

尼龙1010结构与性能研究进展(下)

——结晶、熔融、性质、改性

朱诚身

(郑州大学材料工程系, 郑州, 450052)

摘要 本文介绍了尼龙1010的结晶过程与动力学、晶体的熔融与转化;并论述了其稀溶液、热降解与动态力学性质及共聚、共混、填充、增强、交联改性方面的研究进展。

关键词 尼龙1010, 结晶动力学, 熔融, 性质, 改性

5 尼龙1010的结晶过程与动力学

结晶过程和动力学研究对于阐明结晶机理及为生产加工提供依据具有重要意义。笔者等^[1]研究了降温速率 R_1 对结晶过程的影响, 发现结晶温度随 R_1 增大线性降低; $R_1 \leq 80$ °C/min 时, 终止温度 $T_f > T_g$, 结晶热 ΔH_c 不随 R_1 而变; $R_1 = 160$ °C/min 时, $T_f < T_g$, ΔH_c 低许多; $R_1 = 320$ °C/min 时, 结晶峰温 $< T_g$, ΔH_c 更小, 多生成玻璃体。

陈寿羲^[2]曾用膨胀计研究尼龙1010的等温结晶动力学, 但没报道结果。黄雪英等^[3]用 DSC 研究了不同热历史样品的等温结晶动力学, 发现 n (Avrami 指数) ≈ 2 , 为异相成核二维生长, 热处理对 n 影响不大, 对生长速率有一定影响。

薛小芙等^[4]研究了 $R_1 = 2.5 \sim 40$ °C/min 时的非等温结晶动力学, 应用 Mandelkern 和 Ziabicki 法求得速率常数 Z_c 、 n 和动力学结晶能力 G_c , 随 R_1 增大, n 由 11 降到 3.2, Z_c 变化很大, G_c 约为 0.25。笔者^[5]利用 Борохобский 方程研究了 $R_1 = 10 \sim 320$ °C/min 时的非等温结晶动力学, 发现动力学曲线均有转折: 前段 $n \approx 4$, 为均相成核三维生长, 速率常数变化不大; 后段 $n = 1.0 \sim 2.75$, 是次级结晶所致; G_c 相近, 平均为 0.617。

6 尼龙1010结晶的熔融与转化

尼龙1010的熔融研究相对较多。冯金华

等^[6]利用 DSC 等温结晶, 求得其平衡熔融热 $\Delta H_m^\circ = 244.0$ J/g。将 T_m 对退火时间 t 的倒数作图, 外推到 $t = \infty$, 求得平衡熔点 $T_m^\circ = 214$ °C。但此值较低, 有时真实熔点都大于此值, 有待进一步测定。

与许多结晶聚合物相似, 尼龙1010熔融过程中存在多重熔融现象, 傅树人等^[7~9]认为结晶结构再组合所致, 低温峰反映试样本身结晶完善程度与数量, 接下的峰直观地再现了试样结构的重组过程。液氮淬火样品加热, 形成一低于原始样品的 T_g 转变, 接着是一冷结晶峰; 在玻璃态退火 1 分钟~48 小时, 发现随 t 增加, 冷结晶峰面积减小, 峰温升高^[10]。在 T_m 处等温结晶形成的晶体, 能保持原有的熔融特性, 不是由低熔点晶体转化而成, 电子衍射表明是形成单晶^[11]。

曾汉民等^[12]研究了固态缩聚尼龙1010的熔融认为, 多重转变与分子量有关: 随缩聚温度的提高与时间的延长, 趋向于成单一高温峰; 分子量增大, 高温峰温升高, 低温峰温及大小基本不变。

笔者结合球晶的熔融与转化研究, 认为尼龙1010的多重熔融转化与不同种类的球晶间的相互转化有一定联系。将等温结晶样品 (IT)^[13] 和室温、液氮淬火后等温退火样品 (简称 RT 和 LN)^[1] 熔融, 发现等温结晶温度 $T_c < 190$ °C 时有 3 个熔融峰, 低温峰温随 T_c 线性升高, 第二峰在 $T_c < 170$ °C 时为 175 °C, 180 °C 时升至 190 °C, 第

