

气氛对尼龙 1010 热降解的影响*

朱 诚 身 张 西 林

(郑州大学化学系测试中心 郑州 450052)

林 木 良 李 卓 美

(中山大学测试中心高分子研究所 广州 510275)

摘 要 利用 TG 和 DTA 研究了尼龙 1010 在 N_2 气和空气流中的降解过程和动力学,考察了反应气氛对降解步骤、降解温度、降解率和动力学参数的影响,分析了两者降解机理的可能差别。发现空气中的热氧降解为多步反应,而 N_2 气中的热降解为一步反应;降解温度和降解率, N_2 气中均高于空气中;表观反应级数 N_2 气中为 1.0, 空气中为 1.1 级。

关键词 尼龙 10 10, 热降解, 热氧降解, 降解过程, 降解动力学

气氛对天然和合成聚合物的降解机理、降解速率和降解温度等均有着重要影响。在空气中许多聚合物很易遭受元素氧的降解破坏,而使其抗张强度、硬度、伸长率及其他性能发生剧烈变化。无氧存在时的热降解是聚合物材料的另一重要降解方式,这在聚合物的加工过程中经常发生,此外伴随着空间时代的到来,热降解问题也变得更加重要^[1]。因此研究气氛对聚合物受热时降解行为的影响,对材料的加工、使用和稳定化均有重要意义。

尼龙 1010 是我国特有的优良高分子品种,在机械、化工、军工各领域有着广泛应用^[2]。笔者^[3]曾利用 TG 和 DTA 法初步研究了尼龙 1010 在 N_2 气中的热降解和空气中的热氧降解。但由于热氧降解是在静空气气氛,而热降解是在 N_2 气流中进行,两者间存在一定的不可比因素;同时得到的 DTG 峰太小,对失重过程的细微步骤不易辨认,也无法进行动力学处理。本文则利用 TG-DTG 法考察了 N_2 气和空气流中,不同升温速率时尼龙 1010 的热降解与热氧降解,研究了气氛对降解过程和反应动力学的影响,并结合 DTA 结果,分析了两者反应机理间的可能差别。

1 实验部分

1.1 样品 尼龙 1010 粒料,开封化工三厂产,II 型, $\eta_r = 2.1$, $T_m = 203^\circ\text{C}$ 。

1.2 仪器 Perkin-Elmer TGS-2 型热重分析仪; Shimadzu TD-40 型热分析仪, TG-DTA 联用。

1.3 实验 取 5—8 mg 样品于 TGS-2 型热重分析仪中, N_2 气或空气流中 (40 ml/min) 以 4—28 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率由室温加热到 $\sim 530^\circ\text{C}$, 得 TG-DTG 曲线;取 3—5 mg 样品于 TD-40 型热分析仪中,与前同样条件加热到 $\sim 500^\circ\text{C}$, 得 TG-DTA 曲线。

* 1992-06-06 收稿;河南省青年自然科学基金资助项目

1.4 动力学数据处理 按 Coats-Redfern 方程^[4]进行线性拟合, 相关系数最大时的 n 值即为所要求的表观反应级数, 由直线的斜率和截距可分别求得反应活化能 E 和频率因子 A .

2 结果与讨论

2.1 气氛对反应步骤的影响

图 1 为部分升温速率时, 尼龙 1010 在 N_2 气和空气中的 TG 曲线. 可见在 N_2 气中, TG 曲线是一条平滑的失重曲线, 而空气中的 TG 曲线则有明显的转折. 与之对应的微分热重 (DTG) 曲线上, N_2 气中尼龙 1010 的热降解过程只有单个失重 DTG 峰, 说明反应是一步进行; 而空气中的热氧降解 DTG 曲线上则在主降解峰前后多出两个小峰或肩峰, 但三者又不能截然分开, 而是互有重叠, 说明是由几小步组成的一大步反应. 其他升温速率时的结果与此相似.

