

# 高密度聚乙烯密度的温度系数

广 州 塑 料 厂  
中山大学化学系高分子专业

聚乙烯的密度与它的机械性能和应用范围有很大关系。密度测定值已列为评定一个树脂产品的重点项目。对于高聚物密度的测定方法有多种,如比重瓶法,天平法和密度梯度管法等<sup>(1)</sup>。在这些方法中,以密度梯度管法较为简便,且精密度较高<sup>(1,2)</sup>

高聚物密度的测定,必须在某一标准恒定温度下进行。一般选用标准温度为 $23^{\circ}\text{C}$ 。但是对我国广大地区来说,特别在南方,一年之中有许多时间是在 $23^{\circ}\text{C}$ 以上,因此常常需要采取降温措施才能进行测定。这给工业生产带来不便。我们试图从实验测定中,找出一个适合于低压聚乙烯用的密度随温度变化的系数,以便能在任一恒定室温下测定样品的密度,然后通过式子,换算为所要求温度下的密度值。

## 一 原 理

取两种能够混溶但密度不同的液体,分别以不同的比例混溶,然后让其慢慢流入有盖量筒中。这样就构成了溶液密度从大到小的密度梯度管。管中用已经准确测定了的4~6个玻璃浮球标明液体的密度梯度。当要测定高聚物样品的密度时,向梯度管中投入一小片聚合物样品,根据高聚物浮于液体中的相对高度,就可读出该高聚物的密度。

配制密度梯度管的装置如图1所示。 $A, B$ 是两个同样大小的烧杯。 $A$ 杯盛着密度为 $\rho_1$ 的轻液,轻液以体积流速 $u_1$ 流向 $B$ 杯。 $B$ 杯盛着初始密度为 $\rho_2$ 的重液,它以体积流速 $u_2$ 流入梯度管。设 $A, B$ 两杯初始盛有的液体体积都是 $V_0$ 。在开始流动时, $B$ 杯的密度以及体积就发生变化,它们分别用 $\rho$ 和 $V_2$ 来表示。显然,梯度管中的密度变化与 $B$ 杯的密度变化是一致的。测定积累于梯度管中的液体体积为 $V$ ,

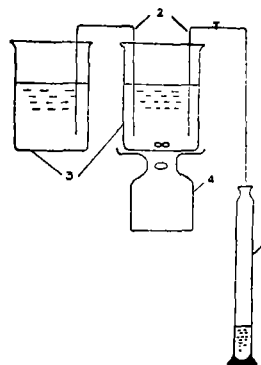


图1 梯度管的构造  
1. 梯度管 2. 虹吸管  
3. 烧杯 4. 搅拌

• 高分子专业部分72届工农兵学员参加。

则梯度管中的密度变化为:

$$d\rho/dt = (\rho_1 - \rho)u_1/V_2 \quad (1)$$

$$dV_2/dt = u_1 - u_2 \quad (2)$$

$$dV/dt = u_2 \quad (3)$$

如果忽略两种不同密度的液体在混合时的体积变化, 以及流速 $u_1$ 和 $u_2$ 随着溶液液面降低的变化(把 $u_1$ 和 $u_2$ 看作常数), 则上述方程的解为:

$$(\rho - \rho_1) / (\rho_2 - \rho_1) = \left[ \frac{V_0 + (u_1 - u_2)t}{V_0} \right] \frac{u_1}{u_2 - u_1} \quad (4)$$

当 $u_2 = 2u_1$ 时, 方程(4)成为

$$\rho = \rho_2 - (\rho_2 - \rho_1)V/2V_0 \quad (5)$$

从方程(5)可看出, 梯度管中某一层液面的密度 $\rho$ 和它的累积体积成线性关系。

如图1所示, 如果A液面与B液面保持水平, 则 $u_2 = 2u_1$ 。实际上, A液面总要稍高于B液面才能使A液向B杯流动, 因此流速 $u_2$ 只能近似地等于 $2u_1$ 。此外, 随着溶液慢慢地注入梯度管, A、B两杯的液面要下降, A、B两杯之间的密度差也会减少。这样, 流速 $u_2$ 就会慢慢地降低而不保持恒定,  $u_1$ 也随A、B两杯的液面高度差、密度差和流速 $u_2$ 而发生变化。但是, 以上因素对梯度管的密度线性分布影响是极微小的。实验结果表明, 当 $u_2 \approx 2u_1$ 时的密度分布情况如图2所示。

