

尼龙 1010 结晶与熔融行为的研究*

朱诚身 王经武 杨桂萍

(郑州大学材料工程系, 郑州, 邮政编码: 450052)

莫志深 李丽霞 杨宝泉

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

用 DSC 研究了降温速率 R 对尼龙 1010 结晶与熔融的影响, 以及室温 (RT) 和液氮 (LN) 骤冷退火样品的熔融。降温时结晶温度随 R 增大线性降低; T_g 以上可完成结晶时结晶度相同; 结晶起始温度 $> 181^\circ\text{C}$ 生成的晶体有三个熔融峰, 对应于环状和放射状球晶的转化与熔融; 在 181°C 和 T_g 间结晶, 无放射球晶转化峰; T_g 下有结晶放热峰样品加热时有冷结晶发生。RT 未退火样品三个熔融峰, 退火温度 $T_a \geq 180^\circ\text{C}$ 样品两个峰, 结晶度 $C \propto T_a$; LN 未退火样品单一熔融峰, $T_a > 160^\circ\text{C}$ 双峰, $T_a \leq 160^\circ\text{C}$ 三峰, 低温峰温与 C 均 $\propto T_a$ 。

关键词 尼龙 1010、结晶、熔融、淬火、退火

热历史, 特别是冷却速率, 对结晶性聚合物的结晶与熔融都有很大影响。研究其结晶和熔融行为对于了解结晶机理和探讨结构特征, 具有重要的科学意义。尼龙 1010 的熔化行为已陆续有所报道^[1-6], 但详细探讨冷却速率对熔化过程影响的尚不多^[2], 对结晶过程的影响报道较少。笔者曾对尼龙 1010 球晶的生成条件^[7,8]、转化^[9]与熔融^[10]进行了较系统的研究, 认为可与热分析法所得结果互为参照。

结晶性聚合物熔体淬火, 多形成无定形体, 再在 T_g 以上退火, 常使之转变成晶体, 其完善程度与结晶量与淬火和退火条件有关。将退火样品熔融, 是研究淬火和退火条件对生成的晶体完善程度和结晶度影响的重要方法。傅树人^[4]等研究了在 T_g 以下等温结晶 (即退火) 对尼龙 1010 淬火样品固体结晶的影响, 但在 $T_g \sim T_m$ 范围内退火样品的熔融行为报道较少。

本文利用 DSC 法研究了降温速率对尼龙 1010 结晶与熔融行为的影响和液氮与室温淬火, 等温退火样品的熔融, 考查了热历史与结晶结构的关系。

实 验 部 分

尼龙 1010 粒料, 开封化工三厂产, II 型, $\eta_r = 2.1$, $T_m = 203^\circ\text{C}$ 。将约 8 mg 样品

* 1991 年 4 月 30 日收到

置于铝坩埚中, N_2 气流保护下, 用 Perkin-Elmer DSC-2C 快速升温到 230°C , 恒温数分钟, 以不同冷却速率 $R(^\circ\text{C}/\text{min})$ 降温至 -50°C , 再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 230°C , 考查 R 对结晶与熔融的影响。将样品夹于聚四氟乙烯膜之间于 230°C 压片, 恒温 10min, 迅速投入液 N_2 或夹于室温铝导热块中淬火; 然后于不同温度 T_s 下等温退火 2 小时, 取出空气冷却; 将约 6mg 骤冷退火样品在 N_2 气流下用 Perkin-Elmer 7 型 DSC 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 230°C , 考查淬火与退火条件对熔融过程与结晶度的影响。

