

## 尼龙 1010 球晶的转化\*

朱诚身 王经武 李修道 蒲帅天 杨桂萍

(郑州大学化学系, 郑州, 邮政编码: 450052)

### 摘 要

本文利用偏光显微镜研究了尼龙 1010 球晶的转化。发现在降温过程中放射状球晶多转变成相同光性的环状球晶。升温时正环状转化为正放射状球晶; 正、混合放射球晶部分转化为负放射状球晶; 黄蓝两瓣球晶在一定温度范围内可与负放射球晶相互转变。多种球晶共存时, 混合放射球晶可转变成两瓣、不对称四瓣和六瓣形放射球晶; 正、混合环状分别转变成不对称四瓣和六瓣形环状球晶; 最后都以环状球晶熔化。

**关键词** 尼龙 1010、球晶转化、球晶光性、双折射

球晶广泛存在于结晶性聚合物中, 并能用光学显微镜观察到<sup>[1]</sup>。1966 年, Magill<sup>[2]</sup>发现尼龙 1010 可生成四种球晶: 正负环状与正负放射状球晶, 大多是正球晶。加一级红补色器用正交偏光显微镜 (PLM) 观察, 球晶多呈四叶瓣状, 若 1、3 象限是蓝色, 2、4 象限是黄色, 则为正光性球晶, 反之为负光性球晶。对于尼龙, 正、负光性球晶的区别只在于氢键平面与球晶半径方向关系的不同, 若两者垂直, 为负光性, 反之为正光性<sup>[3]</sup>。若各个象限黄、蓝优势不明显, 则为混合光性。通常聚合物球晶光性不外乎这三种。

1989 年本文作者<sup>[4]</sup>发现尼龙 1010 可生成七种球晶: 正、负(两种)、混合放射状与正、负、混合环状球晶。最近又发现其可生成几种异常光性的球晶: 加一级红补色器观察, 具有黄、蓝交替的六瓣形球晶(称之为六瓣球晶); 黄、蓝对半球晶(两瓣球晶); 一半是黄色, 一半是蓝-黄-蓝交替球晶(不对称四瓣球晶)<sup>[5]</sup>。聚合物球晶在不同条件下可相互转化<sup>[6,7]</sup>。尼龙 1010 的热分析发现具有多重熔化现象, 并认为是结晶再组合所致, 但对结构怎样再组合未有说明<sup>[8,9]</sup>。本文利用 PLM 观察了降温与升温过程中尼龙 1010 球晶的形态与光性, 发现不同种类的球晶一定条件下可转化成其他种类的球晶。

### 实 验 部 分

尼龙 1010 粒料, 开封化工三厂产,  $\eta_r = 2.1$ ,  $T_m = 203^\circ\text{C}$ 。将样品在显微加热台上等温结晶, 生成不同种类的球晶, 然后逐渐降温, 观察所生成的球晶的转化; 将不同形态的球晶样品加热, 观察升温过程中球晶的转化。

\* 1990 年 8 月 8 日收到。

## 结 果 与 讨 论

### 1. 降温过程中球晶的转化

尼龙 1010 在 195℃ 以上至熔点附近等温结晶, 可生成具有不同光性的放射状球晶<sup>[4]</sup>, 逐步降温以后可转变成各种环状球晶。

#### (1) 正放射球晶的转化

将尼龙 1010 样品在 230℃ 熔 10 分钟, 在熔点以下至 195℃ 等温结晶, 主要形成正光性放射状球晶, 如图 1 所示, 具有明显的黑十字消光。从结晶温度以约 2℃/分的速度降温, 于 181℃ 开始出现同心消光现象, 至 178℃ 环更明显, 继续降温变化不大, 其光性保持不变, 生成正光性环状球晶。

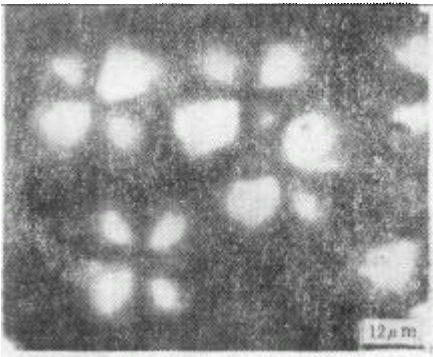


图 1 PA1010 正放射状球晶(202℃, 1小时)