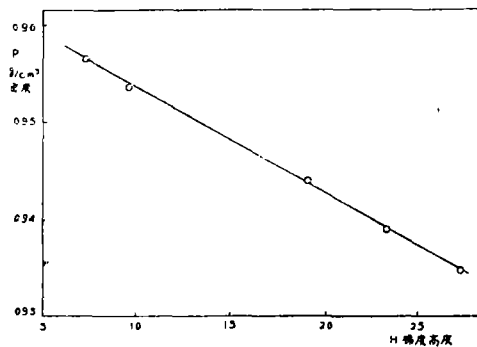


图2 当 $u_2 \approx 2u_1$ 时的密度分布。标准玻璃球浮动的位置

现在, 只要读出高聚物试样浮于管中的高度, 就可准确地找出对应的密度。

## 二 实 验

### (一) 标准玻璃浮球的制作和标定

标准玻璃浮球的制法是: 找几条通常用的玻璃管, 拉制成1~3mm直径的毛

细管,用火焰隔2-3mm熔断,然后烧制成直径约3~5mm左右的空心小圆球。

控制恒温水浴 $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ,把盛有水—乙醇混合液的量筒置于水浴中,用水或乙醇调节混合液的比重,使玻璃球浮于量筒中间,稳定15分钟,用能读到小数点后第四位的比重计测定溶液的密度,即得到该球的密度。

### (二) 密度梯度管的配制

装置见于图1。A、B两杯中分别盛有轻液和重液。我们采用重液的体积等于梯度管的体积,轻液的体积比重液稍多些,以使轻液刚好能流入重液为度。重液的密度与梯度管的下限密度相等,轻液的密度从方程(5)求出,

$$\text{因为 } \rho = \rho_2 - (\rho_2 - \rho_1)V/2V_0 \quad (5)$$

$$\text{移项 } \rho_1 = \rho_2 - (\rho_2 - \rho)2V_0/V \quad (6)$$

式中的 $\rho$ 为梯度管的上限密度, $V$ 为装满梯度管时的液体体积, $V_0$ 为选用的单个烧杯里的液体体积, $\rho_2$ 为重液的密度。从而轻液的密度 $\rho_1$ 就可确定。

配制时注意防止气泡进入溶液中,以致堵塞虹吸管,使流速发生变化。最好预先煮沸重液和轻液,冷却后使用。

溶液流入梯度管的速度 $u_2$ 。我们采用每分钟4~6ml的速度,约1小时配制完成。然后小心地将梯度管移入恒温槽中。

### (三) 高聚物密度的测定

选用4~6个已知不同密度 $D$ 的玻璃浮球,投入配制好了的梯度管中,让其静置半小时。读取玻璃球在管中的相对高度 $H$ ,作出 $\rho-H$ 的标准曲线图。如果玻璃浮球于管中的高度 $H$ 与密度 $\rho$ 不成线性关系,则该管应重配。试样是测定熔融指数时挤出的棒条,用不锈钢剪刀,剪成小颗粒,用轻液浸润颗粒片刻,用镊子夹取无气孔的颗粒三个,用滤纸吸干残液并投入梯度管中。半小时后,读取试样浮于管中的高度,再在 $\rho-H$ 标准曲线图中找出对应的密度。

## 三 结果与讨论

当在不同室温下测定样品密度时,玻璃球、梯度管中的混合液、聚乙烯等的密度都将随着温度的变动而发生变化。下面对各个方面分别进行讨论。

### (一) 标准玻璃球密度随温度的变化

在常温下玻璃密度随温度的变化是极微小的,标准密度计及玻璃球的密度都可作为常数处理。

### (二) 梯度管中的混合液密度随温度的变化

水—乙醇体系的混合液随温度的变化见于表1。从表1可知,水—乙醇体系的混合液受温度的影响很大,而且轻液受温度的影响更大。

表1 常温下水—乙醇体系密度随温度的变化

编号	温度				密度差 $\Delta\rho_{18\sim 33^\circ\text{C}}$
	33°C	28°C	23°C	18°C	
1	0.9651	0.9673	0.9694	0.9716	0.065
2	0.9451	0.9481	0.9513	0.9542	0.091
3	0.9359	0.9392	0.9425	0.9453	0.094
4	0.9303	0.9338	0.9376	0.9412	0.109