三峰为 T_m 峰; $T_c \geq 190^\circ\text{C}$ 时一般有 2 个峰, 低温峰为 190°C , 高温峰为 T_m ; 室温淬火未退火样品有 3 个峰, 退火温度 $T_a \geq 180^\circ\text{C}$ 样品有两个峰; 液氮淬火未退火样品只 1 个峰, $T_a > 160^\circ\text{C}$ 时两个峰, $T_a \leq 160^\circ\text{C}$ 时 3 个峰; 相同温度和相同时间结晶或退火样品的转变温度是 $IT > RT > LN$, 而结晶度是 $IT < RT < LN$, 这可从成核速率与自由体积两方面得到解释。将熔体以 $320^\circ\text{C}/\text{min}$ 骤冷, 然后加热, 在熔融峰前有一冷结晶峰; 由冷却过程的结晶热和熔融前的冷结晶热求得的结晶度, 小于由 ΔH_m 求得的结晶度, 说明熔融过程中伴随有结晶作用^[14]。不同速率冷却所得样品, 若起始结晶温度高于正环状球晶的生成温度 181°C 时, 样品有 3 个熔融峰, 对应于环状和放射状球晶的转化与熔融; $181^\circ\text{C} \sim T_g$ 间结晶, 无对应于放射球晶的转化峰^[1]。

以上 3 种观点实际上并不完全矛盾, 而是有一定的内在联系, 并互为补充。分子量不同的样品其熔融显然受到多分散性的影响; 球晶的转化可能就是结构重组的形式。有关结晶高聚物多重熔融转化过程的结构变化本质, 还有待利用动态结构分析法来进一步确定。

7 尼龙1010的性质

有关尼龙1010的物理和化学性质在上篇文章^[2~4]中已有详细介绍, 这里主要介绍其稀溶液、热降解、动态力学和流变性能。

高笃杰等^[15]研究了尼龙1010的稀溶液性质, 用端基滴定和膜渗透法标定了 Mark-Houwink 方程

$$[\eta] = 4.33 \times 10^{-2} M^{0.73} \quad (1)$$

(25°C , $96\% \text{H}_2\text{SO}_4$)

$$[\eta] = 5.44 \times 10^{-2} M^{0.74} \quad (2)$$

(30°C , 苯酚: 乙醇 = 2:1)

式中 η ——物性粘度;

M ——分子量

第二维利系数 A_2 与分子量的关系为

$$A_2 = 1.28 \times 10^{-4} M^{-0.35} \quad (3)$$

笔者等^[16,17]利用 TG 和 DTA 发现, 尼龙

1010 在空气中的热氧降解由 3 个紧连的步骤组成, 随升温速率 R_2 升高, 对应于各降解峰的降解率呈峰值变化, 但对总降解率影响不大, 且有残碳存在, 表观反应级数 n 为 1.1 级, 表观活化能 $E = 313.3 \text{ kJ/mol}$; N_2 气中的热降解为一步反应, R_2 增大降解温度线性升高, 降解率变化不大, 也无残碳, $n = 1.0$, $E = 324.5 \text{ kJ/mol}$ 。降解温度与降解率, N_2 气中均高于空气中。

杨小震等^[18]发现, 随样品密度增加, 粘弹谱上 α 、 β 、 γ 转变温度提高, α 与 β 峰高则下降。 β 峰对应于非氢键酰胺基团运动, 等温结晶时最小, 说明晶区的氢键很多; γ 峰对应于碳链的运动, 而等温结晶时并非最小, 说明最低能态的规整碳链并不与较大的晶区成正比, 即晶区有不很规整碳链, 存在氢键面畸变。

曾汉民等^[19]发现, 次级弛豫与主转变峰温均随测量起始温度提高而提高, 认为在试验前的降温过程中, 受晶区限制的非晶部分链构象数减少, 构象熵下降, 因此下降温度越低, 内耗测定的起始温度越低, 开始升温后熵增越大, 平均弛豫时间减少, 峰温下降。

李新法等^[20]利用毛细管流变仪在 $210 \sim 250^\circ\text{C}$ 测定了尼龙1010的流变性能, 发现为假塑性流体, 非牛顿指数为 $0.63 \sim 0.71$, 粘流活化能随表观剪切速率的增大而减小。

