

高聚物的結晶度(I)

徐端夫

(中國科學院化學研究所)

(一)高聚物的兩相結構

從內部結構狀態看來,高聚物可分為完全非晶態的及能够部分晶化、生成微晶物質的兩個大類。前者可以聚苯乙烯、有機玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)等為代表,這類物質不論採用任何方法都不能培養成為結晶狀態,甚至於極其微細的晶子,它們的X-射綫衍射圖同典型液體的衍射圖是非常相似的。後者包括很多可以形成纖維的綫型高聚物,例如聚乙烯、聚酰胺等等,許多橡膠、塑料物質及有交聯結構的高聚物。這類物質,在適當的情況下,能够部分晶化,結成很多微細的晶子,而其另外一些部分則仍然處於無序狀態。這樣,就產生了一種兩相長期同時並存,非常特殊的結構狀態。這種狀態,與我們研究小分子時所得到的規律是迥然不同的。

I. 這種特殊結構狀態的實驗證據

高聚物能够在非常長的時間,在一系列不同的溫度、壓力等條件下始終保持着兩相同時並存的事實和我們從經典的熱力學裏所得到的概念是頗不相容的,然而這却是事實。近二十年來,人們越來越多地對高聚物的結構進行了許多深入的研究,不但一再地證明了這種兩相結構的存在,並且還巧妙地想出許多定量測定它們的方法。先談談一些說明兩相同時並存的實驗證據。

(1) 許多部分結晶的高聚物,例如聚乙烯、聚酰胺等,往往呈半透明的乳白色,是這些物質中含有微細晶粒的最簡單的定性說明。大家知道,液體總是清澈透明的,非晶態的高聚物,如聚甲基丙烯酸甲酯,聚苯乙烯,還有很多無機玻璃也都是透明的。能够晶化的高聚物,當它們熔化時,或者從熔融態突然淬火而得的樣品也都是透明的,但經過一定的時間,它們會逐漸產生乳白色,變得半透明起來。這種情況同無機玻璃的晶化現象很是相似,因而我們可以想像,在高聚物中這個現象也是由於同樣的原因所引起的。

(2) 許多高聚物的密度,不論在測定時多麼加以注意和消除實驗誤差,總要比從晶胞參數算得的理論密度低得多。但是比外推熔融高聚物密度所得的過冷液體(完全非晶態)的密度却大很多^[1]。這種在高聚物中極為普遍的實驗事實,不用兩相同時並存來解釋是很難理解的。

(3) 直接反映物質內部微觀結構的X-射綫衍射圖也為這兩相並存的說法提供了一個很強有力、很直接的證明。從下面這些衍射圖中(圖1)可以看到,所有這些物質除了有晶態部分產生的衍射點以外,同時還有很明顯的,由非晶態部分產生的彌散的圓環。

(4) 高聚物紅外吸收光譜的研究,也從同一樣品同時得到由晶態部分及非晶態部分產生的吸收譜帶,證明了確有兩相同時並存。(詳見後)

(5) 近年來,利用核磁共振的方法研究高聚物,又從同一樣品同時得到了晶態部分的寬吸收峯及非晶態部分的窄吸收帶,再一次地證明了確有兩相同時並存(圖2)。

(6) 熱化學數據(熱含,比熱,溶解熱,燃燒熱等等)的測定,也得到同密度類似的結果,發現許多高聚物的熱含,總在完全非晶態的熱含及完全晶態的熱含之間。這也需要用兩相並存才能加以解釋。

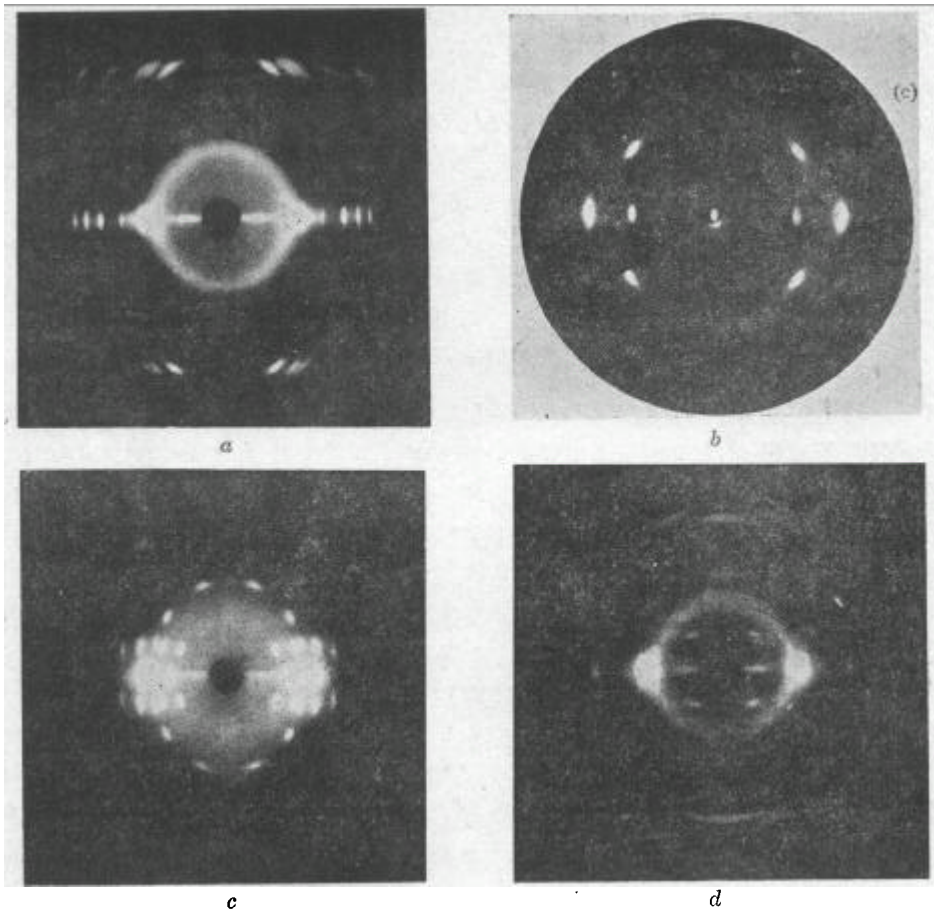


圖 1 高聚物的 X-射綫衍射圖

a) 聚乙烯^[2]; b) 天然橡膠^[3]; c) 特麗綸^[2]; d) 綢綸 66^[2]

(7) 此外, 研究高聚物的吸水性、透氣性和一些其他的物理、化學性質, 例如用偏光顯微鏡研究它們的光學性質, 研究它們的化學反應速度, 吸附性能等等, 也都能得到直接、間接的證據, 證明兩相結構的存在。

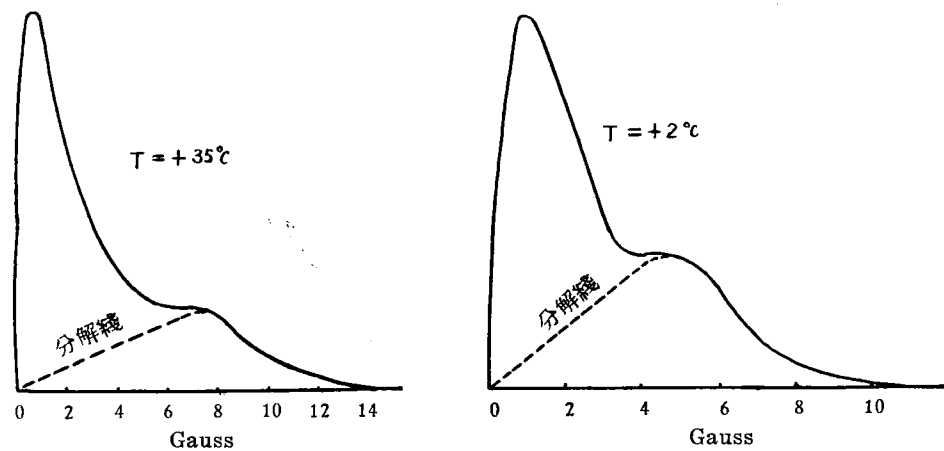
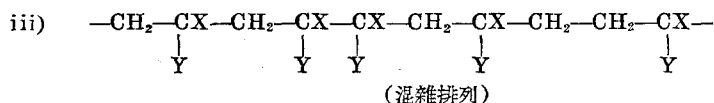