结 果 与 讨 论

1. 降温速率对结晶过程的影响

图 1 所示是不同降温速率时尼龙 1010 的结晶 DSC 曲线。可见随 R 增大峰温向低温移动, 峰形由尖锐变宽平, 但均为单峰。

(1) 结晶温度与降温速率的关系

结晶峰温 T_c , 起始温度 T_i , 外推始点 T_{on} 和终止温度 T_f (如图 1) 与降温速率 R 的关系曲线列于图 2。由图中可见, 除 $R = -320^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 T_i 偏离直线较远外, T_i 、 T_{on} 、 T_c 和 T_f 与 R 均呈线性关系, 其方程分别为

$$T_i = 187 - 0.18R \quad (1)$$

$$T_{on} = 183 - 0.39R \quad (2)$$

$$T_c = 176 - 0.52R \quad (3)$$

$$T_f = 147 - 0.61R \quad (4)$$

可见结晶温度均随 R 增大而线性降低, T_i 至 T_f 斜率增大, 说明 $T_i \sim T_f$ 随 R 增大降低越快。结晶温度范围 $\Delta T_c (=T_i - T_f)$ 可由式(1)–(4)得到

$$\Delta T_c = 40 + 0.43R \quad (5)$$

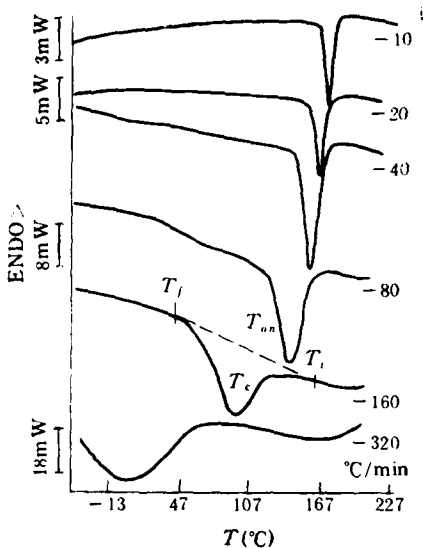


Fig. 1 DSC curves of nylon 1010 at different cooling rates

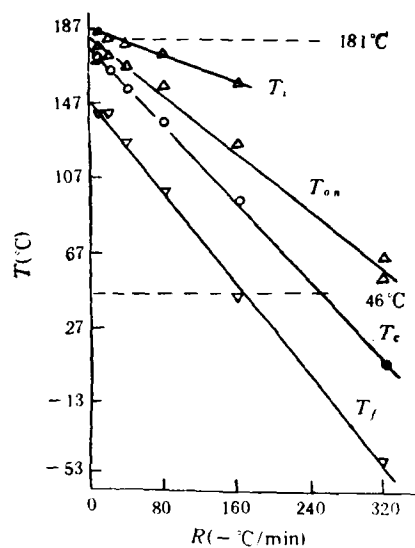


Fig. 2 Relations of crystallizing temperatures with cooling rates

可见 ΔT_c 随 R 增大而线性增大。

笔者曾发现^[7]尼龙 1010 在 181°C 以下等温结晶, 主要生成正环状球晶。尼龙 1010 的结晶速率相当快, 即使将熔体直接在空气中冷却仍发现生成少量小的正环状球晶。在 182—195°C 之间等温结晶, 可生成环状与正、混合光性放射状球晶共存的形态^[7]。在图 2 中沿 $T = 181^\circ\text{C}$ 作一平行于 R 轴的直线, 可以看出, 只有 $R = 10$ 和 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的 T_c ; 在此线以上, 说明在高于 181°C 时已开始结晶, 可能生成放射状与环状球晶共存的形态; 其余的 T_c 均低于此线, 表明在 181°C 时尚未开始结晶, 有可能只生成环状而无放射状球晶。

尼龙 1010 的 $T_g = 46^\circ\text{C}$, 在图 2 中沿此温度作平行于 R 轴的直线, 在 $R \leq 80^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 T_c 均在此线之上, 说明在降温到 T_g 之前结晶已完成。 $R = 160^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 T_c 低于此线, 表明达 T_g 时结晶尚未结束, 但已被冻结而终止, 余下部分可能生成无定形态。 $R = 320^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 T_c 稍高于 T_g , 说明 T_g 之前结晶已开始, 但很快降到 T_g 以下, 其 T_c 峰 (-4°C) 也低于 T_g 50°C, 此时主要生成玻璃体, 而只有少量形成晶体。

