

基于 DSC 的乙纶/丙纶混合物定量分析方法研究

谷小辉¹,王府梅²,罗峻¹,骆露¹,楚珮¹

(1.国家纺织品服装服饰产品质量监督检验中心,广东广州 511447;2.东华大学,上海 200051)

摘要:利用差示扫描量热法(DSC),将二次升温曲线熔融焓作为考察变量,通过优化测试条件,建立乙纶(PE)、丙纶(PP)混合物定量分析方法,结果表明,DSC定量分析测试的最佳条件为氮气气氛,吹扫气流 50 ml/min,二次升温速率 20 °C/min,降温速率 20 °C/min,样品质量 10 mg 左右;PP(或 PE)含量与其对应熔融热焓具有很好的线性相关关系,两个组分的线性回归确定系数 R^2 都非常接近 1,可实现 PP 和 PE 的定量分析;对不同比例的 PP/PE 混合物进行测试,结果最大偏差满足 GB/T 29862—2013 标准的要求,可用于 PP/PE 混合物及其复合纤维的纤维成分含量测试。

关键词:DSC;聚乙烯纤维;聚丙烯纤维;混合物;定量分析

中图分类号:TS101.92

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2018)02-0019-05

聚乙烯纤维(乙纶)和聚丙烯纤维(丙纶)同属于聚烯烃纤维,它们在化学结构上相似,重复结构单元中只差一个 CH_3 ,因此两者物理、化学性质非常相似^[1],它们的混纺样品的传统定量分析方法都不适用。热分析技术是通过程序控制温度,研究被测物质的热学性质与温度关系的一种技术,是用来对各种物质在较大的温度范围内进行定性鉴别、定量表征的有效手段^[2-4]。DSC 还能用于物质物理转变或化学反应的定量测量,被人们经常应用于测量物质的熔点和熔融焓、结晶和冷却、无定形材料的玻璃化转变及氧化分解等性质和过程^[5]。程英超^[6]、倪永^[7]研究了基于热分析方法的 PTT 和 PET 的定性鉴别及定量分析,证明了采用热分析对两种纤维定性及定量分析是可行的。

为了让 DSC 方法在纺织品纤维成分的快速定量分析中得到真正应用,解决实际检验中的难题,本文以差示扫描量热技术为手段,熔融焓作为考察变量,建立乙纶、丙纶混合物定量分析方法。

1 试验部分

1.1 样品和仪器

样品:乙纶、丙纶及乙纶/丙纶复合纤维(均为市售纤维,其纤维成分经过 FZ/T 01057—2007 系列标准要求确认)。

仪器:Q500 型热重分析仪(美国 TA 公司);Q2000 型差示扫描量热仪(美国 TA 公司);XPE26DR 型电子天平(瑞士梅特勒—托利多)。

1.2 原理

被测物质的性质会影响 DSC 曲线特征峰的形状、位置、峰的数目,可以利用这个特点来定性鉴别物质,而特征峰的面积与反应热焓有关,如公式(1)所示,因此可以用来定量计算参与反应的物质的量或者测定热化学参数^[8]。

$$\Delta H_m = \int_{t_1}^{t_2} \Delta H \times dt \quad (1)$$

式中, ΔH 为试样与参比物的功率差; t_1 为起始熔融时间; t_2 为终止熔融时间。

1.3 测试方法

热重分析法:称取适量样品置于铂金坩埚中,在高纯氮气气氛中以恒定速率升温至样品失重完全。

差示扫描量热分析法:准确称量样品置于铝制坩埚中,重量精确至 0.002 mg。在程序控温条件下考察样品一次升温、非等温降温及二次升温过程中热焓值的变化并记录其与温度的曲线。所有试验均在高纯氮气气氛、50 ml/min 的吹扫气体流量下进行。

2 结果与讨论

2.1 最高升温温度

为确定 PP、PE 纤维的热稳定性和获取下一步 DSC 试验的最高温度数据,对 PP 和 PE 纤维进行了热重试验。样品在 100 °C 保持 5 min,以消除纤维中的水分,然后以 10 °C/min 的升温速率上升至 800 °C。图 1 为 PP 和 PE 纤维的热重及微商热重谱图。从图中可以看出,PP 纤维在 300 °C 前都有很好的稳定性,热分解峰值(DTA 曲线峰值)出现在 446 °C;PE 纤维在 330 °C 开始分解,477 °C 达到最快分解速率,因此对于 PP/