圖 2 高聚物的核磁共振曲綫^[4]

左) 聚乙烯;

右) 聚四氟乙烯



這也將使得高聚物的結構變得更為混亂、複雜。這類聚合物，即使只有一種連接方式（例如頭-尾相連）也還有幾何構型不同的問題，由於取代基 X, Y 在空間排列位置的不同，可以得到 *d*-構型和 *l*-構型兩種不同的結構。（當把分子鏈拉伸、使 $-\text{C}-\text{C}-$ 鏈處於平面內時，相應於這兩種構型的取代基 X 各處於平面之上或平面之下）而用一般方法製得的高聚物的每一個分子，實際上都是由這兩種不同的結構單位混亂排列而成的。

由於上述種種由高聚物特點所決定的結構上的特殊性，所以一般高聚物總是不能完全晶化而只能部分晶化。其無序狀態的產生不僅僅是因為它那很長的分子鏈不能有充分的機會使之規則排列，更主要的還是由於它們結構本身的不規則性，使得它根本不可能完全有規則地排列起來。

若能注意消除，克服這種種不利因素，近來人們已經培養成大至 50μ 的聚乙烯單晶體，在電子顯微鏡下可以清楚的看到它們有規則的晶體外形^[5, 6]。改進聚合方法，採用非勻相、離子型催化劑，人們現在已能合成許多結構規則的高聚物，把聚苯乙烯^[7, 8]、聚甲基丙烯酸甲酯^[9]等典型的非晶態高聚物製成能够晶化的樣品，為培養人造高聚物的單晶體提供了有利的條件。至於許多用溫和的方法在生物體中製備出來的高聚物，如蛋白質等，能培養成很好的晶體，反覆進行重結晶，已是大家所熟知的事實。此外古塔橡膠也已被培養成大至零點幾個毫米的晶體^[10]。

需要指出，有些結構並不規則的高聚物，如聚乙烯醇等，却能够很好地晶化。究竟怎麼樣的高聚物能够晶化，怎麼樣的不能（不易）晶化是一個很有趣的問題，因離題太遠，茲不贅述。

現在，高聚物的兩相結構，已成為大家普遍接受的概念。配合着許多其他方法的研究，人們對這種兩相結構已經有了一個粗淺的了解。例如，高聚物分子量的測定提供了分子大小的定量數據——一萬以上。用 X-射線的方法又能够知道晶態部分粒子的平均大小——約為 $100 \text{ \AA}$ 左右，只有整個分子伸展時長度的十分之一，因此不能不得出這樣的結論：同一個高分子鏈可以同時經過、貫穿幾個晶態部分，而分子鏈的其他部分却處於無序狀態。這種結構的簡單示意圖如下

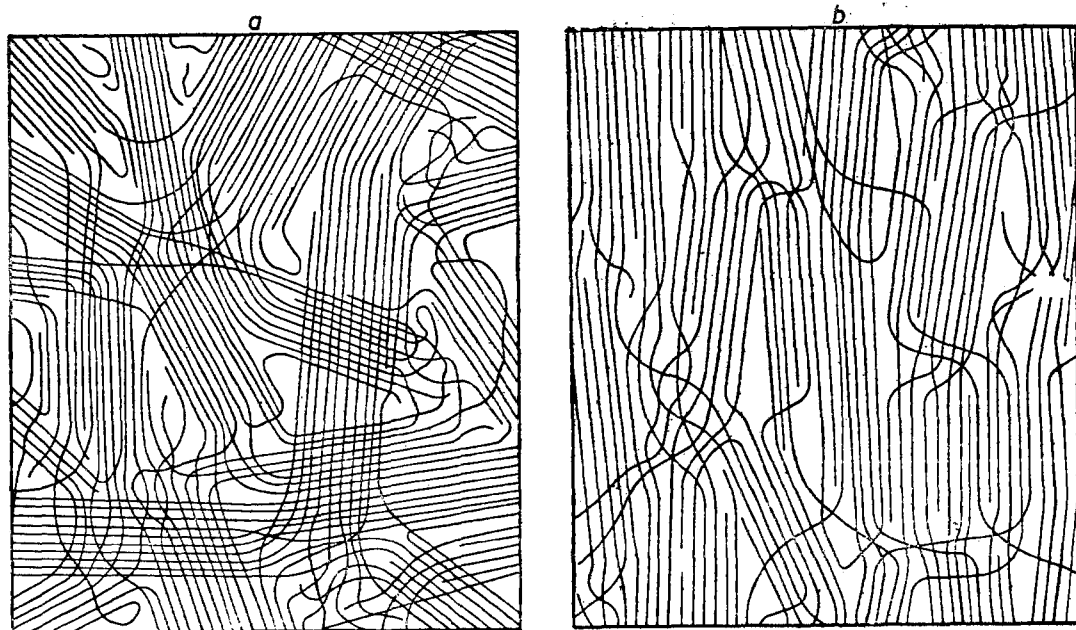


圖 4 高聚物兩相結構示意圖^[11]

a) 無取向者； b) 有取向者

(圖 4)。

此外, X-射線衍射, 紅外吸收光譜和其他方法的研究還能告訴我們關於分子鏈取向等問題。

(二)結晶與高聚物性能的關係, 結晶度的定義

I. 結晶與高聚物性能的關係

高聚物最大的一個用途是作為材料——結構材料或纖維材料。材料的性能和它們的結構是有着密切關係的。這裏所指的“結構”不僅僅只是指它們的化學結構(當然化學結構對於材料的性能是起着很大的、決定性的作用的, 例如聚乙烯和聚酰胺的性質就大不相同, 有無支化、交聯和含有雜原子對於物質的性能也會有非常顯著的影響。), 還包括如分子量、分子量分佈等其他方面。在有兩相結構的高聚物中, 除了上述因素以外, 物質的結構狀態對它們的性能起着重要的作用。由於它們的兩相結構, 這些因素至少可以包括下列幾個方面:

- (1) 高聚物內晶態部分與非晶態部分的比例多少, 亦即一般所謂的結晶度。
- (2) 晶區與非晶區的平均大小, 形狀及大小分佈。
- (3) 晶態部分與非晶態部分是怎樣配佈和相互連接起來的。
- (4) 兩相間的邊界問題, 其間過渡狀態部分(半有序部分)的多少和過渡的情況。
- (5) 更為精細的晶態部分的和非晶態部分的結構問題, 亦即原子、分子在其中如何排列的問題。

(6) 除了這些以外, 對於有取向的纖維物質和機械加工處理產品, 它們的平均取向程度及取向分佈對高聚物的性能也起着很重要的影響。

(7) 最後, 還有這種種因素對於溫度等外界條件的變化關係。

應該指出, 所有這些因素都不是孤立的, 而是相互密切聯系, 相互影響的。可以看到, 由於高聚物的兩相結構, 大大增加了這些因素的複雜性, 使得我們在定量地研究這些結構與性能的關係時頗為困難。

