

文章编号: 1006-9941(2018)01-0080-06

含能聚合物的热导率的预测

郭旭东, 谭碧生, 黄忠

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为了更好地理解炸药的非冲击起爆和非理想爆轰, 采用在共轭聚合物骨架上引入含能基团—NO₂、—N₃和—ONO₂的方法设计了几种新的含能共轭聚合物。通过比较 Bicerano 热导率计算模型和 Askadskii 热导率基团贡献法, 选择了相对偏差较小的 Askadskii 热导率基团贡献法对新设计的含能共轭聚合物的热导率进行了计算。结果表明, 新设计的共轭含能聚合物具有比非共轭含能聚合物具有更高的热导率, 有的可以达到 1.0 W·mK⁻¹以上。含能共轭聚合物热导率高于非共轭聚合物的原因可能是在双键和单键交替连接产生的共轭体系中, 会产生晶格振动导热和电子导热的耦合, 使得整个含能共轭聚合物的传导热能力增强; 通过对比新设计的含能共轭聚合物的热导率发现, 当含能共轭聚合物单体所占体积更大时, 含能共轭聚合物具有更高的热导率。

关键词: 含能聚合物; 热导率; 基团贡献法**中图分类号:** TJ55; O64**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.010

1 引言

热导率是表征聚合物传热能力的重要参数, 也是评估含能材料非冲击起爆、非理想爆轰的重要指标。含能聚合物可以用作高聚物粘结炸药(PBX)的粘结剂, 其热导率的提高有利于 PBX 整体传热性能的提高, 提高炸药的安全性能。一些工作者利用理论计算^[1-3]和实验测试^[4]的方法研究了聚合物的热导率; 1983年, Datt 和 Masherkar^[5]总结和记录了各种物质热导率的测试手段和实验数据; Caruthers^[6]等整理了计算高分子聚合物热导率的经验和半经验公式; Bicerano^[7]提出了仅需要用到热容、摩尔体积、摩尔 Rao 函数和泊松比等参数就可以估算非晶型聚合物的热导率的模型; Roy 和 Thoclos^[8]总结了一套关于简单分子结构的气相物质的热导率的估算方法, 被广泛认为是现在基团贡献法计算热导率的最初模型, 但是它的局限性是只适合小部分化学结构; Askadskii 等^[9]考虑了高分子聚合物的密度和热容等参数, 链节中的原子分别在主链和支链上对热导率贡献大小以及

极性基团的偶极—偶极相互作用、范德华体积等影响因素, 推导了一个精确度较高的经验公式。

本研究基于 Bicerano 热导率计算方法和 Askadskii 热导率基团贡献法, 计算含能聚合物的热导率, 并与文献中的实验数据进行比对, 并计算了相对偏差, 通过分析共轭高聚物的导热机理, 引入含能基团, 设计了新的含能共轭高聚物, 并对其导热性能进行了预测。

2 含能聚合物热导率的计算方法

2.1 Bicerano 热导率计算模型^[7]

Bicerano 热导率计算模型仅需要用到热容, 摩尔体积, 摩尔 Rao 函数和泊松比等参数就可以估算聚合物在 298K 下的热导率。目前, 预测聚合物热导率的理论的大部分公式^[10]都是基于 Debye 1914 年提出的对于热导率的计算方法。公式如下:

$$\lambda = \Lambda c_v \rho u L \quad (1)$$

式中, c_v 是定容热容, J·kg⁻¹·K⁻¹; u 是弹性波速度(声速), m·s⁻¹; L 是平均自由程, m; Λ 是键结合常数。热传导系数 h 和声速 u 之间存在如下关系:

$$h = \frac{\lambda}{\rho c_p} = Lu \quad (2)$$

$$u = \left(\frac{U_R}{V}\right)^3 \left[\frac{3(1-\mu)}{1+\mu}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

式(2)、(3)经过变形, 得到热导率 λ 的计算公式:

收稿日期: 2017-09-26; 修回日期: 2017-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(11372289)

作者简介: 郭旭东(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料研究。e-mail: 969713981@qq.com

通信联系人: 谭碧生(1968-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事含能材料理论设计研究。e-mail: tanbs_my@caep.cn

$$\lambda(298\text{ K}) = \rho c_p L \left(\frac{U_R}{V} \right)^3 \left[\frac{3(1-\mu)}{1+\mu} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中, ρ 是密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; V 是摩尔体积, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; U_R 是摩尔 Rao 函数, $(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})^{1/3}$; μ 是泊松比。

