·教学·

常温下非晶态聚乙烯内聚能密度的测定及其应用

徐涛[1,2,3] 傅智盛[1,3*] 李寒莹[1,4*]

（1.高分子合成与功能构造教育部重点实验室，山西浙大新材料与化工研究院，高分子科学与工程学系，浙江大学，杭州 310058；2.杭州星庐科技有限公司，杭州 310012；3.浙江大学-星庐科技高端聚烯烃联合研发中心，浙江大学，杭州 310058；4.浙江大学高分子新物质创制国际研究中心，杭州 310058）

摘要：内聚能密度描述了分子间作用力的大小，是高分子物理中最基础的概念之一。高聚物的物理性质很多都与内聚能密度密切相关。在高分子物理本科教学中，聚乙烯通常被描述为“用内聚能密度大小判断材料宏观用途”的唯一例外。该特例出现被归因为聚乙烯的结晶性，而验证聚乙烯是否是例外的难题是无法得到常温下的非晶态聚乙烯。本文采用了一种α-二亚胺镍催化剂(NiB)催化乙烯加压聚合成功合成了常温下非晶态聚乙烯(重均分子量为2.01×10^5 g/mol，分子量分布为1.80，支化度为107个支链/1000个碳，玻璃化转变温度为−63.1 ℃，密度为0.856 g/cm^3)。采用最大特性黏度法测得聚乙烯的内聚能密度为259 J/cm^3，与基团贡献法估算的数值十分接近；常温下，该非晶态聚乙烯宏观表现为橡胶态，符合橡胶态特性的普适规律。结果表明，非晶态聚乙烯的内聚能密度(<300 J/cm^3)及其宏观表现(橡胶态)之间的关联并非例外，而是符合教科书上“用内聚能密度大小判断材料宏观用途”的一般规律。

关键词：高分子物理；内聚能密度；非晶态聚乙烯

Determination and Application of the Cohesive Energy Density of Amorphous Polyethylene at Room Temperature

XU Tao[1,2,3], FU Zhi-sheng[1,3*], LI Han-ying[1,4*]

(*1. MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Hangzhou Xinglu Technologies Co., Ltd., Hangzhou 310012, China; 3. ZJU-Hangzhou Xinglu High-end Polyolefin Research & Development Center, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 4. International Research Center for X Polymers, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China*)

Abstract: The cohesion energy density describes the magnitude of intermolecular forces, which is one of the most fundamental concepts in polymer physics. The physical properties of polymers are closely related to the cohesion energy density. In undergraduate polymer physics teaching, polyethylene, due to its high crystallinity, was often described as the only exceptional case of the rule that "the density of cohesion energy is used to determine the macroscopic use of the material". It is highly desired to prepare completely amorphous polyethylene at room temperature. In this paper, an α-diimine nickel catalyst (NiB) was used to catalyze the pressurized polymerization of ethylene to successfully synthesize amorphous polyethylene (M_w: 2.01×10^5 g/mol, PDI: 1.80, Branches: 107/1000C, T_g: −63.1 ℃, ρ: 0.856 g/cm^3) at room temperature. The maximum characteristic viscosity method was used to measure the cohesive energy density of polyethylene as 259 J/cm^3, which was very close to the value estimated by the group contribution method. The amorphous polyethylene exhibited a rubbery macroscopic behavior at room temperature. As a result,

2023-04-06 收稿，2023-05-18 录用，2023-11-28 网络出版
基金项目：山西浙大新材料与化工研究院成果转化项目 (项目号 2021SZ-AT001)
* 通信联系人：傅智盛，E-mail: fuzs@zju.edu.cn；李寒莹，E-mail: hanying_li@zju.edu.cn
doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.126

the correlation between the measured cohesion energy density (< 300 J/cm^3) and the rubbery macroscopic behavior is not exceptional but follow the general rule.