上述有关性质方面的研究对于尼龙1010的分子量测定、加工与应用条件的选择具有重要参考意义。

8 尼龙1010的改性

为提高性能、扩大应用, 对尼龙1010的改性已做了大量工作, 按用量大小可分为尼龙1010基体的改性和尼龙1010作为改性剂改性其他高聚物两类; 按改性方法分, 有共聚、共混、填充、增强与交联等, 现简介如下。

8.1 共聚

无规、嵌段共聚已用于尼龙1010的改性。笔者等^[21]研究了尼龙1010/尼龙66和尼龙1010/尼龙6的无规共聚物的组成与热力学参数的关系,

并从链节单元含量与组成的关系出发,探讨了最低熔点时共聚物的组成,结果与理论值相近。有人用双羧基尼龙1010预聚物,经熔融缩聚制得了不同嵌段长度和不同软硬段含量的尼龙1010-聚 ϵ -己内酯多嵌段共聚物^[22];刘方新等^[23]制得了尼龙1010-聚四氢呋喃多嵌段共聚物,发现硬段分子量愈大,刚性愈好。

8.2 共混

在尼龙1010的改性中,共混最多,主要分两类,一是与通用高分子的共混,及其界面改性剂的应用。如尼龙1010与PE(聚乙烯)和接枝PE(GPE)的共混增韧,GPE对PE和尼龙两不相容体系起界面活性剂作用^[24];氯磺化PP(聚丙烯)对尼龙1010/PP中的增容作用^[25];加5种不同马来酸酐接枝率的GPE与尼龙1010共混物的等温结晶动力学^[30]等。另一类是液晶材料增强尼龙1010,如聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)/尼龙1010复合体系^[26],发现PPTA含量为6%时, T_m 、结晶温度、结晶度等有极大值;热致液晶共聚酯与尼龙1010的溶液共混^[29],其含量为30%时由分散相变为连续相。还有人研究了PC(聚碳酸酯)尼龙1010的流变行为与热稳定性^[27],尼龙6/尼龙1010的相分离等^[28]。

8.3 填充

矿物填充尼龙1010的研究主要集中在最佳配方和工艺条件的选择,表面处理剂的选用等,并已部分投入使用。选用的填料有石墨^[31]、硅灰石^[32,34]、 CaCO_3 ^[33]等,并研究了填充体系的流变性。

8.4 增强

各种纤维增强尼龙1010已有较系统的研究^[35],如碳纤、玻纤、混杂纤维增强原位固态缩聚尼龙1010,研究了其性能、破坏形态和熔化行为,结果表明纤维不同,界面粘接不同,其强弱对性能和破坏有很大影响;固态缩聚条件,纤维含量及产物分子量对增强体系的熔化有明显影响。还研究了短纤维增强尼龙1010的界面形态与摩擦磨损性能。

8.5 交联

主要研究了 γ 辐射交联尼龙1010的结晶行为、聚集态结构及其对结晶温度的影响等^[36]。发现 γ 辐照后使用温度可提高到240℃;结晶速率降低,过冷度增大,初级结晶阶段短,但机理无明显改变,结晶温度随辐照量增加而降低。

综上所述,对尼龙1010的等温与非等温结晶动力学进行了初步研究,对了解其结晶机理和形态特点将有所帮助;对其多重熔融探讨较多,可用来指导产品的热处理和加深对结晶性聚合物熔融与转变的研究;而对性质与改性的影响更将为生产、应用提供直接的指导依据。

9 参考文献

- 1 朱诚身,王经武,莫志深等. 高分子学报,1993,(2):165
- 2 陈寿羲. 化学通报,1979,(1):79
- 3 黄雪英,高焕,莫志深等. 高分子学术论文报告会预印集,长春:1992,408
- 4 薛小美,杨宝泉,莫志深. 高分子学报,1993,(5):589
- 5 朱诚身,王经武,李卓美. 河南省化学会1993年青年学术交流论文集,郑州:1993,77
- 6 Feng J H, Mo Z S, Chen D L. Chinese J Polym Sci, 1990, 8(1):62
- 7 傅树人,陈道达. 高分子通讯,1983,(2):99
- 8 Fu Shuren, et al. International J Therm Anal, 1990, 36: 999
- 9 谭群,傅树人. 广州化学,1990,(3):52
- 10 傅树人,谭群. 高分子物理学术论文报告会预印集. 南京:1990,283
- 11 傅树人,张光华等. 高分子材料科学与工程,1992,8(1):102
- 12 曾汉民,陈海宁. 高等学校化学学报,1986,7(9):852
- 13 朱诚身,莫志深等. 高分子材料科学与工程,1992,8(5):90
- 14 朱诚身,莫志深等. 高分子材料科学与工程,1992,8(4):31
- 15 高筠杰,李相魁. 化学研究,1989,(1~2):42
- 16 朱诚身,林木良,李卓美. 高分子材料科学与工程,1993,9(6):54
- 17 朱诚身等. 高分子学报(待发表)
- 18 杨小震,吕亚非,朱善农等. 高分子通讯,1985,(3):202
- 19 曾汉民等. 高分子材料科学与工程,1992,8(1):108
- 20 李新法等. 高分子材料科学与工程,1993,9(4):132
- 21 朱诚身,王友文等. 高分子材料科学与工程,1993,9(5):112;应用化学. 1994,11(2):99
- 22 《工程塑料应用》编辑部. 工程塑料应用,1991,(3):3

