

教 学

晶态非极性聚合物内聚能密度的估算

马群锋

(南通职业大学, 南通 226007)

摘要:有关凝聚态结构对聚合物内聚能密度的影响,在分子物理学界一直未被关注。本文首次提出了利用结晶熔融热估算晶态非极性聚合物内聚能密度的方法,并对结晶态的聚四氟乙烯、聚乙烯和聚丙烯的内聚能密度进行了估算。估算值较好地解释了上述聚合物用作塑料但内聚能密度较小的理由。结晶熔融热本质上反映了非极性聚合物的晶态与非晶态分子间色散力相互作用的差异。利用结晶熔融热估算晶态非极性聚合物的内聚能密度,符合内聚能密度的定义和性质,理论上应适用于对所有晶态非极性聚合物内聚能密度的估算。

关键词:内聚能密度;溶解度参数;晶态非极性聚合物;结晶熔融热;估算

内聚能定义为克服分子间作用力,把一摩尔液体或固体分子移到其分子间的引力范围之外所需要的能量(E)。内聚能密度(CED)是单位体积($\bar{V}$)的内聚能,即 $CED = E/\bar{V}$ 。内聚能或内聚能密度,是对物质分子间相互作用力(能)大小的度量。凡与物质分子间相互作用有关的性质和物性数据与内聚能密度都具有内在联系,如物质的溶解性、沸点、汽化热、粘度等。

早在1916年Hildebrand就想把溶质的溶解性与溶剂的内聚性质联系起来。1949年他提出了“溶解度参数”这一概念,将其定义为“物质内聚能密度的平方根”,用符号 δ 表示^[1],即 $\delta = CED^{1/2}$ 。

Hildebrand溶解度参数,只适用于非极性液体混合物。1967年Hansen等从分子间作用力的本质出发,将液体的内聚能视为色散力、极性力和氢键三种分子间作用力的贡献之和,即 $E = E_d + E_p + E_h$, 式中, E_d 、 E_p 和 E_h 分别表示色散力、极性力和氢键对内聚能的贡献值。并由此建立了三维溶解度参数体系,将溶解度参数推广到极性系统和缔和系统之中^[2]。

1971年Bagley将分子间作用力分为色散力和极性力(非色散力以外的作用力),并提出以液体的内压代替内聚能密度,建立了二维溶解度参数体系^[3]。

刘国杰等在Bagley的基础上,定义了新的二维溶解度参数体系 Δ ,且 $\Delta = \delta^2/\lambda$, 式中 δ 、 λ 分别为Hildebrand溶解度参数和Bagley溶解度参数^[4]。

刘福明等则将分子间作用力分为色散、极性和氢键(得电子和供电子)作用,并建立了四维溶解度参数体系^[5]。

1 聚合物的溶解度参数和内聚能密度

1955年Burrell率先将溶解度参数理论应用于聚合物体系。溶解度参数作为衡量不同物质之间相容性的重要技术参数之一,在分子物理学领域的主要应用有:聚合物溶解性的预测及溶剂的选择、聚合物增塑体系助剂的选择、聚合物共混体系相容性及相容剂的研究等。

对于低分子化合物,其内聚能密度近似等于恒容蒸发热或升华热,可以直接由热力学数据进行估算。由于聚合物不能气化,不能获得相关热力学数据,因此,聚合物的内聚能密度只能通过它与溶解度参数的关系式计算得到。而聚合物的溶解度参数可由多种途径获得,主要分为实验法和计算法两大类^[6]。其

收稿:2010-10-14;修回:2010-11-21;

作者简介:马群锋(1966—),男,讲师/工程师,主要从事高分子材料教学和科研工作,E-mail puma66@163.com.