2.2 Askadskii 热导率计算模型^[9]

热量在物质中的热传导主要靠自由电子的运动 (λ_e) 和声子的振动 (λ_L), 对于聚合物来说热传导是靠声子绕固定位置热振动, 把热能依次传递给相邻原子, 存在声子导热远大于电子导热, 即 $\lambda_L \gg \lambda_e$ ^[11]。根据聚合物的传热机理, 有如下的热导率动态方程:

$$\lambda = c_v \rho u L \quad (5)$$

式中, λ 是热导率, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; c_v 是热容, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; ρ 是密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; u 是声子传播速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。对于液相非晶型聚合物的热导率, 可以用描述有机液体的热导率计算公式进行计算:

$$\lambda = A \frac{c_p \rho^{4/3}}{(M/m)^{1/3}} \quad (6)$$

式中, c_p 是定压摩尔热容, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; ρ 是密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; M 是链节的相对分子质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; m 是链节中的原子个数, A 是常数, 主要取决于聚合物的化学结构, A 可以表达为:

$$A = \frac{\sum a + \sum b}{N_A \sum V_i} \quad (7)$$

式中, a 是每一个原子的原子常数, b 是极性基团的偶极-偶极相互作用, N_A 是阿伏伽德罗常数, V_i 是每个原子的范德华体积, A^3 。文献[12]是关于热导率测试的实验值手册, 记录了各种聚合物热导率的实验值, 通过等式(5)和等式(6), 可以计算出参数 A 的取值, 再根据不同聚合物的化学结构, 可以推导出 a 和 b 的值, 见表 1。

根据聚合物的化学结构、密度、定压摩尔热容等参数, 通过考虑链节的相对分子质量、原子数目、不同原子分别在主链和支链上对热导率贡献大小以及极性基团的偶极-偶极相互作用、范德华体积等影响因素, 就可以采用 Askadskii 的热导率计算模型计算聚合物的热导率。

2.3 聚合物热导率计算结果与实验测试值结果比较

利用 Bicerano 和 Askadskii 的热导率计算模型, 得到下列聚合物热导率的计算结果, 如表 2 所示。

由表 2 可以看出, 大部分聚合物的热导率的实测值为 $0.100 \sim 0.300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (除了 PE 为 $0.420 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 其中含能聚合物 GAP(聚叠氮

表 1 原子常数和分子间相互作用力参数

Table 1 Atomic constants and parameters describing intermolecular interactions

atom and type of intermolecular interaction	designation	value
carbon in backbone	$a_{C,b}$	1.990
carbon in side chain	$a_{C,s}$	1.699
hydrogen in backbone	$a_{H,b}$	-0.205
hydrogen in side chain	$a_{H,s}$	-0.017
oxygen in backbone	$a_{O,b}$	3.706
oxygen in side chain	$a_{O,s}$	-1.693
nitrogen in backbone	$a_{N,b}$	8.880
nitrogen in side chain	$a_{N,s}$	1.108
chlorine	a_{Cl}	1.548
fluorine	a_F	0.114
silicon	a_{Si}	2.016
sulfur	a_S	15.226
polymers with $-\text{CH}_2-$ or $-\text{CF}_2-$ groups only	$b_{-\text{CH}_2-(-\text{CF}_2-)}$	3.504
dipole-dipole interaction	b_d	4.830

缩水甘油醚)、PGN(聚叠氮缩水甘油醚硝酸酯)等的热导率比较低, 计算值小于 $0.250 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 由热导率的相对偏差可知, Askadskii 的热导率计算模型比 Bicerano 的热导率计算模型的相对偏差值更小, 和实验值相比更加接近实测值, 具有更高的可靠性和计算精度; 因此, 采用 Askadskii 的热导率计算模型对新设计的含能共轭聚合物进行热导率计算。

3 含能共轭聚合物的热导率计算

3.1 共轭聚合物结构性质分析

共轭聚合物常被称为导电聚合物^[13], 一般常见的共轭聚合物主要有聚乙炔(PA)、聚噻吩(PT)、聚吡咯(PPY)等。它们的主链是由不饱和 π 键组成的, 在共轭体系中, 聚合物是由双键和单键交替生长的, 共轭 π 体系中的 π 电子的流动产生了导电的可能性, 由于聚合物中的碳原子外层电子没有键合, 可以用很低的能量将电子激发, 即自由运动的电子密度比较大。没有经过掺杂处理的导电聚合物电导率很低, 属于绝缘体。其原因在于导电聚合物的能隙很宽(一维半导体的不稳定性), 室温下反键轨道(空带)基本没有电子。但经过氧化掺杂(使主链失去电子)或还原掺杂(使主链得到电子), 在原来的能隙中产生新的极化子、双极化子或孤子能级, 其电导率能达到半导体或导体的电导率范围。聚合物材料的导热主要靠晶格的振动将能量传给相邻的原子