图 2 PA1010 的负放射状球晶(205℃, 4小时)

#### (2) 负放射球晶的转化

在接近或稍高于原始熔点时等温结晶, 主要得到负放射状球晶, 多数是较暗的球晶, 部分球晶比较亮, 说明其双折射相差较大, 如图 2。降温时与正放射球晶一样, 于 181℃ 出现环状特征, 178℃ 环更明显, 最后形成环状负球晶。

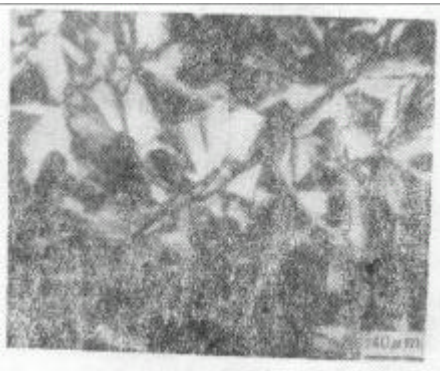


图 3 PA1010 的混合光性放射状球晶  
(199℃, 7小时)

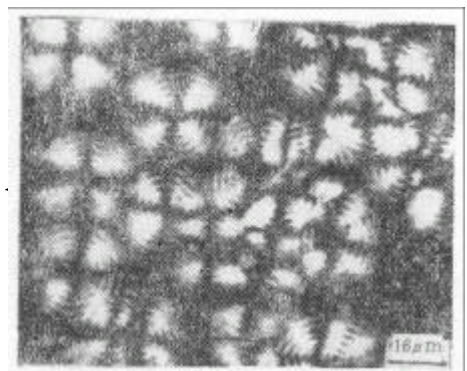


图 4 PA1010 的正环状球晶  
(175℃, 2小时)。

#### (3) 混合放射球晶的转化

混合放射球晶的生成温度范围很宽, 在 185—205℃ 范围内均有与其他种类共存的混

合光性放射状球晶生成。在熔点附近形成的混合放射球晶双折射差值较大，球晶比较亮(图 3)。降温过程中也于 181℃ 出现环状特征，所不同的是其中一部分保持光性不变，生成混合环状球晶，而大部分则转化成正环状球晶。

2. 升温过程中球晶的转化

升温过程中球晶的转化比较复杂，一般是结晶温度较低的球晶（相应的熔化温度较低）可转化为结晶温度高的球晶。

(1) 正环状球晶的转化

在 181℃ 以下温度等温结晶，主要形成具有同心圆消光的环状正球晶，如图 4。将只含环状正球晶的试片在显微加热台上加热，以约 2.5℃/分的速率升温至 169℃ 时，视场开始变暗，再以约 1℃/分升温，至 174℃ 时更暗，试片边缘的大环状球晶已不太清楚，至 182℃ 时边缘部分球晶已部分消失，先是 2,4 象限变暗，环状消失，而后 1,3 象限环也随之消失，但在加石英一级红补色器下观察，仍保持正光性，即已转变成放射状正球晶。

(2) 正放射球晶的转化

将只含正放射球晶样品加热，至 192℃ 视场始变暗，194℃ 有部分转变为负放射状球晶，同时有部分转变成黄蓝交替的六瓣形放射球晶，202℃ 仍保持不变，203℃ 时部分六瓣形球晶转化为亮负球晶，206℃ 全部熔融。

(3) 混合放射球晶的转化

将只含混合放射状球晶的试片在显微加热台上加热，至 185℃ 时有部分转变成负放射球晶，197℃ 时负球晶已很多。201℃ 时混合放射球晶有开始熔化的迹象，202℃ 边缘开始熔化，同时中间出现较小的亮负球晶。

(4) 多种环状球晶共存时球晶的转化

由正、负、混合放射状球晶降温生成的环状球晶，从室温开始加热，至 181℃ 之后开始转化成放射状球晶，其中负和混合环状球晶仍转变成负和混合放射球晶；而由混合放射球晶生成的正环状球晶仍恢复混合光性，转变成混合放射状球晶。

(5) 两瓣形球晶的转化

在 180—195℃ 温度范围内等温结晶，或在转化过程中均可得到黄蓝对半的两瓣形球晶，其分界线有的与正交偏光显微镜的起、检偏方向平行，有的交 45° 角。取两瓣形球晶在显微加热台上加热，在加一级红补色板时观察，172℃ 以前没多大变化，172℃ 时有开始长出新瓣的趋势，至 183℃

