

尼龙1010的多重熔化*

傅树人 陈道达

(中国科学院广州化学研究所) (香港中文大学化学系)

摘 要

本文用差示扫描量热法(DSC)研究了尼龙1010的多重熔化行为。研究了部分扫描,部分扫描再退火,加热速率,冷却速率,依次降温退火对熔化曲线的影响。实验结果表明,在DSC扫描过程中试样经历了连续熔化与再结晶的过程。尼龙1010含有强烈地依赖于其热历史的晶体完全程度的分布。从结构再组合观点解释了熔化曲线上双重和多重熔化峰的原因。

半结晶聚合物,或从熔体缓冷,或从熔体急冷后在一定温度下退火,都会在DSC曲线上显示双重熔化峰。对此现象有多种解释。Bell^[1]将高温峰归因于折叠链晶体的熔化,将低温峰归因于部分伸直链晶体的熔化。Roberts^[2], Holdsworth^[3], Ikeda^[4]否定上述观点,提出低温峰是由于该材料从熔体缓冷形成的原来的晶体的熔化,或在热处理下形成的晶体的熔化,而高温峰是由于在扫描过程中在低温下熔化的材料再结晶而形成的晶体的熔化。

十多年来,人们对几种半结晶聚合物,诸如尼龙66^[5],聚对苯二甲酸乙二酯^[2,3,5,6],全同立构聚苯乙烯^[7],聚乙烯^[8]和聚丙烯^[9,10,11]的双重熔化行为都作了广泛的研究。本文通过研究尼龙1010的双重和多重熔化行为,论证了Roberts和Holdsworth的结构再组合观点。

实 验 部 分

原料是尼龙1010鬃丝。将它在岛津DSC-20中加热至完全熔化(230℃),恒温10分钟,以5℃/min的冷却速率结晶,以便消除原料的热历史。试样重约8mg。所有实验都在纯氮气氛中进行。试样的熔化行为若不特别指明都用10℃/min的扫描速率检测。峰温用纯金属铟校准。峰面积按称重法测定。

结 果 与 讨 论

1. 部分扫描后的熔化行为

将尼龙1010鬃丝在DSC中加热至230℃,恒温10分钟,以5℃/min的冷却速率结晶。将此试样以10℃/min的加热速率扫描。结果示于图1(a)。观察到两个熔化吸热峰(I和II)。再将同一试样扫描至恰好超过峰II的温度,如图1(b)所示,取出试样急冷于冰

* 1982年1月30日收到。

水中,再扫描此急冷试样,只观察到一个吸热峰(H),如图1(c)所示. 峰H的峰温与峰I的相同,峰H的面积均等于峰I和峰II的面积之和,如表1所示. 这意味着峰H和峰I表征的晶体(HM, IM)的完全程度大致是相同的. 峰II表征的晶体(IIM),在熔化又急冷之后变得很不完全;正如 Holdsworth^[3] 指出的,它们在再扫描过程中连续熔化和再结晶为高熔点晶体. 因而,峰II不出现,高熔点晶体的量增加. 反之,如果峰I和峰II来源于两种不同形态晶体的熔化,可以预料峰I和峰H的面积是相等的^[7].

表 1

扫描方式	连续扫描		部分扫描后再扫描
峰面积 (cm ²)	A_{II}	A_I	A_H
	3.00	2.51	5.40
峰温 (°C)	T_{IIM}	T_{IM}	T_{HM}
	187	199	199

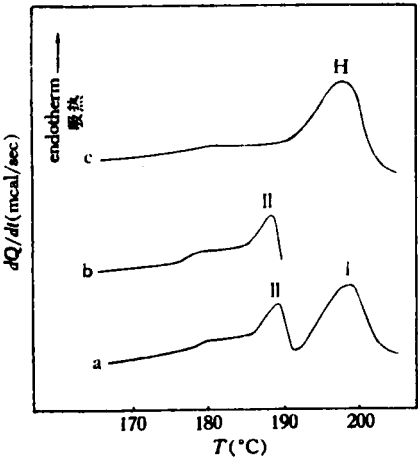


图 1 部分扫描对熔化行为的影响

(a) 连续扫描; (b) 刚好扫描至超过峰II的试样; (c) 试样b急冷于冰水中后再扫描.