收稿日期:2018-01-18

作者简介:谷小辉(1984-),男,工程师,研究方向为纺织品服装产品检测,
E-mail:gxh251@163.com。

PE 复合纤维的 DSC 测试温度不能高于 300 °C, 以防止样品在 DSC 仪器中分解、污染仪器。同时, 两种纤维的热分解温度和热分解区间相近, 且 PP 纤维的热分解残留物比例较大, 无法应用热重分析对 PP 和 PE 纤维进行定量分析。

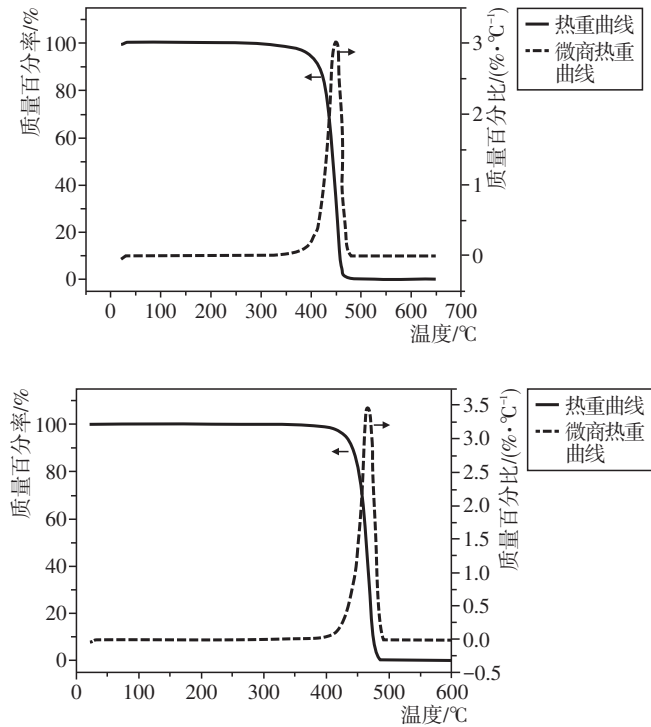


图 1 PP 纤维和 PE 纤维的热重及微商热重(DTG)图

2.2 热分析程序的选择

对样品熔融热焓的分析, 可依据热分析程序分两部分, 分别为一次升温熔融热焓和二次升温熔融热焓。一次升温指的是样品在程序控温条件下, 由常温状态升温至熔融状态的过程; 二次升温指的是样品在程序控温条件下, 由熔融状态降温至晶态或非晶态后, 再次升温至熔融状态的过程。

通过分析一次升温曲线可以得到样品其他因素(水分、添加剂等)与热历史(应力历史、冷却结晶历史、固化历史等)的迭加信息, 而二次升温曲线与一次降温过程息息相关。不同厂家生产的相同种类纤维所用的工艺不一定相同, 添加剂等也各式各样, 为了使样品的熔融热焓具有可比性, 需要使样品具有相同的热历史, 即给样品添加一个人造的、已知的热历史, 使样品处于同一条“起跑线”, 才能以二次升温熔融热焓作为定量分析的依据^[9]。也就是说, 同一种纤维的结晶度和趋向度的差异, 会体现在一次升温曲线上, 但二次升温曲线则具有相同的冷却和结晶条件或热历史, 其熔融热

焓可作为定量分析的依据。图 2 列举了来自不同厂家的 2 种 PP 纤维的一次熔融曲线和二次熔融曲线。图中虚线均为一次熔融曲线, 实线均为二次熔融曲线, 两个样品的一次降温过程降温速率均为 10 °C/min。两个样品的一次熔融曲线存在明显的差别, PP 在 160 °C 熔融前出现的多个小峰, 可能是由于添加剂或者成核剂造成。图 3 列举了来自不同厂家的 2 种 PE 纤维的一次熔融曲线和二次熔融曲线, 测试结果与 PP 纤维相类似, 且二次熔融峰明显前移。