或者分子,也就是声子导热,因此,由饱和 α 键组成主链的聚合物的导热能力比较差。而在共轭体系中^[14],若声子导热和电子导热是可以同时存在的,则会大大提高材料的导热能力,共轭聚合物的热导率将会比由饱和 α 键组成的聚合物的热导率高得多。

3.2 含能共轭聚合物的设计和热导率计算结果

由导电聚合物为基体引入含能基团—NO₂、—N₃和—ONO₂的方法设计了含能共轭聚合物,并用Askadskii的热导率计算模型对其热导率进行了评估,计算结果如表3所示。

以共轭聚合物聚为基体,在它的骨架上引入含能基团—NO₂、—N₃和—ONO₂,把含能聚合物的结构设计成双键和单键交替产生的共轭体系。经过Askadskii的热导率模型计算发现,新设计的含能共轭聚合物的热导率普遍高于由单键连接组成的通用聚合物,热导率有了比较明显的提高,其中后3个含能共轭聚

合物的热导率可以达到 1.0 W · m⁻¹ · K⁻¹ 以上。而且,当聚合物中每个链节所占体积更大时,聚合物具有更高的热导率。

由表2热导率的计算值和实测值可以看出,主链为单键的通用型高分子聚合物的热导率比较低;主链饱和的高分子聚合物是热的不良导体,因为在通用高分子聚合物如聚乙烯中,碳原子所有的外层电子均已键合,不能自由移动,能够自由运动的电子密度很低,对于由单键组成的高分子聚合物来说热传导是主要依靠声子绕固定位置热振动,通过声子振动把热能依次传递给相邻原子,而且电子传热基本可以忽略不计,即 $\lambda_l \gg \lambda_e$ 。

由表3可知,在共轭骨架上引入含能基团—NO₂、—N₃和—ONO₂设计的新的含能共轭聚合物,热导率提高明显。通过比较未引入含能基团和引入含能基团的共轭聚合物的热导率发现,含能基团—NO₂、

表2 不同聚合物热导率的计算值和实测值

Table 2 Calculated values and experimental ones of thermal conductivity for different polymers

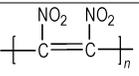
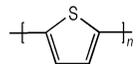
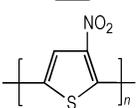
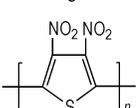
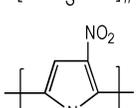
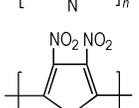
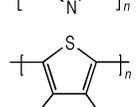
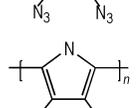
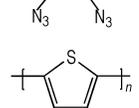
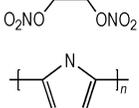
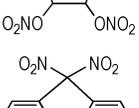
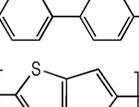
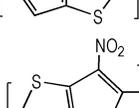
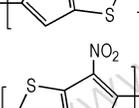
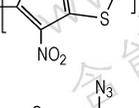
Polymer	ρ /g · cm ⁻³	c_p /J · kg ⁻¹ · K ⁻¹	M /g · mol ⁻¹	m	$\sum V_n$ /Å ³	$\lambda_{exp}^{[12]}$ /W · m ⁻¹ · K ⁻¹	$\lambda_{cal}/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$		RD ₁	RD ₂
							Bicerano	Askadskii		
Polybutyleneterph thalate	1.309	1.22	220	29	200	0.160	0.155	0.165	3.1	3.1
Polycarbonate	1.265	1.19	254	33	239	0.200	0.180	0.198	10.0	1.0
Poly(dimethyphenylene ether)	1.216	1.22	120	17	117	0.230	0.192	0.185	16.5	19.6
PET	1.378	1.15	192	22	166	0.240	0.218	0.250	9.2	4.2
PVC	1.517	1.08	62.5	6	48.9	0.210	0.168	0.191	20.0	9.0
Polyvinylidenechloride	1.783	0.92	96.9	6	63.7	0.130	0.150	0.138	15.4	6.1
Polybutene	0.960	2.14	56.1	12	68.3	0.220	0.193	0.196	12.3	10.9
PB	0.973	2.03	54.1	10	64.2	0.220	0.210	0.222	4.54	0.9
Polychloroprene	1.304	1.40	88.5	10	79.0	0.190	0.193	0.189	1.6	0.5
PE	0.955	2.19	28.1	6	34.1	0.420	0.380	0.400	9.5	4.8
PIB	0.884	2.14	56.1	12	68.3	0.130	0.130	0.186	0	43
Polyisoprene	0.972	2.04	68.1	13	81.3	0.130	0.134	0.130	3.1	0
PP	0.964	2.16	42.1	9	51.2	0.200	0.172	0.199	14.0	0.5
PS	1.070	1.30	104	16	110	0.160	0.142	0.155	11.3	3.1
PMMA	1.170	1.38	100	15	96.4	0.160	0.193	0.156	20.6	2.5
PVA	1.260	1.54	44.1	7	41.5	0.106	0.159	0.075	50.0	29.2
Poly(N-vinylcarbazole)	1.180	1.15	193	26	186	0.126	0.155	0.126	23.0	0
Polyvinylfluoride	1.391	1.27	46	6	39.3	0.160	0.180	0.147	12.5	8.1
Polyvinylformal	1.230	1.29	100	15	92.3	0.270	0.220	0.255	18.5	5.6
polyphenylenesulfide	1.360	0.993	108	11	94.4	0.290	0.235	0.290	18.9	0
GAP ³⁾	1.300	1.361	99	12	72.99	0.180	0.175	0.193	2.7	7.2
PGN ³⁾	1.460	1.194	119	13	85.48	-	0.239	0.188	-	-
PAMMO ³⁾	1.060	1.556	127	18	101.4	-	0.096	0.108	-	-
PBAMO ³⁾	1.300	1.440	169	17	140.0	-	0.184	0.185	-	-

