

热历史对尼龙 1212 熔融行为的影响^{*}

张成贵^{1**} 孙春红¹ 张晓静¹ 韩志超^{2**} 赵清香³

(¹ 郑州轻工业学院材料与化工学院 河南省表界面重点实验室 郑州 450002)

(² 高分子物理与化学国家重点实验室 高分子科学与材料联合实验室 中国科学院化学研究所 北京 100190)

(³ 郑州大学材料工程学院 郑州 450052)

摘 要 利用 DSC 方法研究了不同热历史条件对尼龙 1212 熔融行为的影响. 不同的热历史条件下, 在 DSC 曲线上, 观察到尼龙 1212 产生 2 个或 3 个熔融峰, 依据聚合物结晶理论, 对各峰的来源进行了分析. 在 160℃ 下不同温度退火 120 min 的尼龙 1212 样品 DSC 曲线上, 低温结晶熔融峰主要由低温结晶形成的一些微晶体或者片晶熔融产生, 其晶体完善程度较差, 熔融峰值较低, 峰面积较小; 注熔融峰是由样品在淬火过程中形成的晶体和升温过程中低温结晶形成的晶体的熔融重结晶形成较为完善的晶体熔融所产生, 熔融峰值较高, 峰面积较大. 在不同的升温速率条件下, 熔融峰温度有所移动, 表明不同升温速率条件下产生的熔融峰的结晶晶型是相同的. 在不同结晶时间下结晶, 延长结晶时间对较高完善程度晶体的生长有利. 在不同温度下依次退火处理的样品, 熔融产生两个附加峰, 这两个附加峰的峰温都比它们相应的退火温度高, 而峰高和峰面积随退火温度降低而减小. 根据等温结晶结果, 由 Hoffman 方法确定了尼龙 1212 的平衡熔融温度为 202.8℃.

关键词 尼龙 1212, 结晶, 退火, 熔融

尼龙以其优异的性能, 长期以来受到人们的关注. 长碳链尼龙因具有强韧耐磨、吸水率低、尺寸稳定、耐腐蚀、耐低温性能和电绝缘性能优良等优点, 广泛应用于汽车、服装、光纤通讯、家用电器、军工等领域. 近几年新工业化的长碳链尼龙 1212 树脂与尼龙 66, 尼龙 610, 尼龙 1010 相比, 具有相对密度小, 熔点低, 机械强度高, 尺寸稳定性好, 耐强碱, 吸水性低等优异的性能. Jones 等^[1,2] 在研究偶数尼龙时报道, 尼龙 1212 的晶胞参数如下, α 晶型 $a = 0.490$ nm, $b = 0.521$ nm, $c = 3.23$ nm, $\alpha = 50^\circ$, $\beta = 77^\circ$, $\gamma = 64^\circ$; γ 晶型 $a = 0.490$ nm, $b = 0.802$ nm, $c = 3.23$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 77^\circ$, $\gamma = 67^\circ$. 目前对于尼龙 1212 基础研究并不是很多, 任敏巧、张成贵等对其结晶动力学行为, 形态进行了研究^[3-5], 结果表明尼龙 1212 在等温和非等温条件下的结晶速率是一致的. 在聚合物结晶过程中存在 3 种机理, 其中机理 I 是高温结晶区为成核控制过程, 机理 II 是中温结晶区为成核与生长同时控制的过程, 机理 III 是低温结晶区为生长控制过程^[6,7]. 尼龙 1212 在 179℃ 结晶机理由 I 向 II

转变, 在 159℃ 由 II 向 III 转变. 伴随结晶机理转变的同时, 结晶形态也发生了变化, 由椭圆球形晶结构转变为带状球晶结构. 宋剑斌等对尼龙 1212 拉伸条件下的结晶转变进行了研究^[8]. 他们报道在 90℃ 以下结晶, 尼龙 1212 为 γ 晶型, 随结晶温度升高, 在 150℃ γ 晶型向 α 晶型转变. 拉伸容易产生 γ 晶型, 而在高温条件下易产生 α 晶型. 在聚合物加工过程中, 不同加工或者热历史条件将明显地影响高分子材料的结晶度和结晶完善性, 从而影响它们的各种物理性能, 但是目前关于不同热处理条件对尼龙 1212 熔融行为的研究报道尚不多见. 本文用示差扫描量热法 (DSC) 研究了热历史对尼龙 1212 热性能的影响, 以期对尼龙 1212 树脂后加工工艺提供理论根据.