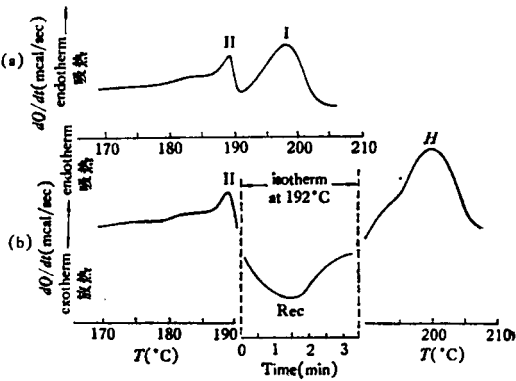


图 2 部分扫描后接着恒温退火对熔化行为的影响

(a) 以 10°C/min 连续扫描至 210°C; (b) 以 10°C/min 扫描至 192°C, 在 192°C 恒温 3.5 分钟, 再以 10°C/min 继续扫描至 210°C.

2. 部分扫描再恒温退火后的熔化行为

将实验 1 所用的同一试样扫描至 192°C (恰好超过峰 II), 然后在此温度保持恒温

表 2

扫描方式	连续扫描		保持恒温	保持恒温后继续扫描
峰面积 (cm ²)	A_{II}	A_I	A_{Rec}	A_H
	3.00	2.51	3.06	5.76
峰温 (°C)	T_{IIM}	T_{IM}	T_{Rec}	T_{HM}
	187	199	192	199

3.5 分钟。观察到一个宽阔的放热峰 (Rec)。继续扫描又显示一个最后的吸热峰 H。整个过程示于图 2。峰温和峰面积示于表 2。峰 Rec 的面积大约等于峰 II。这又证明峰 II 表征的晶体转化为峰 H 表征的晶体。这转化是通过熔化和再结晶而发生的^[2]。如果峰 II 和峰 I 来源于两种不同形态晶体的熔化, 可预料没有放热峰^[22], 峰 I 的面积应该等于峰 H^[7]。

3. 加热速率对熔化行为的影响

将实验 1 所用的同一试样以不同的加热速率扫描。结果示于图 3 和表 3。随着加热速率的增加, 峰 I 的峰温和面积降低, 峰 II 的峰温和面积增加; 峰 I 和峰 II 的面积之和大致不变。按结构再组合观点, 高加热速率抑制再结晶, 减小峰 I 的面积; 低加热速率促进再结晶, 增加峰 I 的面积^[8]。由于再结晶被抑制, IM 晶体的完全程度降低, 因而, 峰 I 的峰温降低。峰 II 的峰温在较低的加热速率下不变, 在较高的加热速率下增加 5°C。熔化峰温的增加是在层状晶体的数量级内^[33]。如果峰 I 与峰 II 来源于两种不同形态的晶体的熔化, 那末, 加热速率不应该影响它们的相对位置^[8]。

从图 3 也可观察到在较低的加热速率下, 两个吸热的峰 II 和峰 I 之间的谷低于峰 II 和峰 I 间的虚线部分, 表现为一个放热峰。这个放热峰就是再结晶的证明^[7]。

4. 冷却速率对熔化行为的影响

为了了解 DSC 扫描过程中试样再结晶过程的性质, 研究了试样冷却速率对熔化行为的影响。因为冷却速率决定从熔体结晶的条件。

将尼龙 1010 鬃丝在 DSC 中完全熔化, 再以不同的冷却速率结晶。将制得的各个试样都用 10°C/min 的加热速率扫描。结果示于图 4。峰 II 的峰温和面积随冷却速率的增加而降低。峰 I 的面积虽增加, 峰温却不变。急冷试样只显示一个吸热峰。用 1°C/min 到 40°C/