(2) 降温速率对结晶度的影响

假定降温过程中放的热全部是由于结晶作用所致, 则由结晶热 ΔH_c 和平衡熔融热 ΔH_m^0 (244.0 J/g^[6]) 之比可求得结晶度 C 。不同 R 时的 ΔH_c 和 C 列于表 1。由表可见, 在 $R \leq 80^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 其结晶热与结晶度基本相同, 平均值分别为 $-64.61 \pm 0.82\text{J/g}$ 和

Tab. 1 Crystallizing heat and crystallinity of nylon 1010 at different cooling rates

$R(-^\circ\text{C}/\text{min})$	10	20	40	80	160	320
$\Delta H_c(-\text{J/g})$	64.61	63.26	65.31	65.25	43.21	28.76
$C(\%)$	26.48	25.92	26.77	26.74	17.71	11.79

$26.48 \pm 0.34\%$ 。图 2 表明 $R \leq 80^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 T_g 之前结晶已完成; 这里看到凡在 T_g 以上完成结晶的样品均可达到同一结晶度, 尽管其结晶时间与 R 成反比, 由 265s 降到 56s, 进一步说明尼龙 1010 的结晶速率相当快。 R 为 $160^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 ΔH_c 比前四者小许多, 与其达 T_g 时结晶尚未完成有关; R 为 $320^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 ΔH_c 更小得多, 因其开始结晶不久就降温到 T_g 以下, 熔体迅速冻结形成玻璃态, 所以生成的晶体很少。

2. 降温速率对熔融过程的影响

图 3 为不同降温速率得到的样品, 再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温时的 DSC 曲线。沿熔融曲线后侧的基线作延长线(虚线), 可见在 $R = 10, 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时有三个明显的吸热峰; $R = 40, 80^\circ\text{C}/\text{min}$ 只两个吸热峰; $R = 160, 320^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 熔融峰前有一明显的放热峰。由虚线与峰构成的面积, 可求得吸、放热量。

(1) R 对冷结晶的影响

表 2 给出了 160 和 $320^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温样品的冷结晶温度与结晶热 ΔH_c 。可以看出随 R 增大, 冷结晶温度稍提高, 结晶温度范围 (ΔT_c) 增大, ΔH_c 增大。若将冷却过程所得结晶度 C 与 T_g 以上完成结晶的平均结晶度 \bar{C} 之差与 \bar{C} 的比值表征生成的无定形体的相对多少, $R = 320$ 和 $160^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的比值为 1.7, 其冷结晶热的比值为 2.0, 两者较接

近,说明其冷结晶热的大小正比于冷却过程中生成的无定形体的含量。

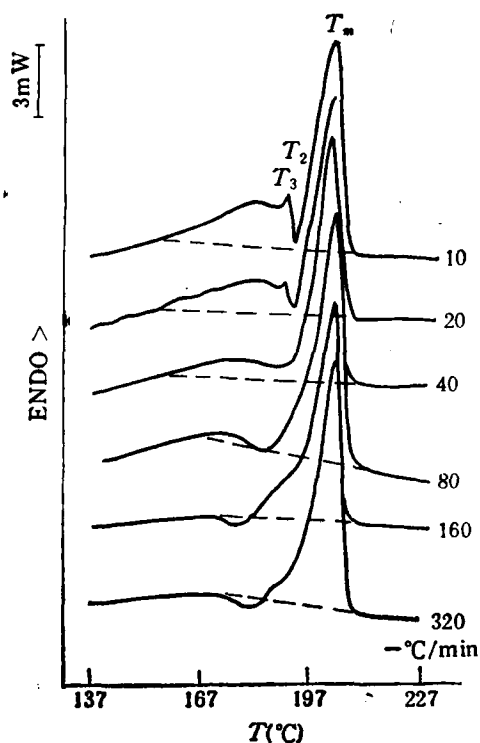


Fig. 3 Heating DSC curves of different cooling rate crystallizing samples at 10°C/min