中,实验法主要有溶解法、平衡溶胀法和特性粘数法等。计算法主要有 Small 等的基团摩尔引力常数加和法、Van Krevelen 的基团 E 和 V 贡献值加和法和 Hansen 溶解度参数分量贡献值加和法等。共聚物溶解度参数可由均聚物的溶解度参数估算得到。表 1 为国内著名高校编写的《高分子物理》教材和相关译著和手册所引用的聚合物溶解度参数和内聚能密度。

表 1 部分线型聚合物的溶解度参数和内聚能密度^[7-11]

Table 1 Solubility parameters and cohesive energy density of some linear polymers

聚合物	$\delta/(MPa)^{1/2}$					CED/MPa				
	[7] ^a	[8]	[9]	[10]	[11]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]
聚四氟乙烯	12.4	12.7	—	12.6	12.7	154 ^b	161 ^b	—	159 ^b	161 ^b
聚乙烯	16.0	16.4	16.1 ^b	16.3	17.1 ^c	259	259	259	266 ^b	292 ^b
聚丙烯	—	—	—	16.3	17.3	—	—	—	266 ^b	299 ^b
聚异丁烯	15.6	16.1	16.5 ^b	16.1	16.5	272	272	272	259 ^b	272 ^b
聚丁二烯	16.7	17.1	—	17.1	16.6	276	276	—	292 ^b	276 ^b
顺丁橡胶	16.2	16.6	16.7 ^b	16.5	17.0	280	280	280	272 ^b	289 ^b
聚苯乙烯	17.8	18.2	17.6 ^b	18.7	18.4	305	305	309	350 ^b	339 ^b
聚甲基丙烯酸甲酯	18.5	18.9	18.6 ^b	18.7		347	347	347	350 ^b	
聚氯乙烯	19.5	19.9	19.5 ^b	19.4		381	381	380	376 ^b	
聚对苯二甲酸乙二醇酯	21.4	21.9	21.8 ^b	21.8		477	477	477	475 ^b	
尼龙 66	27.2	25.8	27.8 ^b	27.8	27.8	774	774	773	773 ^b	773 ^b
聚丙烯腈	28.2	28.8	31.5 ^b	28.7		992	992	991	824 ^b	

a [7]—参考文献序号;

b 按公式 $\delta = (CED)^{1/2}$ 换算后的结果: $1cal/cm^3 = 4.18MJ/m^3 = 4.18MPa$;

c 高密度聚乙烯的溶解度参数。

由表 1 数据可见,内聚能密度在 300MPa 以下的聚合物,都是非极性聚合物,分子间相互作用较弱,可用作橡胶;内聚能密度在 420MPa 以上的聚合物,分子链上有强极性基团或分子间能形成氢键,相互作用很强,可用作纤维;内聚能密度在 300~420MPa 之间的聚合物,分子间相互作用居中,适合用作塑料^[7,8]。

2 晶态非极性聚合物的内聚能密度

表 1 中聚乙烯的内聚能密度在 259~292MPa 之间(小于 300MPa),应用作橡胶,事实上却用作塑料。对此,国内教材给出的几乎是同样的解释:聚乙烯是个例外,因其易于结晶而失去弹性,只能用作塑料^[7,8]。

表 1 引用的相关文献未能提供聚四氟乙烯和聚丙烯的内聚能密度,二者的内聚能密度是将文献提供的溶解度参数,由公式 $\delta = (CED)^{1/2}$ 计算得到的。聚四氟乙烯和聚丙烯的内聚能密度分别在 154~161MPa 和 266~299 MPa 之间,均小于 300MPa。据此判断,它们也应用作橡胶,但事实上却用作塑料。

显然,按文献提供的聚合物内聚能密度的大小判断其用途,例外的不仅是聚乙烯,至少还应包括聚四氟乙烯和聚丙烯。作者研究发现,出现例外的聚合物的共同特征是它们都属于晶态非极性聚合物。

表 2 为几种常见的结晶性非极性聚合物的内聚能密度和结晶熔融热。 CED_a 值取自表 1^[11], ΔH 取自文献[11](对于同一种聚合物, ΔH 值与结晶度等因素有关,如文献[11]报道的 ΔH_{HDPE} 测定值在 1.450~3.730 kJ/mol·unit 之间,在表 2 中取其下限值)。按 $CED_c = CED_a + \Delta H$ 计算 CED_c 值填入表