近二十年來, 隨着高分子化學的發展, 人們為了更深入地闡明它們的結構與性能之間的關係, 開始越來越多地注意到了這些問題, 並且對其最基本的一個因素——結晶度的定量測定及其對性能的影響進行了不少的研究。

可以說, 反映物質內部結構規則程度的結晶度是這些因素中最概括、最一般化的基本因素, 而其他對內部狀況描述得更為精細的那些因素不僅在研究、測定起來更為困難, 而且離開了結晶度將大大削弱它們的意義。

一般說來, 高聚物的熔點、楊氏模量、撓變模量、玻璃化溫度、表面硬度、透水汽性和它們吸附氣體、液體的能力等等都是同結晶度有密切的關係, 主要決定於結晶度的。此外, 抗張強度, 低溫脆折點, 熱膨脹係數, 密度等也與高聚物的結晶度有關。

II. 結晶度的定義問題

既然結晶度是高聚物很重要的一個性質, 如前所述, 它與高聚物的許多性能有着密切的聯系, 為了定量地研究這些相互間的關係, 首先必須要對它加以定量的測定。面對着這個課題的第一關是究竟什麼叫做“結晶度”, 它的定義到底怎麼樣? 粗看起來, 這似乎不是什麼問題, 只要用比例數(例如用重量百分)來表示一下晶態部分在高聚物中所佔的多少就得了。然而仔細想想, 問題却並不那麼簡單。因為在高聚物中的晶態部分與非晶態部分並不像我們一般概念中想像的那樣, 有着明顯的分界綫而是沒有相界的。甚至每一個分子都可以同時貫穿幾個晶態, 非晶態部分。在晶態與非晶態兩相間的交替部分有着半有序的過渡狀態部分(即歪扭的晶態部分)。想要具體、明確地劃分出那些算是晶態區域, 那些算是非晶態區域是很困難的。因此想要嚴格的給結

晶度下一個確切的定義頗為困難，甚至於不可能。在處理這個問題時，我們只能人為地把它簡單化，硬給劃分成晶態及非晶態兩個部分，用其重量百分來近似的描述高聚合物中晶化的程度。這就是一般所謂的結晶度。當然，嚴格講來，這種不考慮過渡狀態部分的簡單化不是頂合適的。

(三)測量結晶度的方法

原則上講，任何一切與結晶度有關的性質都可以用作量度高聚合物結晶度的標準。可以用物理方法，也可以用化學方法，如同早年用來研究纖維素時曾用過的那樣。化學方法的基本原理是利用晶態部分與非晶態部分反應速度的差異，吸附能力的大小等等，前田弘邦^[12]曾於 1951 年寫過一篇文獻總結。不過鑑於高聚合物結構的特點——兩相糾纏不清，不能相分離，它們的化性極少差別，和化學方法總是頗為麻煩的，局限性很大而可靠性很差，所以不是好的方法。現在，各種不同的物理方法得到了很大的發展和應用。在利用物理性質作為度量的標準時，須要注意結晶度與物理性質之間是否存在着真正的綫性關係，或者這兩者之間偏差的大小，以免於內插時影響結果的準確性。

一般常用於結晶度測定的方法有下列六種：

I. 比容法(密度法)

比容法的基本原理為利用高聚合物比容的綫性加和關係。假設高聚合物的比容為晶態部分的比容與非晶態部分的比容之和。

$$V = V_c f_c + V_a (1 - f_c)$$

式中 V 為高聚合物的比容， V_c 為高聚合物中晶態部分的比容， V_a 為高聚合物中非晶態部分的比容， f_c 為晶態部分的重量百分比，即高聚合物的結晶度。若能得知 V_c 、 V_a 之值，則測得高聚合物的密度(比容的倒數)，即可按上述公式算出結晶度 f_c 。

這個方法是極其快速和簡便易行的，幾乎不需要任何設備，是很值得推薦的一種方法。(較為詳細的描述見“高聚合物的結晶度 II”^[11]。)

II. X-射綫法

這是一種研究得比較多，理論上也較為成熟的方法。早在 1941 年，J. E. Field^[13] 首先提出了用非晶態部分所產生彌散環的強度來定量地測定橡膠的結晶度。其後，J. M. Goppel 和 J. J. Arlman^[14-17] 對這個方法加以不少改進；P. H. Hermans 和 A. Weidinger^[18-24] 應用類似的原理對各種不同的纖維素和聚乙烯，聚酰胺等人工合成的高聚合物進行了一系列的研究。所有這些工作，逐漸對吸收和光源不穩定的影響加以消除，對空氣散射，不相干散射和熱散射的影響作了修正，又利用嚴格的單色光源，製成無擇尤取向的樣品，利用積分強度來做為計算的標準，把 Field 的工作，大大地向前推進了一步^[25]。

1945 年，C. W. Bunn 和 T. C. Alcock^[26] 研究聚乙烯的纖構(Texture)時提出了一個比較晶態部分和非晶態部分衍射的強度以決定其結晶度的半定量的方法。這個原理，經 J. L. Matthews, H. S. Peiser 和 R. B. Richards^[27] 的發展，奠定了 X-射綫法測定結晶度的理論基礎。他們的基本出發點是假設等質量的高聚合物，不論其處於晶態或是非晶態都有同樣的散射 X-射綫的能力，並且從理論上考慮和用實驗方法證明了這個假設的正確性。設法比較被晶態部分和非晶態部分散射的能量，即可求得晶態部分(或非晶態部分)的重量百分數，亦即高聚合物的結晶度。圖 5 是他們研究聚乙烯結晶度所得的結果，用照相底片記錄 X-射綫的強度，用顯微光度計(microphotometer)讀出各衍射角的黑度，描成下列圖形。

因為要比較的是各部分散射的能量，所以用積分強度而不用峯直或某一指定 θ 值的強度來作為計算的標準(這是與 Goppel 他們很不相同的一點)。實驗所得的強度還與衍射角因子(θ

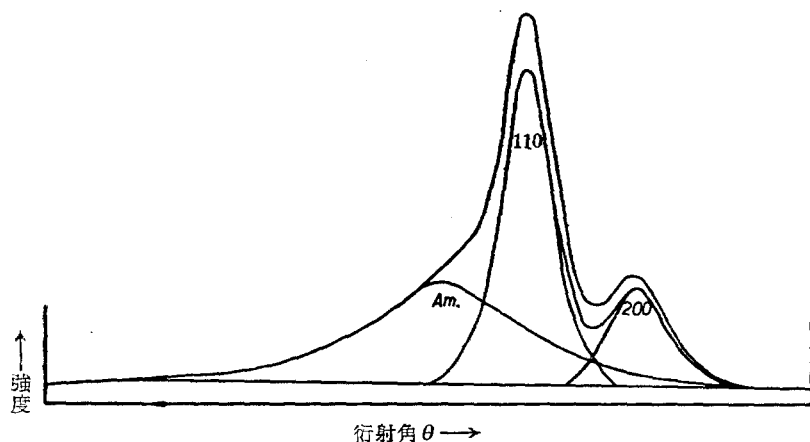


圖 5 X-射綫法測定聚乙烯的結晶度

因子)、溫度因子、吸收因子、原子散射因子有關，這些都得一一加以修正。所以真正的結晶度應該為：

$$f_c = \frac{I_{110} + I_{200}}{I_{\text{amor.}} + I_{110} + I_{200}} = \frac{b + 1.43c}{0.74a + b + 1.43c}$$