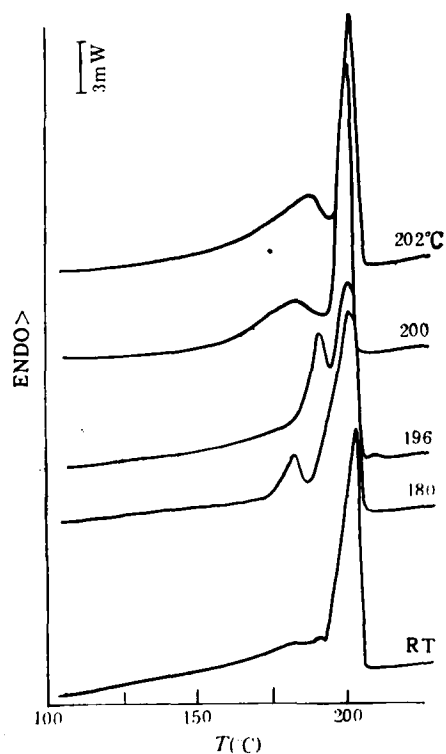


Fig. 4 DSC melting curves of the samples quenched at room temperature and annealed at different temperatures (RT— not annealed sample)

Tab. 2 Cold crystallization temperature and heat of nylon 1010

$R(-^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J}/\text{g})$	$(\bar{C}-C)/\bar{C}(\%)$
160	168.82	178.12	182.38	13.56	-2.01	33.1
320	170.13	180.12	186.31	16.18	-4.15	55.9

Tab. 3 Transformation and melting temperatures of the samples with different cooling rates

$R(-^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
10	182.88	190.79	203.13
20	183.24	190.76	203.95
Average	183.06 ± 0.18	190.78 ± 0.01	203.54 ± 0.41

(2) 晶体的转化与熔融

由图 2 知,只有 $R = 10, 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时的起始结晶温度超过 181°C , 有可能生成除正

环状球晶外的放射状球晶。图 3 所示的 DSC 曲线上也只这两个样品具有三重峰, 为便于比较, 将温度由高至低分别称之为 T_m 、 T_2 、 T_3 峰, 表 3 给出了其温度值, 平均值分别为 203、190 和 183°C。与球晶的转化^[9]与熔融^[10]比较可知, T_3 对应于正环状球晶的熔融与转化温度 (182°C), T_2 温度 (190°C) 附近有些正的和混合光性放射状球晶可转化为其他光性的放射状球晶。 $R = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 T_3 比 181°C 超过 5°C, 而 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时只超过 1°C, 由此产生的放射状球晶的量前者应比后者多, 所以 T_2 峰比后者高而锐; 其余样品均有 $T_3 < 181^\circ\text{C}$, 应没有放射状球晶生成, 其熔融曲线上没有 190°C 的峰出现, 进一步说明 181°C 以上开始结晶可形成两种形态, 低于此温度结晶只一种形态。203°C 的熔融温度对应于正放射状球晶的熔点^[10], 其他种类球晶生成较少, 熔点显示不出来。

3. 室温淬火等温退火样品的熔融

图 4 为室温淬火, 不同温度等温退火 2 小时样品的熔融 DSC 曲线。由图中可见, 不同退火温度 T_a 样品的 T_m 峰位置基本相同, 其平均值为 $200.90 \pm 0.30^\circ\text{C}$, 比未退火样品 (202.70°C) 低, 显然是由于在未隔绝空气加热 2 小时造成的老化所致。未退火样品 (RT) 在 181.76 和 190.13°C 有两个转变峰。 $T_a = 180^\circ\text{C}$ 时的转化峰为 182.27°C, 与 RT 的相近, 但峰高得多。190°C 的峰已不明显, 为一肩峰代替。 $T_a \geq 196^\circ\text{C}$ 时, 只两个熔融峰, 介于 RT 的 T_2 和 T_3 之间, 可能在退火过程中, 由于 $T_a > T_2$ 和 T_3 , 两部分晶体都熔化, 但在退火时间内没能全部形成晶体, 冷却到室温时又生成部分规整度低的样品, 与等温结晶时的情形相似^[11]。