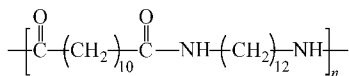
1 实验部分

1.1 样品及制备

尼龙 1212 粒料, 淄博广通化工公司, $\eta_r = 1.72$, $T_m = 183^\circ\text{C}$, $T_g = 46^\circ\text{C}$. 尼龙 1212 的化学结构如下:

^{*} 2008-12-02 收稿, 2009-02-16 修稿. 高分子物理与化学国家重点实验室开放基金 (基金号 200705)、河南省教育厅自然科学基金 (基金号 2008A430022) 和郑州轻工业学院博士科研基金 (基金号 000437) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: konyzcg@iccas.ac.cn;

c. c. han@iccas.ac.cn



将尼龙 1212 样品夹于两聚四氟乙烯薄膜间,在 210℃ 下熔融 5 min,压成 0.2 mm 左右的薄片,室温冷却.

1.2 实验方法

所有测试都是在 Perkin-Elmer DSC-7 型热分析仪上进行的,样品用量 4 ~ 6 mg, N₂ 保护. DSC 的温度和热流用标准铟校正.

将尼龙 1212 样品在 210℃ 熔融,恒温 5 min 以消除热历史,然后冰水淬火. 淬火样品在 DSC 样品池中在不同温度下退火 120 min,随后以 10 K/min 从退火温度升至 200℃,记录其 DSC 曲线.

样品以 2.5, 5, 10, 20, 40 K/min 等不同的升温速率扫描,记录其 DSC 曲线,研究升温速率对样品的熔融行为的影响.

将尼龙 1212 样品从室温以 80 K/min 升温至 210℃,恒温 5 min 以消除热历史,然后以 - 80 K/min 快速降至 160℃ 等温结晶不同时间,再以 10 K/min 升温至 200℃,记录其等温结晶不同时间 DSC 曲线.

将尼龙 1212 样品从室温以 80 K/min 升温至 210℃,恒温 5 min 以消除热历史,然后以 - 80 K/min 快速降至预先设定的温度等温结晶 10 min,再以 10 K/min 升温至 210℃,记录其等温熔体结晶 DSC 曲线.

冰水淬火的尼龙 1212 样品在 145℃ 下退火 30 min,淬火,再按同样方法在 125℃ 退火 30 min,最后将试样以 10 K/min 的升温速率扫描升温至 210℃,记录其依次降温退火 DSC 曲线.

2 结果与讨论

2.1 结晶温度对熔融过程的影响

图 1 为冰水淬火的尼龙 1212 样品和样品淬火后在不同结晶温度 (T_c) 等温结晶 120 min 后以 10 K/min 扫描的 DSC 熔融曲线. 由图可以看出,尼龙 1212 样品冰水淬火经不同温度退火结晶后,产生 2 个或 3 个 DSC 熔融峰 (T_m),从低温到高温分别定义为 P_I, P_{II} 和 P_{III} 峰. 在 160℃ 以下温度退火时,产生结晶熔融峰 P_I, 未经退火处理的淬火样品的 DSC 曲线上没有熔融峰 P_I 出现. 熔融峰 P_I 随退火温度升高而升高,且峰面积随退火温度升高而增大,表明熔融峰 P_I 是尼龙 1212 在退火过