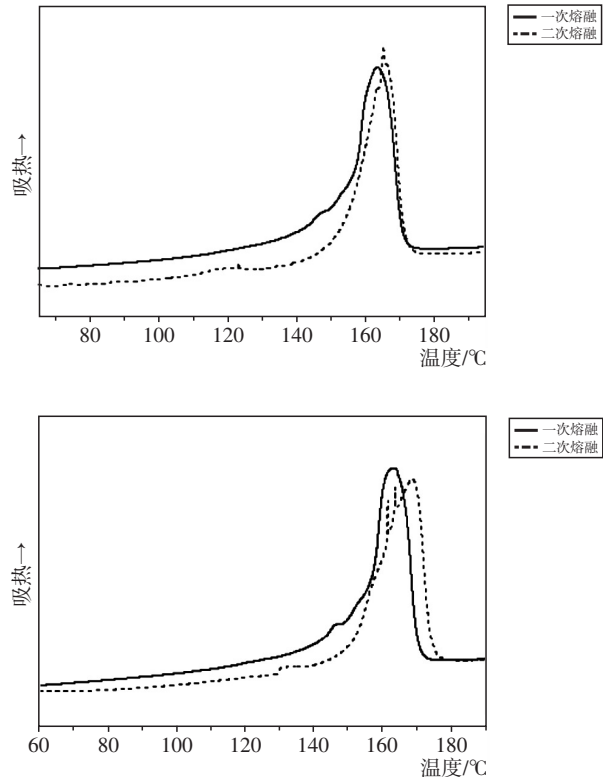


图 2 两种 PP 纤维的一升温及二次升温 DSC 图

因此, 为了消除热历史, 将样品先升温到熔点以上, 再进行相同条件的一次降温过程, 使样品获得一个标准的结晶条件, 再进行二次升温, 获取二次升温 DSC 曲线, 依据二次升温曲线的熔融热焓, 进行定量分析, 具有较高的准确性。而且, 一次升温过程中, 在温度超过熔点后保留一段时间, 可以使样品紧密贴住坩埚底部, 减小蓬松或接触不良带来的热滞后。

2.3 DSC 测试条件

为了获取更准确、更真实的热焓数据用于定量计算, 需对 PP/PE 混合样品的 DSC 测试条件进行优选。一次升温可以起到在样品不发生分解的前提下消除样品在生产中产生的热历史的作用, 因此只需限制一次升温的最终温度即可, 根据上述的 TG 和 DSC 数据,