其中 I_{110} , I_{200} , $I_{\text{amor.}}$ 各為 110、200 及非晶態部分經過修正後的強度， a , b , c 各為非晶態部分、110、200 的面積(實驗所得的積分強度)。0.74、1、1.43 各為相應的修正因子。應用這個辦法，J. J. Trillat, S. Barbezat 和 A. Delalande^[28-30] 研究了聚乙烯結晶度隨溫度變化的關係。W. M. D. Bryant, J. P. Tordella 和 R. H. H. Pierce, Jr.,^[31] S. L. Aggarwal 和 G. D. Tilley^[32] 則用計數器來測量衍射的強度，改進了 Matthews 等人的工作。根據他們的工作，非晶態部分、110、200 衍射的修正因子各為 0.69、1、1.43 和 0.75、1、1.46。此外，D. C. Smith^[33]，G. Natta 和 P. Corradini^[34] 也用類似的方法測定聚乙烯的結晶度。

正確地決定晶態部分和非晶態部分所貢獻的面積同結果的正確程度有着密切的關係。一般的處理方法是假設衍射峰的對稱性而把它們加以人為的劃分。決定各個衍射的正確位置是應該注意的，因為不同的試樣，其高峯的位置會發生移動。正確決定衍射分佈的角度範圍，特別是晶態部分的角度分佈範圍是一件大傷腦筋的事情。例如，聚乙烯非晶態的高峯雖然能夠判別出來，但其兩邊仍然十分平坦，很難於同背景劃分清楚。(其他有些高聚物像纖維素等只有一個平坦的，完全與晶態部分的衍射重疊在一起的模糊的彌散環就更難於辨認了)因此應該取怎樣的角度範圍來作為非晶態部分的貢獻頗不容易，只好加以主觀的捨取。然而這個因素對結果的影響很大，是不可以馬馬虎虎隨便捨取的。在聚乙烯的測定中，許多工作者應用同一種方法但結果相去十分懸殊這是一個主要的原因。(各種不同來源，經過不同處理的樣品會有不同的結晶度為其另一主要原因)背景問題是另一個使人頭痛的問題，採用單色器所產生的嚴格單色 X-射綫以消除白色 X-射綫的影響和用計數器代替 X-射綫照相底片記錄強度對這個問題的解決能有所改進。空氣散射及不相干散射、熱散射的影響也得仔細一一扣除才行。

這個方法的優點是不需要一個完全非晶態(完全晶化是不可能的)的參比物質作為標準而只用本身的數據就能獨立地算出結晶度來。很多高聚物，除非把它們高溫熔融都得不到完全無定形的狀態，因而找不到一個標準的參比樣品，使測定工作很感困難。這個同時利用晶態部分的衍射和非晶態部分的數據來進行計算的方法，在這種情況下是很有用的。因為要利用它本身的參比標準，所以實驗時應該用無擇尤取向的樣品，否則就不能利用它切面的強度數據來進行比較。

Matthews 等^[27]認為，從理論上看來，用 $I_{110} + I_{200}$ 來代表全部晶態部分衍射的能量就能够

近似地表示出聚乙烯晶態部分真正的重量百分。以後有很多人也都學着他們的做法，只用某一個或某幾個特別強的衍射來代表晶態部分衍射的全部能量，作為計算結晶度之用。這種做法似乎是不够頂恰當的。因為晶態部分產生的衍射，除了這幾個特別強的以外，還有很多很多較弱的衍射，這許多較弱的衍射雖然被湮沒在較高的背景中，在實驗上難於觀察得到，但它們所散射 X-射綫能量的總和應該是一個相當可觀的、不能被忽略的數目，不把這些衍射的貢獻估計在內將會引起不正確的結果。同樣的理由，非晶態部分散射 X-射綫能量的計算也應該包括全部所有的角度範圍才較為合理。從圖 6 可以看到，那些一般計算中往往忽略不計的高角度範圍的相干散射是相當不小，不能被略去不計的。

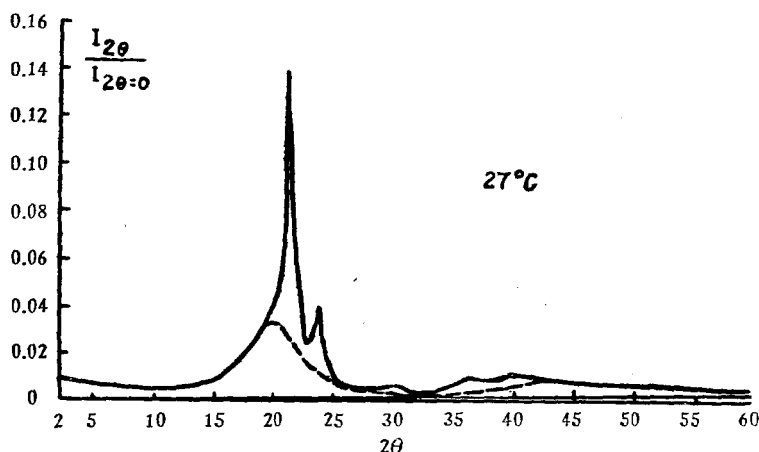


圖 6 無取向聚乙烯的徑向散射

S. Krimm 和 A. V. Tobolsky^[25-27]用另一種方法來解決這個問題。他們用熔化的聚乙烯作為完全非晶態的參比標準，比較120°C 和各個測定溫度衍射角 2θ 從 2° 到 30° 部分非晶態相干散射的積分強度以求得非晶態部分的重量百分。根據他們一系列的研究，認為，由於非晶態高峯的位置會隨溫度而發生移動，採用某一指定衍射角的強度來比較其結晶度是不合適的。非晶態散射的峯值也不宜作為比較結晶度的標準，因為它也會隨着溫度而有所改變。而只有它們的積分強度才最合用。

可以看到，這個理論上較為成熟的方法由於種種實驗上的困難，測定起來可並不容易。聚乙烯還算是其中最好的情況，它的非晶態峯能較好的與晶態部分的衍射區分開來（因而被人們研究得也最多）。劃分晶態部分與非晶態部分的貢獻較為容易。但儘管這樣，許多不同工作者的工作還是有很大的分歧（如前所述，不同來源，經過不同處理的樣品會有不同的結晶度為其另一主要原因）。除了聚乙烯以外，早年雖還有一些纖維素、紉綸方面的工作^[38]，但這些物質晶態部分的衍射和非晶態扁平、模糊的彌散環重疊在一起，想要劃分它們更是非常困難，其結果的可靠程度是不大的。許多重要的有結晶度的高聚物，如紉綸、特麗綸（Terylene）、纖維素等等，它們晶態部分的衍射常常同彌散的非晶態環重疊在一起（見圖 1），不易劃分晶態部分與非晶態部分所貢獻的積分強度，這個致命的缺點大大地限制了 X-射綫方法在結晶度測定工作中的發展和應用。

直接反映物質內部結構的 X-射綫方法，固然在解決結晶度這個問題上有着一定的困難，但並不能因此而抹殺這個方法的重要性，因為利用 X-射綫這個工具除了能測定結晶度以外，還可以用來研究高聚物的平均取向程度、取向分佈、晶子平均大小和晶態部分內部精細結構（即原子、分子在其中如何排列配佈的定量研究）等等許多重要的問題，是研究高聚物結構的一種重要方法。即便在結晶度的研究中，它也還是一個重要的工具。近年來還有人用它來研究聚丙烯^[39]、聚

四氯乙烯^[40]、聚乙烯醇^[41-45]和橡膠^[46]、硅橡膠^[47]等等的結晶度。

III. 紅外吸收光譜法

隨着高分子化學的飛速發展，人們越來越多的把研究物質結構的另一個重要的工具——紅外吸收光譜——應用到解決高聚物結構的問題上來。這些研究，一再地發見隨着高聚物的晶化過程，某些特徵譜帶的強度會發生顯著的變化。給我們提供了一個新的定量測定高聚物結晶度的方法。