Note: ρ is the density, c_p is the molar heat capacity at constant pressure, M is the relative molecular mass, m is the number of atoms in links, $\sum V_n$ is Vander Waals volume, calculated by Materials Studio, λ_{exp} is the thermal conductivity of experimental values, λ_{cal} is the thermal conductivity of calculated values, RD₁ is the percentage of the relative deviation by Bicerano method, RD₂ is the percentage of the relative deviation by Askadskii method.

$$RD = \frac{\lambda_{cal} - \lambda_{exp}}{\lambda_{exp}} \times 100$$

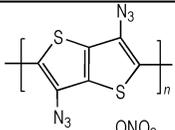
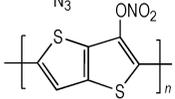
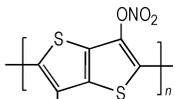
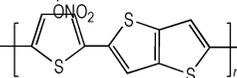
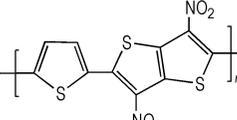
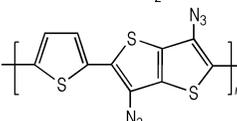
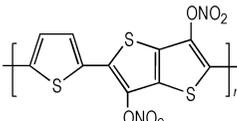
表 3 含能共轭聚合物的计算参数和热导率计算值

Table 3 Calculated parameters of energetic conjugated polymers and experimental values of thermal conductivity

polymer	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$c_p/\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$M/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	m	$\Sigma V_i/A^3$	$\lambda_{\text{cal}}/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	1.67	1.72	116	8	105.5	0.232
	1.31	1.21	82	7	104.3	0.282
	1.59	1.74	127	9	134.8	0.327
	1.75	2.48	172	11	163	0.521
	1.48	1.50	110	9	123.5	0.296
	1.69	2.19	155	12	152.2	0.375
	1.74	2.504	166	11	158.4	0.663
	1.67	2.214	149	12	147.6	0.500
	1.96	2.925	204	13	172.6	0.420
	1.92	2.635	187	14	162.2	0.241
	2.19	1.27	254	25	192	0.430
	2.37	1.042	137	9	96.235	0.974
	2.55	1.272	183	12	119	1.180
	2.67	1.179	228	15	141.6	1.014
	2.55	1.284	179	12	116.7	1.385

续表 3

Table 3 Continued

	2.93	1.519	220	15	124.5	1.702
	2.67	1.495	199	14	123.8	1.178
	2.85	1.624	260	17	151.2	1.001
	1.76	1.102	157	16	148.1	0.940
	2.02	1.562	249	22	204	1.066
	2.01	1.586	241	22	199.5	1.089
	2.18	2.007	281	24	213.6	1.119