对 PP 和 PE 混纺材料的一次升温最高温度为 200 °C。

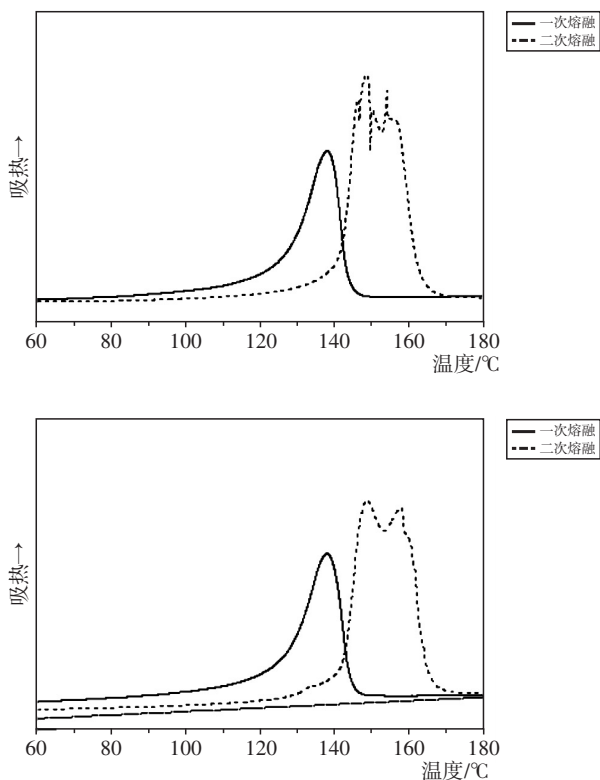


图3 两种 PE 纤维的一次升温及二次升温 DSC 图

(1) 二次升温速率

二次升温过程所获取的二次升温熔融热焓作为 PP/PE 混合样品定量分析的指标,升温速率的影响尤为重要。以同一 PP/PE 复合纤维为样品,10 °C/min 作为一次降温速率,考察不同二次升温速率对样品中 PP 和 PE 峰形的影响。图 4 列出了同一样品在不同升温速率(5、10、20、30、50 °C/min)下的二次升温 DSC 谱图。从图中可以清楚看到,DSC 谱图基线漂移程度随着升温速率的增加而明显增加,PP 和 PE 特征峰温度增大,半峰宽也明显增加,造成两个特征峰出现部分重叠的现象,不利于定量分析的分峰计算。不过选取较慢的升温速率会导致测试时间大幅增加,因此选取适中的升温速率可以兼顾测试的效率和准确度。根据试验数据,升温速率选取 20 °C/min 较为合适,可在最节省测试时间的情况下保证能够完全分离 PP 和 PE 的熔融峰。

(2) 一次降温速率

一次降温过程对二次升温熔融焓有决定性作用,是因为它能给样品一个标准的结晶条件,因此一次降温速率也是 DSC 测试的重要指标之一。同一 PP/PE 复合纤维样品经历不同降温速率结晶过程以后以 20 °C/

min 的速率二次升温熔融的 DSC 图如图 5 所示。不同降温速率结晶后,PP 和 PE 的特征峰位置变化不大,表明降温速率对其主要结晶结构影响较小。但随着降温速率的增大,PP 熔融峰的起始温度降低,如图虚线所示,过低的起始温度对峰面积的计算,即定量分析的准确度有影响;较慢的降温速率又会造成测试时间的大幅增加。因此,根据数据,对于 PP/PE 混合样品选择 20 °C/min 的降温速率为最佳条件。

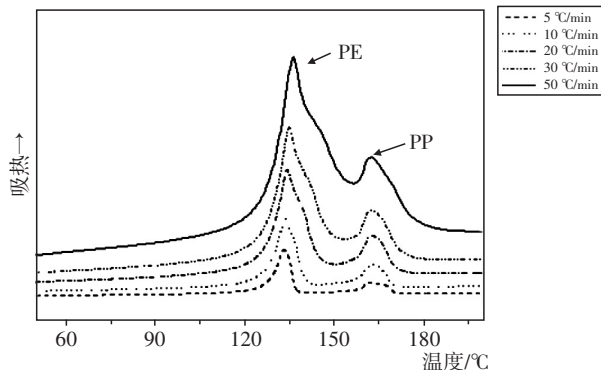


图4 PP/PE 复合纤维不同升温速率的二次升温 DSC 图

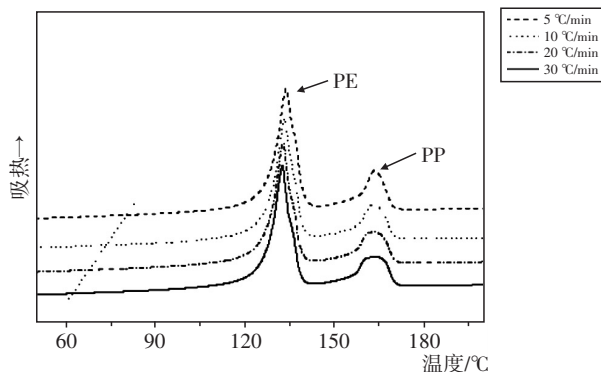


图5 PP/PE 复合纤维经历不同降温速率非等温结晶后的二次升温 DSC 图

(3) 样品质量

样品质量对 DSC 谱图有一定的影响。样品量小,样品内的温度梯度则较小,更有利于测得真实的特征温度,但同时所得的 DSC 谱图的灵敏度也会降低。样品量大,DSC 谱图的灵敏度是提高了,但同时伴随着峰形变宽,峰值温度向高温漂移,以及相邻峰存在合并趋势,导致峰分离能力也降低了。PP/PE 混合样品,质地疏松,每层的成分和效能不同,若样品质量过大,难以完全装载进入 DSC 坩埚;若样品量过小,易造成取样不均,引起误差。不同质量、同一 PP/PE 复合纤维样品经历上述最优热过程后的二次升温 DSC 曲线如图 6 所示。结合图中数据,定量样品的质量以 10 mg 左右