图 5 为室温淬火样品的结晶度 C 与 T_a 的关系曲线, 可见随 T_a 升高, C 线性升高, 关系式为

$$C = (0.258T_a - 14.15)\% \quad (6)$$

退火样品的结晶度 C 均比 RT 样品的 ($C_0 = 31.40\%$) 高, 其升高值 $\Delta C (= C - C_0)$ 与 T_a 也呈线性关系, 由式

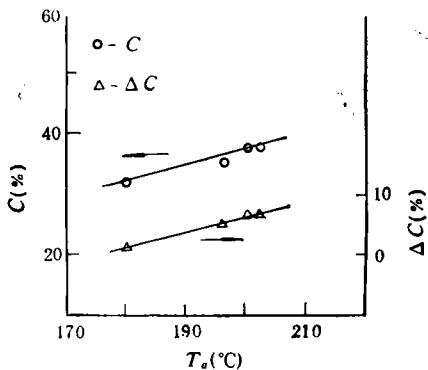


Fig. 5 Relations of crystallinity, C , and increment of C , ΔC , with annealed temperature, T_a , of the samples quenched at room temperature

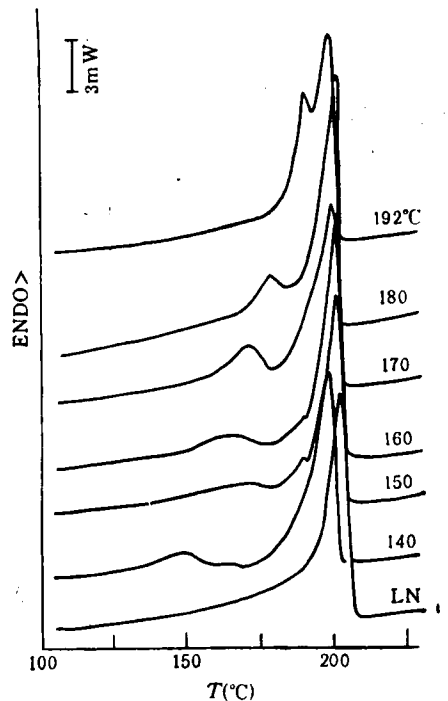


Fig. 6 DSC melting curves of the samples quenched at liquid N_2 and annealed at different T_a (LN--not annealed sample)

(6)—31.40% 得

$$\Delta C = (0.258T_s - 45.55)\% \quad (7)$$

由于 T_s 升高时, 分子链的活动性增大, 样品本体粘度降低, 使得分子链段更易排入晶格, 从而使固体结晶速率增大, 在相同退火时间内所得到的结晶度增大。

4. 液氮淬火等温退火样品的熔融

图 6 为液氮 (LN) 淬火, 不同 T_s 退火 2 小时样品的熔融 DSC 曲线。 $T_s > 160^\circ\text{C}$ 时, 只两个熔融峰; $T_s = 160^\circ\text{C}$ 时, 在 T_m 峰前侧有一肩峰; $T_s < 160^\circ\text{C}$ 时为三个熔融转化峰。

图 7 给出了第一个低温熔化峰(对于 $T_s \leq 160^\circ\text{C}$ 时为 T_1 峰, $T_s > 160^\circ\text{C}$ 时为 T_2 峰) T_1 与 T_s 的关系曲线。可见随 T_s 增大, T_1 线性增高, 其关系式为

$$T_1 = 32.2 + 0.82T_s \quad (8)$$

表明 T_s 增大, 分子活动性增大, 体系粘度降低, 生成的晶体排列更为整齐, 因此 T_1 升高。

由式(8)得

$$T_1 - T_s = 32.2 + 0.18T_s \quad (9)$$

当 $T_s < 178.9^\circ\text{C}$ 时, $T_1 > T_s$, 此时样品退火产生的晶体的热稳定性高于 T_s , 即在升温到 T_s 之前这部分晶体不会熔化; 而当 $T_s > 178.9^\circ\text{C}$ 时, $T_1 < T_s$, 即此时样品中晶体的热稳定性低于 T_s , 在升温到 T_s 之前这部分晶体已开始熔化。

