蜘蛛人



蜘蛛人玩具 (高15cm, 重40g)
粘在水平光滑玻璃天花板上 (覆盖0.5cm²壁虎胶带)

Johnson-Kendall-Roberts方程:

$$F/a_{era} = (3/2)W/R$$



聚酰亚胺(PI)微突起的电镜照片
(单个微突起直径0.5 μm, 高2 μm, 间隔1.6 μm)

单个微突起: ~200nN

PI胶带 (干型粘合, 反复使用):

1cm²: ~3N(300g)

200cm²: ~600N(60Kg) “蜘蛛人”

1. SEM揭示，过于纤细的微突起与物体表面接触时容易倒下；
2. 过于密集的微突起极易聚集成束，导致了粘合力的减小；
3. 适宜尺寸、合理间隔的规整微突起阵列可望实现有效的粘合；
4. 微突起还要具有足够的强度，也要足够柔韧，使其与表面接触时不折断、不弯曲、不缠结。

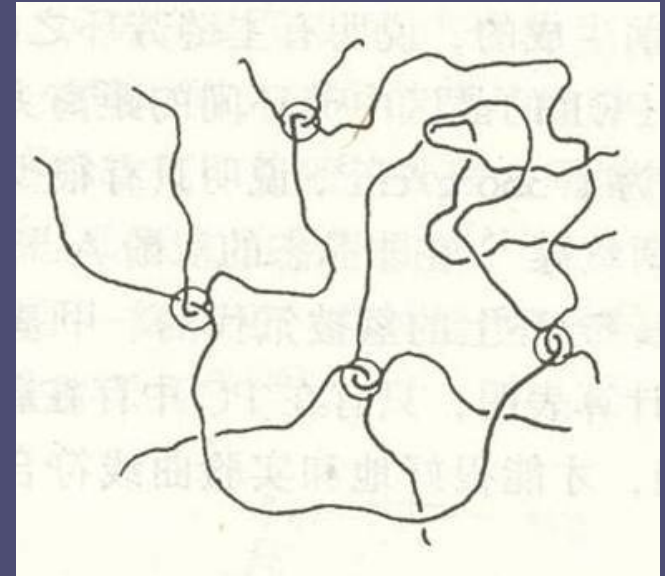
值得关注的几个问题

1. 胶带与不同性质表面(憎水的GaAs表面和亲水的SiO₂表面的粘合力不完全相同,壁虎胶带部分利用了范德华力。
2. PI壁虎胶带的耐久性还有待提高。
3. 如果胶带的耐久性能够得到改善,提高微突起的密度也将变为可行,粘合强度可望得到增加。
4. 如果胶带的憎水性提高,甚至就像壁虎刚毛中的角阮那样强烈憎水,壁虎胶带与刚毛在粘合原理上的差异也可望减小。

5. 链单元间的相互作用与凝聚缠结

- 拓扑缠结:

高分子链间相互勾缠的缠结



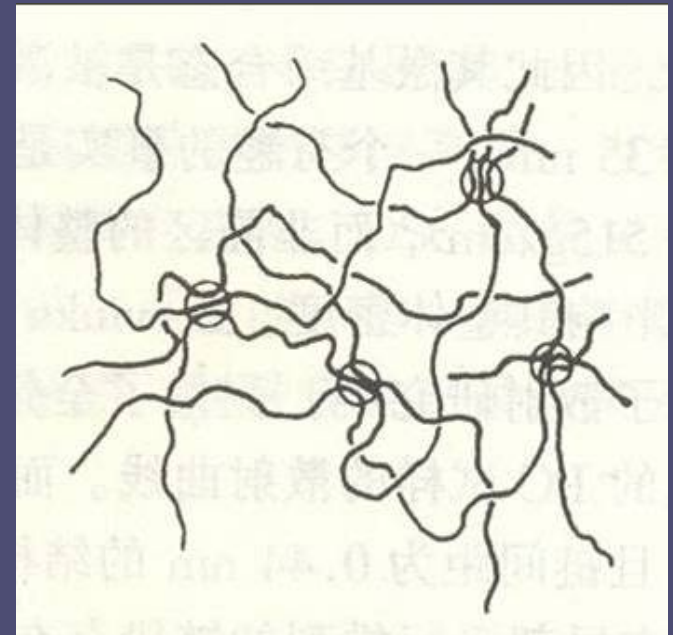
- 凝聚缠结:

由于局部相邻高分子链间的

向列相互作用，局部链单元接近

平行堆砌而形成的一种物理交联

点



6. 高分子超分子体系

侧链液晶高分子（SLCP）：液晶基元（MU）通过共价键方式与主链（MC）相连

SLCP存在三个问题：

1. 耦合效应

（柔顺主链的热运动干扰液晶基元的有序排列）

2. 聚合困难

（如：含有硝基等官能团的单体）

3. 对外界响应滞后

（大分子运动缓慢，只有当温度高于它的玻璃化温度时，其响应才能达到秒的数量级，这显然与实际要求相差甚远）

氢键诱导侧链液晶高分子:

1. **去耦作用**（柔顺主链与液晶基元之间：氢键）
2. **自组装，不存在聚合**（含有硝基等官能团的单体与高分子混合）
3. **对外界响应不再滞后**（功能小分子对外界响应）

- 分子间相互作用及其对材料性能的影响
- 利用存在于不同分子中的“信息”（分子间相互作用）
实现分子间的识别和自组装，形成具有一定功能的超分子

7. 高分子间相互作用与 T_f 和 T_g

T_f : 粘流温度, 整个高分子链开始运动的温度

PVC: $T_f > T_d$

PS: T_f 较低, 易于加工成形

T_g : 玻璃化温度, 高分子链段开始运动的温度

PE: $T_g \approx -80^\circ C$

PVC: $T_f > 80^\circ C$

小结:

- 高分子间的相互作用力非常大
- 链单元间的相互作用和凝聚缠结
- 高聚物无气态
- 高聚物常常在溶解前要先溶胀
- 单根高分子链也能凝聚
- 仿生壁虎胶带—利用全范德华力作用原理制备的仿生干型高分子粘合材料
- 高分子超分子体系
- 高分子间的相互作用与 T_g 和 T_f

References

1. Autumn K, Liang Y A, Hsieh T, et al. Adhesive force of a single gecko foot-hair. *Nature*, 2000,405: 681~685.
2. Autumn K, Sitti M, Liang Y A, et al. Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae. *Proc.Natl.Acad.Sci.,USA*, 2002,99: 12252 ~12256.
3. Geim A K, Dubonos S V, Grigorieva IV, et al. Microfabricated adhensive mimicking gecko foot-hair. *Nature Materials*, 2003-6-18: 1~3.
4. 朱平平,杨海洋,何平笙. 微制造技术与仿生壁虎腿.化学通报, 67(7):506-510, 2004
5. 杨海洋,朱平平,何平笙. 利用全范德华力作用原理制备仿生干型高分子粘合材料——“壁虎胶带”. 功能高分子学报, 2004, 17(4): 684~688.
6. 朱平平,杨海洋,何平笙. 高分子间相互作用的特点及意义. 高分子通报,2002,(5):73~78.