为宜。

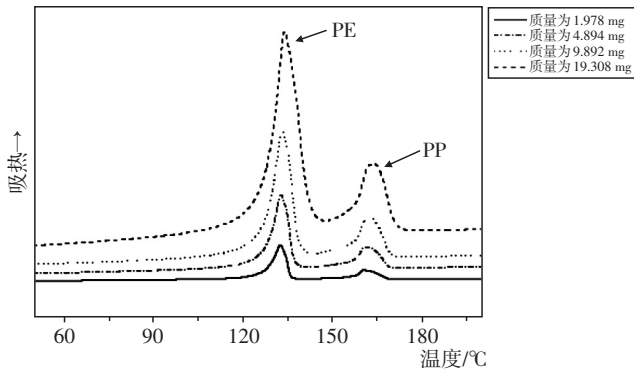


图6 不同质量 PP/PE 复合纤维二次升温 DSC 图

2.4 测试结果的稳定性

为了考察不同厂家、不同批次或不同工艺的 PP 和 PE 的二次升温熔融热焓的标准值,对已确认纤维成分的市售样品按上述最佳条件进行测试,5 个 PP 纤维和 5 个 PE 纤维的 DSC 谱图如图 7 所示,其对应的二次升温熔融热焓数值见表 1。数据表明,同一样品间的二次升温熔融热焓差别不大,运用二次升温熔融热焓进行定量分析具有可行性。PP 的二次升温熔融焓为 42.4 J/g,PE 的二次升温熔融焓为 129.7 J/g。

表 1 不同厂家生产的 PP 和 PE 纤维的二次升温熔融焓

样品编号	熔融焓/ $J \cdot g^{-1}$	
	PP	PE
1	42.3	129.7
2	43.8	129.5
3	42.0	129.1
4	41.2	130.2
5	42.5	130.1
平均值	42.4	129.7
CV/%	2.23	0.35

2.5 定量分析方法

为了确定 PP 和 PE 的比例与其熔融热焓的关系,采取对一系列不同比例的 PP/PE 的混合样品进行 DSC 测试,以期通过热焓值计算其相对含量。不同混合比例 PP/PE 混合样品的 DSC 谱图如图 8 所示。分别计算谱图中 PP 和 PE 峰值所对应的熔融焓,并结合上述纯 PP 和纯 PE 样品的二次升温熔融焓数值列于表 2。

分别以 PP 的含量与其对应熔融热焓以及 PE 的含量与其对应熔融热焓作图,并作线性回归,得到图 9。PP 组分的线性回归方程为 y (PP 对应热焓值) = 0.406 4x (PP 百分含量) - 0.797 2, R^2 为 0.987 3; PE 组分的线性回归方程为 y (PE 对应热焓值) = 1.285 6x (PE 百分含量) - 4.494 3, R^2 为 0.981。两个组分的线性回归确定系数 R^2 都非常接近 1,表明本方法可实现 PP 和 PE 的定量分析,

各组分含量的计算公式如下:

$$PP \text{ 百分含量}(\%) = \frac{PP \text{ 对应热焓值}}{0.4064} + 1.96 \quad (2)$$

$$PE \text{ 百分含量}(\%) = \frac{PE \text{ 对应热焓值}}{1.2856} + 3.50 \quad (3)$$

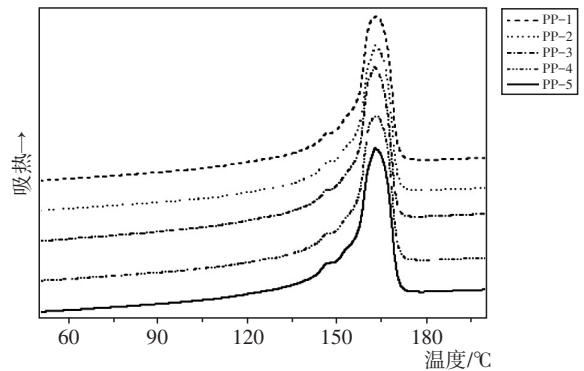
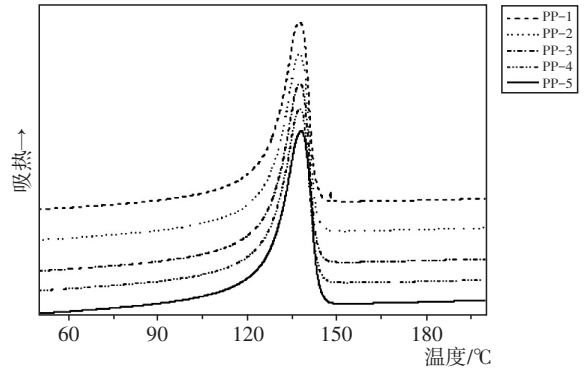


图 7 不同厂家生产的 PP 和 PE 纤维的二次升温 DSC 图

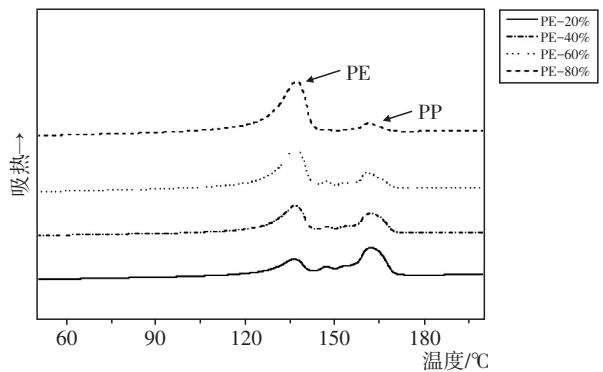
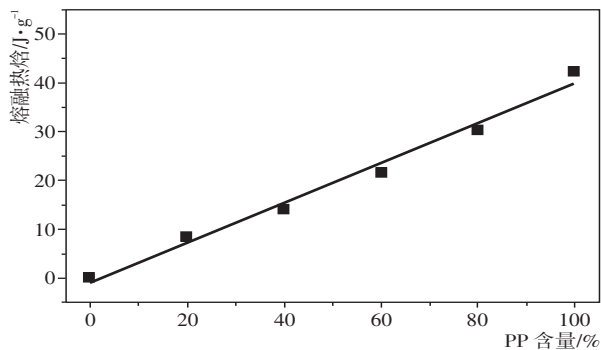


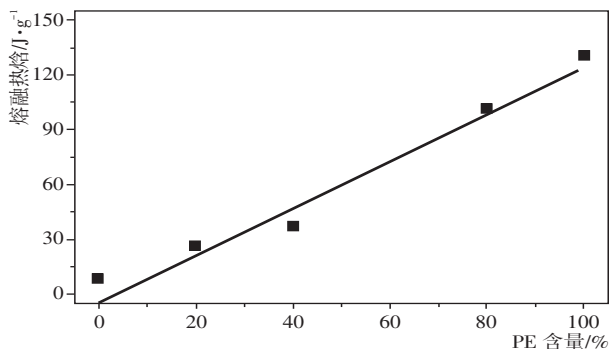
图 8 不同比例的 PP/PE 混合样品的二次升温 DSC 图

表 2 不同比例的 PP/PE 混合样品各组分含量对应的熔融焓

样品编号	PP 比例 /%	PP 熔融焓 / $J \cdot g^{-1}$	PE 比例 /%	PE 熔融焓 / $J \cdot g^{-1}$
1	0	0	100	129.7
2	19.8	8.5	80.2	100.4
3	42.5	14.3	57.5	65.4
4	59.8	21.6	40.2	37.3
5	80.0	30.5	20.0	25.9
6	100.0	42.4	0	0