程中形成的晶体熔融产生. 尼龙 1212 玻璃化转变温度为 46℃, 由于所有的退火温度都高于尼龙 1212 玻璃化转变温度,此时尼龙 1212 的链段能够产生运动,在热活化的作用下分子链发生重排形成片晶或晶粒. 随结晶温度的升高,相对应能够产生重排的分子链在增多,结晶趋于完善,使得此类在退火温度附近形成的片晶或晶体的含量增加,因而在 DSC 曲线上表现为峰形变窄,峰面积增大,其峰温与结晶温度有关. 在升温过程中,此类在退火温度附近结晶形成的片晶或晶粒首先熔融,即在 DSC 曲线上表现为退火温度附近出现熔融峰 P_I. 而在 170℃ 以上退火时,由于退火温度比较接近尼龙 1212 的熔融温度,此时,分子链折叠排入晶格与分子链从晶格扩散到聚合物非晶态达到平衡,因而在退火温度附近不易形成晶体或晶粒,因而不出现熔融峰 P_I. 峰 P_{II} 为紧靠 P_{III} 的肩峰,且与退火温度没有明显关系 (见图 2),表明峰 P_{II} 可能是由于尼龙 1212 样品在淬火过程中结晶形成的一种不很完善的晶体熔融形成的熔融峰. 峰 P_{III} 也与退火温度没有明显关系 (见图 2),但是,峰 P_{III} 是 DSC 曲线上熔融温度最高和面积最大的熔融峰,说明峰 P_{III} 由结晶程度比较完善的晶体熔融产生. 峰 P_{III} 可能是由退火结晶形成的晶体和淬火形成的晶体熔融重排再结晶形成的晶体熔融峰. 当结晶温度升高到 170℃ 以上时,峰 P_I, P_{II} 与峰 P_{III} 重叠为一峰,说明在高温结晶区,成核控制结晶过程,此时只生成一种完善程度的晶体. 这个结果与任敏巧等^[3] 报道尼龙 1212 结晶机理转变是一致的.

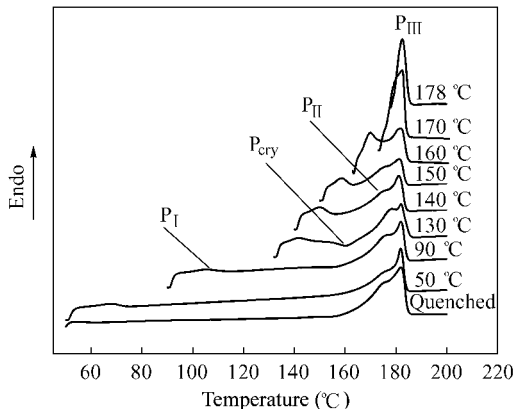


Fig. 1 DSC heating curves of nylon 1212
The ice quenched samples crystallized at different temperature for 120 min, then heated to 200℃ with the rate of 10 K/min

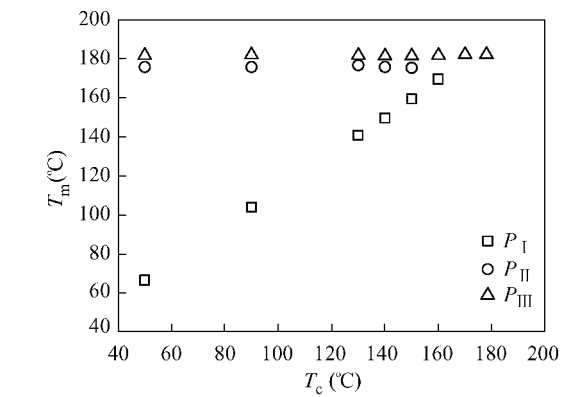


Fig. 2 Plots of the melting peak temperatures of nylon 1212 versus crystalline temperatures

2.2 升温速率对熔融行为的影响

图 3 为室温冷却的尼龙 1212 样品在不同升温速率下的 DSC 曲线. 由图 3 中可以看到, 随着升温速率的提高, 峰 I 的峰高增加, 面积增大且峰值温度向高温方向移动, 峰 II 的峰高降低, 面积减小且峰值温度向低温方向移动. 按结构重组的观点, 高升温速率抑制再结晶, 减小峰 II 的面积; 低升温速率促进再结晶, 增大峰 II 的面积^[9]. 由于再结晶被抑制, 尼龙 1212 晶体的完善程度降低, 因此, 峰 II 的峰值温度向低温方向移动. 峰 I 的峰值温度在较低的升温速率下不变, 在较高的升温速率下有所增大 (2℃). 在不同的升温条件下, 峰值的温度有所移动, 说明峰 I 和峰 II 的结晶晶型是相同的, 如果峰 I 与峰 II 来源于两种不同结晶晶型的晶体的熔融, 则升温速率不应该影响它们的相对位置^[10], 表明这两个熔融峰是由同一种晶型的晶体熔融产生. 此结果也证明了在图 1 中, 峰 P_{III} 是由不完善晶体熔融重结晶得到较为完善晶体的熔融峰.

