

γ 辐照对异相成核聚酰胺 1010 的结晶破坏

李宝忠 张利华

(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 130022)

于家燕

(吉林大学材料科学系, 长春 130021)

摘要 通过引入异相成核剂(Nd_2O_3)改变结晶-非晶界面, 来研究聚集态结构与 γ -辐照结晶破坏的关系。利用 WAXD, DSC 和凝胶含量测定的方法研究辐照聚酰胺 1010 的结晶破坏。结果表明: 结晶破坏始于结晶表面, 结晶的表面积越大, 结晶无定形化的剂量越高。结晶表面对结晶起保护作用。

关键词 聚酰胺 1010, 聚集态结构, 结晶破坏, 异相成核剂

辐照聚合物的结晶破坏和无定形化(结晶完全破坏, 结晶度为零)始于结晶片层表面的观点已为大多数学者所接受^[1-4]。如 Keller 等^[1,2]认为结晶表面的交联向晶区发展, 晶格受到交联的牵制而变形, 导致结晶的破坏和无定形化。但也有学者认为结晶破坏始于结晶片层中心^[5]。本文将研究辐照聚酰胺 1010(PA 1010)的结晶破坏效应。

1 实 验

1.1 试样制备与选择

粉状 PA 1010 为上海塞璐珞厂生产 DSC。对它分析的结果为: 非晶区的玻璃化转变 T_{g1} 约为 50°C ; 结晶-非晶界面内的玻璃化转变 T_{g2} 约为 110°C ; 结晶的熔融温度 T_m 约为 205°C 。PA 1010 的 M_n 为 3.5×10^5 , Mark-Houwink 方程中的参数 k 和 α 取 PA 610 相同溶剂的相应参数。加入 0.5% 异相成核剂(Nd_2O_3 , 平均粒度小于 $1 \mu\text{m}$)的 PA1010, 于 50°C 减压干燥 10 h, 在 220°C 熔融压制片厚为 $0.3 \sim 0.5 \text{ mm}$ 的试片, 经冷水淬火后得无定型试样, 再在不同温度下退火以获得不同聚集态结构的试片。利用 WAXD 分析以上试片的结晶度^[6]与微晶尺寸(L_{100} , L_{010}), 选择以下试样为研究对象, 其物理参数列于表 1。

Tab 1. Some physical properties of specimens A and B

Specimen name	$C_n/\%$	$W_c/\%$	$L_{100}/10^{-10}\text{m}$	$L_{010}/10^{-10}\text{m}$	A.T./ $^\circ\text{C}$
A	0.0	47.5	196.6	85.5	195
B	0.5	46.8	187.5	81.4	195

C_n : the concentration of nucleating agent, W_c : initial crystallinity of specimen; A.T.: annealing temperature

国家自然科学基金课题

收稿日期: 初稿 1995-04-10, 修改稿 1995-06-12

1.2 试片的辐照

把试片(1.0 cm × 7.5 cm)装入内径为 2 cm, 长为 15 cm 的玻璃管中, 抽真空, 并用高纯氮充气两次以降低体系中氧气浓度, 当内压为 0.1 Pa 时封管。用 ^{60}Co γ 射线辐照试样不同剂量, 剂量率为 28.4 kGy/h。

1.3 辐照试样的表征

1.3.1 WAXD(广角 X 射线衍射)方法 用 D/MAX-II BX 衍射仪研究辐照试样的结晶度随剂量的变化。X 射线的波长为 $1.5406 \times 10^{-10}\text{m}$, 扫描速度为每分钟两度, 扫描范围为 5 ~ 40 度。辐照试样的结晶度可通过 Ruland^[6] 方法求得, 利用 Sherrer 方程^[7](方程 1 所示)获得微晶尺寸 (L_{hkl})。

