

· 研究简报 ·

不同分子量尼龙 1010 的结晶与熔融*

朱诚身 王经武 王友文 杨桂萍

(郑州大学材料工程系 郑州 450052)

陈 玉

莫志深

(东北师范大学分析测试中心 长春 130024) (中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

关键词 尼龙 1010, 分子量, 结晶, 熔融

用 DSC 法测定高聚物的结晶温度和熔点, 可以为选择其加工工艺、热处理条件等提供有用的资料^[1], 而分子量正是影响结晶与熔融过程的重要因素. 曾汉民等^[2]曾研究了固态缩聚尼龙 1010 的熔融行为, 考查了分子量对初生态样品熔融的影响. 笔者^[3]最近研究了不同分子量熔体缩聚尼龙 1010 初生态样品的熔融现象, 发现分子量增大熔点呈峰形变化, 与通常规律^[4]有所不同, 而结晶度则逐渐下降. 本文则研究了分子量对尼龙 1010 结晶过程和二次熔融的影响.

利用文献[5]中的方法, 在试管中加入尼龙 1010 盐和不同含量的分子量调节剂苯甲酸, 在聚合釜中于 1.4 ~ 1.5 MPa 压力下, 210 °C 反应 1h, 然后升温到 250 ~ 270 °C, 反应 2h, 冷到室温出料, 合成出不同分子量宽分布的尼龙 1010 样品, 用粘度法按公式 $[\eta] = 4.33 \times 10^{-2} M^{0.73}$ (25 °C, 96% H₂SO₄)^[6] 测得其 $M_n = 0.44 \sim 7.71 \times 10^4$. 用 Perkin-Elmer DSC-7, 将 ~ 6mg 样品于 N₂ 气中, 20 °C/min 加热到 230 °C, 以 20 °C/min 冷却到室温后, 再以 20 °C/min 加热到 230 °C, 记录结晶和二次升温(次生态)的 DSC 曲线.

1 不同分子量样品的结晶过程

图 1 给出了不同分子量尼龙 1010 样品的结晶 DSC 曲线, 对于所有样品, 均为单一放热峰. 当 $M_n < 10^4$ 时, 放热峰形状对称, 基本呈高斯分布; 在 $M_n > 10^4$ 后, 结晶峰不对称, 高温侧偏离高斯分布, 从结晶起始温度到峰值温度区间增大, 而低温侧仍接近高斯分布.

结晶起始温度 T_i 基本不随分子量变化, 平均值为 178.1 ± 0.6 °C, 说明结晶起始温度与分子量无关, 仅受聚合物种类与冷却速率^[6]影响. 而结晶峰值温度 T_c 则随 M_n 增大, 近乎线性降低, $T_c = 161.8 \sim 1.8 \times 10^{-4} M_n$; 结晶过冷度 $\Delta T = T_m - T_c$, 结果示于图 2, 随 M_n 增大, $\Delta T = 39.8 + 1.8 \times 10^{-4} M_n$, 过冷度增大, 表明 M_n 对 T_c 有较大影响. 结晶终止温度 T_f 随 M_n 增大也接近线性降低, $T_f = 145.9 \sim 6.3 \times 10^{-4} M_n$, 直线斜率是 $T_c \sim M_n$ 的 3.5 倍, 说明 M_n 对 T_f 的影响更强烈. 结晶温度范围 $\Delta T_c = T_i \sim T_f$, 可近

* 1994-05-18 收稿; 1995-10-24 修稿; 国家自然科学基金资助项目

似用来表征结晶速率的大小, 由图 2 可见, M_n 增大, ΔT_c 线性升高, $\Delta T_c = 30.9 + 7.1 \times 10^{-4} M_n$, 说明结晶过程完成时间 $t(\text{sec}) = \Delta T_c / \beta$ 随 M_n 升高而增大, 结晶速率降低, 式中 β 为冷却速率, 则: $t = 93 + 21 \times 10^{-4} M_n$.

结晶热 ΔH_c 、结晶熵 ΔS_c 和结晶度 W_c 随 M_n 增大, 在 $M_n < 10^4$ 时下降迅速; $M_n > 10^4$ 后则线性下降, 关系式为: $\Delta H_c = 65.3 \sim 0.727 \times 10^{-4} M_n$, $\Delta S_c = 0.165 - 3.40 \times 10^{-7} M_n$, $W_c = 29.45 \sim 0.69 \times 10^{-4} M_n$. 与初生态样品^[3] 的熔融热力学参数和结晶度相比均小许多, 是由于初生态样品是缓慢冷却到室温, 而这里是快速冷却, 造成结晶完整性和结晶量均降低所致.