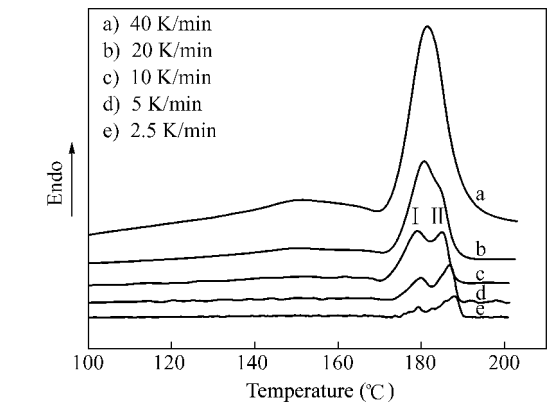


Fig. 3 DSC curves of nylon 1212 with different heating rates

2.3 结晶时间对熔融行为的影响

图 4 为尼龙 1212 样品在 DSC 仪器中 210℃ 熔融, 恒温 5 min, 然后快速降温到 160℃ 结晶不同时间, 随后样品以 10 K/min 升温到 200℃ 的 DSC 曲线. 任敏巧等^[3]报道在 159℃ 尼龙 1212 结晶机理 II 向 III 转变, 我们选择 160℃ 进行熔融等温结晶实验. 由图 4 可以看出尼龙 1212 在 160℃ 熔融结晶产生两个熔融峰, 分别为峰 P_A 和 P_B. 从图中可以看出, 在结晶时间很短时 (1 min), 观察不到熔融峰 P_A 产生, 说明此时还没有晶体形成, 峰 P_B 是峰 P_A 熔融重结晶形成的较为完善的晶体熔融峰, 因而, 峰 P_B 的面积较小, 峰温较低. 当结晶时间达到 7 min 以后开始出现结晶熔融峰 P_A, 峰 P_A 反映了结晶界面层之间微晶的熔融. 随结晶时间延长, 峰 P_A 面积增大, 表明晶体或晶粒含量增多, 完善程度提高, 峰 P_A 与结晶时间有关系. 由图 4 可以看到, 峰 P_A 的位置随结晶时间增加向高温方向移动, 表明在结晶过程中, 微晶晶区尺寸增大. 而峰 P_B 在随着结晶时间的延长, 峰温没有明显变化, 表明峰 P_B 是由形成峰 P_A 的晶体熔融重结晶形成. 图 1 中尼龙 1212 在 160℃ 冷结晶过程中形成的熔融峰 P_I 比退火温度高将近 10℃, 而在图 4 中 160℃ 熔融结晶形成的峰 P_A 比结晶温度最多仅高 7℃, 这可能是由于这两个结晶过程是不同的. 虽然结晶温度相同, 但是在冷结晶过程中, 聚合物分子链是由最初的玻璃态开始结晶, 这时分子链处

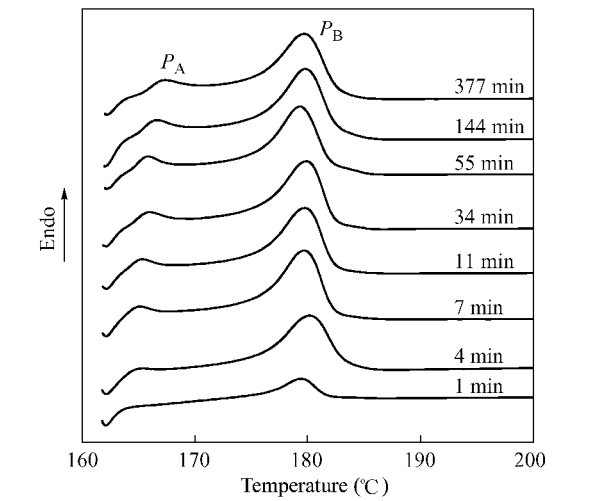


Fig. 4 DSC curves of nylon 1212
The samples melted at 210℃ for 5 min, then isothermally crystallized at 160℃ for different time, finally heated to 200℃ with the heating rate of 10 K/min

于冻结状态,运动比较困难,而熔融结晶过程中,聚合物从熔融状态开始结晶,聚合物的分子链容易产生运动,动力学过程相对要容易一些,这些过程可能与结晶过程中的中介相有关^[11].我们在随后的研究中将利用广角 X-射线衍射和小角 X-射线散射及透射电子显微镜仔细研究这两种结晶过程中可能存在的中介相问题.由以上讨论表明延长结晶时间对高完善程度晶体的生长有利.

