

研究简报

反气相色谱法研究聚丙烯结晶动力学及 对熔点和结晶度的测定*

刘鲁滨 徐爱德 尧汝英 李文光** 刘亦平**

(成都科技大学)

研究聚合物的结晶动力学,过去大多采用膨胀计法和解偏振光法。曾有文献报道采用反气相色谱法测得聚乙烯等温结晶线^[1]。通过实验可知,测定聚丙烯结晶度时,试样历史和测定前陈化温度的选择均影响测定结果。此外在测定聚丙烯试样的熔点时,保留图中出现了两个转折,经反复实验证实:此两转折对应于聚丙烯中不同晶形(α -、 β -形)的熔点。

实 验 部 分

仪器

用国产 102G 型气相层析仪,载气(氢)流速用皂沫流量计测定,控制在 10ml/min 左右。聚丙烯试样与 102 硅烷化白色担体按重量比 10—12% 混合后装柱,色谱柱内径为 3mm 长 25cm 的铜管,气化器温度为 300°C。用热导池检测。空气作为非相互作用气体,探针分子是正癸烷。

测定等温结晶线的步骤

升温到 200°C,恒温 20 分钟,骤然降温到指定的结晶温度进行测定。测定不同温度下的保留时间,由(1)式计算得 V_g 值,以 $\log V_g \sim \frac{1}{T}$ 作图,如图 3 所示。由图可得熔点 (T_m)。由(2)式计算得结晶度值^[2]。

$$V_g = \frac{273}{T_r} \cdot \frac{F}{W} \cdot t_r \quad (1)$$

(1) 式中 V_g 是 0°C 时的比保留体积值, t_r 是测得的探针分子的保留时间 (min), T_r 和 F 分别为室温 (°K) 和载气流速 (ml/min), W 为聚合物的重量 (g)

$$x_c \% = \left(1 - \frac{V_g}{V_{g, \text{外推}}}\right) \times 100 \% \quad (2)$$

(2) 式中 x_c 为聚合物的结晶度, $V_{g, \text{外推}}$ 是由图 3 得到的理论上全无定形的比保留体积值。

* 1982 年 11 月 12 日收到;

** 系 1982 年毕业生。

结果和讨论

聚丙烯的结晶动力学

110—146°C 等温结晶线如图 1 所示。用 Avrami 方程 $\left(\ln \frac{V_e - V_t}{V_i - V_e} = kt^n\right)$ 处理实验数据, 结果如图 2 所示。

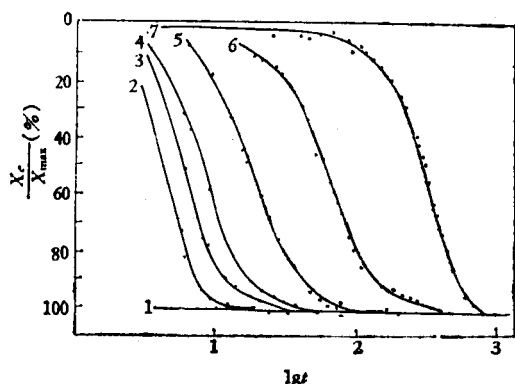


图 1 聚丙烯的等温结晶线

1- 110°C, 2-125.5°C, 3- 127°C, 4- 129°C,
5- 132.5°C, 6-137.5°C, 7- 146°C.

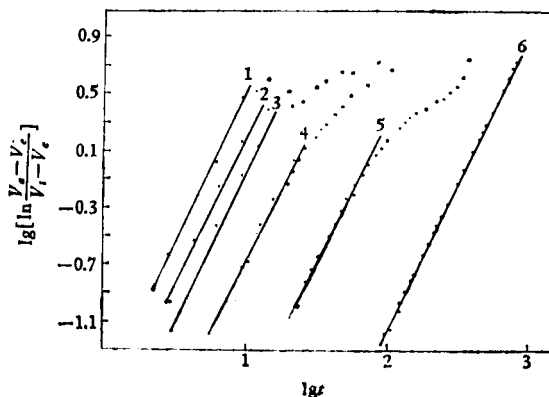


图 2 聚丙烯 $\lg \left[\ln \frac{V_e - V_t}{V_i - V_e} \right]$ 对 $\lg t$ 作图

1- 125.5°C, 2- 127°C, 3- 129°C, 4- 132.5°C,
5- 137.5°C, 6- 146°C.