因此我们必须测定梯度管中混合液密度分布随温度变化的情况。结果如图3所示。从图3可见，当温度从18°C到33°C时，各个梯度管中混合液的密度分布仍然保持良好的线性关系。因此，不管温度在常温下怎么变化，只要混合液的密度分布保持线性关系，我们仍然可以用标准玻璃球反映出混合液的密度分布，从而准确地测出所测高聚物样品的密度。

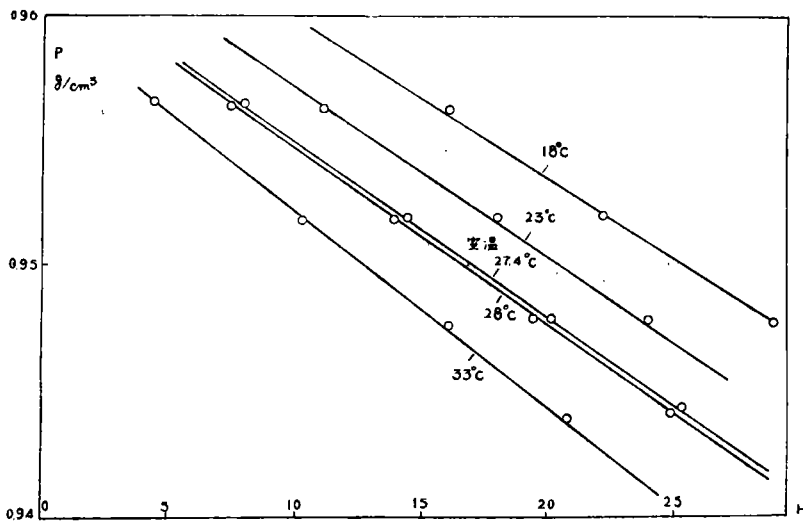


图3 不同温度下梯度管中的密度分布

### (三) 低压聚乙烯样品密度随温度的变化

为了测定低压聚乙烯密度随温度变化的情况以订出每变化1°C时密度的变化数值，我们选用广州、上海等地生产的低压聚乙烯样品，分别在不同温度下进行测定，结果见于表2。

表2 各地样品在不同温度下的密度

样品	密度 g/cm <sup>3</sup>	D <sub>18°C</sub>	D <sub>20°C</sub>	D <sub>23°C</sub>	D <sub>28°C</sub>	D <sub>33°C</sub>
H-66			0.9544	0.9533	0.9513	0.9499
H-68			0.9491	0.9488	0.9460	0.9437
H-3001			0.9502	0.9495	0.9471	0.9449
H-307	0.9508			0.9502	0.9477	0.9458
H-139	0.9505				0.9473	0.9454
H-4034	0.9460			0.9443	0.9417	0.9395
G-6066	0.9529			0.9506	0.9488	0.9471
G-90121	0.9507			0.9497	0.9475	0.9461
S-1				0.9517	0.9497	0.9468
N	0.9506			0.9481	0.9462	0.9446
Q	0.9460			0.9446	0.9421	0.9404
J-1	0.9470				0.9435	0.9415
J-2	0.9429				0.9387	0.9368
T	0.9491			0.9465	0.9446	0.9429

用密度对温度作图, 则如图4所示。从图4和表2可以得出各批样品在温度每变化1°C时, 密度大约变化0.00040(g/cm<sup>3</sup>)。我们把温度每变化1°C时的密度变化数值定为温度系数, 并用 $k$ 来表示(g/cm<sup>3</sup>·°C)。对各批样品,  $k$ 值大致变化于0.00033~0.00043(g/cm<sup>3</sup>·°C)之间, 现将各批样品的温度系数 $k$ 值列于表3。

