

尼龙1010等温结晶球晶形态与生成条件研究*

朱诚身 李修道 李华光 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等温结晶时尼龙1010球晶的形态与生成条件, 发现在原始样品熔点附近或高于原始熔点以上温度结晶, 主要生成暗、亮与带正环的负光性放射状球晶; 熔点以下至195℃主要生成正放射状球晶; 在较宽的温度范围内可生成混合光性放射状球晶, 与少量的六瓣、两瓣、不对称四瓣形三种异常光性球晶; 181℃以下主要生成正环状球晶。

关键词 尼龙1010、球晶形态、等温结晶

尼龙(PA)1010是我国特有的一种优良工程塑料, 对其结晶形态与结构已有所研究^[1-4], 近年来有逐渐增多的趋势。1966年, Magill^[1]在研究了包括PA1010在内的五种偶-偶尼龙后发现, 各能生成四种球晶形态: 正、负环状与正、负放射状球晶, 且绝大多数是正球晶; 杨小震^[2]等在170—180℃等温结晶发现了PA1010的正放射球晶; 曾汉民^[3]等发现在碳纤维或石墨增强样品中, 于稍高于PA1010熔点温度结晶仍可得到球晶, 并认为是石墨诱导所致; 莫志深^[4]等测定了PA1010的晶体结构, 认为是三斜晶系, 并确定了其晶胞参数。本文利用正交偏光显微镜(PLM)详细研究了等温熔体结晶时PA1010的球晶形态与生成条件, 发现随结晶条件不同, 可生成七类球晶, 其中六类是放射状, 一类是环状球晶。

实 验 部 分

PA1010粒料, 开封化工三厂产, II型, $\eta_r = 2.1$, 用PLM和DSC(Perkin-Elmer 7型)测定其熔点 $T_m = 203^\circ\text{C}$, DSC曲线上熔程为165—209℃。将样品于230℃熔10—15分钟, 移致已恒温的结晶炉中, 于不同温度下等温结晶一定时间后, 移至空气中冷却。结晶炉与热台控温精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$, 热台温度用标准物质进行校正。将结晶好的样品用西德Lertz Ortholex II Polek正交偏光显微镜观察所生成的球晶形态并照像。照片边缘均与偏光方向平行。

结 果 与 讨 论

结晶性高聚物从熔体结晶时, 多形成球晶结构, 一般在PLM下呈黑十字(Maltese

* 1990年12月3日收到; 受到长春应用化学研究所高分子物理开放实验室科学基金的资助

十字)消光图形。若黑十字与起、检偏振方向平行,为正常球晶;若与之成 45° 角,为异常球晶。常见球晶有两种形态:一是球晶中链带或晶片沿径向呈放射性排列,称之为放射状球晶;另一种除黑十字外,还有许多同心消光圈或锯齿形消光图形,称之为环状(或螺旋状)球晶^[5]。根据球晶双折射的不同,可以确定球晶的正负光性。加入一级红补色器,用 PLM 观察球晶,每个球晶沿起、检偏光方向被分成四个象限,若 1、3 象限为蓝色,2、4 象限为黄色,为正光性球晶,即沿半径方向光的折射率大于垂直于半径方向光的折射率;反之则为负光性球晶。若各个象限蓝、黄优势均不明显,则为混合光性球晶。

对于尼龙,正、负光性球晶中大分子链都是与球晶半径方向相垂直,光学符号的不同是因为尼龙是低级晶系,为双轴晶体,平行于分子链方向上的折射率与平行于分子间氢键方向的折射率有相近的值,其光性的区别只在于氢键平面与球晶半径方向的关系不同,若二者平行,为正光性;若相互垂直,为负光性^[6]。

等温结晶时 PA1010 形成的球晶,根据其形态是放射状还是环状及其光学正负性,可分为如下七类球晶。

1. 正放射状球晶

在熔点 (T_m) 以下至 195°C 结晶,主要得放射状正球晶,如图 1。根据其黑十字与偏振光方向的不同,此类球晶又可分为两种:一种是黑十字平行于偏振光方向的正常球晶(图 1-1),其球晶边界不太清晰,放射状不十分明显,但无环状消光;另一种是黑十字与偏光方向(照片的边缘方向)成 45° 角的异常球晶(图 1-2),球晶边界清晰,放射状明显。