$$L_{hkl} = 57.3 \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

在方程 1 中, k 取 1.0, λ 为 X 射线的波长, β 为半峰宽, θ 为布拉格角

1.3.2 DSC 方法 用 Perkin-Elmer 公司出品的 DSC-2 C 型差示扫描量热计测量辐照试样的热学物理量-熔融热焓 (ΔH_m) 和熔融温度 (T_m), 升温速度为 10 °C/min。

1.3.3 凝胶含量的测定 准确称取经不同剂量辐照后的 A、B 试样 50 mg 左右, 用 10 ml 间甲酚浸提 48 h 后, 更换溶剂二次, 每次浸泡 48 h, 然后用无水乙醇清洗 2 次并浸泡 24 h, 减压干燥直至恒重而得凝胶量。

2 结果与讨论

试样 A 和 B 的 WAXD 图见图 1, 主要出现两个衍射峰, 2θ 角分别为 20° 和 23°, 对应于 100 面和 010 面。利用 Ruland 方法与 Sherrer 方程求出结晶度与微晶尺寸。

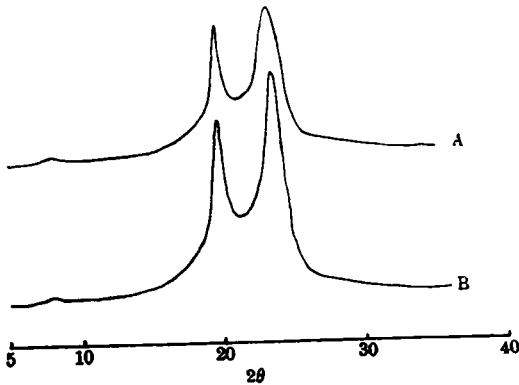


Fig 1. WAXD spectra of specimens A and B

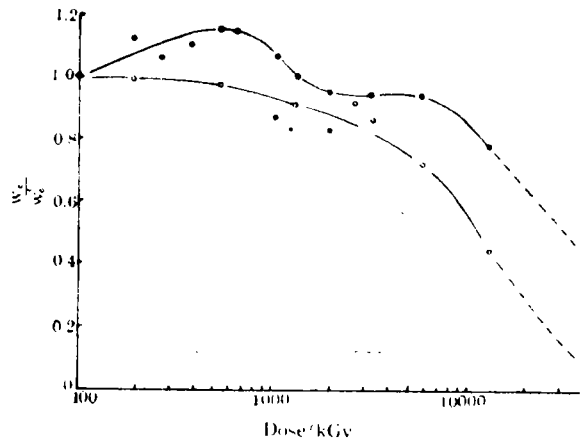


Fig 2. Plot of W_c/W_{c0} ratio for irradiated A and B vs dose
(○) for irradiated A (●) for irradiated B

如表 1 所示, 在结晶度相近条件下, 加入成核剂, 结晶的微晶尺寸减小, 结晶的表面积增大。可以简单做以下理解, 两个相同体积的容器中分别盛放两种不同半径的小球, 当然半径较小的球的总表面积较大, 这个例子能够类比说明试样 A 和 B 的结晶表面积, A 和 B 的结晶度相近, 但结晶的微晶尺寸不同, 含有成核剂体系的微晶尺寸小, 结晶的表面积则较大。

辐照后,它们的结晶度(W)与初始结晶度(W^0)之比随剂量的变化关系如图 2 所示,辐照 A、B 试样的结晶度变化的趋势不同。引入成核剂的体系初始结晶度下降的剂量较高,结晶无定形化的剂量也比 A 的大,相同辐照剂量对于 A 和 B 试样的总辐照产值(总的 G 值)应相同,但由于它们的俘陷自由基的量不同,导致交联产值 $G(x)$ 不相同(见图 5),因为辐照 PA 1010 主要有两种俘陷自由基,一种是 A: $-\text{CH}_2\text{CONH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2$, 另一种是 B: $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}=\text{O}$ (A 的转化产物), A 主要存在于结晶-非晶界面, B 主要存在于非晶区^[8]。结晶表面积增大后,结晶-非晶界面内的俘陷自由基含量大(见表 2),生成交联键就少,对结晶结构的牵制作用减弱,结晶结构变化不大,结晶开始破坏推迟。同时,外推到结晶度为零(结晶无定型化)的剂量也变高。说明结晶表面对结晶的保护作用。