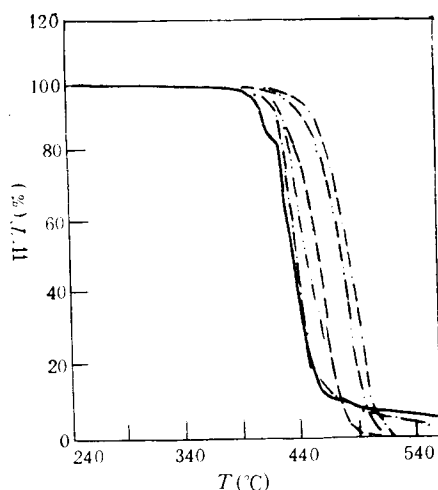


Fig.1 TG curves of nylon 1010
Air, 8°C/min Air, 16 Air, 24 N_2 , 8 N_2 , 16 N_2 , 24
Air(°C min): —, 8; —·—, 16; ···—24
 N_2 (°C/min): ---8; -----16; -·-·-24

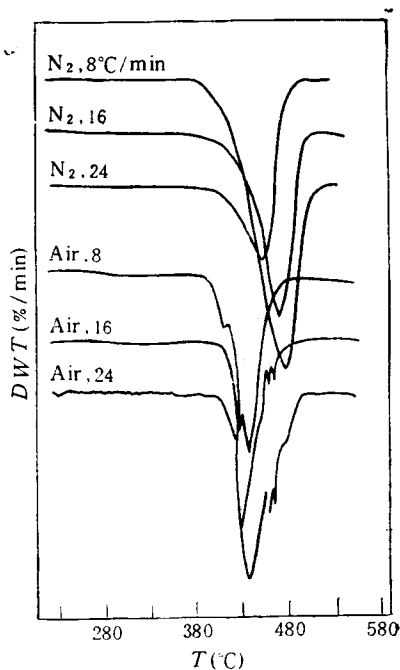


Fig.2 DTG curves of nylon 1010

2.2 气氛对降解温度的影响

降解温度可用 TG 曲线上由双切线法求得的外推始点温度 T_0 、终点温度 T_f 和最大失重速率时的 DTG 峰值温度 T_p 表示. 图 3 给出了失重温度与升温速率 β 之间的关系. β 升高, N_2 气中各降解温度均线性升高, 说明此时影响降解温度的因素主要是升温速率. 而空气中 T_0 随 β 增大, 先升高, 再降低, 呈峰值变化, 但总趋势是升高; T_p 随 β 增大呈谷形变化, 先略降低, 然后逐渐升高; T_f 随 β 升高是单调上升, 但不是线性变化. 降解温度与升温速率的非线性关系, 表明其影响因素除升温速率外, 还有 O_2 的影响.

在 N_2 气中的热降解温度, 均比空气对应的热氧降解温度高, 说明氧存在时失重开始早, 而且 N_2 气中的 T_p 已高于空气中的 T_f , 表明 N_2 气中的降解比空气中晚得多。 N_2 气和空气中的 T_0 相差不太大, 两条线较接近; 而 T_p 和 T_f 差别较大, 尤其是 T_p 差别更大。 T_0 、 T_p 、 T_f 在两种气氛中的平均值相差分别为 18.6、31.1 和 22.3℃。 N_2 气中随 β 由 4 增大到 28℃/min, T_0 、 T_p 和 T_f 的最大差值分别是 39.8、36.0 和 34.8℃, 几乎是同步增加; 而空气中三者的最大差值分别为 33.2、19.7 和 35.7, 增加的幅度差别较大, 并非同步增加。