2.4 等温熔体结晶尼龙 1212 的熔融

图 5 是将样品从室温以 80 K/min 升温到 210℃,恒温 5 min 后再以 80 K/min 分别降温至不同温度等温结晶 10 min 后再以 10 K/min 升温至熔融的 DSC 曲线.图 5 与图 4 是同一类型的热历史条件.图 5 相同结晶时间不同结晶温度,在较高温度下(结晶机理 II 区)等温结晶的过程,而图 4 研究相同结晶温度不同结晶时间对尼龙 1212 结晶的影响.图 5 中各峰依次定义为峰 P_a , P_b 和 P_c .由图 5 可知,各曲线的峰 P_a , P_b 与等温结晶温度有关,其熔融峰随结晶温度(T_c)的增大而升高.峰 P_a , P_b 分别对应于试样原有晶体的熔融,它们的完善程度不同.按照对尼龙 6 类似结果的解释^[11],峰 P_a 反映了结晶界面层之间微晶的熔融,峰 P_b 反映了等温结晶过程中完善程度更高的晶体熔融,峰 P_c 是升温过程峰 P_b 熔融重结晶的产物,它代表最高亚稳态晶体的熔融.由图中可以看出,峰 P_a , P_b 和 P_c 随结晶温度升高有一定的升高,这是由于较高的结晶温度,形成的结晶完善程度较高,导致熔融温度升高^[12].

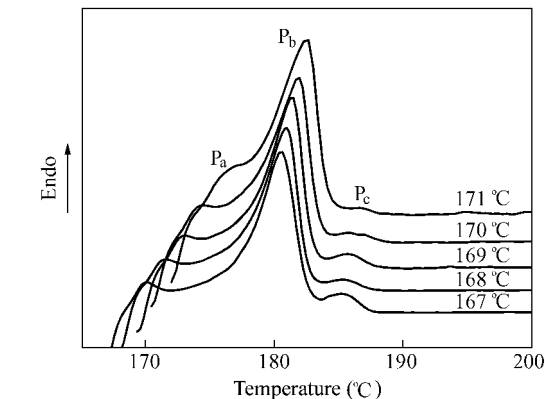


图 5 尼龙 1212 熔融吸热峰
The heating rate of 10 K/min, after isothermal crystallization at the specified temperature

2.5 尼龙 1212 平衡熔点的测定

通常测得的聚合物熔点 T_m 不是其平衡值,

因为聚合物的结晶大都处于亚稳态,对结晶性高聚物来说,只有从尺寸为无限大的完善晶体(或称平衡态晶体)在没有过热的情況下测定的熔点方可认为是平衡结晶熔融温度(T_m^0)^[13],因为结晶性聚合物大都处在亚稳态,故常用间接或外推法求出结晶性聚合物的平衡熔点.利用 T_m 与 T_c 的关系作图,将实验值外推到与 $T_m = T_c$ 的线相交便可求得 T_m^0 ^[14,15].我们根据图 6 的结果,用此法求尼龙 1212 的 T_m^0 值.从图 6 可以看出,峰 P_a 的温度和结晶温度有关,但与 $T_m = T_c$ 线不相交.峰 P_c 的温度是此状态下最高亚稳态结晶的熔融,随结晶温度升高而稍微升高.峰 P_b 的温度既和结晶温度有关,其连线与 $T_m = T_c$ 线相交,因此两者的交点即为尼龙 1212 的平衡熔点.根据 Hoffman 的 $T_m \sim T_c$ 方法^[13] 外推得出尼龙 1212 的平衡熔点 T_m^0 为 202.8℃,与尼龙 66 (280℃)^[13],尼龙 610 (238℃)^[16],尼龙 1010 (214℃)^[17] 相比,这个结果是合理的.