Tab 2. The relative intensities of ESR spectra attributed to radicals A and B

Dose/kGy	Specimen	I_{rA} (arbitrary unit)	I_{rB} (arbitrary unit)
250	A	28.9	7.0
	B	30.6	7.2
500	A	30.5	7.4
	B	31.7	7.5

I_{rA} : relative intensity of ESR spectrum for radical A; I_{rB} : relative intensity of ESR spectrum for radical B

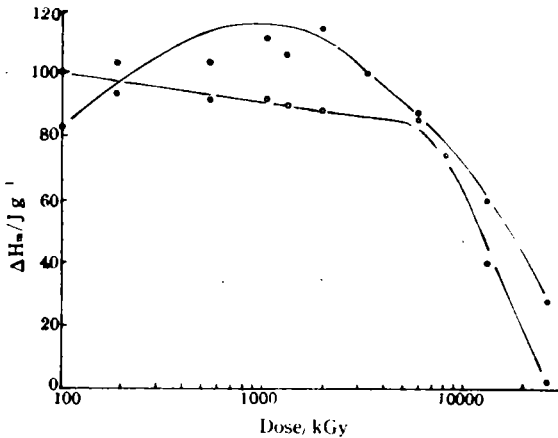


Fig 3. ΔH_m of irradiated A and B changing with dose

(○) for irradiated A (●) for irradiated B

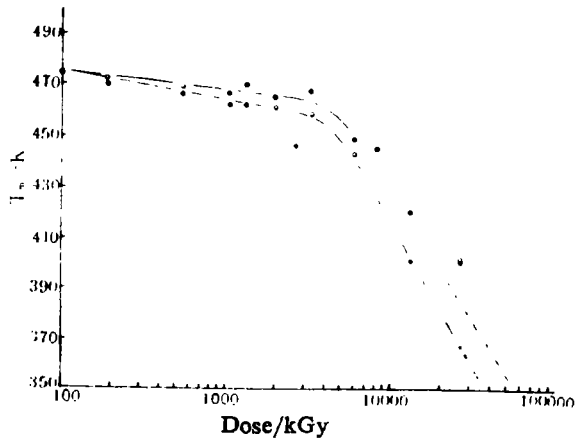


Fig 4. T_m for irradiated A and B changing with dose

(○) for irradiated A (●) for irradiated B

辐照 A 和 B 的结晶度变化趋势也可以从升温 DSC 的熔融热焓(ΔH_m)与剂量关系中看到(见图 3)。辐照 A 和 B 的 ΔH_m 与剂量变化的趋势存在着差异。加入成核剂, ΔH_m 下降趋势小, 结晶无定形化的剂量高。由于试样 B 的结晶表面积较大, 体系内所能容纳的自由基含量较高(见表 2), 导致产生使结晶变形的交联(双基偶合终止)的剂量高, 初始结晶度下降以及无定型化的剂量都较高。但由于 WAXD 与 DSC 的测量方法的差别, 它们所表征的结晶度不完全相同^[9]。但呈现的趋势是相近的。

辐照 A 和 B 的熔融温度(T_m)与剂量的关系如图 4 所示, T_m 反映结晶的破坏程度, 从图 4 中可以发现, 辐照 A 与 B 的 T_m 随剂量下降的趋势相同, 但下降的程度不同。辐照 B 的 T_m 下降得

较缓慢, 所以辐照 B 的结晶破坏程度较弱。同时 T_m 外拖到 0 (结晶完全破坏) 时, 辐照 B 的剂量较高, 说明辐照 B 的无定型化剂量高于辐照 A 的无定型化剂量。进一步证明结晶表面对结晶起保护作用。