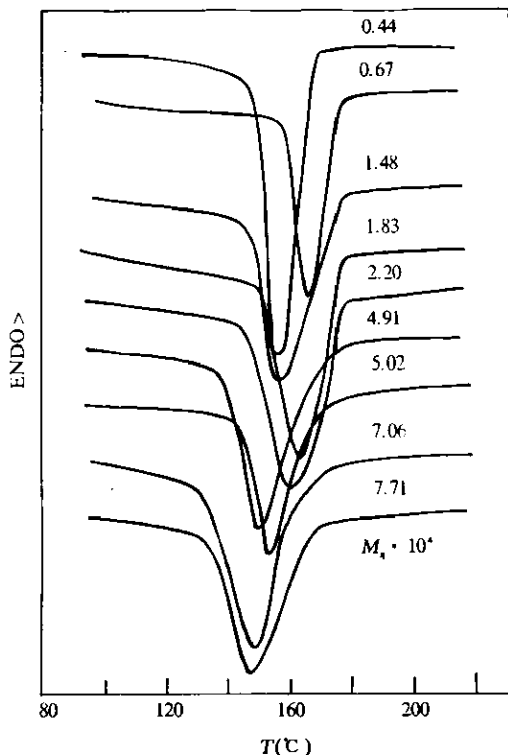


Fig.1 Cooling DSC curves of nylon 1010 samples with different molecular weight ($-20^\circ\text{C}/\text{min}$)

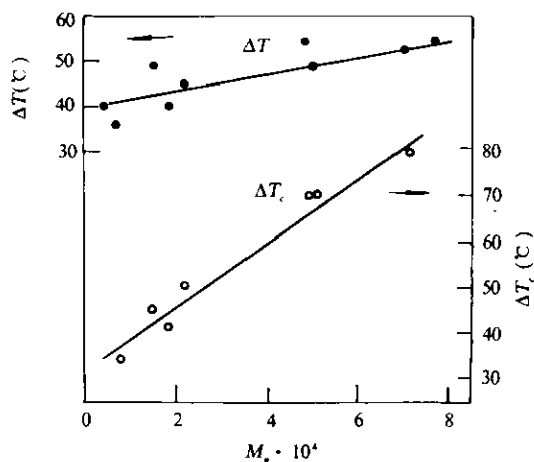


Fig.2 Relations of degree of supercooling, ΔT , and crystallization temperature range, ΔT_c , with molecular weight of nylon 1010

2 分子量对熔融过程的影响

图 3 给出了不同分子量尼龙 1010 样品二次升温时的 DSC 熔融曲线. $M_n < 10^4$ 时, 为双熔融峰; $M_n = 1.48 \sim 2.2 \times 10^4$ 有较明显的三峰; $M_n = 5 \times 10^4$, 在 160°C 以下有小峰, 另有两个熔融峰; $M_n > 7 \times 10^4$, 初生态样品在 200°C 的肩峰^[3] 消失, 仅有 192°C 左右的熔融峰, 和 160°C 以下的不明显小峰; 初生态样品 $M_n < 10^4$ 时的低温肩峰^[3] 变成一明显小峰, 但峰温低许多.

由图 4 可看出, 最高熔融峰 T_m (即熔点) 随 M_n 增大, 先上升, 到 M_n 为 2×10^4 左右达最大值, 然后又降低, $M_n > 7 \times 10^4$ 后为 192°C . 与初生态样品相比^[3], T_m 均有所下

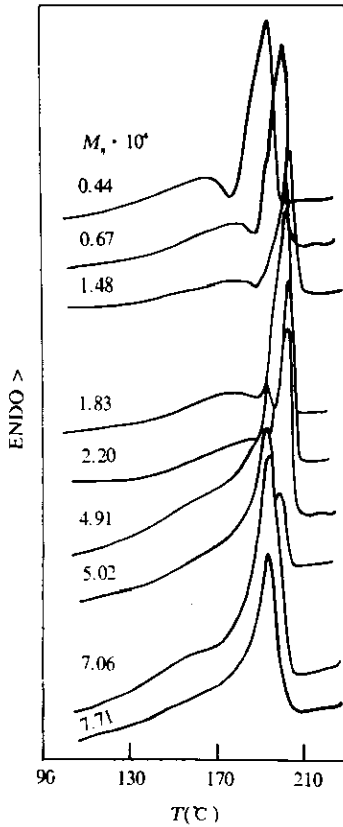


Fig.3 Heating DSC curves of nylon 1010 with different molecular weight (20 °C/min)

