

聚乙烯結晶度的測定

徐端夫

(中国科学院化学研究所)

結晶度是高聚物性質上很重要的一个指标,它和高聚物的熔点(軟化点), Young's 模量, 表面硬度, 透气性以及化学稳定性等等許多物理的和化学的性能都有关系。随着高分子化学的發展和生产实践的需要,人們想出了許多种定量測定結晶度的办法,例如 X-射綫法、紅外光譜法、密度法(比容法)等等。可惜由于种种原因,这些由不同方法測定所得到的結果还未能完全一致^[1]。

一般說来, X-射綫法和紅外光譜法都是測定結晶度很好的方法,以前有很多人用它們来測定各种高聚物的結晶度,也用它来研究各种聚乙烯的結晶度。关于这些方面工作的簡單介紹可參閱前文^[1]。考虑到用 X-射綫法来測定結晶度,試样需經加工处理,可能在加工处理中会使試样的結晶度發生变化,因此我們采用簡便的比容法对一种用 Ziegler 法聚合所得的粉末状聚乙烯試样进行了結晶度的測定。

早在 1945 年, E. Hunter 和 W. G. Oakes^[2] 就利用这个方法來測定聚乙烯的結晶度。其后, S. Krimm 和 A. V. Tobolsky^[3], L. E. Nielsen^[4], F. Bueche^[5], A. Charlesby 和 L. Callaghan^[6] 等人也都先后利用这个方法对聚乙烯的結晶度进行了許多研究。

这个方法的基本原理是假設聚乙烯的比容为其晶态部分的比容及非晶态部分的比容之和,即

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

其中 V 为聚乙烯的比容, V_c 为晶态部分的比容, V_a 为非晶态部分的比容, f_c 为晶态部分的重
量百分, 即結晶度。

聚乙烯 V_c 、 V_a 数值的测定, 已有过許多工作, E. R. Walter 和 F. P. Reding^[7] 研究了支
化等因素对其晶胞参数变化的影响(表 1)。可以看到, 不同的支化程度对于聚乙烯晶态部分的
理論密度的影响是非常显著的, 竟可差到 6% 之多。由于种种原因, 例如試样不同, 实验誤差等,
許多作者測得的非晶态密度数据也很不一致, 今将 A. Charlesby 和 L. Callaghan^[6] 总结的一
些数据抄录于后, 以供比較(見表 2)。

表 1. 支化程度对聚乙烯晶胞参数的影响

樹 脂	支化程度 甲基数/每1000 个碳原子	a 軸長度 Å	b 軸長度 Å	聚乙烯的理論密度 克 厘米 ³
a	零	7.36	4.92	1.014
b	<1	7.38	4.95	1.005
c	3	7.43	4.95	0.999
d	10	7.52	4.96	0.985
e	30	7.51	4.97	0.984
f	50	7.54	4.97	0.980
g	40	7.55	4.97	0.979
h	80	7.68	5.00	0.956

表 2 聚乙烯非晶态部分的比容 V_a

作 者	20°C 之 V_a	膨脹系数 $\times 10^4$	測 定 方 法
Bueche	1.1676	7.8	—
Krimm	1.160	—	X-ray
Charlesby and Callaghan ...	1.156 (1.149—1.169)	9.59 (8.7—10.2)	密度
Charlesby and Callaghan ...	1.152	—	計算
Nielsen	1.166	6.75	密度
Bryant	1.237—1.207	—	密度
Hunter and Oakes	1.169; 1.158	8.6; 9.5	密度

在这許多变化得很大的数据之中, 我們認為 A. Charlesby 和 L. Callaghan 对低压聚乙烯
測定得到的数据对我們的試样较为合用, 即在 25°C 时,

$$V_a = 1.161 \text{ 厘米}^3/\text{克}$$

$$V_c = 1.013 \text{ 厘米}^3/\text{克}$$

聚乙烯密度的測定, 采用大家用得最多的悬浮法, 用酒精-水混合液作为悬浮介質, 仔細調
介質的成份, 使聚乙烯粉末質点能够長时期(一小时左右)地悬浮于其中, 不浮也不沉为止。然后
用比重瓶測定液体的密度, 即是所測試样的密度。液体的膨脹系数頗大, 故測定时需要恒温, 恒
温同时可以避免对流作用, 介質的对流作用将使固体質点飄移不定, 妨碍观察終点。聚乙烯粉末
表面往往吸附着一層空气, 这对密度的精确測定有很大影响, 必須除去。此外試样中还含有少量
的杂质(其灰分为 0.15%), 也应该除去才好。为了除去催化剂杂质及表面吸附的空气, 我們曾
将粉末試样分別在 95% 的酒精, 稀盐酸酒精溶液(2NHCl : C₂H₅OH 为 1:1), 甲醇中煮沸数次,
直到新加入的新鲜溶剂經煮沸后不再有顏色为止(最初时, 漬煮后的溶剂呈淡黄色), 然后冷却,
备用。經過这三种不同处理方法, 測得試样的密度和結晶度如表 3 所示。

表 3 低壓聚乙烯的密度和結晶度

試 樣 處 理 方 法	密 度 克/厘米 ³	比 容 厘米 ³ /克	結 晶 度%
95% 酒精漬煮·····	0.962	1.039	82.4
稀鹽酸-酒精漬煮·····	0.963	1.038	83.1
甲醇漬煮 ·····	0.966	1.035	85.1

參 考 文 獻

- [1] 徐端夫, 高分子通訊, **2**, 201 (1958).
- [2] E. Hunter and W. G. Oakes, Trans. Faraday Soc., **41**, 49 (1945).
- [3] S. Krimm and A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **7**, 57 (1951).
- [4] L. E. Nielsen, J. Appl. Phys., **25**, 840 (1954).
- [5] F. Bueche, J. Polymer Sci., **22** 113 (1956).
- [6] A. Charlesby and L. Callaghan, Phys. and Chem. Solids, **4**, 227 (1958).
- [7] E. R. Walter and F. P. Reding, J. Polymer Sci., **25**, 561 (1956).