最早應用這個原理來定量測定高聚物結晶度的是 G. B. B. M. Sutherland 和 A. V. Jones^[48, 49]，他們發現，隨着橡膠的晶化，某些特徵譜帶的強度會有所增加(圖 7)，利用這種變化，他們測定經高度拉伸橡膠的結晶度，得到與 Goppel 等相似的結果。

R. B. Richards^[50] 利用隨着聚乙烯的熔化，731 cm^{-1} 譜帶會逐漸消失和 1301 cm^{-1} 譜帶強度逐漸增加這個現象測定了聚乙烯的結晶度。W. H. Cobbs, Jr. 和 R. L. Burton^[51] 研究聚對苯二甲酸乙二酯的晶化，發現晶態特徵吸收帶的強度與密度成綫性關係。J. T. Maynard 和 W. E. Mochel^[52] 則利用 10.5 μ 吸收帶的強度變化來測定氯丁橡膠的結晶度。所有這些工作都總結在 J. B. Nichols^[38] 寫的一篇文獻總結中。

利用紅外吸收光譜法測定結晶度的基礎是 Beer-Lambert 定律

$$D = kfc$$

其中 D 為吸收帶的光密度。 k 為其消光係數。

早年時期，光密度一般都用吸收峯的高度來進行計算

$$D = \frac{1}{td} \log I_0/I$$

其中 t 為樣品的厚度， d 為樣品的密度， I_0 為入射綫強度， I 為透射綫強度。近年來的研究表明，正確的光密度的計算，應用其積分強度才更為合適^[53-55]。

$$D = \frac{1}{td} \int \log (I_0/I) d\nu$$

不過，碰到吸收帶不易與鄰近的譜帶清楚劃分時，也只好用它們峯的高度來代替積分強度進行計算。

在光密度的測量中，基綫的決定也是一件困難的事情。

為了計算結晶度 f_c ，還需要知道消光係數 k 才行。然而我們既不能得到完全晶化， $f_c = 1$ 的樣品，也不能預先精確知道高聚物的結晶度，使得這個問題非常難辦。因此在 1956 年以前，紅外吸收光譜法只能依靠其他方法測得的結晶度作參比標準來測定結晶度，不是一個獨立的方法，它的測定只有相對的意義。

根據 R. G. G. Miller 和 H. A. Willis^[56] 的研究，發現很多高聚物除了有晶態特徵吸收譜帶以外，還有非晶態的特徵吸收譜帶(圖 8)。比較這些譜帶在部分晶化與完全非晶態時的強度，能够獨立的測定高聚物的結晶度。完全非晶態的參比標準，找起來雖然也並不容易，但總比完全晶化的參比標準好找得多了。利用非晶態特徵譜帶的另一個優點是它可以不受高聚物取向的影響。

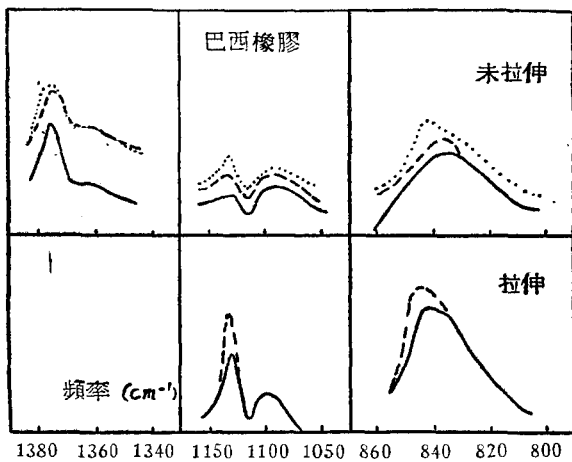


圖 7 巴西橡膠的紅外光譜

——室溫

----速冷至 -140°C

..... -20° 晶化, -140° 測定

響。Miller 和 Willis 成功地應用這個方法測定了許多不同拉伸率的特麗綸的結晶度。

一般實驗所用樣品的厚度都只有百分之幾個毫米，這樣薄的樣品要直接精確測量它的厚度是不大容易的。測定其密度，用微量天平稱其重量和量它的面積以算得厚度是一種辦法。找尋

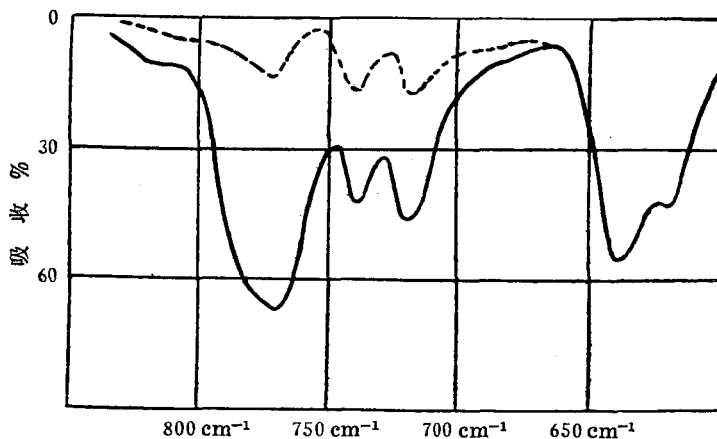


圖 8 高分子碳氫化合物的非晶態特徵吸收譜帶
----高度結晶； ——完全非晶態

一個不隨結晶度而只和樣品的厚度有關譜帶的強度做參比標準，如同小 Cobbs^[51]等所做的那樣，是另一個方法。解決這個問題，H. Matsuo^[57, 58]採用了比較同一樣品晶態特徵吸收譜帶強度和非晶態特徵吸收譜帶強度以消去厚度的影響的辦法。他研究聚三氟氯乙烯的紅外吸收光譜，發現 440, 490, 506, 580 和 1290 cm^{-1} 這些譜帶的強度隨着樣品的晶化過程而增加，為晶態特徵吸收譜帶。760 cm^{-1} 譜帶的強度則隨着晶化過程而減弱，為非晶態特徵吸收譜帶（圖 9）。

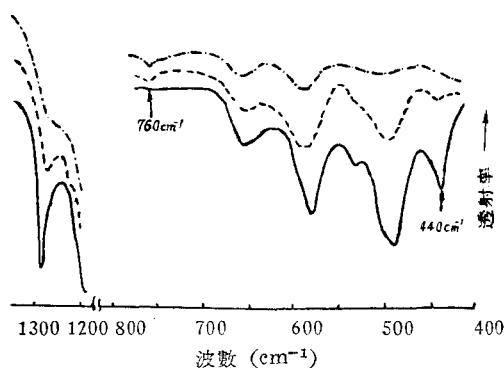


圖 9 聚三氟氯乙烯的紅外吸收光譜

——退火樣品
----淬火樣品
.....230°C 的熔融品

設 D_1 、 D_2 各為 440 cm^{-1} 和 760 cm^{-1} 的光密度， k_1^c 和 k_1^a 各為晶態部分和非晶態部分於 440 cm^{-1} 的消光係數， k_2^a 為非晶態部分於 760 cm^{-1} 的消光係數，他假設紅外光的吸收服從下列關係：

$$D_1 = k_1^c f_c + k_1^a (1 - f_c) \quad (1)$$

$$D_2 = k_2^a (1 - f_c) \quad (2)$$

以(2)式除(1)式，得

$$R = \frac{D_1}{D_2} = \frac{f_c}{(1 - f_c)} \times \frac{k_1^c}{k_2^a} + \frac{k_1^a}{k_2^a}$$