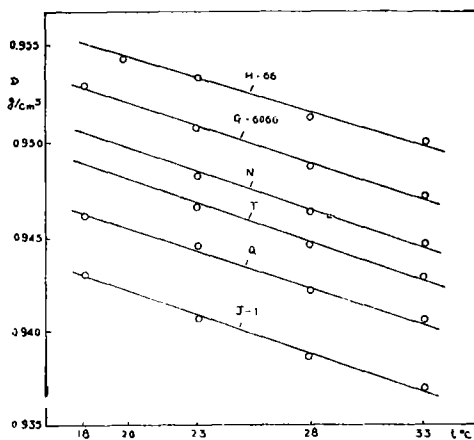


图4 几批样品在不同温度下的密度

表4. 各批样品的密度的计算值与实测值比较

样品	测试次数		一				二				23°C实测值 D(g/cm <sup>3</sup> )
	密度 g/cm <sup>3</sup>		测试温度 t°C	实测值 Dt	计算值* D <sub>23°C</sub>	23°C时的计算 值与实测 值的偏差	测试温度 t°C	实测值 Dt	计算值* D <sub>23°C</sub>	23°C时的计算 值与实测 值的偏差	
H-3001			8	0.9529	0.9469	-0.0001	15.5	0.9498	0.9468	0	0.9468
H-307			8	0.9549	0.9489	-0.0013	** 27.6	0.9480	0.9498	-0.0004	0.9502
H-307			10	0.9551	0.9501	-0.0001	** 26.4	0.9489	0.9502	0	0.9502
H-317			8	0.9508	0.9448	-0.0008	27.6	0.9446	0.9464	+0.0008	0.9456
G-6002			28	0.9439	0.9459	-0.0001					0.9460
G-6003			28	0.9408	0.9428	+0.0004					0.9424
G-6066			10	0.9555	0.9503	-0.0003	26.4	0.9500	0.9514	+0.0008	0.9506
G-1014			26.4	0.9448	0.9462	+0.0006					0.9456
G-90148			28	0.9466	0.9486	-0.0005	33	0.9435	0.9475	-0.0016	0.9491
G-90152			28	0.9468	0.9488	+0.0008	33	0.9434	0.9474	-0.0006	0.9480
S-2			28	0.9482	0.9502	0	35	0.9451	0.9499	-0.0003	0.9502
S-2			8	0.9566	0.9506	+0.0004	15.5	0.9536	0.9506	+0.0004	0.9502
N			10	0.9542	0.9494	+0.0005	26.4	0.9482	0.9496	+0.0007	0.9489
T			10	0.9530	0.9482	+0.0017	26.4	0.9461	0.9475	+0.0010	0.9465
Q			10	0.9511	0.9463	+0.0003	26.4	0.9441	0.9455	-0.0005	0.9460
J-1			35	0.9377	0.9425	+0.0002	15.5	0.9456	0.9426	+0.0003	0.9423
I			35	0.9403	0.9451	+0.0008	15.5	0.9480	0.9450	+0.0007	0.9443

\* 计算值由公式(7)给出。

\* \* 27.6°C与26.4°C在室温下测定, 其余温度均为恒温水浴中测定。

表3、 各批样品的温度系数 $k$ 值

样 品	温度系数 $k$ 值 (g/cm <sup>3</sup> ·°C)
H—66	0.00035
H—68	0.00043
H—3001	0.00043
H—307	0.00035
H—139	0.00033
H—4034	0.00043
G—6066	0.00039
G—90121	0.00039
S—1	0.00039
N	0.00039
T	0.00040
Q	0.00037
J—1	0.00038
J—2	0.00041

根据测定结果,可以得出在不同温度下样品密度之间的相互关系的经验公式:

$$D_T = D_t + k(t - T) \quad (7)$$

在式中,  $D_T$  为标准温度下的密度,  $D_t$  为常温恒温下实际测得的密度,  $t$  为测定温度,  $T$  为标准温度,  $k$  为温度系数。因此,只要测得室温下的样品密度,就可用上式换算出标准温度下的密度。

#### (四) 低压聚乙烯密度的

实测值与计算值比较

我们采用温度系数  $k = 0.00040$  (g/cm<sup>3</sup>·°C), 在任一常温下测得样品的密度值,用公式(7)换算出标准温度下的

样品密度。同时又对同一样品进行标准温度下的实际测定。计算值与实测值的比较列于表4。从表4可见,在23°C时的计算值与实测值之间的偏差大部分小于0.0010。对于一般要求测到小数点第三位的样品,温度系数完全适用。从而可以省略一套冷却恒温装置,大大简化了测定手续。

#### 参 考 文 献

- (1) 高分子物性Ⅱ。昭32, P.42, 神原周編。
- (2) J. Polymer Sci., 17, 441(1955); 19 598(1956); 21, 144(1956)。