Keywords: Polymer physics; Cohesion energy density; Amorphous polyethylene

引用： 徐涛, 傅智盛, 李寒莹. 常温下非晶态聚乙烯内聚能密度的测定及其应用. 高分子通报, **2024**, 37(2), 263–269

Citation: Xu, T.; Fu, Z. S.; Li, H. Y. Determination and application of the cohesive energy density of amorphous polyethylene at room temperature. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2024**, 37(2), 263–269

内聚能及相关的内聚能密度、溶度参数是高分子物理中的基础概念。内聚能密度定量描述了高聚物分子间作用力的大小，凡是分子间作用力起重要作用的聚合物性质，如沸点、熔点、气化热、熔融热、溶解度、黏度、力学模量等，均与内聚能密度有关[1~3]。内聚能密度还用来描述聚合物和溶剂间的相互作用，对高聚物溶解过程进行热力学解释。

由于内聚能密度的大小与高聚物物理性质之间存在着明显的对应关系，利用内聚能密度能大致区分塑料、橡胶和纤维。目前使用的高分子物理教材普遍认为[2~5]，内聚能密度在300 J/cm^{3}以下的高聚物，分子间作用力主要是色散力，相互作用较弱，但其分子链柔顺性较好，具备高弹性，一般用作橡胶材料；内聚能密度在400 J/cm^{3}以上的高聚物，其分子上有强的极性基团或者分子间易形成氢键，分子间作用力大，作为材料使用时有较好的力学强度和耐热性，可用作纤维材料；内聚能密度为300~400 J/cm^{3}间的聚合物，分子间相互作用居中，适合于塑料。

有趣的是，几乎所有教材在描述以上普适规律的同时，都会提到一个特例聚乙烯。聚乙烯的内聚能密度为259 J/cm^3，依据上述规律应表现为橡胶，但却表现出典型的塑料特性。教材中普遍采用的解释是聚乙烯易于结晶，分子中的原子和基团被严格固定在晶格上，单键内旋转不能进行，因而失去弹性，即结晶作用太强掩盖了内聚能密度所起的指标作用[2~5]。如果能排除结晶作用的影响，就能明确聚乙烯内聚能密度指标作用的偏差是否仍然存在，也可以进一步证实目前教科书解释的准确性。

出现聚乙烯这一特例的本质原因为教材所提到的“聚乙烯”为传统意义上的晶态聚乙烯，以前几乎得不到非晶态的聚乙烯[3]。那么真正意义上的非晶态聚乙烯是否为橡胶材料，其内聚能的测定结果是否处于橡胶材料内聚能的范围之内，就成为完善以上普适规律的关键一环。本课题组合成的常温下非晶态聚乙烯，为研究非晶态聚乙烯的内聚能提供了合适的材料。

1 实验部分

1.1 聚乙烯制备与表征

采用前期报道的一种(*α*-二亚胺)镍催化剂NiB[6,7](图1)，用它催化乙烯聚合的条件为：催化剂浓度为10 μmol/L，以二氯乙基铝为助催化剂，助催化剂中的铝和催化剂中的镍摩尔比为200，溶剂为庚烷，乙烯压力为0.7 MPa，聚合温度为65 ℃，在10 L不锈钢高压反应釜中进行加压聚合得到聚乙烯。

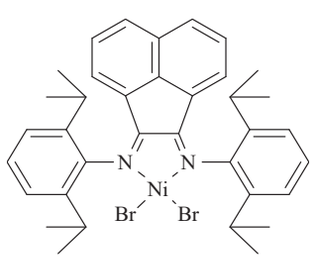


图 1 催化剂 NiB 的结构

Figure 1 The structure of catalysts NiB

聚合物的分子量和分子量分布采用2414/1515型凝胶渗透色谱仪(Waters)测定，测试温度为40 ℃，流动相为四氢呋喃，流速为1.0 mL/min，数据用窄分布聚苯乙烯为标样，进行普适校正。聚合物的支化度由核磁共振氢谱进行分析，采用ARX400 specctrometer型核磁共振仪(Bruker)进行测定，氢核共振频率为400 MHz。聚合物的支化度Branches (*B*) (聚合物链上每1000个碳原子中含有的支链数目)由以下公式(1)对^{1}H-NMR谱图积分计算得到：

$$B = 1000 \times \frac{2I_{CH_3}}{3\left(I_{CH_3} + I_{CH_2} + I_{CH}\right)} \quad (1)$$