比較同一樣品的光密度 D_1 、 D_2 即可消去厚度的影響，設法以 D_1 對 D_2 作圖及測定非晶態樣品的 k_1^a 、 k_2^a 之比，求得消光係數 k_1^c 、 k_1^a 和 k_2^a ，即可按公式

$$f_c = \frac{(R - 2.05)}{(R + 6.67)}$$

計算聚三氟氯乙烯的結晶度，其中 R 為測定樣品光密度 D_1 、 D_2 之比值。

如前所述，一般求消光係數 k 的方法，總是找一個完全非晶態的參比標準，有的用低分子量的液態聚合物，有的則用熔融態的試樣。這種採用代用品的做法的正確程度如何，是值得考慮的；再說，高溫的測定，在實驗上做起來也不大方便。根據 M. C. Tobin 和 M. J. Carrano^[59]的研究，發現聚乙烯用計算方法求得的消光係數與熔融態聚乙烯、長鏈烷烴等代用品的消光係數有着非常顯著的差別（表 1）。因此在實際工作中，怎樣選擇合適的代用品作為參比標準是一個應該值得注意的問題。

表 1 用不同方法得到的聚乙烯的消光係數 k

消 光 係 數	長 鏈 烷 烴	熔 融 態 聚 乙 烯	Tobin 等 計 算 所 得
$k, 1300 \text{ cm}^{-1}$	24.2 ± 0.3	19.1 ± 0.8	18.7 ± 0.7
$k, 730 \text{ cm}^{-1}$	—	—	430 ± 12
$k, 720 \text{ cm}^{-1}$	162 ± 8	82 ± 5	112

Tobin 等計算消光係數的方法是測定一些不同結晶度聚乙烯樣品在兩個以上吸收帶的光密度數據,根據公式

$$D_i = k_i f_c$$

或

$$D_i = k_i f_a$$

(其中 f_a 為非晶態部分的重量百分)得到一系列光密度 D 與消光係數 k 、結晶度 f 的關係。又利用

$$f_c = 1 - f_a$$

解這些聯立方程式,即可求得相應於各吸收譜帶的消光係數 k_i 及樣品的結晶度 f_c 。

如果一個高聚物既有晶態特徵吸收譜帶,又能夠找到非晶態特徵吸收譜帶,則直接以這兩個譜帶的強度為坐標,作圖,可得一直線關係。不必求出它們的消光係數 k 來,直接從圖上就能讀得它的結晶度^[60](圖 10)。

利用譜帶強度的變化,配合其他與結晶度有關的物理性質(例如密度)的變化,也可以解決結晶度測定的問題^[60]。

利用紅外吸收光譜來測定高聚物結晶度這個方法的優點是很多的。不僅在於這個方法的快速,而是它能夠得到比較可靠的結果。它不需要依賴其他方法,能夠獨立地進行測定,不但可以不受高聚物取向的限制,而且還可以用來研究取向的問題。與 X-射綫方法比較起來,顯著的優點是它有很多的吸收譜帶,在這麼多譜帶當中,選擇一個合用的吸收帶,總比在彌散的衍射圖上,劃分晶態部分與非晶態部分的貢獻來得容易一些。也正是由於這個優點,紅外吸收光譜法成功地測定了聚對苯二甲酸乙二酯,聚酰胺等的結晶度,解決了 X-射綫法最感棘手的問題。此外,這個方法還可能用來研究多孔性物質及共聚物的結晶度。

如所周知,紅外吸收光譜的研究,還能夠告訴我們很多寶貴的、有關高聚物內部精細結構的知識。

由於這種種的關係,這個方法受到人們很大的注意是很自然的。近兩三年來,這方面的文獻比較多,也正是這個道理。除了上述那些工作以外,用紅外法研究結晶度的還有 B. И. Никитин 和 Е. И. Покровский^[61], 田所(Н. Tadokoro), 關根(S. Seki)和新田(I. Nitta)^[62], J. Mann 和 H. J. Marrrinan^[63], Е. И. Покровский 和 И. П. Котова^[64]及 P. W. O. Wijga^[65], 他們各研究了聚乙烯,聚乙烯醇,纖維素,聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯和聚丙烯的結晶度。

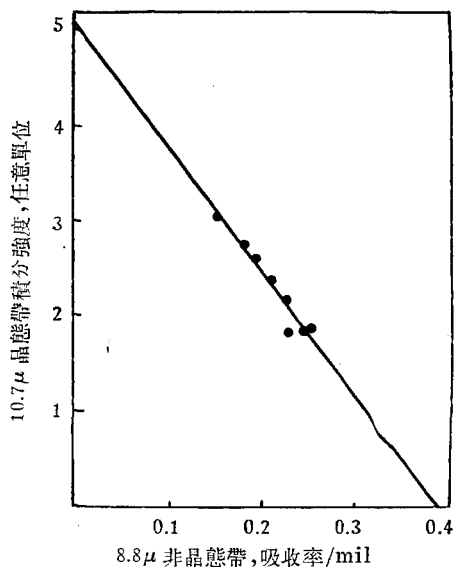


圖 10 圖解法測定綢綸 66 的結晶度

IV. 核磁共振法

1953 年, C. W. Wilson, III. 和 G. E. Pake^[66, 67]首先提出了利用核磁共振的方法來測定聚乙烯和聚四氟乙烯的結晶度。僵硬的晶體格子使核重新聚向的相關時間(Correlation time)較長, 約 $\gg 10^{-4}$ 秒, 會產生較寬的吸收峯而流動性較大的非晶態部分則較短, 約 $\ll 10^{-4}$ 秒, 產生較窄的吸收帶(見圖 2)。利用這個性質, 劃分晶態部分與非晶態部分所貢獻的面積, 進行比較, 即可求得結晶度。其後, R. L. Collins^[68]也進行了類似的研究。

用這個方法得到的結晶度, 其真實性與可靠程度如何是一個需要考驗的問題。根據 W. P. Slichter 和 D. W. McCall^[69], N. Fusschillo, E. Rhian 和 J. A. Sauer^[70]的研究, 認為, 當溫度

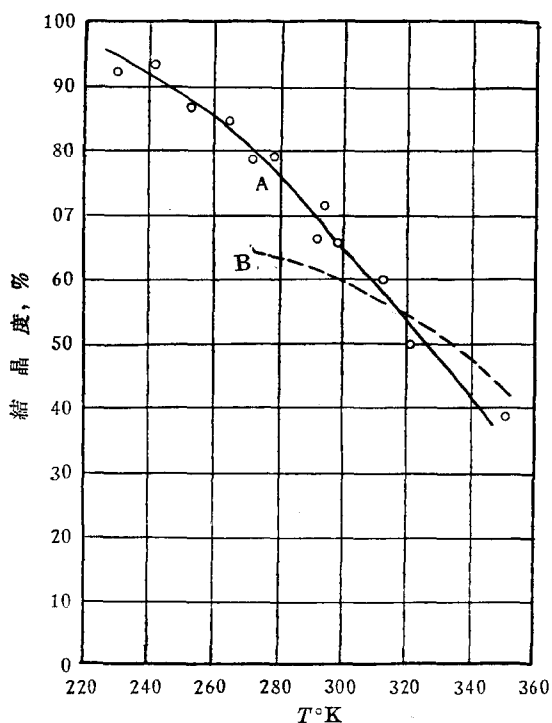


圖 11. 核磁共振法測得聚乙烯結晶度與密度法的比較

A——核磁共振法 B——密度法

較低時(例如低於 200°K), 非晶態部分核重新取向所需的相關時間也需要 $\gg 10^{-4}$ 秒, 這就會使得它的吸收峯變寬起來。使得到的結果偏高於真正的結晶度。反之, 若溫度升到較高時, 雖遠在其熔點以下, 但晶體內部已能產生足夠的運動, 它與非晶態部分所需的相關時間 τ 都 $\ll 10^{-4}$ 秒, 則最後只能得到一個狹窄的吸收峯, 使得測定的結果偏低。聚乙烯結晶度的測定, 在室溫時的結果與用 X-射線法得到的“很一致”不過是一個偶然的巧合而已, 在這個溫度範圍時, 非晶態的相關時間 $\tau_{ca} \ll 10^{-4}$ 秒而晶態的相關時間 $\tau_{cc} \gg 10^{-4}$ 秒(圖 11)。