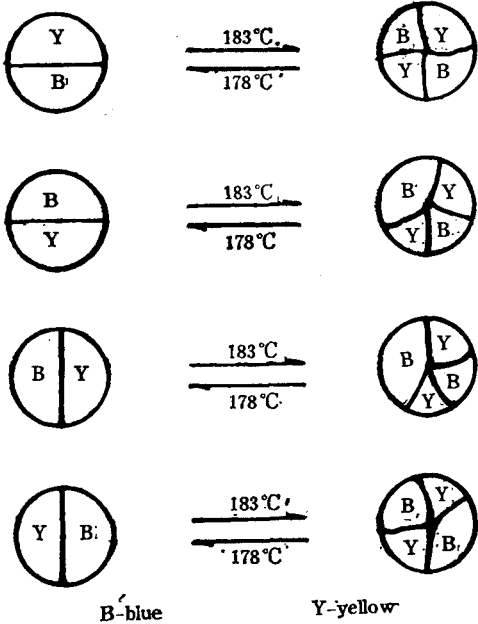


图 5 两瓣形球晶与负放射球晶转化示意图  
B-蓝色， Y-黄色。

已很明显，长出新瓣而成为负放射状球晶。再降温至 178℃ 又开始有部分转变成黄、蓝对半的球晶，并随温度降低转化的越多，至室温时已有大多数转化成两瓣形球晶。其转化过

程示意于图 5。

#### (6) 多种环状与放射状共存时球晶的转化

当多种环状与放射状球晶共存时,其转化情况比较复杂。将含有正、混合环状与正、混合放射状球晶样品加热,图 6-1 是未加热前(27℃)样品的形态,其中球晶 a 为正环状(环不太明显),b 为混合环状,c 为正放射状球晶,其余的为混合放射状球晶。以 5℃/分的速率逐渐升温到 109℃(图 6-2),a 球晶的环已很清楚,其光性变化不大;部分混合放射状球晶变成黄蓝对半球晶。再以 2℃/分升温到 158℃(图 6-3),a 变成不对称四瓣形环状球晶,即一半是黄色,另一半为蓝-黄-蓝;b 变成黄蓝交替六瓣形环状球晶;c 渐变成六瓣形放射状球晶,其中一瓣蓝色不太明显;混合放射状球晶变成的两瓣球晶转变成不对称四瓣形放射状球晶;部分混合放射状球晶转变成负的和六瓣形放射状球晶。继续升温到 183℃(图 6-4),除球晶 c 的六瓣形更明显外,其余球晶无明显变化。至 203℃(图 6-5),球晶的光性基本不变,只是原来蓝的部分由蓝绿色变成纯蓝色,并出现环状特征。至 214℃ 时,球晶双折射减弱,视场变暗,体积膨大,趋向于负光性(图 6-6),216℃ 全部熔融。这里形成的环状球晶不同于环状正球晶,熔点非常高,与在甘油中长时间退火形成的重排晶体的熔化温度(216℃)相同。