2. 聚四氟乙烯、聚乙烯和聚丙烯的 CED_c 值分别为 325MPa、380MPa 和 439MPa, 都大于 300 MPa。显然, 三者可用作塑料。

表 2 几种结晶性非极性聚合物的内聚能密度和结晶熔融热^[11]

Table 2 Cohesive energy density and heat of fusion of several crystal non-polar polymers

聚合物	CED_a / MPa	ΔH	$\Delta H / MPa$	CED_c / MPa
聚四氟乙烯(PTFE)	161	82 kJ/kg	164	325
高密度聚乙烯(HDPE)	292	1.450 kJ/mol · unit	88	380
聚丙烯(全同)(IPP)	299	165 J/g	140	439
天然橡胶(NR)	289	4.393 kJ/mol · unit	59	348

* CED_a —内聚能密度(非晶态); CED_c —内聚能密度(晶态);

ΔH —结晶熔融热 1kJ/mol · unit = ($\rho_a \times 10^3$)/ M_{unit} MPa; 1kJ/kg 相当于 1 ρ_a MPa.

ρ_a —密度(非晶态)。 $\rho_{PTFE}=2.0\text{g/cm}^3$, $\rho_{HDPE}=0.85\text{g/cm}^3$, $\rho_{IPP}=0.85\text{g/cm}^3$, $\rho_{NR}=0.913\text{g/cm}^3$.

M_{unit} —重复单元的相对分子质量 $M-\text{CH}_2-$ = 14; $M-\text{C}_5\text{H}_8-$ = 68.

由表 2 数据可知, 天然橡胶(NR)在非晶态下的 CED_a 值为 289MPa(小于 300MPa), 应用作橡胶。在低温或拉伸条件下天然橡胶易发生结晶, 此时其内聚能密度 CED_c 值将达到 348MPa(大于 300MPa), 显然已不适合用作橡胶。这与天然橡胶因结晶变硬而失去弹性的宏观现象是一致的。

Hildebrand 溶解度参数适用于非极性液态混合物体系。这里的液态可以近似地看作是非晶态。Small 等提出的基团摩尔引力常数贡献值, 也是建立在对无定形态低分子化合物的研究基础上。而对物质溶解度参数和内聚能密度的后续研究, 几乎都是围绕着如何将溶解度参数理论由非极性体系拓展到极性体系。由此不难发现, 诸多文献中所提供的非极性聚合物的溶解度参数或内聚能密度(无论是实验值或理论计算值), 其实都是“默认”了聚合物是处于非结晶态的(这也正是笔者将表 2 中的 CED_a 值直接取自表 1 的理由)。然而, 众多文献对此却未注明。

3 结晶熔融热与晶态非极性聚合物的内聚能密度

“内聚能是为克服分子间作用力, 把一摩尔液体或固体分子移到其分子间的引力范围之外所需要的能量”。如果说定义中的“液体”可以简单看作非晶态(事实上不能等同, 因为液晶态物质的液体可能具有晶态结构), 但“固体”物质肯定有晶态和非晶态之分的。定义中“所需要的能量”, 包含了在克服分子间相互作用过程中消耗的一切能量。对于结晶性物质, 其结晶熔融过程中吸收的能量——结晶熔融热, 理应包含于“所需要的能量”之中。

内聚能密度是表征聚合物分子间作用力大小的特性参数。聚合物分子间的相互作用无外乎范德华力(包括静电力、诱导力和色散力)或氢键。就非极性聚合物而言, 其分子间相互作用主要是色散力。色散力(E_L)的相互作用与分子间距离有关, 并随分子间距的减小而增大。

$$E_L = -\frac{3}{4} \frac{I\alpha^2}{R^6}$$

式中, I 为分子的电离能, α 为分子极化率, R 为分子间距离^[7]。同一种物质, 晶态与非晶态在宏观上会表现出密度上的差异, 在微观上则是分子间距离的不同。对于结晶性非极性聚合物, 其晶态的密度大于非晶态的密度(或晶区的密度大于非晶区的密度), 即处于结晶态时聚合物分子间的距离(R)相对较小。由上式可知, 结晶将导致分子间色散力的相互作用增强。因此, 结晶熔融热本质上反映了结晶性非极性聚合物的晶态与非晶态分子间色散力的相互作用在能量上的差异, 是结晶性非极性聚合物分子间相互作用的一种度量, 也是构成晶态聚合物内聚能的要素。