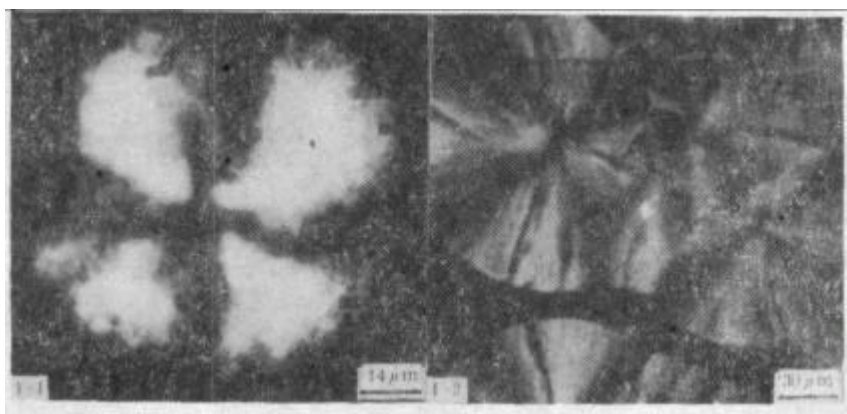


图 1 PA1010 的正放射球晶
1-1 202°C , 1h; 1-2 200°C , 6h

2. 负放射状球晶

在 PA1010 的原始熔点 (203°C) 附近或高于熔点时结晶,主要得到各种负放射状球晶,根据其双折射大小的不同和形态特点,主要有四种负放射球晶。在 $T_m \pm 3^\circ\text{C}$ 范围内结晶,主要得到双折射较小的暗负球晶,其黑十字清晰,边界明显,图 2-1 是生长完整的暗负球晶的局部照片,加一级红补色器观察,1、3 象限为黄色(照片上亮的部分),2、4 象限为蓝色(照片上暗的部分)。图 2-2 为暗负球晶的聚集体,是没加补色器所拍照片,其黑十字明显,边界呈多边形。在此温度范围内有时得到双折射差值大的亮负球晶,图 2-3 是生长完整的亮负球晶,其黑十字基本上与偏振光方向平行,但有部分扭曲,放射状也伴有扭

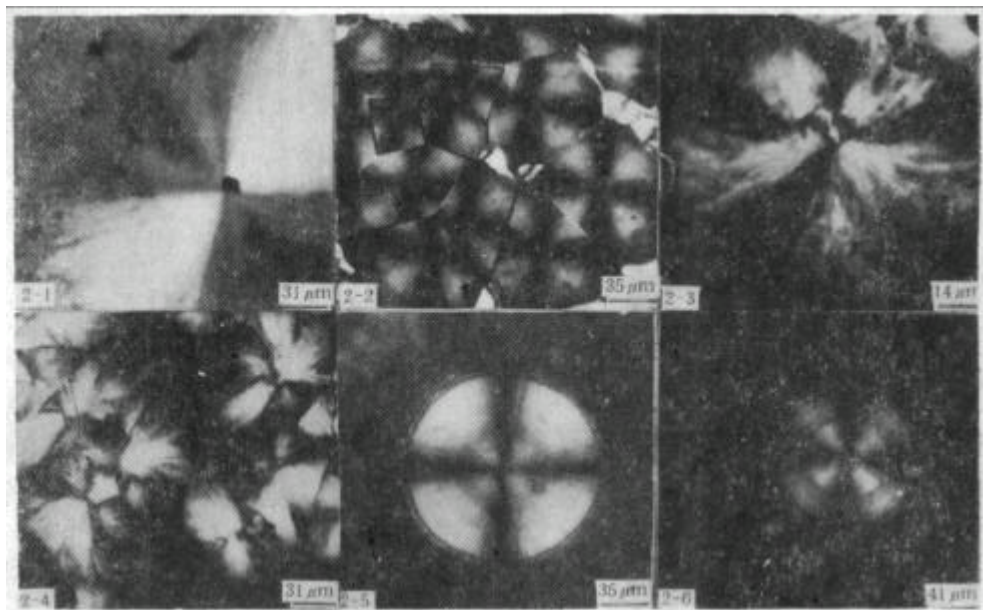


图 2 PA1010 的负放射状球晶

2-1 200℃, 6h, 加一级红片; 2-2 205℃, 4h; 2-3 205℃, 4h;
2-4 205℃, 4h, 加一级红片; 2-5 208℃, 3h; 2-6 218℃, 7h