其中I_{CH_3}、I_{CH_2}、I_{CH}分别为^{1}H-NMR谱图中甲基、亚甲基、次甲基峰的积分面积。聚合物的热性能采用DSC 25型示差扫描量热仪(TA Instrument)测定，在氮气氛围下，以20 ℃/min的速度升温至150 ℃，恒温3 min后，以10 ℃/min的速度降温至−80 ℃，恒温3 min后，以10 ℃/min的速度升温至150 ℃，得到示差扫描量热(Differential Scanning Calorimetry，DSC)曲线(图2a)。从DSC曲线上分析发现实验制备的非晶态聚乙烯玻璃化转变温度为−63.1 ℃，在所测温度范围内没有明显集中的熔融峰，只在−61~14 ℃之间存在一个较宽的熔程，因此这种聚乙烯在室温及以上温度状态下可以被认为是非晶态聚乙烯。聚合物的连续自成核退火热分析(successive self-nucleation and annealing，SSA)在氮气氛围下，以50 ℃/min的速度升温至150 ℃，恒温5 min后，以10 ℃/min的速度降温至熔程以下温度T_c^1，恒温2 min。进入第一个循环，以10 ℃/min的速度升温至退火温度T_s^1，恒温5 min，再以10 ℃/min的速度降温至熔程以下温度T_c^1，恒温2 min。此后的循环，退火温度都比前一个循环低5 ℃，直至退火温度T_s低于T_c^1，恒温2 min。最后以10 ℃/min的速度升温至150 ℃记录曲线(图2b)。从SSA曲线也能明显看到，在−61~14 ℃之间能明显看到不同温度下的熔融峰，在15 ℃以上样品不存在熔融行为，因此所获得的聚乙烯为常温下的非晶态聚乙烯。非晶态聚乙烯的密度采用MH-300A全自动电子密度计(群隆)测定。非晶态聚乙烯的性能数据见表1。生产聚乙烯的传统催化剂如Ziegler-Natta催化剂、茂金属催化剂等，其制备的聚乙烯结构大多为线形，结构规整，容易结晶；而相较于前过渡金属催化剂，后过渡金属催化剂特别是(α-二亚胺)镍催化剂特殊的“链行走”机理[8,9]，使乙烯聚合过程中原位生成了长短不一的支链，破坏了聚乙烯的结晶。

1.2　拉伸性能测试

拉伸性能测试采用AI-7000-S伺服控制拉力试验机(高铁)测试，结果如图3所示。拉伸性能测试表明，样品在应力应变曲线中没有出现屈服现象，具备橡胶材料的高弹性，也同样证明了非晶态聚乙烯是一种橡胶态的弹性体，这与本课题组前期报道的高弹性聚乙烯弹性体相似[10]。

1.3　内聚能密度的测定

聚乙烯内聚能密度采用最大特性黏度法测定。将待测样品充分溶解在相应溶剂中，配制成4 mg/mL的聚合物溶液。设置水浴温度25±0.1 ℃，用乌氏黏度计测量不同浓度聚合物溶液和纯溶剂在两刻度间的流动时间t和t_0，取结果相差不超过0.5 s的三组平行数据计算平均值。以此得到不同浓度聚合物溶液的比黏浓度，再用外

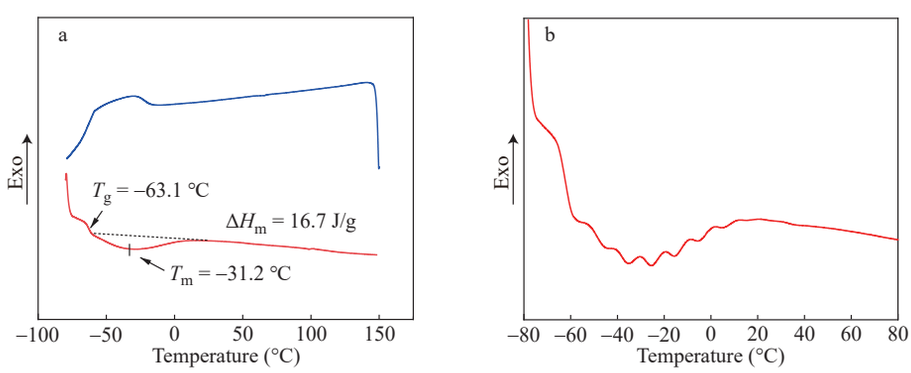


图 2　非晶态聚乙烯的热力学分析结果：(a) DSC 曲线，(b) SSA 曲线

Figure 2　Thermodynamic analysis results of amorphous polyethylene: (a) DSC curves; (b) SSA curve