(下转第85页)

则越大。

此外,其他研究者^[35~37]用 PAT 对具有 B 不同交联度的环氧树脂结构进行研究,并计算了不同温度下自由体积孔穴的平均尺寸及自由体积分数。

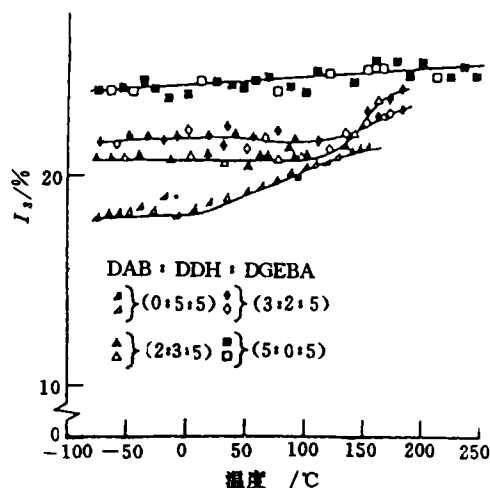


图 11 具有不同交联度的 4 种环氧树脂的
o-Ps 强度与温度的关系

(上接第 111 页)

- | | |
|--|---|
| 23 刘方新等. 高分子材料科学与工程, 1992, 8(2): 50 | 30 王铁军等. 5' STTT 论文报告会摘要集, 成都, 1990, 607 |
| 24 曾汉民, 陆耘, 林志勇. 工程塑料应用, 1988, (3): 45; 1989, (2): 3 | 31 黄千钧. 工程塑料应用, 1988, (2): 27 |
| 25 岳传龙等. 工程塑料应用, 1991, (3): 28 | 32 朱健. 塑料, 1989, (4): 31 |
| 26 赵清香, 王玉东等. 高分子物理学术论文报告会预印集. 南京: 1990, 111; 大连: 1991, 119; 郑州大学学报(自然科学版), 1992, 24(3): 75; 塑料工业, 1993, (2): 37 | 33 蔡琼英, 江龙英. 工程塑料应用, 1989, (1): 17 |
| 27 李新法等. 塑料工业, 1993, (2): 42; 1993, (6): 49 | 34 曾汉民, 陈海宁. 高分子材料科学与工程, 1986, 2(5): 55; 1988, 4(5): 32; 曾汉民, 孔栢岭. 工程塑料应用, 1988, (1): 8; 高分子材料科学与工程, 1988, 4(6): 68; 高分子学报, 1989, (1): 75 |
| 28 杨始堃等. 高分子物理学术论文报告会预印集, 大连: 1991, 37 | 35 张利华等. Chinese J Polym Sci 1989, 7(1): 55; 应用化学, 1990, 7(2): 20; Science in China (Series A), 1990, 33(9): 1115 |
| 29 王尚儿, 莫志深等. 同上, 161 | |

Progress in Study on Structure and Property of Nylon 1010 Part II. Crystallization, Melting, Property and Modification

Zhu Chengshen

(Department of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Summary The progress on the crystallization process and kinetics, crystal melting and transformation, properties such as dilute solution property, thermal degradation and dynamic mechanical property of nylon 1010 and its modifications by copolymerization, blending, grafting, filling, reinforcing and cross linking are reviewed.

Key words nylon 1010, crystallization, melting, property, modification