由图 2 看出, 除 146°C 的等温结晶线外, 其余温度的结晶线大部分都符合 Avrami 方程, 具有相互平行的直线段, 仅在曲线最后部分发生偏离。表明在这些温度下聚丙烯的结晶过程分为两个阶段, 符合 Avrami 方程的直线部分为初期结晶, 偏离的部分为次期结晶。当温度为 146°C 时, 等温结晶线基本为一直线, 不存在次期结晶。若将聚丙烯在 146°C 附近进行热处理, 则可得性能稳定的产品。

由图 2 计算得结晶参数 $n = 2.1$, 根据文献^[3]报道, 异相成核的二维生长结晶过程, Avrami 方程中的 n 为 2 或 3。作者认为, 在目前实验条件下聚丙烯结晶系二维生长的非均相成核过程。在不同温度下的结晶速率可用结晶分数为 0.5 时所需时间的倒数来表征,

表 1 各个结晶温度对应的结晶速率

T(°C)	125.5	127.0	129.0	130.0	132.5	135.0	137.5	140.0	145.0	146.0
$t_{1/2}$ (min) 反气相法	4.37	5.89	8.05	—	17.6	—	57.5	—	—	302
$t_{1/2}$ (min) 膨胀计法	—	—	—	13.5	—	40.2	—	115	264	—

结晶速率与温度的关系见表 1。由表 1 看出, 用反相色谱法测得的结果与膨胀计法^[4]的结果是比较一致的。

实验条件及试样热历史对测定结晶度的影响

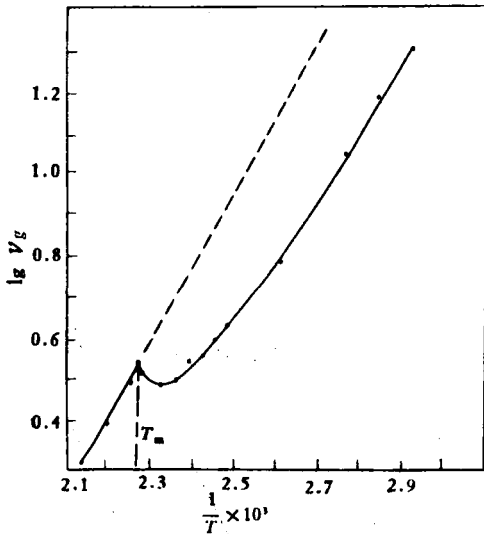


图3 粉末料*的保留图。

装柱后, 110°C 陈化 1.5h, 降温至 70°C 直至基线稳定后测定。

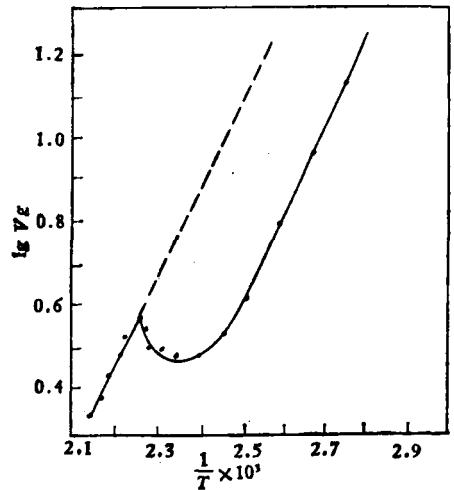


图4 粉末料*的保留图

装柱后升温至 200°C, 恒温 20min, 骤冷至 124°C 等温结晶达到平衡冷至室温, 在 90°C 待基线稳定后测定。

由图 3 可知, 试样在 110°C 陈化, 则在 120°C 以下保留图中为一平行直线, 结晶度基本上不变。与广州化学所得到的结果相同^[5]。由图 4 看出, 用 124°C 等温结晶的试样, 当温度低于 124°C 时, 得到与 $V_{外推}$ 平行的直线。图 5 说明, 试样分别在 120°C 和 140°C 热处理 30min, 得到的保留图也是与 $V_{外推}$ 相平行的直线。而图 6 中的粉末聚丙烯的保留图未能得到类似的平行直线。表明测定过程中结晶度有改变, 在 110°C 时, 由图 3 计算得到结晶度为 65.7% 高于图 6 中同温度下聚丙烯的结晶度 62.4%。这可能与聚丙烯对热历史较为敏感^[2]有关。因而试样热历史和陈化温度的选择对所测结晶度的值是有影响的。作者曾对聚乙烯进行过测定, 陈化温度为 60°C, 仍能得到平行的直线如图 6 中所示。这可能是聚乙烯对热历史不及聚丙烯敏感。

保留图中的平行直线部分表明在温度改变时, 试样的结晶度无变化, 即能准确地测出试样结晶度。处于这样的温度范围内, 与结晶度有关的性能不会改变。

聚丙烯熔点测定和结晶度的计算

从图 5 中看出, 分别于 142 和 170°C, 142 和 171°C 出现了两个转折, 聚丙烯是具有多晶形的高聚物, 结晶条件不同, 可生成各种结晶形态。测得的 142 和 170°C 分别为 β -晶形和 α -晶形的熔点。此与文献^[6]报道的 β -晶形的熔点为 145°C, α -晶形为 168°C 极为相近。由此说明, 使用反气相色谱不仅可测得结晶高聚物的熔点, 还可测出聚丙烯中 α -、 β -晶形的熔点。