表1　非晶态聚乙烯的基本数据

Table 1　Basic data of amorphous polyethylene

Polymer	ρ (g/cm^3)	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	PDI	Branches (/1000C)	T_g (°C)
Amorphous polyethylene	0.856	111	201	1.80	107	−63.1

推法求得聚合物在该溶剂中的特性黏数[η]。

2 结果与讨论

2.1 非晶态聚乙烯内聚能密度的估算

聚合物的内聚能可以通过结构单元中各基团或原子的摩尔吸引常数估算。Small[11]将$(E_iV_i)^{1/2}$定义为摩尔吸引常数$\boldsymbol{F}$，并认为其具有加和性，其中E_i为各基团的内聚能，V_i为基团的摩尔体积，即公式(2)：

$$\mathrm{CED}=\left(\frac{\sum \boldsymbol{F}_i}{V}\right)^2=\left(\frac{\rho\sum \boldsymbol{F}_i}{M}\right)^2 \quad (2)$$

其中V为结构单元的摩尔体积，ρ为聚合物的密度，M为结构单元的分子量。Hoy[12]用新的一套基团贡献值计算$\boldsymbol{F}$，Krevelen[1]采用原子贡献值计算$\boldsymbol{F}$。以上三种不同的计算方法中使用的$\boldsymbol{F}$的基团贡献见表2。

表2 不同方法中使用的$\boldsymbol{F}$($(\mathrm{J\cdot cm^3})^{1/2}$)的基团贡献值[1]

Table 2 Group contributions to $\boldsymbol{F}$ ($(\mathrm{J\cdot cm^3})^{1/2}$)[1]

Group	Small	van Krevelen	Hoy
$-CH_3$	438	420	303.4
$-CH_2-$	272	280	269.0
$-CH<$	57	140	176.0

非晶态聚乙烯的支化度为107，即每1000个碳中含有107个支链，则平均重复单元内有78.6%的亚甲基，10.7%的甲基，10.7%的次甲基，按此比例用三种方法分别计算内聚能密度(表3)。

表3 不同方法估算的非晶态聚乙烯的内聚能密度CED ($\mathrm{J/cm^3}$)

Table 3 CED ($\mathrm{J/cm^3}$) of amorphous polyethylene estimated by different methods

Calculation method	Small	van Krevelen	Hoy
Amorphous polyethylene	266	293	258

分析计算结果发现，无论采用何种估算方法，非晶态聚乙烯内聚能密度的理论估算值都在300 $\mathrm{J/cm^3}$以下，按普适规律，内聚能密度数值处于橡胶的范围内，不仅与其宏观状态一致(图3)，而且与目前教材上所列的聚乙烯的内聚能密度数值(259 $\mathrm{J/cm^3}$)相近。