图 3 PA1010 的混合放射状球晶

3-1 180℃, 6h, 加一级红片; 3-2 199℃, 7h

曲;图 2-4 是与 2-2 同一试片培养出来的亮负球晶的聚集体,在加一级红补色器时得到的照片,其中亮的部分为黄色,暗的部分为蓝色,球晶交界处为直线,球晶呈多边形。在 205℃ 以上等温结晶,可生成一种带正光性环的负放射球晶(图 2-5),其黑十字明显且平行于偏振光方向,内部是一个负光性球晶,外边一圈环为正光性。在更高结晶温度下可形成球晶中部是负放射状,接着是几圈负的非常规整的消光环,最外圈为一正环的形态结构(图 2-6)。

3. 混合放射状球晶

在 180—205℃ 范围内等温结晶, 均有与其它类球晶共存的混合光性放射状球晶生成。图 3-1 是一个生长完整的混合放射球晶, 加一级红补色片时, 四个象限均有黄、蓝二色, 其黑十字不太明显, 双折射较小。图 3-2 是在 199℃ 结晶时得到的混合放射状球晶的聚集体, 球晶边界也呈多边形, 其双折射较大, 与亮负放射球晶相近。

4. 六瓣形放射状球晶

一般球晶在 PLM 下观察, 由于黑十字消光的存在, 多呈四叶瓣形。但 PA1010 在 180—205℃ 范围内等温结晶, 在加一级红补色器时用 PLM 观察, 发现有个别的黄-蓝交替六瓣形放射状球晶存在, 不加补色器时可看到黑色消光臂把球晶分成六瓣, 既不同于正、负球晶, 也不同于混合光性球晶, 如图 4, 其中标 Y 的叶瓣为黄色, B 为蓝色(下同)。图 4-1 是与暗负球晶(左下角)共存的六瓣形放射球晶, 其放射状非常明显, 与负球晶交界处的边界内陷, 说明其球晶生长速率小于负球晶。图 4-2 是与混合放射球晶共存的单个六瓣形球晶, 由于其结晶温度(180℃)较低, 放射状不明显。不同球晶的颜色分布不尽相同, 是随机分布。