综上所述, 引入结晶熔融热估算晶态非极性聚合物内聚能密度, 符合内聚能密度的定义和性质, 理论上应适用于对所有晶态非极性聚合物内聚能密度的估算。

值得一提的是, 结晶性聚合物的聚集态结构主要是由成型加工条件决定的。不同的加工条件, 可能

得到具有不同结晶度或非结晶态(无定形态)的结构,相应的内聚能密度大小也就不同。因此,在估算结晶性聚合物内聚能密度的大小,并以此判断结晶性聚合物的用途时,必须谨慎识别其凝聚态结构,否则就可能导致错误的结论。

4 结论

(1)晶态非极性聚合物的内聚能密度等于其非晶态内聚能密度与结晶熔融热之和,即 $CED_c = CED_a + \Delta H$ 。据此,对结晶态的聚四氟乙烯、聚乙烯和聚丙烯的内聚能密度进行了估算,估算值较好地解释了三者“内聚能密度较小却用作塑料”的理由。对其用途的预测与实际应用相符;

(2)结晶熔融热,是结晶性物质分子间相互作用大小的一种度量。对于结晶性非极性聚合物,结晶熔融热本质上反映了其晶态与非晶态分子间色散力相互作用能量的差异。根据结晶熔融热估算晶态非极性聚合物的内聚能密度,符合内聚能密度的定义和性质,理论上应适用于对所有晶态非极性聚合物内聚能密度的估算。

参考文献:

- [1] Hildebrand J H, Scott R L. The Solubility of Nonelectrolytes. New York: Reinhold, 1950.
- [2] Hansen C M. The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient. Copenhagen: Danish Technical Press, 1967.
- [3] Bagley E B, Nelson T P, Scigliano J M. Paint Technol, 1971, 43(12): 35.
- [4] 刘国杰, 黑恩成, 史济斌. 化工学报, 1994, 45(6): 665~668.
- [5] 陈福明, 于磊. 清华大学学报(自然科学版), 2000, 40(6): 17.
- [6] 孙本惠. 特种橡胶制品, 1983(4): 47~59.
- [7] 何曼君, 陈维孝, 董西侠编. 高分子物理(修订版). 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- [8] 金日光, 华幼卿主编. 高分子物理(第三版). 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [9] F. W. 毕尔梅耶. 聚合物科学教程. 北京: 科学出版社, 1980.
- [10] J. A. 布赖德森. 塑料材料. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [11] James E. Mark. Polymer data handbook. Oxford: Oxford University Press, 1999.

Estimation of Cohesive Energy Density of Crystalline Non-polar Polymers

MA Qun-feng

(Nantong Vocational College, Nantong 226007, China)

Abstract: The effect of condensed structure on cohesive energy density of polymer has always been ignored in the field of polymer physics. A method for estimating the CED value of crystalline non-polar polymers based on heat of fusion was first proposed in this paper. And the CED value of Poly(tetrafluoroethylene), Polyethylene and Polypropylene in crystalline were estimated. The estimated CED value better explained those polymers for plastics but with lower CED value. Heat of fusion essentially reflects the difference of intermolecular dispersion forces in non-polar polymer between crystalline and amorphous state. Estimating the cohesive energy density of crystalline non-polar polymer based on heat of fusion responds to the definition of cohesive energy density and its characteristic. In theory, the estimating method applied to all crystalline non-polar polymers.

Key words: Cohesive energy density; Solubility parameter; Crystalline non-polar polymer; Heat of fusion; Estimation