(a) PP 组分



(b) PE 组分

图9 PP/PE混合样品中PP组分和PE组分与其熔融热焓的关系

2.6 应用及偏差

采用上述测试条件和计算方法,分别对不同比例的PP/PE混合物进行测试,结果见表3。

表3 实际样品测试结果

样品号	质量分数/%		测试结果/%		偏差/%	
	PP	PE	PP	PE	PP	PE
混合物 1	20.5	79.5	20.69	79.31	0.19	-0.19
混合物 2	41.6	58.4	43.12	56.88	1.52	-1.52
混合物 3	59.8	40.2	58.62	41.38	-1.18	1.18
混合物 4	70.1	29.9	70.48	29.52	0.38	-0.38
混合物 5	85.8	14.2	82.40	17.60	-3.4	3.4

注:混合物质量分数为实际混合比例。

由表3可知,上述测试方法测试结果最大偏差为3.4%,满足GB/T 29862-2013^[10]标准允差±5%的要求,证明本方法是准确、可行的。

3 结语

采用DSC分别对PP、PE及其混合物进行热测试研究,通过优化测试条件,建立了一种快捷、简单、准确的PP/PE混合物成分的定量分析方法,测试结果符合行业相关标准允差的要求,可用于PP/PE混合物及PP/PE复合纤维的纤维成分含量测试。当然,由于本文研究的样本数量有限,研究方法得出的公式的适用性可能存在一定局限性,但是研究成果为PP/PE混合物乃至其他化学纤维混合物的纤维成分含量分析,提供了一种新的可行的解决方案,对促进纺织品检测行业的发展具有积极的意义。

参考文献:

- [1] 崔卫国,吴峰. PE/PP皮芯形复合纤维[J]. 化纤与纺织技术,2005,(4):18-22.
- [2] 白正伟. 测定混合物组成及组分含量的热分析方法[J]. 分析测试学报,2000,19(4):83-85.
- [3] 李震. 差示扫描量热法(DSC)在化学中的应用[J]. 泰安师专学报,2000,22(6):32-34.
- [4] 黄一石. 仪器分析[M]. 北京:化学工业出版社,2002:112-117.
- [5] WAGNER M. 热分析应用基础[M]. 陆立明,译. 上海:东华大学出版社,2011:45.
- [6] 程英超. 基于热分析方法的PTT和PET定性鉴别及其混纺产品定量分析方法研究[D]. 苏州:苏州大学,2014.
- [7] 倪永,刘志红,胡腾蛟. PET、PTT与PBT材料的定性定量鉴别方法[J]. 纺织学报,2012,(10):28-32.
- [8] 殷敬华. 现代高分子物理学[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [9] 罗峻,姜逊,胡剑灿,等. PPS/PTFE高温过滤材料的DSC定量分析方法研究[J]. 上海纺织科技,2016,(11):45-49.
- [10] 纺织品纤维含量的标识:GB/T 29862-2013[S].

Study on Quantitative Analysis of PP/PE Mixtures Based on DSC

GU Xiao-hui¹, WANG Fu-mei², LUO Jun¹, LUO Lu¹, CHU Pei¹

(1.National Quality Supervision and Inspection Center of Textile Garment and Accessories,

Guangzhou 511447, China; 2.Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: Using differential scanning calorimetry (DSC) method, the melting enthalpy of the secondary heating curve was taken as the investigation variable. The quantitative method of the polyethylene (PE)/ polypropylene (PP) mixture was established by optimizing the test conditions. The results showed that the optimum conditions for DSC quantitative analysis were nitrogen atmosphere, purge gas flow of 50 ml/min, secondary heating rate of 20 °C/min, cooling rate of 20 °C/min, sample weight about 10 mg; The content of PP (or PE) had a good linear relationship with the melting enthalpy, the linear regression coefficient (R^2) of the two components were close to 1. The method could be used in the quantitative analysis of PP/PE mixture. The maximum deviation of the PP/PE mixture met the requirements of GB/T 29862-2013. The method could be used to test the composition content of PP/PE mixture and their composite fiber.

Key words: DSC; polyethylene fiber; polypropylene fiber; mixture; quantitative analysis