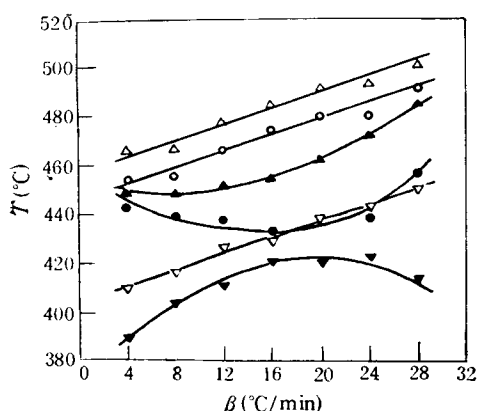


Fig.3 Plots of degradational temperatures vs heating rates

	T_f	T_p	T_0
N_2	△	○	▽
Air	▲	●	▼

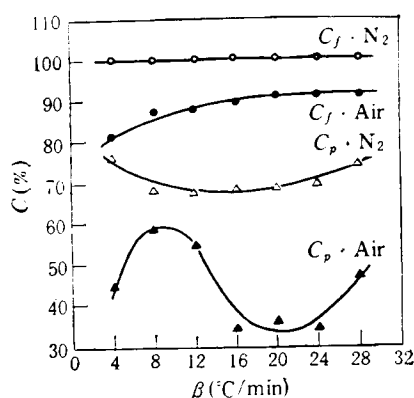


Fig.4 Plots of degradational degrees vs heating rates in different atmospheres

2.3 气氛对降解率的影响

最大失重速率时的降解率 C_p 和外推终点时降解率 C_f 随升温速率 β 的变化情况示于图 4。在 N_2 气中, 除 $\beta = 4$ 和 28℃/min C_p 略高外, 其余 5 点相近 (~68%), 总的相差也不大 (~8%); 而 C_f 均为 100%, 即全部降解, 无残渣存在, 且不受 β 的影响, 也表明在非反应性气体中的热降解, 降解机理比较简单。空气中 C_p 的变化先是升高, 继而降低, 再升高。原因是最大失重速率峰, 在 $\beta \leq 12$ ℃/min 时是第三峰, 因而较大; $\beta = 16-24$ ℃/min 时为第一峰, C_p 较小; $\beta = 28$ ℃/min 时则为第二峰, C_p 又增大。与 N_2 气中相比, 空气中 C_p 的变化范围较大 (~20%), 但数值却比 N_2 气中低。空气与 N_2 气中 C_p 的平均值分别为 $44.2 \pm 9.1\%$ 和 $70.02 \pm 3.1\%$, 相差 16%。空气中 C_2 随 β 升高, 开始略上升, 16℃/min 后趋于平衡 (~91%), 平均值为 $88.6\% \pm 3.5$, 比 N_2 气中低 12%, 变化幅度也不太大 (~10%); 升温到 530℃ 时的失重率均为 94% 左右, 不到 100%, 说明有残渣存在, 其残渣量均为 6%, 这点与 N_2 气中全部降解明显不同。空气中尼龙 1010 的降解温度虽比 N_2 气中低许多, 即降解开始早, 但其降解率却比 N_2 气中低许多, 且存在残渣, 表明两者的降解机理存在较大差别。

2.4 反应热效应与可能的反应机理

不同气氛中部分升温速率时的 DTA 曲线列于图 5。在 $\beta < 16$ ℃/min 之前, 在空

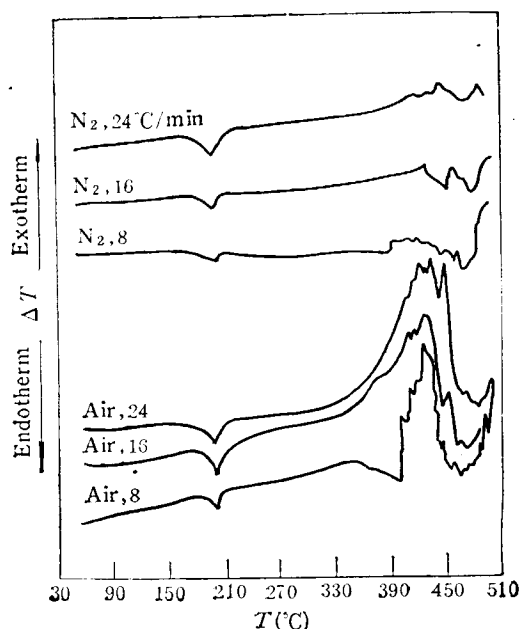
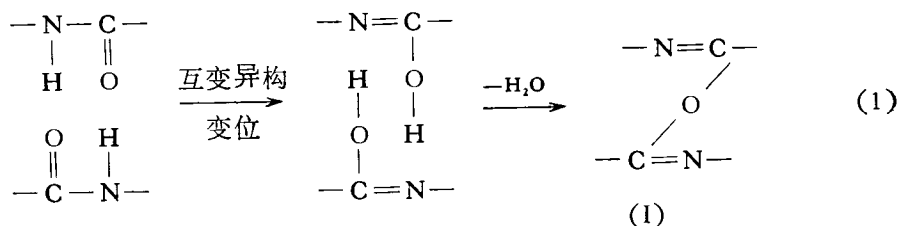
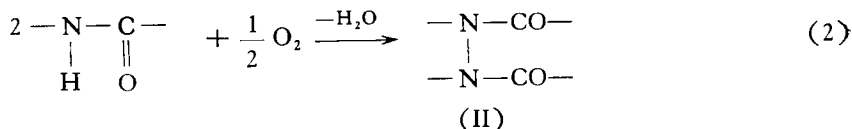