采用 C-P 方程^[10](见方程 2) 表征 PA1010 的辐射交联时(如图 5 所示), 发现两者的辐射反应行为不同, 引入成核剂的体系结晶表面发生反应的起点剂量变高^[11], 即结晶发生破坏的剂量变大, 与上述结果相同。

$$S + S^{0.5} = p_0/q_0 + (u_1 q_0)^{-1} 1/D \quad (2)$$

方程中 S 为溶胶分数, p_0 、 q_0 分别为单位剂量的裂解度与交联度, u_1 为初始重均聚合度, D 为剂量。 $S + S^{0.5}$ 与 $1/D$ 作图所得的斜率为 $(u_1 q_0)^{-1}$, 若已知 u_1 , 进一步可得交联度和

交联 G 值 $G(x)$ 。图 5 中 I 区域是非晶区的无规交联反应, II 区域是结晶表面的反应, III 区域是晶区的反应^[11], 对于辐照 A 和 B, 结晶表面开始反应的起点不同, B 的结晶表面反应起点剂量较高。也就是说结晶破坏的始点剂量较高。

参 考 文 献

- 1 Patel G N, Keller A. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 1975, 13:303
- 2 Patel G N, Keller A. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 1975, 13: 323
- 3 Keller A, Unger G. Radiat. Phys. Chem., 1983, 22(1/2): 155
- 4 Unger G. J. Mater. Sci, 1981, 16: 2635
- 5 Luo Yunxia, Wang Guoyin, Lu Yaolei et al. Radiat. Phys. Chem., 1985, 25 (1~3): 359
- 6 Ruland W. Acta Cryst., 1961, 14: 1180
- 7 吴仁洁主编, 现代分析技术——在高聚物中的应用, 上海科技出版社, 1987, 346
- 8 Zhou Maotang, Zhang Lihua, Liu Yayan. Chin. J. Polym. Sci., 1993, 11(1): 46
- 9 莫志深, 高分子通报, 1992, 3:26
- 10 Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, New York, 1960
- 11 Zhang Lihua, Zhou Maotang, Chen Donglin. Radiat. Phys. Chem., 1994, 44(3): 303

γ -RADIATION DAMAGE TO CRYSTALLINE POLYAMIDE 1010 CONTAINING HETEROGENEOUS NUCLEI

Li Baozhong Zhang Lihua

(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022)

Yu Jiayan

(Department of Material Science, Jilin University, Changchun 130021)

ABSTRACT By adding heterogeneous nuclei to polyamide 1010, the microcrystalline structure of polyamide 1010 was changed. With the help of WAXD, DSC and the determination of gel fraction, the damage to crystalline PA 1010 was studied. The results showed that the damage to the crystal of polyamide 1010 starts with the fold surface of lamellae; the more the amount of the fold surface of lamellae is, at the higher dose does the crystal of polyamide 1010 begin to be damaged.

KEYWORDS Polyamide 1010, Aggregate state, Radiation damage to the crystal, Heterogeneous nuclei

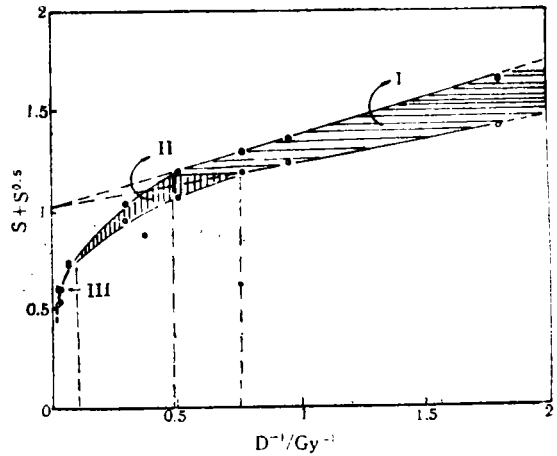


Fig 5. C-P equation characterization for irradiated A and B

(○) for irradiated A

(●) for irradiated B