2.2 非晶态聚乙烯内聚能密度的测定

由于不同纯溶剂的溶度参数不同，非晶态聚乙烯在不同溶剂中的特性黏度也不相同。非晶态聚乙烯在不同溶剂中的特性黏度可以通过

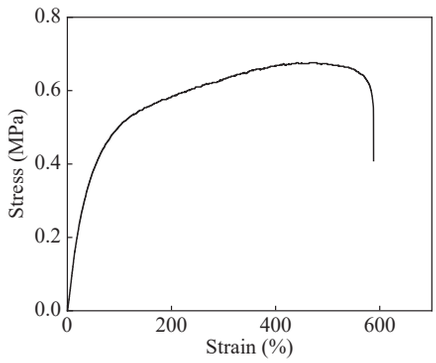


图3 非晶态聚乙烯的应力应变曲线

Figure 3 Stress-strain curve of amorphous polyethylene

不同浓度下的比黏浓度外推得到(图4)，测定结果列于表4，并将不同溶剂中的特性黏数与其对应的溶度参数作图(图5)。从实验结果分析，非晶态聚乙烯在甲基环己烷中的特性黏度最大，因此可粗略对应非晶态聚乙烯的溶度参数为16.0 $(\mathrm{J/cm^3})^{1/2}$，这一数值处于目前报道[1]的聚乙烯(塑料)的溶度参数15.8~17.1 $(\mathrm{J/cm^3})^{1/2}$范围之内。从实验结果初步分析非晶态聚乙烯的溶度参数应该在15.6~16.8 $(\mathrm{J/cm^3})^{1/2}$之间。

表4 非晶态聚乙烯在不同溶剂中的特性黏度

Table 4 Characteristic viscosity of amorphous polyethylene in different solvents

Run	Solvent	δ ($(\mathrm{J/cm^3})^{1/2}$)	R^2	[η] (100 mL/g)
1	*n*-Hexane	14.9	0.9998/0.9985	1.20
2	*n*-Heptane	15.1	0.9988/0.9950	1.23
3	*n*-Octane	15.6	0.9918/0.9919	1.26
4	Methylcyclohexane	16.0	0.9980/0.9944	1.60
5	Cyclohexane	16.8	0.9988/0.9950	1.49
6	Tetrachloroethylene	19.0	0.9997/0.9968	1.37

为了进一步测定非晶态聚乙烯内聚能密度的相对精确值，采用正己烷和环己烷的混合溶剂(M4555表示正己烷和环己烷的体积比为45:55，M375625表示正己烷和环己烷的体积比为37.5:62.5，以此类推)代替纯溶剂进行特性黏度的测定，混合溶剂的溶度参数范围为15.85~16.61 $(\mathrm{J/cm^3})^{1/2}$，得到非晶态聚乙烯在不同混合溶剂中的特性黏数(图6)，结果列于表5。结果表明，在一系列混合溶剂中，非晶态聚乙烯在M375625中的特性黏度最大(图7)，因此其溶度参数最接近M375625的溶度参数，即16.09 $(\mathrm{J/cm^3})^{1/2}$。也就是说，非晶态聚乙烯的内聚能密度实