Fig.5 DTA curves of nylon 1010 in different atmospheres

在受热时酰胺基团上可发生交联反应

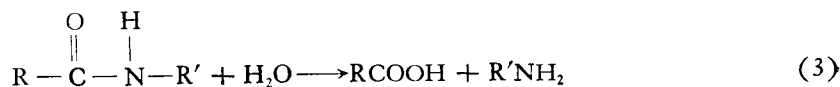


在 O_2 存在时,尼龙还可发生如下交联反应



按式(1)进行时, C—O 的离解能为 381 KJ/mol, 而按式(2)进行时, N—H 的离解能仅为 318 KJ/mol, 因此有氧存在时交联产物的活化能比无氧存在时低, 这是其降解温度低的另一个原因。

交联反应产生的少量水可以使酰胺键水解



由于 O_2 存在时生成的水多, 因此空气中的水解反应比 N_2 气中进行得快, 这是其降解温

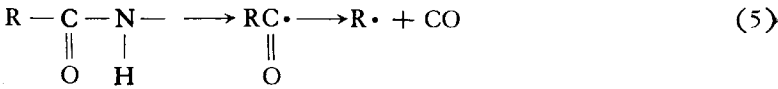
气和 N_2 气中于失重开始时均有一个吸热峰, 明显失重后有一向放热方向的陡急转折, 随后是几个连着的放热峰, 只是 N_2 气中在 T_p 附近有一吸热峰, 而空气中是一连串的强放热峰。 $\beta \geq 16 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, N_2 气中在开始失重和 T_0 之间, 有多个小的放热峰, 在 T_p 附近是几个连着的吸热峰; 空气中情形有些相似, 只是放热峰强烈得多。

参照尼龙 66 的降解机理^[5]和 25°C 基态单键的离解能^[6], 可大致说明尼龙 1010 可能的降解机理与反应热效应, 并对 TG 结果给予解释。

在氧存在时, 可在大分子链上形成过氧化物, 而 O—O 键的离解能最低, 为 147 KJ/mol, 易于断裂产生自由基, 从而引发分子链的无规断裂, 这是空气中降解开始早, 降解温度低的主要原因。

度低的第三个原因。

同时由于 C—N 键的离解能较低(276 kJ/mol)，受热时可产生如下反应



除上述反应外,还应有 C—C 键的断裂。

在 N₂ 气中热降解反应开始时,脱水交联反应和 N—C 键的断裂均是吸热反应;反应开始后,随着 CO 和 CO₂ 的生成,是放热反应;在 T_p 附近,离解能较大的 C—C 键(337 kJ/mol) 也大量断裂,为吸热反应。在氧存在时,由于裂解产生的小分子烃类也可与氧反应,因而放热效应很强。

在空气中的交联产物 (I) 与 (II),交联键的裂解能分别为 330 和 176 kJ/mol,相差很大,因此交联产物 (II) 的裂解比 (I) 要容易得多,从而产生多步反应;而 N₂ 气中只有 (I) 存在,为单步反应。同时因氧的存在产生的交联键多,形成体形结构,使热稳定性有所提高,能形成交联碳结构而成为残渣,不能完全降解。

2.5 气氛对反应动力学参数的影响

由于空气中热氧降解的几个小步之间不能明显分开,总的为一大步,为简化处理并与 N₂ 气中热降解对比,动力学处理时按总的一步处理。图 6 为 8℃/min 升温时尼龙 1010 在 N₂ 气和空气中的降解动力学曲线,可见两者均为线性较好的直线,其相关系数分别为 0.999 和 0.996。空气中线性较 N₂ 气中稍差的原因,与其是多步反应有关。其它升温速率时 N₂ 气中的最大相关系数均为 0.999,空气中为 0.983—0.997,由此求得的降解反应动力学参数列于表 1。