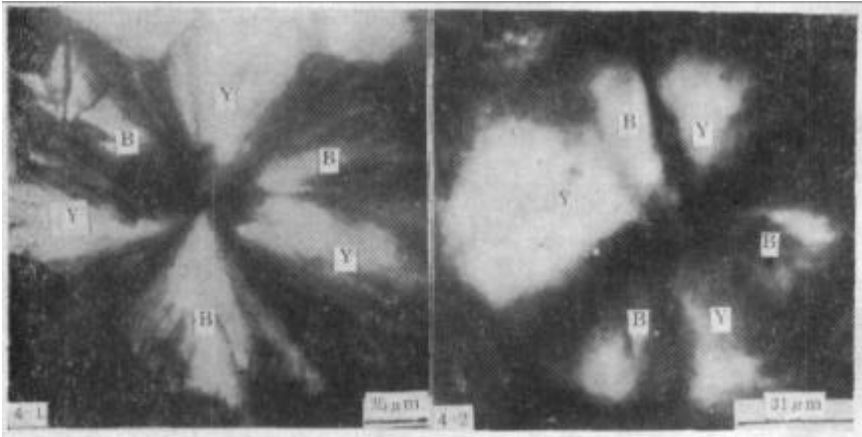


图 4 PA1010 的六瓣形放射状球晶
4-1 205℃, 4h; 4-2 180℃, 6h, 加一级红片; B-蓝色, Y-黄色

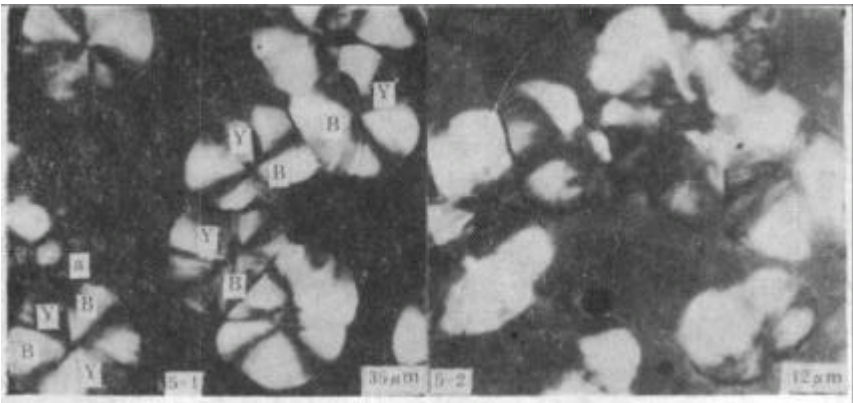


图 5 PA1010 的两瓣形放射状球晶
5-1 180℃, 6h; 5-2 195℃, 5h, 加一级红补色片

5. 两瓣形放射状球晶

在 180—195℃ 温度范围内等温结晶样品, 在加一级红补色器于 PLM 下观察, 发现 PA1010 生成另外一种异常光性的球晶: 一半是黄色, 一半是蓝色的两瓣形放射状球晶。图 5-1 是与正放射球晶共存的两瓣形球晶, 其黑十字的一条臂基本消失, 一般黄、蓝分界线与偏光方向交 45° 角, 也有的相平行。图 5-2 是加补色器后得到的照片, 主要是两瓣形球晶, 亮的部分为黄色, 暗的部分为蓝色。由图中可见, 黄、蓝二色的分布是随机的, 几种可能的情况均有。

6. 不对称四瓣放射状球晶

在 180—205℃ 范围内等温结晶, PA1010 可生成第三种异常光性放射状球晶: 一半是黄色, 另一半是蓝-黄-蓝交替, 如图 5-1 中球晶 a 和图 6-1; 或一半是蓝色, 另一半是黄-蓝-黄, 如图 6-2 中 a 球晶, 其交界线与偏光方向成 45° 角, 双折射较大, 黑十字变形很大, 其中一条臂变宽。

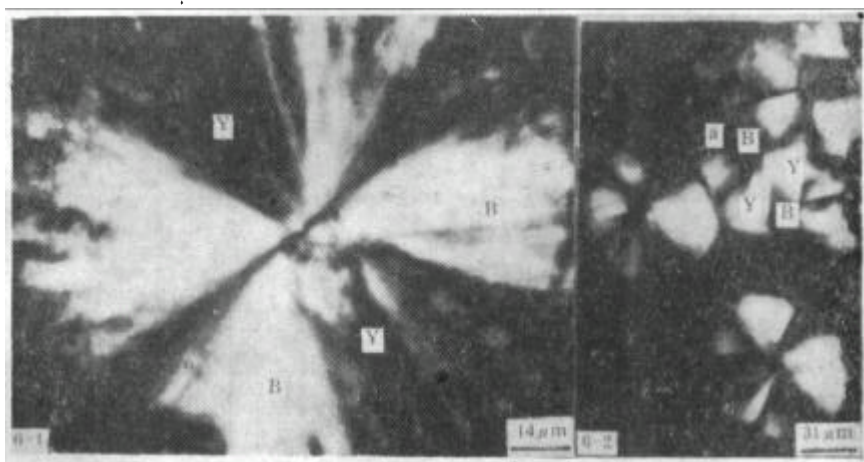


图 6 PA1010 的不对称四瓣放射形球晶

6-1 205℃, 2h; 6-2 180℃, 6h, 加一级红补色器

7. 正环状球晶

等温结晶时 PA1010 所能生成的唯一环状球晶是正环状球晶, 在 195—182℃ 之间, 可生成与放射状球晶共存的正环状球晶, 在 181℃ 以下主要生成正环状球晶。其边界一般都不太清晰, 有的黑十字明显, 如图 7-1, 有的不明显, 如图 7-2, 且环间距随结晶温度升高而增大。

由上述结果可知, 尼龙 1010 许多球晶的结晶温度比其原始熔点还高, 其原因可能有三: 一是存在不同晶型, 这一种晶型的结晶温度等于或高于另一种晶型的熔融温度, 故可在高于低熔点晶型的 T_m 以上温度结晶。尼龙许多具有多晶型, 但尼龙 1010 目前只测得一种三斜晶型, 是在低于样品原始熔点几十℃ 时结晶样品测得的^[4], 若在高结晶温度下培养样品, 能否测得新的晶型, 还有待进一步深入研究。二是完善程度不同的样品, 可能具有不同的结晶温度与熔融温度。三是决定于平衡熔点 T_m^0 。从理论上讲, 高聚物在高于其熔点温度 T_m 以上不可能结晶。但这里所指的熔点应是 T_m^0 , 当结晶温度 $T_c > T_m^0$ 时确实不能结晶; $T_c < T_m^0$ 时就可能结晶。目前莫志深^[8]等测得的 $T_m^0 = 214^\circ\text{C}$, 本文中大