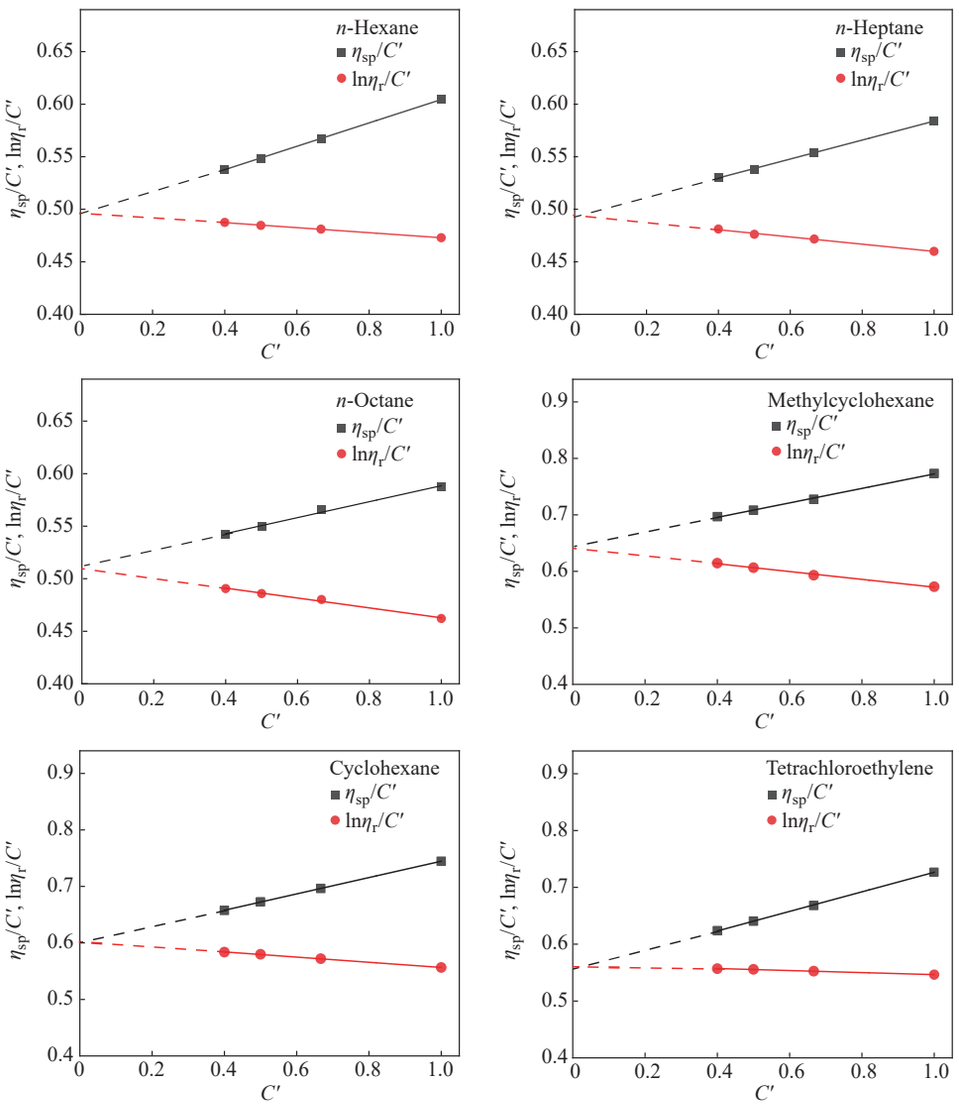


图 4　不同溶剂中的非晶态聚乙烯特性黏度的拟合直线

Figure 4　Fitting straight lines for the characteristic viscosity of amorphous polyethylene in different solvents

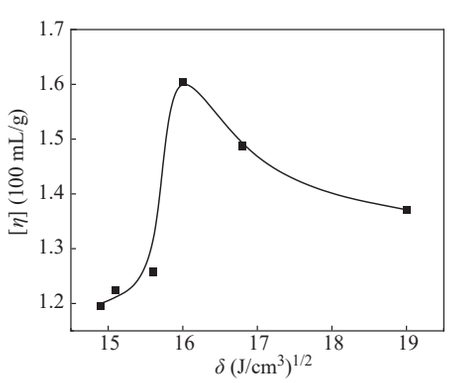


图 5　用最大特性黏度法测得的非晶态聚乙烯的溶度参数

Figure 5　Determination of solubility parameters of amorphous polyethylene by the maximum characteristic viscosity methodin solvents

表 5　非晶态聚乙烯在不同混合溶剂中的特性黏度

Table 5　Characteristic viscosity of amorphous polyethylene in different mixed solvents

Run	Solvent	δ ((J/cm^3)$^{1/2}$)	R^2	[η] (100 mL/g)
7	M5050	15.85	0.9984/0.9942	1.55
8	M4555	15.95	0.9997/0.9988	1.58
9	M4060	16.04	0.9978/0.9927	1.64
10	M375625	16.09	0.9960/0.9979	1.66
11	M3565	16.14	0.9982/0.9959	1.62
12	M3070	16.23	0.9976/0.9910	1.58
13	M2080	16.42	0.9990/0.9933	1.56
14	M1090	16.61	0.9986/0.9911	1.51