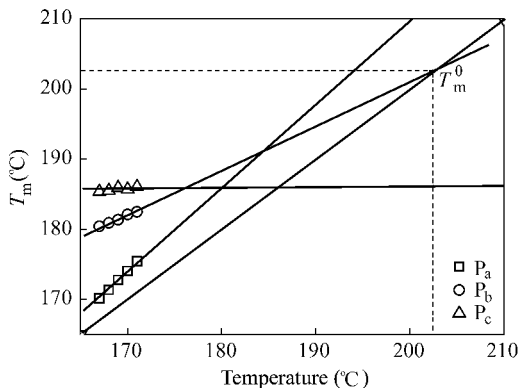


图 6 尼龙 1212 样品的结晶温度与熔融温度的关系
Melting temperatures as a function of crystallization temperatures for the nylon 1212 samples

2.6 依次降温退火后的熔融行为

为了进一步考察低温退火对尼龙 1212 熔融的影响,将冰水淬火的尼龙 1212 样品在 145℃ 下退火 30 min,淬火,再按同样方法在 125℃ 退火 30 min,最后将试样以 10 K/min 的升温速率扫描.如图 7 所示.

Pae^[18] 等在研究等规聚丙烯(*i*-PP)的熔融行为时,发现其熔融峰数大于退火处理的次数.对于尼龙 1212 来说,从图中可以看出,两个依次不同温度的退火处理产生两个附加峰,并没有出现类似 *i*-PP 的熔融行为.这两个附加峰的峰温都比它们相应的退火温度高,而它们的峰高和峰面积随退火温度降低而减小.实验结果可解释为,冷结晶

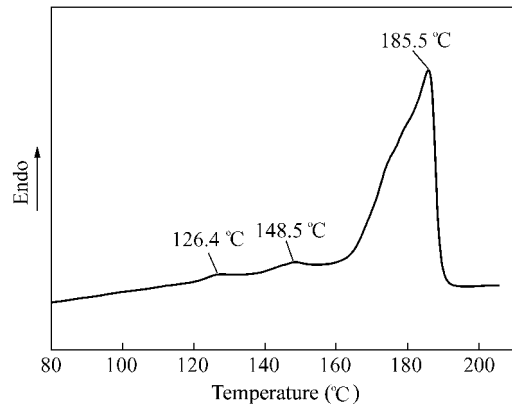


图 7 DSC heating curve of nylon 1212 annealing at 145 °C and 125 °C

的尼龙 1212 含有强烈地依赖于热历史的不同完善程度的晶体组合. 不同完善程度的晶体有不同的熔点, 完善程度较高, 熔点较高. 当试样在某一温度退火时, 主要是由于一些分子链活化能高于退火温度位垒的分子链形成的结晶, 在 DSC 中扫描时, 在升温过程中, 此类在退火温度附近产生的片晶或晶粒发生熔融, 即在 DSC 曲线上表现为在退火温度之上形成熔融峰. 由于在扫描过程中, 该晶体部分熔融再结晶为比它更完善的晶体^[19], 因此熔融峰就出现在比退火温度高一些的温度. 由图还可以看出, 由于已结晶晶体的完善程度随退火温度降低而下降, 所以随退火温度降低, 熔融峰

面积减小^[20]. 产生这种现象的原因是因为在各个温度恒温退火 30 min, 均未达到平衡结晶度, 还有部分未结晶, 再降低退火温度, 结晶速率变慢, 生成的晶体较少而且很不完善, 因此其熔点和熔融峰面积较小.

3 结论

不同热历史条件对尼龙 1212 熔融行为产生影响. 在尼龙 1212 样品不同温度退火 120 min 的 DSC 曲线上, 尼龙 1212 产生 2 个或 3 个熔融峰, 熔融峰 P_I 是由低温退火结晶形成的晶体的熔融产生, 晶体完善程度较差, 熔融峰值较低, 峰面积较小; 熔融峰 P_{III} 是由低温晶体和淬火过程中结晶形成的晶体, 熔融再结晶得到的较为完善的晶体熔融产生, 熔融峰值较高, 峰面积较大; 熔融峰 P_{II} 是由尼龙 1212 样品在淬火过程中形成的不完善的晶体熔融产生. 在不同的升温速率条件下产生的熔融峰的结晶晶型相同. 在不同结晶时间条件下, 延长结晶时间对完善程度较高晶体的生长有利. 对样品依次不同温度退火处理后, 熔融 DSC 曲线上产生两个附加峰, 峰温比它们相应的退火温度高, 而峰高和峰面积随退火温度降低而减小. 根据等温结晶结果, 由 Hoffman 方法确定了尼龙 1212 的平衡熔融温度为 202.8 °C.