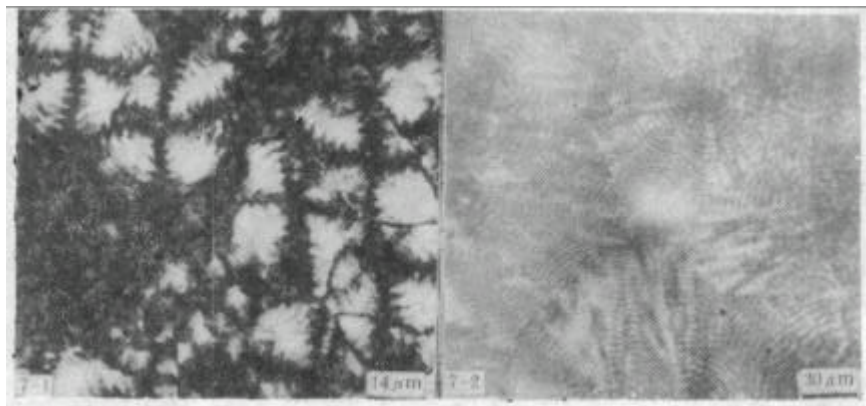


图 7 PA1010 的正环状球晶
7-1 175°C, 3h; 7-2 170°C, 3h

多数结晶温度低于此值,这就可以解释所谓“熔点”(原始样品的熔点)以上温度结晶的问题。但仍有有个别的结晶温度高于此 T_m^0 ,原因可能是此 T_m^0 值偏低。因文献^[1,2]中报道的 PA1010 的熔点就达 213 和 215°C。因此其 T_m^0 应该更高些才比较合理,这也有待于进一步的研究确定。

由于以往研究 PA1010 的结晶形态,多在低于样品的原始熔点以下 20—40°C 进行^[1,2],这时主要生成正放射状与正环状球晶,而负的球晶结晶温度非常高,大多高于样品的原始熔点,这是其不易被发现的主要原因。而原始样品一般都是挤出后在空气或水中冷却、切粒制得。刚挤出时虽然样品温度很高,可以达到负球晶的生成温度,但此时结晶速率太小,还没来得及形成负球晶就已降到正球晶的生成温度范围,因此主要生成正球晶,实验测得的正放射状球晶的熔点为 203°C^[10],刚好与原始熔点相吻合,也进一步说明原始样品主要生成正的球晶。负的与混合光性的环状球晶,只有由相同光性的放射球晶降温转化时才能生成^[7],故等温结晶时观察不到。

致谢 地矿部郑州矿产综合利用研究所的钱定福,李英堂等先生对显微摄影提供了热情的帮助,特致谢忱

参 考 文 献

- [1] Magill, J.H., *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1966, 4, 243.
- [2] 杨小震、胡世如、吕亚非、朱善农、李相魁, *高分子通讯*, 1985, (3), 202
- [3] 曾汉民、孔柏岭, *高分子学报*, 1989, (2), 75
- [4] 莫志深、张宏放、孟庆波、薛小美、张利华, *高分子学报*, 1990, (5), 567
- [5] 潘鉴元、席世平、黄少慧, *高分子物理*, 广东科技出版社, 1981, 169
- [6] 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, 1983, 27
- [7] 朱诚身、王经武、李修道、蒲帅天、杨桂萍, *全国高分子物理学术论文报告会预印集*, 南京, 1990.10, 35
- [8] Feng Jinhua (冯金华), Mo Zishen (莫志深), Chen Donglin (陈东霖), *Chinese J. Polym. Sci.*, 1990.8(1), 62
- [9] [日] 高分子学会编, 习复等译, *高分子科学基础*, 附录, 化学工业出版社, 1983
- [10] 朱诚身、王经武、蒲帅天、李华光、李修道, *4ACC 会议预印集*, 北京, 1991.8, 06135

STUDY ON THE SPHERULITE MORPHOLOGY OF NYLON 1010 AND ITS FORMATION CONDITION IN ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION

ZHU Chengshen, LI Xiudao, LI Huaguang, YANG Guiping

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

ABSTRACT

The morphology of spherulites in nylon 1010 and its formation conditions in isothermal crystallization have been studied by a polarizing microscope. When crystallized near and above the original melting temperature (T_m) of the sample, three kinds of negative nonringed spherulites, darker, brighter and with a positive ring, can be obtained. Between T_m and 195°C, nonringed positive spherulites will be formed. In a wide range of temperature, mixed nonringed spherulites and a few six-sectional, two-sectional, and asymmetric four-sectional spherulites will be crystallized. Under 181°C nylon 1010 is crystallized to form positive ringed spherulites.

Key words Nylon 1010, Spherulite morphology, Formation condition, Isothermal crystallization