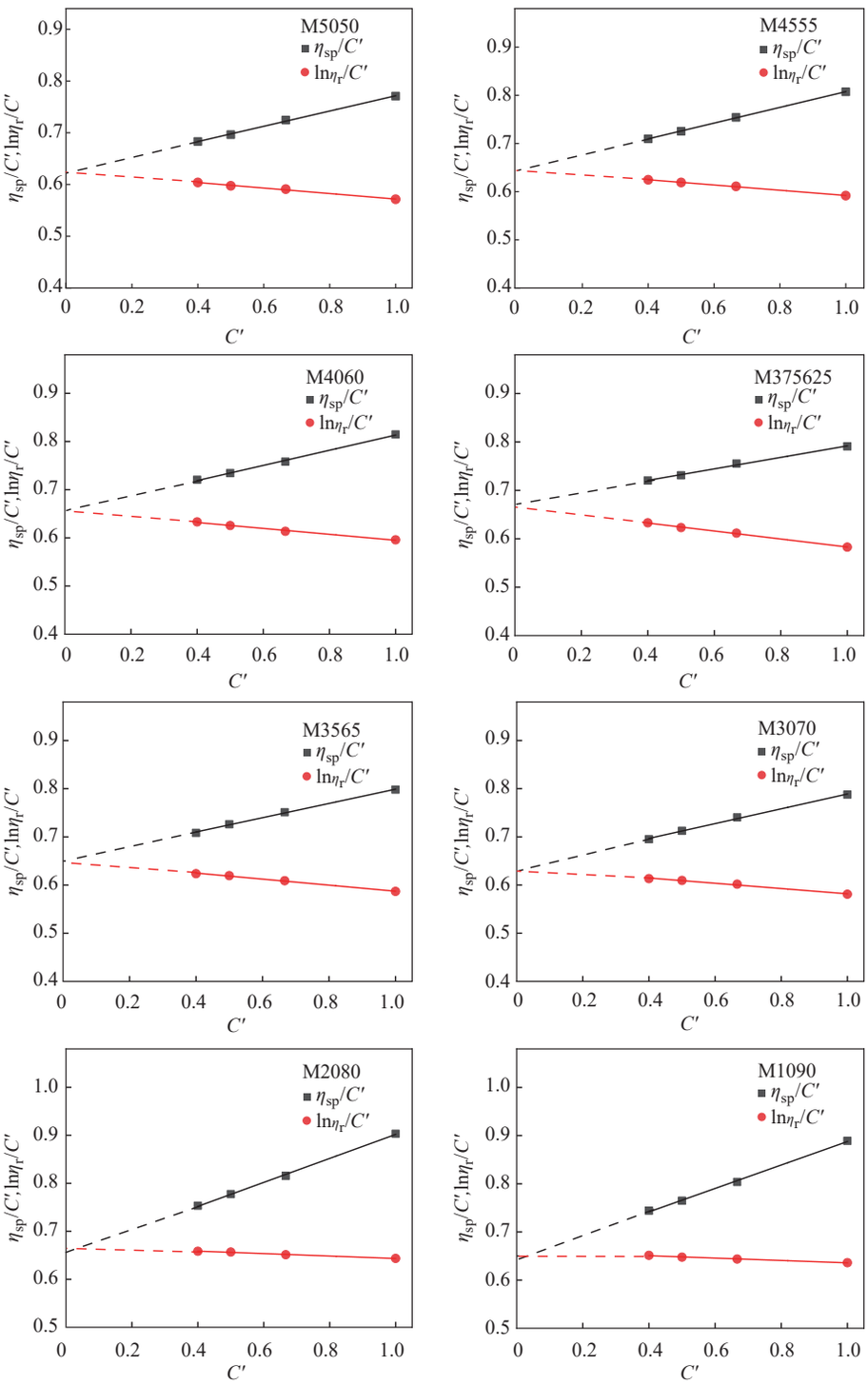


图 6 不同混合溶剂中的非晶态聚乙烯特性黏度的拟合直线

Figure 6 Fitting straight lines for the characteristic viscosity of amorphous polyethylene in different mixed solvents

验值为其溶度参数实验值的平方，即259 J/cm^3。这与其理论估算值的平均值273 J/cm^{3}非常接近，甚至与Small (266 J/cm^3)和Hoy (258 J/cm^3)的估算方法得到的数值误差小于3%，说明这两种方法相对更适合本体系的估算。

对于非晶态聚乙烯来说，无论是理论计算还是实验测定得到的数值都处于普适规律中橡胶的范围内，与其宏观橡胶态一致。因此，非晶态聚乙烯也能符合用内聚能密度来区分橡胶、塑料和纤维的规律。