至於那些有氫鍵與偶極作用的高聚物, 例如綢綸, 即使在它們的無序部分, 由於這些作用的存在, 還是相當僵硬的, 用核磁共振的方法將會得到偏高很多的不正確結果^[70]。

總起來說, 結晶度是物質內部結構有序程度的一個度量, 而核磁共振所能告訴我們的却是物質內部運動的情況, 兩者間雖有一定的關係, 但把它們聯繫起來時則需要考慮每個問題的具體情況。

V. 熱化學方法

這個方法的原理同比容法是差不多的, 若我們能够知道完全晶化高聚物的熔化熱 ΔH_c , 又能測得部分晶化樣品的熔化熱 ΔH , 則比例 $\Delta H/\Delta H_c$ 就是它的結晶度。然而高聚物的結晶度是隨着溫度逐漸改變的, 它們的熔點範圍很寬, 沒有一個明顯的轉變點, 使得這個問題變得複雜起來。得到這些熱化學數據的實驗方法可以用測量它們的溶解熱^[71]、燃燒熱^[72]等等, 但最常用的是測定它們在不同溫度下, 固體和熔融液體一系列的比熱^[71, 73-75]。外推非晶態的熱含曲線至所需進行比較溫度得 H_a , 部分結晶樣品的熱含 H 由積分 $C_p dt$ 求得, 兩者之差即為 ΔH 。外推所得的 H_a , 其精密程度和可靠性都是較難保證的, 過冷液體的熱含也不見得真正可以代表高聚物非晶態部分的熱含。 ΔH_c 是一個很難得到的數據。對聚乙烯來說, 由於人們對相應的低分子量物質(許多長鏈的烷烴)進行過大量研究, 找些適當的數據進行外推還比較好辦, 但對絕大多數其他的高聚物, 這是一個大難題。M. Dole 等研究這個問題時, 曾用一些單體、二聚體、三聚體等的數據做代用品。然而這些物質的晶體結構並不與相應的高聚物相似, 它們的熔點相差很大, 再說就連這

樣的數據也極少，不論是外推或者直接用這些數據代替真正的 ΔH_c 都是不够理想的。此外，研究高聚物溶液的性質，也能得到 ΔH_c 的數據^[7]。

高聚物熱化學性質的研究，雖然也很重要，但作為一種測定結晶度的方法，由於上述的那些困難，實際測定起來還需要精細的設備和煩複的操作，是不大方便的。

VI. 水蒸汽吸附法

研究某些高聚物，例如纖維素，聚乙烯醇，羊毛等等，的性質，發現它們吸附水蒸汽能力的大小與高聚物的結晶度有着密切的關係。結晶度高的吸附水蒸汽的能力較小而結晶度較低的則能吸收較多的水份。進一步的研究，發現水蒸汽的吸附，並不改變天然纖維等的結晶格子等等，因此認為吸附主要是發生在高聚物的非晶態部分，而其排列規則的有序部分是不能被侵入的。利用高聚物的這種性質也可以作為一種測定它們結晶度的方法。它們吸附水蒸汽的能力與完全非晶態物質的吸附能力之比，即為其非晶態部分的重量百分。

完全非晶態物質的吸附量可由下列兩種方法求得：

(1) 製備一系列不同結晶度的樣品，測定它們的吸附量，並用其他方法測定這些樣品的結晶度，以吸附量對結晶度作圖，外推至結晶度為零時之吸附量，即得。

(2) 將部分晶化的高聚物 A 製成共聚物 AB，完全拆散它們有規則的結構，使它不能晶化，測定一系列不同組成的這種共聚物 AB 的吸附量，以吸附量對組成作圖，外推至純 A、純 B，也能求得完全非晶態時的吸附量。

需要指出，並非所有的高聚物的吸附水蒸汽，都服從上述的規律。許多天然高聚物，例如胰島素的晶體能比它在非晶態時吸收更多的水份。一些其他的蛋白質，例如骨膠原、白明膠等等和海藻酸的晶態部分也都能為水所侵入。人工合成的高聚物，例如有相當結晶度的聚乙烯醇，在較高的溫度下，其晶態部分能逐漸完全溶解。

關於這方面的工作，最近 L. Valentine^[8] 寫有一篇收集了 55 篇文獻的文獻總結。

最後，讓我們來回顧一下高聚物的兩相結構和高聚物結晶度的定義。如前所述，這些在高聚物中的微細晶子是是很小的，晶態與非晶態部分之間還有過渡狀態的半有序部分。既然我們在測定結晶度時是人為地把它簡單化，硬給劃分成晶態，非晶態兩個部分，那末這個劃分的標準顯然是會隨着所用以測定的方法的不同而會有所差異的。例如，紅外吸收光譜認為是排列規則的有序部分如果太小的話，對 X-射綫來說則可能被認為是無序的。而熱化學方法則把所有一切，不論其大小程度如何，有序排列的部分都認為是晶態部分。水蒸汽吸附法則把那些在結晶區域表面、能吸附水蒸汽的那些部分也算作是非晶態的。因此可以預計，用各種不同的測定方法所得的結果，不見得會完全相符合，而“結晶度”較為確切的叫法應該是“用 $\times \times$ 方法測得的結晶度”。

誌謝：承蒙錢人元教授指導寫作，並承唐有祺教授熱情關懷與討論了許多重要的問題，特此誌謝。

參 考 文 獻

- [1] 錢人元，徐端夫總結了一些這方面的文獻即將於高分子通訊上發表。
- [2] C. W. Bunn, 見 R. Hill 編的 “Fibers From Synthetic Polymers” Elsevier, Amsterdam/New York, 1953, 242 頁。
- [3] S. D. Gehman and J. E. Field, J. Appl. Phys., **10**, 565 (1939).
- [4] C. W. Wilson III. and G. E. Pake, J. Polymer Sci., **10**, 503 (1953).
- [5] P. H. Till, Jr., J. Polymer Sci., **24**, 301 (1957).
- [6] A. Keller, Phil. Mag., **2**, 1171 (1957).
- [7] G. Natta and P. Corradini, Atti acad. nazl. Lincei Rend., Classe sci. fis., mat. e nat., **18**, 19 (1955). C. A. **49**, 1291 2d (1955).
- [8] G. Natta and P. Corradini, Makromol. Chem., **16**, 77 (1955).
- [9] T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell and J. D. Stroupe,