由图 7 还知结晶度 C 与 T_s 也呈线性关系, 其方程为

$$C = (0.246T_s - 7.21)\% \quad (10)$$

比起未退火样品的结晶度 $C_0 (= 20.30\%)$ 均有增大:

$$\Delta C = C - C_0 = (0.246T_s - 27.51)\% \quad (11)$$

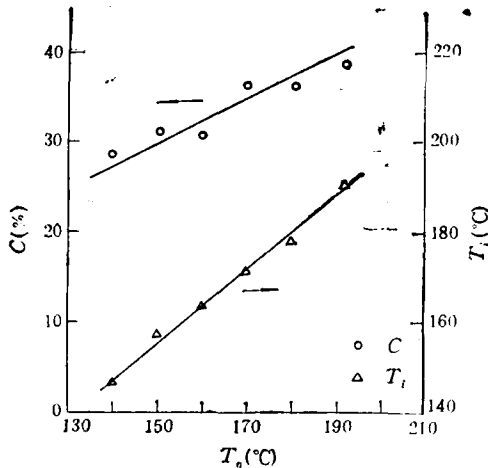


Fig. 7 Relations of the lowest peak temperature of DSC heating curve, T_1 , and C with T_s for the samples quenched in liquid N_2 .

致谢 本课题为中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室项目, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 傅树人、陈道达, 高分子通讯, 1983, (2), 99
 [2] Fu Shuren, Wei Yanxiang, *International J. Thermal Analysis*, 1990, 36, 999
 [3] 谭 群、傅树人, 广州化学, 1990, (3), 52
 [4] 傅树人、谭 群, 全国高分子物理学术报告会, 南京, 1990, 137
 [5] 曾汉民、陈海宁, 高等学校化学学报, 1986, 7(9), 851
 [6] Feng Jinhua (冯金华), Mo Zhishen (莫志深), Chen Donglin (陈东霖), *Chinese J. Polym. Sci.*, 1990, 8(1), 62
 [7] 朱诚身、李修道、李华光、杨桂萍, 高分子学报, 1992, (4), 449.
 [8] 朱诚身、李修道、李华光、蒲帅天, 高等学校, 化学学报, 1991, 12(12), 1677
 [9] 朱诚身、王经武、李修道、蒲帅天、杨桂萍, 高分子学报, 1991, (6), 728
 [10] Zhu Chengshen, wang Jingwu, Pu Shuaitian, Li Huaguang, Li Xioudao, *Proceedings of Fourth Asian Chemical Congress, Beijing, China, 1991*, 669; *应用化学*, 1992, 9(1), 32
 [11] 朱诚身、莫志深、杨桂萍、李红云, 高分子材料科学与工程, 1992, 8(5), 90

CRYSTALLIZING AND MELTING BEHAVIOURS OF NYLON 1010

ZHU Chengshen, WANG Jingwu, YANG Guiping

(Department of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, Post code: 450052)

MO Zhishen, LI Lixia, YANG Baoquan

(Laboratory of Polymer Physics, Changchun, Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

The effects of cooling rate (R) with crystallizing and melting behaviours of nylon 1010 and the melting of its samples which were quenched from melt at room temperature (RT) and liquid N_2 (LN) and then annealed have been studied by DSC. The crystallizing temperatures are linearly decreased with R increasing. If the crystallizations are finished above T_g , the crystallinities (C) are the same. When the initial temperature of crystallization $> 181^\circ\text{C}$, the crystal produced have 3 melting peaks which are about the transformation and melting of ringed and nonringed spherulites. The crystal formed within 181°C to T_g is without the melting peak of nonringed spherulites. Heating the samples formed below T_g , there is a process of cold crystallization before the melting. RT sample without annealing produces 3 melting peaks. When the annealing temperature $T_a \geq 180^\circ\text{C}$, the samples have 2 peaks and $C \propto T_a$. LN sample without annealing has only 1 melting peak. When $T_a > 160^\circ\text{C}$, the annealed samples have 2 peaks. $T_a \leq 160^\circ\text{C}$, there are 3 peaks. The lowest peak temperatures and C are both proportional to T_a .

Key words Nylon 1010, Crystallization, Melting, Quenching, Annealing