

研究简报

反气相色谱法直接测定聚丙烯纤维的结晶度*

方淑槟 蔡正英 胡桂华 杨泽东

(中国科学院广州化学研究所)

反气相色谱法对聚烯烃的结晶度的测定是一种有效的方法^[1-3]。Guillet 等用溶剂溶解聚丙烯涂覆担体,或在低温将样品磨成粉末和担体混合,填充色谱柱,以探针分子的保留时间测定样品的结晶度^[4]。我们用直径较小的色谱柱使温度迅速平衡,实验得到了 Guillet 关系式的外推项。将纤维剪成粉状测定,重复性尚好,不同的探针分子,柱长和聚合物含量对测定的影响不大,结果与密度法或 X 光法相近。

实验条件和结果

实验用 102G 型气相层析仪,载气(氮)流速稳定在约 10 毫升/分,样品溶于甲苯,加 40—60 目 201 硅烷化红色担体,干后(含聚丙烯 4%)填入色谱柱。色谱柱在 110℃ 至获得稳定的基线,气化器为 300℃,用注射器吸入 2 微升甲烷(测死时间)后再吸入探针分子(十六烷) 0.05 至 0.1 微升,进样时甲烷将探针分子吹出并让针头在气化器中停留片刻,使

探针分子定量气化。层析室每次升温后恒温 5 分钟,以 5 或 10℃ 的间隔记录甲烷和十六烷的保留时间,将十六烷的实际保留时间 t_R ($t_R = t_{十六烷} - t_{甲烷}$) 的对数对绝对温度 T 的倒数作图。

由于用外径 3 毫米长 70 厘米色谱柱,温度平衡较快,从 120℃ 升至 190℃,得到 ABCD (图 1),降至室温两小时再从 120℃ 升至 190℃,得到 EFCD, 然后立刻从 190℃ 降至 120℃,得到 DCGH。由于聚丙烯容易过冷^[5],所得 CG 是 100% 无定形聚丙烯的保留图,与 Guillet 根据理论外推得的直线重合,从而证实 Guillet 关系式

$$\text{结晶度}(\%) = 100[1 - (t_R/t_{R\text{外推}})]$$

的外推项^[4]用于计算结晶度是可靠的。图 1 中 GH

图 1 实验得的 100% 无定形聚丙烯的保留图

由于温度较低,已有部分聚丙烯结晶。从 EF 可以看出,升温至 190℃ 再降至室温两小时,聚丙烯结构尚未回复到原来状态。

1. 重复性

为免除溶解、加热等可能影响结晶度的处理,将纤维剪成粉状,与 40—60 目硅烷化红色担体混和(含聚丙烯 7%),填充内径 3 毫米长 26 厘米的铜柱,十二烷作探针分子,其他

* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读,本刊于 1979 年 12 月 30 日收到。

条件同图 1,样品(大筒₁)在 110℃ 时 6 次测定的结果见表 1(本文结晶度的测定每次都样品重新装柱)。

表 1 测定的重复性

编 号	1	2	3	4	5	6	平均	标准误差	标准误差系数(%)
结晶度(%)	62.0	63.4	63.3	61.4	64.9	61.6	62.8	1.3	2.0

2. 不同碳数烷烃的影响

探针用正十六烷可得满意的结果,但柱温较低时峰太宽并需要稍大的量才能得到足以辨认的峰,室温太低容易冷凝使用不便。碳数稍低的烷烃的峰形较好,用正癸烷时聚丙烯含量约 10% 以配合内径 3 毫米、长 25 至 40 厘米的柱子可得合适的保留时间。对上述柱子,如改用十二烷或十四烷,则聚丙烯含量应减少,使保留时间不致过长。用十二烷和十四烷在 120℃ (其他条件同表 1) 测得的结晶度见表 2。

表 2 不同探针分子的影响

结 晶 度 (%) 探 针	编 号	1	2	3	4	5	6	平均	标准误差	标准误差系数(%)
十二 烷		59.6	62.9	60.9	60.6	61.5	61.4	61.2	1.1	1.7
十四 烷		59.4	61.4	60.2	—	—	—	60.3	1.0	1.6

3. 探针分子用量的影响

进样量不同,其他条件同表 2,几种探针分子在 120℃ 的保留时间见表 3。

表 3 不同探针分子和用量的保留时间

保 留 时 间 (分) 探 针	用 量 (微升)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
癸 烷		0.65	0.65	0.63	0.65	0.65	0.65
十二 烷		2.35	2.35	2.35	2.35	2.43	2.45
十四 烷		8.25	8.30	8.35	8.35	8.30	8.40
十六 烷		28.2	27.5	28.3	28.7	28.5	29.2