REFERENCES

- 1 Jones N A, Atkins E D T, Hill M J. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2000, 38: 1209 ~ 1221
- 2 Jones N A, Atkins E D T, Hill M J. *Macromolecules*, 2000, 33: 2642 ~ 2650
- 3 Ren M, Mo Z, Chen Q, Song J, Wang S, Zhang H, Zhao Q. *Polymer*, 2004, 45: 3511 ~ 3518
- 4 Liu M, Zhao Q, Wang Y, Zhang C, Mo Z, Cao S. *Polymer*, 2003, 44: 2537 ~ 2545
- 5 Ren M, Song J, Zhao Q, Li Y, Chen Q, Zhang H, Mo Z. *Polym Int*, 2004, 53: 1658 ~ 1665
- 6 Hoffman J D. *Polymer*, 1983, 24: 3 ~ 26
- 7 Hoffman J D, Miller R L. *Polymer*, 1997, 38: 3151 ~ 3212
- 8 Song J, Zhang H, Ren M, Chen Q, Sun X, Wang S, Zhang H, Mo Z. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 487 ~ 496
- 9 Pope D P, Keller A. *J Polym Sci Phys Ed*, 1976, 14: 811 ~ 820
- 10 Hellmuth E, Wunderlich B. *J Appl Phys*, 1965, 36: 3039 ~ 3044
- 11 Wen Huiying(温慧颖), Meng Yanfeng(蒙延峰), Jiang Shichun(蒋世春), An Lijia(安立佳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (2): 107 ~ 115
- 12 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). *Polymer Physics(高分子物理)*. Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 2000. Chapter 2
- 13 Wunderlich B. *Macromolecular Physics, Crystal Melting*, Vol. 3. New York: Academic Press, 1980. 374 ~ 375
- 14 Hoffman J D, Weeks J J. *J Res Natl Bur Stand*, 1962, A66: 13 ~ 25
- 15 Yin Jinghua(殷敬华), Mo Zhishen(莫志深). *Modern Polymer Physics(现代高分子物理学)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2003. Chapter 4
- 16 Wang G M, Yan D Y, Bu H S. *Chinese J Polym Sci*, 1998, 16: 243 ~ 246
- 17 Mo Z, Meng Q, Feng J, Zhang H, Chen D. *Polym Int*, 1993, 32: 53 ~ 60

- 18 Pae K D, Sauer J A. J Appl Polym Sci, 1968, 12 :1901 ~ 1919
- 19 Blundell D J, Osborn B N. Polymer, 1983, 24 :953 ~ 958
- 20 Zachmann H G, Stuart H A. Makromol Chem, 1960, 41 :131 ~ 148

EFFECT OF THERMAL HISTORY ON THE MELTING BEHAVIOR OF NYLON 1212

ZHANG Chenggui¹, SUN Chunhong¹, ZHANG Xiaojing¹, HAN Charles C², ZHAO Qingxiang³

(¹ College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry ;

Key Laboratory of Surface & Interface Science of Henan Province, Zhengzhou 450002)

(² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials,

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(³ College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract The effect of thermal history on the melting behavior of nylon 1212 has been studied by differential scanning calorimetry (DSC). Two or three melting peaks were observed on DSC curves at different thermal history. The mechanism of melting peaks of nylon 1212 was analyzed according to the theory of polymer crystallization. Lower temperature melting peaks (P_I) in DSC curves were mainly attributed to melting of microcrystal or lamellar crystal which developed from nylon 1212 annealed for 120 min at different temperatures. The peak temperature of these peaks is low, and their area is small. The main melting peak (P_{III}) is the melting of perfect crystals which are formed in a recrystallization process of the polymer after P_I and P_{II} . The value of main peak temperature is much higher and the area is much larger. The melting peak (P_{II}) might be developed from melting of crystals which formed during quenched process of nylon 1212. The position of melting peak changed slightly with different heating rate, which indicates that these crystals have similar form. Increasing crystallization time is favorable for perfect crystals formation. The sample annealed at two different temperatures exhibits two additional melting peaks. Temperatures of these additional melting peaks are higher than annealing temperatures. Moreover, the position and area of additional peak reduced with the annealing temperature decreasing. The equilibrium melting temperature of nylon 1212 was determined as 202.8°C by Hoffman's method according to results of isothermal crystallization.

Keywords Nylon 1212, Crystallization, Annealing, Melting