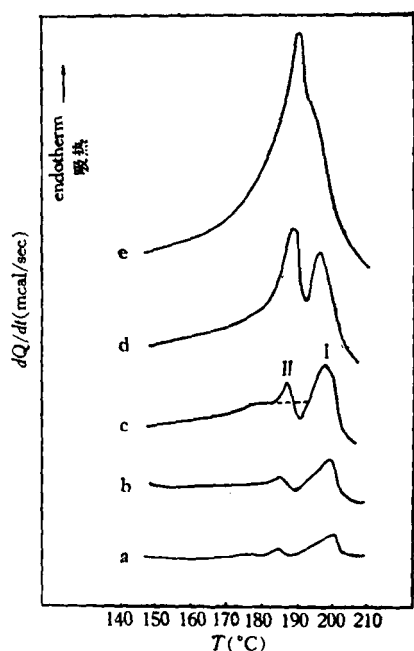


图 3 加热速率对熔化行为的影响

(a) 2.5°C/min; (b) 5°C/min; (c) 10°C/min; (d) 20°C/min; (e) 40°C/min. (图中各曲线是在不同的走纸速度下记录的, 曲线下面的面积不能直接作比较, 但在比较峰面积时, 是用相同的走纸速度。)

表 3

加热速度 (°C/min)	峰 II		峰 I		峰 II + 峰 I $A_{II} + A_I$ (cm ²)
	T_{IIM} (°C)	A_{II} (cm ²)	T_{IM} (°C)	A_I (cm ²)	
2.5	186	—	201	—	—
5	186	2.10	200	3.03	5.13
10	187	3.00	199	2.51	5.51
20	189	3.57	197	1.97	5.54
40	191	5.23	195	0.33	5.56

min 的冷却速率制得的所有试样, 在峰 II 和峰 I 之间都显示放热峰。放热峰的面积对峰 II 的高于虚线部分的面积比值, 随冷却速率增加而增加。如将此比值取作再结晶推动力的标志, 显然推动力随冷却速率增加而增加。这是因为在较高的冷却速率下形成的晶体不完全, 其熔点比更完全的晶体低, 可以将其熔体看作完全晶体的过冷液体, 具有再结晶的倾向。因而冷却速率较高, 过冷程度较高, 再结晶的量较大^[22]。在较高冷却速率下形成

的晶体熔点较低, 熔化热较小。显然, 在 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷却速率范围内, 扫描能揭示熔化与再结晶的过程。然而, 在很高的冷却速率下形成的晶体很不完全, 则熔化与再结晶的过程就埋没在整个熔化曲线中了^[9]。结果, 只观察到一个最后的吸热峰。此峰表征很不完全的晶体在扫描过程中连续熔化与再结晶而形成的晶体的熔化。在很慢的冷却速率下, 从熔体形成的晶体完全程度高, 其熔点接近于完全晶体的熔点, 过冷程度低, 再结晶的推动力很小。因而峰 II 和 I 几乎重合。

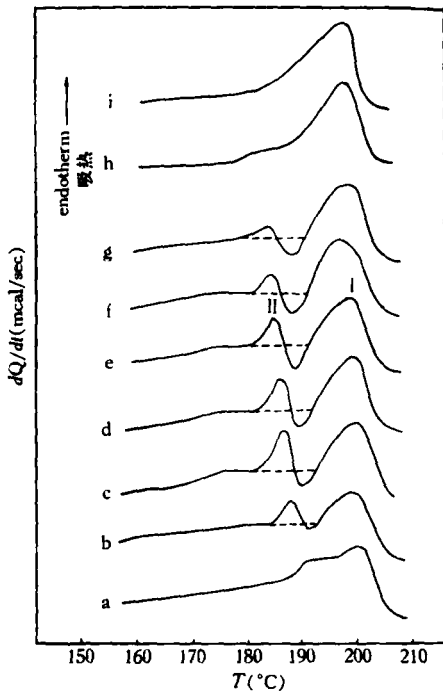


图 4 冷却速率对熔化行为的影响

将试样按以下各冷却速率冷却后, 再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率扫描。(a) $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (b) $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (c) $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (d) $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (e) $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (f) $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (g) $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (h) 很快冷却至室温; (i) 急冷于冰水中。