碳数较多的烷烃进样量增大时保留时间增加,故进样量要严格控制。

4. 柱长的影响

柱长的影响不大,见表 4,柱长 50 厘米的是内径 1.5 毫米的不锈钢管,其余条件同表 2。

5. 聚丙烯含量的影响

含量为 7%、9.1%、12% 的用 30 厘米长的铜柱,含 13% 的用 42 厘米,含 9.5%、20%

表 4 柱 长 的 影 响

结 晶 度 柱长(厘米)	编 号	1	2	3	4	5	6	平 均
26		59.6	62.9	60.9	60.6	61.5	61.4	61.2
30		61.0	62.5	63.7	61.2	59.0	60.3	61.3
35		61.2	59.4	59.0	60.1	—	—	59.9
40		61.5	65.3	—	—	—	—	63.4
50		60.7	—	—	—	—	—	60.7

表 5 聚丙烯含量的影响

含量(%)	7	9.1	9.5	12	13	20
结晶度(%)	61.7	62.9	62.8	62.9	60.4	61.0

表 6 测定结果的比较

样 品	大 筒 ₁	K_{4-7}	K_{4-13}	S-1 _处	S-1 _末	K_{4-10}	K_{4-19}	PU
测 定 条 件	含量(%)	7	13	8	13.6	20	7	7
	柱长(厘米)	26	25	25	25	25	25	25
	探 针	十二烷	十二烷	十二烷	十二烷	癸 烷	十二烷	十二烷
结 晶 度 (%)	反 色 谱	61.2	61.9	61.0	61.4	61.8	58.7	58.6
	密 度	57	62	—	—	62	61	60
	X 光	—	—	60	61	60	—	57

(其他条件同表 2)

的用 25 厘米,其他条件同表 2,测得结晶度见表 5。

6. 温度的影响

从 72.5℃ 至 200℃ 进行测定,其他条件同表 2,聚丙烯在 160℃ 以下的结晶度见图 2。

在 120℃ 以下,结晶度的改变不大。

7. 样品的测定与密度法和 X 光法结果的比较

用本法测定了 8 个聚丙烯纤维样品的结晶度,跟密度法或 X 光法的结果相近,见表 6。

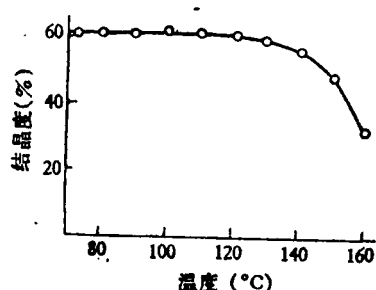


图 2 聚丙烯在不同温度下的结晶度

致谢: 刘炳尧同志建议用毛细管稳流, 杨精干同志提供制甲烷方法, 本所 X 光组提供测定结果, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Guillet, J. E., Stein, A. N., *Macromol.* **3**, 102(1970).

- [2] Gray, D. G., Guillet, J. E., *ibid.*, 4, 129(1971).
- [3] Stein, A. N., Gray, D. G., Guillet, J. E., *Br. Polym. J.* 3, 175(1971).
- [4] Braun, J. M., Guillet, J. E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 13, 1119(1975).
- [5] 向阳等译, 高木谦行等编著, “聚丙烯树脂”, 科学出版社, (1972).

THE DIRECT DETERMINATION OF CRYSTALLINITY OF POLYPROPYLENE FIBER BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY

Fang Shubin, Cai Zhengying, Hu Guihua and Yang Zhedong

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The direct determination of crystallinity of polypropylene fiber by inverse gas chromatography has been studied. The columns were packed with physical mixtures of GC support and fiber sections in powder form, which was obtained by cutting the fiber samples with a pair of scissors. This treatment eliminates the need for solution coating or heating of the column packing, which may influence the crystallinity in some degree. We used a column with 3 mm O. D. to hasten the temperature equilibrium, so that the reliability of the extrapolated term of Guillet's equation, which was used to calculate the crystallinity, could be improved. The values of crystallinity obtained by this method are not influenced by such factors as various probe molecules, the length of column and the content of polymer. The results of eight samples obtained are consistent with those determined by X-ray and density methods.