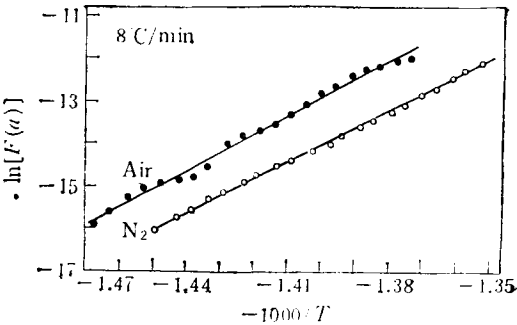


Fig.6 Plots of degradational kinetics of nylon 1010 in N₂ and air

Tab.1 Parameters of degradational kinetics of nylon 1010

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$		4	8	12	16	20	24	28
n	N ₂	1.16	1.04	0.97	0.97	0.93	1.04	1.04
	Air	1.02	1.10	1.19	1.11	1.03	1.10	1.03
E (KJ/mol)	N ₂	296.2	328.8	302.9	317.6	324.3	317.6	383.7
	Air	323.4	351.5	315.5	336.8	300.4	294.1	271.5
A	N ₂	0.81	2.97	2.29	2.0	7.45	2.07	5.09
		$\cdot 10^{20}$	$\cdot 10^{23}$	$\cdot 10^{21}$	$\cdot 10^{22}$	$\cdot 10^{21}$	$\cdot 10^{22}$	$\cdot 10^{26}$
	Air	4.04	4.20	1.20	1.09	7.15	2.02	4.80
		$\cdot 10^{22}$	$\cdot 10^{25}$	$\cdot 10^{23}$	$\cdot 10^{23}$	$\cdot 10^{21}$	$\cdot 10^{21}$	$\cdot 10^{18}$

由表 1 可见, N₂ 气中的 n 值,平均为 1.02±0.07,即其表观反应级数为 1.0 级,与分

解产物为挥发性的无规热降解机理相符^[7]。空气中 n 平均为 1.08 ± 0.06 , 即约为 1.1 级反应, 比 N_2 气中略高, 与 O_2 参与了反应历程和形成不挥发性残焦有关, 因而偏离 1.0 级反应。同样由 Coats-Redfern 方程求得的侧基消除反应的表现反应级数, 空气中为 1.0, N_2 气中为 1.2, 与这里的情形相反^[8]。 N_2 气中的反应活化能, 除 $\beta = 28^\circ\text{C}/\text{min}$ 特别高外, 其余的相近, 平均值为 $314.6 \pm 11.5 \text{ kJ/mol}$; 空气中也是 $\beta = 28^\circ\text{C}/\text{min}$ 时偏离较远, 其余的相近, 平均值为 $320.3 \pm 19.8 \text{ kJ/mol}$ 。 $\beta = 28^\circ\text{C}/\text{min}$ 的 A 值偏离也较大, 可能与快速升温时热滞后带来的较大误差有关。同时可以看到, 空气中活化能数据比 N_2 气中离散性大, 与其线性较差有关。在 $\beta < 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 空气中的 E 和 A 值均比 N_2 气中的高, 而 $\beta > 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 后则相反。这与空气中在 $\beta < 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, C_p 为第三峰; $\beta \geq 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 后, C_p 为第一、二峰, 即前期降解速率加快有关。

参 考 文 献

- [1] 霍金斯 W.L. 著, 吕世光译, 聚合物的稳定化, 轻工业出版社, 北京: 1986, 34, 156
- [2] 于永为, 工程塑料应用, 1989, (3), 42
- [3] 朱诚身, 王经武, 杜宝石等, 第五届溶液化学·热力学、热化学、热分析论文报告会摘要集, 成都: 1990, 576
- [4] Coats A.W., Redfern J.R. *Nature*, 1964, **201**: 68
- [5] 栗原福次著, 吴三硕译, 塑料的老化, 国防工业出版社, 北京: 1977, 256
- [6] 施纳贝尔 W 著, 陈用烈, 张培尧, 宋中健译. 聚合物降解原机及应用, 化学工业出版社, 北京: 1988, 17
- [7] 范克雷维伦 D.W. 著, 许元译, 赵得禄, 吴大诚译, 聚合物的性质, 科学出版社, 北京: 1987, 348
- [8] 朱诚身, 杜宝石, 赵清香等. 老化与应用, 1990, (2): 8

EFFECTS OF ATMOSPHERES ON THE THERMAL DEGRADATION OF NYLON 1010

ZHU Chengshen, ZHANG Xilin

(Department of Chemistry and Testing Centre, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

LIN Muliang, LI Zhuomei

(Testing Centre and Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract By using TG and DTA, the processes and kinetics of the thermal degradation of nylon 1010 in N_2 or air have been studied. The effects of the atmospheres on the process, degradational temperatures, degrees of degradation, kinetics of reaction and the difference of the reactive mechanism have been analysed. It has been found that the process of the thermal degradation in N_2 is one step reaction, but the oxidative degradation in air is composed of multiple small steps. The temperatures, degrees of degradation in N_2 are higher than those of in air. The apparent degradation reaction orders of are 1.0 and 1.1 in N_2 and air respectively.

Key words Nylon 1010, Thermal degradation, Thermal oxidative degradation, Process of degradation, Kinetics of reaction