由图 6 得到 120 和 140°C 定长热处理 30 分钟的聚丙烯纤维的结晶度分别为 87.3% 和 86.8%, 而密度法测得的结晶度分别为 63.4% 和 65%。由此说明, 聚丙烯中存有不同

* 粉末料为向阳化工厂产品, 80 目。

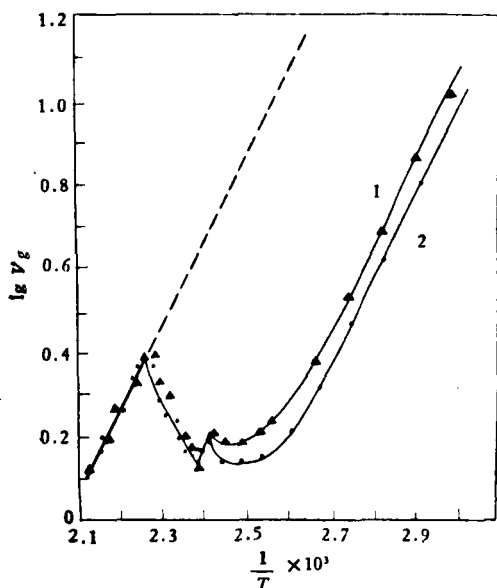


图5 聚丙烯纤维(粉末状)的保留图

-▲-120°C 定长热处理 30min 的纤维, 装柱后, 在 70°C 直至基线稳定即测定; -●-140°C 定长热处理 30min 的纤维, 装柱后, 在 60°C 直至基线稳定即测定。

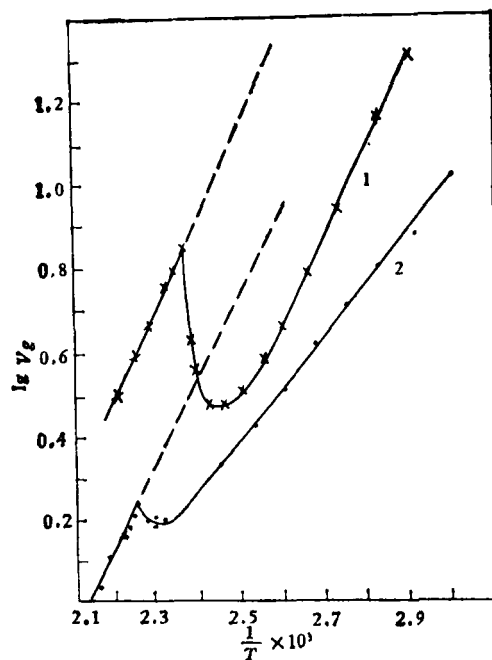


图6 聚丙烯粉末料*的保留图

装柱前在 25°C, 40mm Hg 处理 5h, 装柱后在 60°C 直至基线稳定即测定; -×-高密度聚乙烯的保留图, 装柱后, 在 60°C 直至基线稳定即测定。

晶形时, 采用 (2) 式计算得的结晶度与其它方法所得的值是有差异的。

参 考 文 献

- [1] Gray, D. G. and Guillet, J. E., *Macromolecules*, 1971, 4, 129.
- [2] Guillet, J. E. and Stein, J. E., *Macromolecules*, 1970, 3, 102.
- [3] 潘鉴元、席安平、黄少慧, 高分子物理, 广东科技出版社, 1981, 189p.
- [4] Frank, K. P., *Polypropylene*, 1968, 57.
- [5] 方淑棋、蔡正英、胡桂华、杨泽东, 高分子通讯, 1981, (1), 56.
- [6] Padden, F. J., Keith, H. P., *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 1479.

STUDIES OF POLYPROPYLENE CRYSTALLIZATION KINETICS AND DETERMINATIONS OF ITS MELTING POINT AND CRYSTALLINITY BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY

Liu Lupin, Xu Aide, Yao Ruying, Li Wengguang and Liu Yiping

(Chengdu University of Science and Technology)

ABSTRACT

The isothermal crystallization curves of polypropylene over a wide range of temperatures were obtained by the inverse gas chromatography. The calculated velocity constants are in accord with those derived by other methods. The experimental data have been treated with Avrami's equation the crystalline index n equals to 2.1. The crystallinity and the melting point of this polymer were studied. The crystallinity are influenced by experimental conditions and the thermal history of the sample. The melting points of both α - and β - form have been found by this method. In case there are two crystalline forms coexisted in one sample, a higher value of crystallinity is obtained as compared with that by other methods.