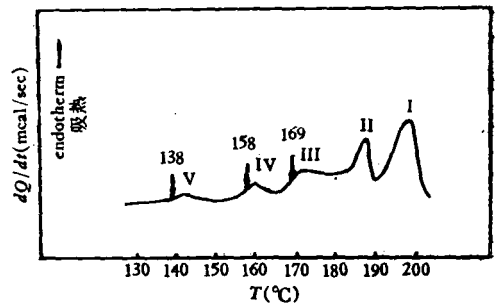


图 5 依次降温对退火的影响(由箭头所示)

5. 依次降温退火处理后的多重熔化行为

将实验 1 所用的同一试样加热至低于峰 II 的温度, 退火 1.5 小时, 取出试样急冷于冰水中。将急冷试样再加热到低于首次退火的温度, 退火 1.5 小时, 取出试样急冷于冰水中。按此步骤在更低温度下退火后急冷。最后将制得的试样以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率扫描。观察到图 5 所示的附加的峰 III、VI、V。这些峰的峰温都比它们的相应的退火温度高几度, 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: 从熔体结晶的尼龙 1010 含有强烈地依赖于热历史的不同完全程度的晶体组合。不同完全程度的晶体有不同的熔点, 完全程度较高, 熔点较高。当试样在某一温度退火时, 熔点与该退火温度相同的晶体被稳定^[6]。扫描时, 熔化曲线就显示在该退火温度稳定的晶体的熔化峰。由于在扫描过程中该晶体部分熔化再结晶为比它更完全的晶体, 熔化峰就出现在比退火温度高

一些的温度。如果退火温度是在几个温度下从高温至低温依次进行, 不同完全程度的晶体都稳定了。扫描时就在比稳定的温度高一些的温度熔化。由于已稳定的晶体的完全程度随退火温度降低而下降, 所以附加的熔化峰的面积随退火温度降低而减小^[14]。产生这种现象的原因: 是因为在各个温度恒温退火 1.5 小时, 均未达到平衡结晶度, 还有部分未结晶, 待降到较低温度退火时, 又会继续结晶, 但再降低退火温度, 结晶速度变慢, 新形成的晶体少, 所以熔化峰小, 同时结晶的晶体很不完全, 所以熔点低。

参 考 文 献

- [1] Bell, J. P. and Murayama, T., *J. Polym. Sci. A-2*, 1969, 7, 1059.
- [2] Roberts, R. C., *J. Polym. Sci. (B)*, 1970, 8, 381
- [3] Holdsworth, P. J. and Turner-Jones, *Polymer*, 1971, 12, 195.
- [4] Ikeda, M., *Kobushi Kagaku*, 1968, 25, 87.
- [5] Berndt, H. J. and Adelgund Bossmann, *Polymer*, 1976, 17, 241.
- [6] Fakirov, S., et al., *Polymer*, 1977, 18, 1121.
- [7] Lemstra, P. J., et al., *J. Polym. Sci. A-2*, 1972, 10, 823.
- [8] Pope, D. P. and Wills, H. H., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, 1976, 14, 811.
- [9] Ken Busfield, W. and Blake, C. S., *Polymer*, 1980, 12, 35.
- [10] Lengyel, M., et al., *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, Tomus, 1977, 94(4), 309.
- [11] 徐雪莹等, 未发表工作。
- [12] Sweet, G. E. and Bell, J. P., *J. Polym. Sci. A-2*, 1972, 10, 1273.
- [13] Hellmuth, E. and Wunderlich, B., *J. Appl. Phys.*, 1965, 36, 3 029.
- [14] Zachmann, H. G. and Stuart, H. A., *Macromol. Chem.* 1960, 41, 131.

MULTIPLE MELTING IN NYLON 1010

Fu Shuren

(Guangzhou Chemistry Research Institute Academia Sinica)

Chen Taoyung

(Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong)

ABSTRACT

Multiple melting behavior of Nylon 1010 has been investigated by using DSC instrument. Effect of partial scanning, partial scanning and annealing, heating rate, cooling rate and successive annealing at lower temperature on the melting curve was studied. Experimental results indicate that the sample undergoes a process of continuous melting and recrystallization during DSC scanning. Nylon 1010 contains a distribution of crystallites of different degrees of perfection which is strongly dependent on its previous thermal history. From the structural reorganization point of view, the origin of double and multiple peaks on the melting curve is explained.