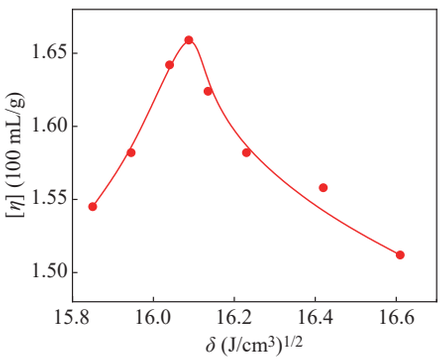


图 7　用最大特性黏度法在混合溶剂中测得的非晶态聚乙烯的溶度参数

Figure 7　Determination of solubility parameters of amorphous polyethylene by the maximum characteristic viscosity methodin mixed solvents

3　结论

在《高分子物理》的学习和教学中存在着许多普适规律，一旦出现特例就必须从其本质出发分析找出根源，从而完善对规律认识。采用内聚能密度的大小与高聚物物理性质之间的联系来判断高聚物宏观用途(橡胶、塑料、纤维)是分子间作用力这一微观物理图像的重要应用之一。而其唯一的特例聚乙烯存在的原因是由于聚乙烯的高度结晶性，在很长一段时间中并没有合成出常温下非晶态的聚乙烯。本文采用一定聚合条件制备的非晶态聚乙烯，通过最大特性黏度法测定出其内聚能密度为259 J/cm^3，不仅与理论估算值基本一致，而且其宏观状态为橡胶，排除了结晶作用太强掩盖内聚能密度指标作用的影响，符合用内聚能密度大小判断高聚物宏观用途的一般规律，说明将聚乙烯作为这一规律的唯一特例不再合适。

参考文献

1　van Krevelen, D. W.; te Nijehuis,K. Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Forth, completely revised edition. Amsterdam-Oxford-New York. Elsevier, 2009.

2　何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 修订版. 上海: 复旦大学出版社, **2000**.

3　何平笠. 新编高聚物的结构与性能. 2版. 北京: 科学出版社, **2021**.

4　何曼君, 张红东, 陈维孝. 高分子物理. 3版. 上海: 复旦大学出版社, **2007**.

5　华幼卿, 金日光. 高分子物理. 5版. 北京: 化学工业出版社, **2019**.

6　Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. New Pd(II)- and Ni(II)-based catalysts for polymerization of ethylene and α-olefins. *J. Am. Chem. Soc*., **1995**, 117(23), 6414–6415.

7　Zhu, L. A.; Zang, D. D.; Wang, Y.; Guo, Y. T.; Jiang, B. Y.; He, F.; Fu, Z. S.; Fan, Z. Q.; Hickner, M. A.; Liu, Z. K.; Chen, L. Q. Insight into the mechanism of thermal stability of α-diimine nickel complex in catalyzing ethylene polymerization. *Organometallics*, **2017**, 36(6), 1196–1203.

8　Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. Low-temperature spectroscopic observation of chain growth and migratory insertion barriers in (α-diimine)Ni(II) olefin polymerization catalysts. *J. Am. Chem. Soc*., **1999**, 121(45), 10634–10635.

9　Leatherman, M. D.; Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. Mechanistic studies of nickel(II) alkyl agostic cations and alkyl ethylene complexes: investigations of chain propagation and isomerization in (α-diimine)Ni(II)-catalyzed ethylene polymerization. *J. Am. Chem. Soc*., **2003**, 125(10), 3068–3081.

10　He, F.; Wang, D.; Wu, A. Y.; Jiang, B. Y.; Zhang, Z.; Cheng, Z. M.; Fu, Z. S.; Zhang, Q. S.; Fan, Z. Q. Highly resilient polyethylene elastomers prepared using α-diimine nickel catalyst with highly conjugated backbone. *Appl. Organomet. Chem*., **2018**, 32(12), e4566.

11　Small, P. A. Some factors affecting the solubility of polymers. *J. Appl. Chem*., **2007**, 3(2), 71–80.

12　Hoy, K. L. New values of the solubility parameter from vapor pressure data. *J. Paint Technol*., **1970**, 42(541), 76–118.