—N₃和—ONO₂的引入对于整个聚合物的传热能力有所加强,原因可能是这些含能基团的存在增大了聚合物链节的体积,晶格振动导热作用加强了。共轭聚合物比非共轭聚合物的热导率明显高的原因可能是因为共轭聚合物是由双键和单键交替产生的共轭体系,可用更低的能量将电子激发,激发所需能量为 HOMO (最高占有轨道)到 LUMO (最低空轨道)间的能级差。在共轭体系中,可能会产生晶格振动即声子导热和电子导热的耦合,使得整个含能共轭聚合物的传热能力增强。

4 结论

(1) Askadskii 和 Bicerano 的热导率计算模型与实验真实测试值相比,Askadskii 的热导率计算模型相对偏差更小,具有更高的可靠性。

(2) 聚合物的热导率通常比较低,主要靠声子振动导热,电子导热可以忽略不计,热导率一般为 0.10~0.50 W·m⁻¹·K⁻¹。

(3) 新设计的含能共轭聚合物的热导率要高于由单键组成的聚合物的热导率,可能是共轭体系中存在

声子振动和电子导热的耦合作用导致聚合物传热的能力增强。

参考文献:

- [1] Krevelen D W V, Nijenhuis K T. Properties of polymers[M]. Science Press, 2013,13(8): 1707-1719.
- [2] Luba M, Pelt T, Griskey R G, et al. Correlating and predicting polymer thermal conductivities[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 23(1): 55-58.
- [3] Dashora P, Gupta G. On the temperature dependence of the thermal conductivity of linear amorphous polymers[J]. *Polymer*, 1996, 37(2): 231-234.
- [4] Eiermann K, Hellwege K X. Thermal conductivity of high polymers from -180 °C to 90 °C [J]. *Journal of Polymer Science*, 1962, 57(165): 99-106.
- [5] A Datta, R A Mashelkar. Transport phenomena in polymeric systems[M]. Wiley Eastern New Delhi, 1989, pp. 285-338.
- [6] Caruthers J M. Handbook of diffusion and thermal properties of polymers and polymer solutions [M]. American Institute of Chemical Engineers, 1998.
- [7] Bicerano J. Prediction of polymer properties[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2002, 81(1): 268-276.
- [8] Roy D, Thodos G. Thermal conductivity of gases organic compounds at atmospheric pressure [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1970, 9(1): 71-79.
- [9] Askadskii A A, Petunova M D, Markov V A. Calculation scheme for the evaluation of polymer thermal conductivity[J]. *Polymer*

- Science*, 2013, 55(12): 772-777.
- [10] Tempel L V D. Thermal conductivity of a glass: II the empirical model[J]. *Glass Physics & Chemistry*, 2002, 28(3): 147-152.
- [11] Avsec J. The combined analysis of phonon and electron heat transfer mechanism on thermal conductivity for nanofluids[J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2008, 51(19): 4589-4598.
- [12] Mark J E. Physical properties of polymers handbook[M]. New York: Springer, 2007.
- [13] Gorman C B, Grubbs R H. Conjugated polymers: the interplay between synthesis, structure and properties[M]. Conjugated Polymers. Springer Netherlands, 1991: 1-48.
- [14] Ushirokita H, Tada H. In-plane thermal conductivity measurement of conjugated polymer films by membrane-based ac calorimetry[J]. *Chemistry Letters*, 2016, 45(7): 735-737.

Prediction on Thermal Conductivity of Energetic Polymers

GUO Xu-dong, TAN Bi-sheng, HUANG Zhong

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: The thermal conductivity of explosives is an important index to understand the non-shock initiation and the non-ideal detonation. On the basis of experimental thermal conductivity data of polymers, two methods for calculating thermal conductivity, which are proposed by Bicerano and Askadskii, respectively, are compared. By calculating and comparing the relative deviations, Askadskii group contribution method is verified to be efficient and thus adopted, because of its small relative deviation. Based on the analysis results of the structures, properties and thermal conduction mechanism of conjugated polymers, several energetic conjugated polymers are designed by adding energetic groups $-\text{NO}_2$, $-\text{N}_3$ and $-\text{ONO}_2$ up to the conjugated polymer structures. A coupling between phonon conduction and electron conduction in the conjugate systems of energetic conjugated polymers will lead to an increase in the thermal conductivity. Thermal conductivity calculation shows that the new designed conjugated energetic polymers exhibit the enhanced thermal conductivity, above $1.0 \text{ W} \cdot \text{mK}^{-1}$.

Key words: energetic polymers; thermal conductivity; group contribution method

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.01.010



《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

《含能材料》编辑部