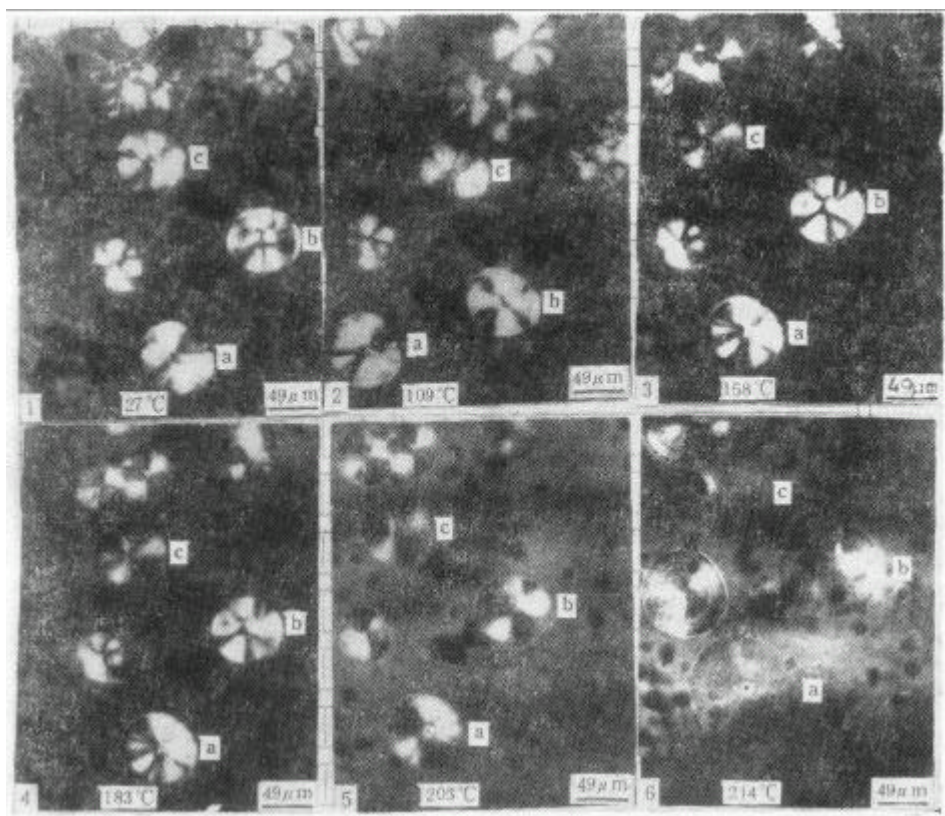


图 6 多种球晶共存时 PA1010 升温过程球晶的转化, PLM, 加一级红补色板

综上所述,尼龙 1010 球晶的转化,当球晶种类单一时转化过程比较简单,有些转变在降、升温过程中是可逆的;当多种球晶共存时,转变过程复杂化,并重组成一些新的球晶结

构。尼龙 1010 球晶的转化,部分解释了尼龙 1010 热分析曲线上的多重熔化现象<sup>[8,9]</sup>。但转化过程中形态变化与热效应之间的对应关系,还有待在相同热历史条件下处理 PLM 观察样品与热分析样品,分别用两者做转化进行对比来探讨。

**致谢** 本工作为中国科学院高分子物理联合开放实验室(长春应用化学研究所)资助项目,在拍照过程中得到地矿部郑州矿产综合利用研究所钱定福,李英堂等先生的支持,特致谢忱。

### 参 考 文 献

- [1] Bassett, D. C., *Principles of Polymer Morphology*, Chap.2, Cambridge University Press, 1981.
- [2] Magill, J. H., *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1966, 4, 243.
- [3] 北京大学化学系高分子教研室编,高分子物理实验,北京大学出版社,北京, 1983, 28.
- [4] 朱诚身、李修道、李华光,高分子学术论文报告会预印集,成都, 1989, 11, 877.
- [5] 朱诚身、王经武、蒲帅天、李华光、李修道, 4 ACC 会议预印集,北京, 1991, 8, 06135.
- [6] Varga, J., *Makromol. Chem.*, 1982, 104, 79.
- [7] 潘鉴元、朱诚身、杨始盈、冯榕荫,中山大学学报(自然科学版), 1987, (2), 21.
- [8] 傅树人、陈道达,高分子通讯, 1983, (2), 99.
- [9] Fu, S. R., Wei, Y. X., C-MRS International'90, Abstracts, Beijing, China. 1990, EP2.

## TRANSFORMATION OF THE SPHERULITES IN NYLON 1010

ZHU Chengshen, WANG Jingwu, LI Xiudao, PU Shuaitian and YANG Guiping

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou, Post code: 450052)

### ABSTRACT

The transformation of the spherulites of nylon 1010 has been studied by means of PLM. In cooling process, the nonringed spherulites formed above 195°C could be changed into the same birefringent ringed spherulites below 181°C. In heating process, positive ringed and nonringed are transformed into positive and negative nonringed forms at 182 and 194°C respectively and 2-valve spherulites became negative nonringed at 183°C which returned into 2-valve at 178°C. When a few kinds of spherulites coexisted, positive, mixed ringed and nonringed could be changed into 2-, asymmetric 4- and 6-valve spherulites in 109—158°C, and all changed into ringed form at 203°C then melted at 216°C.

**Key words** Nylon 1010, Spherulite transformation, Spherulite morphology, Birefringence