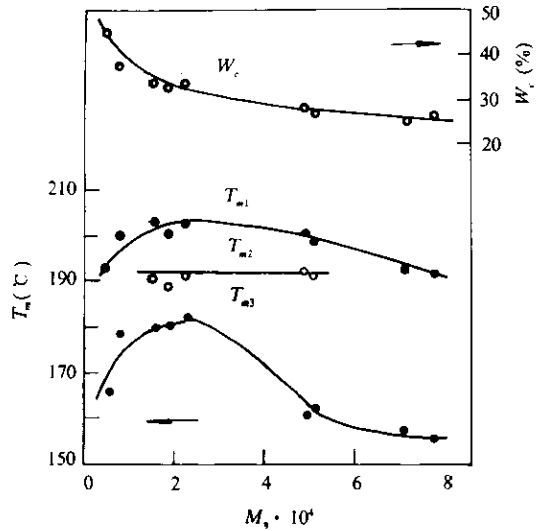


Fig.4 Plots of melting temperatures and crystallinity vs molecular weight of nylon 1010

降,可能是两次加热引起部分降解所致.在 $M_n > 10^4$ 后,于 $\sim 191^\circ\text{C}$ 均有吸热峰,且变化不大,平均值为 $191.4 \pm 1.3^\circ\text{C}$.此外在所研究的分子量范围内,均有 $< 182^\circ\text{C}$ 的吸热峰,此温度值(T_{m3})随 M_n 增大呈峰值分布,但均小于初生态样品的 T_{m3} .随分子量升高,二次升温熔融的熔化热 ΔH_m 和熵 ΔS_m 均随 M_n 升高而单调下降,由 ΔH_m 计算出的结晶度 W_c 示于图4,也是单调下降,规律与初生态样品及结晶过程相同,只是数值上比初生态小些.与结晶过程相比, ΔH_m 均大于 ΔH_c ,而 ΔS_m 在 $M_n > 5 \times 10^4$ 后与 ΔS_c 值相近.

综上所述可知,分子量对尼龙1010的结晶与熔融过程存在重要影响,太小时由于链尾苯甲酸基的稀释效应,使晶体规整性差,熔点降低;太大时由于粘度增加使分子链排列不规整,且速度减慢,使结晶度和熔点均降低.

参 考 文 献

- [1] 吴人洁主编. 现代分析技术——在高聚物中的应用, 上海: 上海科学技术出版社, 1987, 634
- [2] 曾汉民, 陈海宁. 高等学校化学学报, 1986, 7(9): 852
- [3] 朱诚身, 陈 玉, 莫志深等. 高等学校化学学报, 1996, 17(5): 805
- [4] 赵华山, 姜胶东, 吴人诚等. 高分子物理学, 北京: 纺织工业出版社, 1982, 209
- [5] 高笃杰, 李相魁. 化学研究, 1989, (1 ~ 2): 42
- [6] 朱诚身, 王经武, 莫志深等. 高分子学报, 1993, (2): 165

CRYSTALLIZATION AND MELTING OF NYLON 1010 WITH DIFFERENT MOLECULAR WEIGHT

ZHU Chengshen, WANG Jingwu, WANG Youwen, YANG Guiping

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

CHEN Yu

(Centre of Analysis and Test, Normal University of Northern East China, Changchun 130024)

MO Zhishen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academic Sinica, Changchun 130022)

Abstract The effects of molecular weight (M_n) on the crystallization and melting of nylon 1010 have been studied by DSC. With the M_n increasing, the initial temperatures of crystallization of the samples with different molecular weight are near a constant (178 °C); the peak, finish temperatures decreased almost linearly, and the degree of supercooling and the temperature ranges of crystallization increased linearly. The crystallization heat, entropy and crystallinity decreased quickly when $M_n < 10^4$, and steady decreased linearly when $M_n > 10^4$. The relation of melting temperature with M_n like a peak. The increments of heat and entropy in the melting are higher than that in the crystallization.

Key words Nylon 1010, Molecular weight, Crystallization, Melting