- J. Am. Chem. Soc., **80**, 1768 (1958).
- [10] W. Schlesinger and H. M. Leeper, J. Polymer Sci., **11**, 203 (1953).
- [11] C. W. Bunn, 參看文獻 [2], 第 243 頁.
- [12] 前田弘邦, 化學と工業 (日本), **4**, 429 (1951).
- [13] J. E. Field, J. Appl. Phys., **12**, 23 (1941).
- [14] J. M. Goppel, Appl. Sci. Res., A **1**, 3, 18 (1947).
- [15] J. J. Arlman, Appl. Sci. Res., A **1**, 347 (1949).
- [16] J. M. Goppel and J. J. Arlman, A **1**, 462 (1949).
- [17] J. M. Goppel and J. J. Arlman 的工作總結於 J. Bouman 編的 "Selected topics in X-ray crystallography" 中, Part G, Amsterdam, North Hollrind (1951).
- [18] P. H. Hermans and A. Weidinger, J. Appl. Phys., **19**, 491 (1948).
- [19] P. H. Hermans and A. Weidinger, J. Polymer Sci., **4**, 135 (1949).
- [20] P. H. Hermans and A. Weidinger, J. Polymer Sci., **4**, 709 (1949).
- [21] P. H. Hermans and A. Weidinger, J. Polymer Sci., **5**, 565 (1950).
- [22] P. H. Hermans and A. Weidinger, J. Polymer Sci., **5**, 269 (1950).
- [23] P. H. Hermans, Kolloid-Z., **120**, 3 (1951). discussion 9—24. C. A. 6460 f (1951).
- [24] P. H. Hermans, Textile Mfr., **77**, 253 (1951). C. A. 8778 c (1951).
- [25] Goppel 與 Hermans 等人的工作在 H. P. Klug 和 L. E. Alexander 寫的 "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", John Wiley and Sons, New York, 1954. 一書中有簡單的總結. p. 621—629.
- [26] C. W. Bunn and T. C. Alcock, Trans. Faraday Soc., **41**, 317 (1945).
- [27] J. L. Matthews, H. S. Peiser and R. B. Richards, Acta Cryst., **2**, 85 (1949).
- [28] J. J. Trillat, S. Barbezat and A. Delalande, Compt. Rend., **231**, 853 (1950). C. A. 2741 c (1951).
- [29] J. J. Trillat, S. Barbezat and A. Delalande, J. Chim. Phys., **47**, 877 (1951). B. A. 9376 b (1952).
- [30] J. J. Trillat, S. Barbezat and A. Delalande, J. des Recherches du Centre National de la Recherche Scientifique., No. 13, p. 176 (1950).
- [31] W. M. D. Bryant, J. P. Tordella and R. H. H. Pierce, Jr., The 118th Meeting of the American Chemical Society, Chicago, September (1950). 見 J. B. Nichols 寫的文獻總結, J. Appl. Phys., **25**, 840 (1954).
- [32] S. L. Aggarwal and G. P. Tilley, J. Polymer Sci., **18**, 17 (1955).
- [33] D. C. Smith, Ind. Eng. Chem., **48**, 1161 (1956).
- [34] G. Natta and P. Corradini, Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare, Ricerca Sci., **25**, Suppl. A 695 (1955).
- [35] S. Krimm and A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **7**, 57 (1951).
- [36] S. Krimm and A. V. Tobolsky, Textile Research J., **21**, 805 (1951).
- [37] S. Krimm, J. Phys. Chem., **57**, 22 (1953).
- [38] 這些工作總結於 J. B. Nichols 寫的文獻總結中, J. Appl. Phys., **25**, 840 (1954).
- [39] G. Natta, P. Corradini and M. Cesari, Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. Mat. Nat., **22**, 11 (1957).
- [40] A. L. Ryland, Chem. Educ., **35**, 80 (1958).
- [41] 櫻田一郎、曾根康夫、溫品恭彦, 日化第 7 年會講演, 昭和 29 年 4 月. 見 H. Tadokoro, S. Seki and I. Nitta, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 559 (1955).
- [42] 櫻田一郎、溫品恭彦、森昇, 高分子化學, **12**, 302 (1955).
- [43] 櫻田一郎、溫品恭彦、森昇, 高分子化學, **12**, 307 (1955).
- [44] 櫻田一郎、溫品恭彦、森昇, 高分子化學, **12**, 311 (1955).
- [45] 櫻田一郎、溫品恭彦, 高分子化學, **12**, 483 (1955).
- [46] L. E. Alexander, S. M. Ohlberg and G. R. Taylor, J. Appl. Phys., **26**, 1068 (1955).
- [47] S. M. Ohlberg, L. E. Alexander and L. E. Warrick, J. Polymer Sci., **27**, 1 (1958).
- [48] G. B. B. M. Sutherland and A. V. Jones, Discussion Faraday Soc., No. 9, 281 (1950).
- [49] G. B. B. M. Sutherland and A. V. Jones, Rubber Chem. and Technol., **25**, 480 (1952). C. A. 11739 a (1952).
- [50] R. B. Richards, J. Appl. Chem., **1**, 370 (1951).
- [51] W. H. Cobbs, Jr., and R. L. Burton, J. Polymer Sci., **10**, 275 (1953).
- [52] J. T. Maynard and W. E. Mochel, J. Polymer Sci., **13**, 235 (1954).
- [53] F. Oswald, Z. Electrochem., **58**, 345 (1954).
- [54] H. W. Thompson, Inst. Petroleum, Hydrocarbon Research Group Conference on Molecular Spectroscopy, Oct. 28—29, 1954, Preprint No. 11.

- [55] I. Sandeman and A. Keller, *J. Polymer Sci.*, **19**, 401 (1956).
[56] R. G. J. Miller and H. A. Willis, *J. Polymer Sci.*, **19**, 485 (1956).
[57] H. Matsao, *J. Polymer Sci.*, **25**, 234 (1957).
[58] H. Matsao, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 593 (1957).
[59] M. C. Tobin and M. J. Carrano, *J. Polymer Sci.*, **24**, 93 (1957).
[60] H. W. Starkweather, Jr., and R. E. Moynihan, *J. Polymer Sci.*, **22**, 363 (1956).
[61] В. Н. Никитин и Е. И. Покровский, *ДАН*, **95**, 109 (1954).
[62] H. Tadokoro, S. Seki and I. Nitta, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 559 (1955).
[63] J. Mann and H. J. Marrinan, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 492 (1956).
[64] Е. И. Покровский и И. П. Котова, *ЖТФ*, **26**, 1456 (1956).
[65] P. W. O. Wijga, Symposium held in Univ. London. April 15—17th (1958). 見 *British Plastics*, 206 (1958).
[66] C. W. Wilson, III. and G. E. Pake, *J. Polymer Sci.*, **10**, 503 (1953).
[67] C. W. Wilson, III. and G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **27**, 115 (1957).
[68] R. L. Collins, *Bull. Am. Phys. Soc.*, Ser. 2, **1**, 216 (1956).
[69] W. P. Slichter and D. W. McCall, *J. Polymer Sci.*, **25**, 230 (1957).
[70] N. Fuschillo, E. Rhian and J. A. Sauer, *J. Polymer Sci.*, **25**, 381 (1957).
[71] H. C. Raine, R. B. Richards and H. Ryder, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 56 (1945).
[72] G. S. Parks and J. R. Mosley, *J. Chem. Phys.*, **17**, 691 (1949).
[73] M. Dole, W. P. Hettinger, Jr., N. R. Larson and J. A. Wethington, Jr., *J. Chem. Phys.*, **20**, 781 (1952).
[74] R. C. Wilhoit and M. Dole, *J. Chem. Phys.*, **57**, 14 (1953).
[75] P. Marx, C. W. Smith, A. E. Worthington and M. Dole, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1015 (1955).
[76] C. W. Smith and M. Dole, *J. Polymer Sci.*, **20**, 37 (1956).
[77] B. Wunderlich and M. Dole, *J. Polymer Sci.*, **24**, 201 (1957).
[78] J. D. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1696 (1952).
[79] A. M. Bueche, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 65 (1952).
[80] L. Valentine, *J. Polymer Sci.*, **27**, 313 (1958).