

现代测试技术在聚酰胺老化研究中的应用*

吕桂英^{1,2} 朱 华¹ 林 安¹ 甘复兴¹

(1. 武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430079; 2. 黄石理工学院化学与材料工程学院, 黄石 435000)

摘要 概述国内外聚酰胺老化测试技术如光谱分析技术、X 射线衍射法、核磁共振波谱法、热分析技术、色谱分析技术、扫描电子显微镜技术等最新进展, 详细说明如何利用这些技术分析聚酰胺的老化, 指出聚酰胺老化分析应是多种分析测试技术的综合运用。

关键词 测试技术 聚酰胺 老化 研究

聚酰胺(PA)是五大工程塑料中产量最大、用途最广、品种最多的高分子材料,已广泛应用于汽车、机械、电器、通讯、电子、航空航天、国防、服装、包装等领域。然而,PA 结构中所含有的酰胺基团($-\text{NHCO}-$)属于生色基团,具有较强的极性,容易受紫外线、水分、温度等环境因素的影响而导致材料性能劣化,降低材料使用的安全性和寿命。因此,开展 PA 的老化研究不仅可以丰富高分子材料的老化理论,而且对工程建设具有重大现实意义。

近年来,随着现代仪器分析测试技术的发展,越来越多的新技术、新方法被应用到 PA 老化研究中,用来分析 PA 的组成、结构、组织形貌及动力学性质等。笔者就现代测试技术在 PA 老化研究中的应用概况作一介绍,供 PA 研究者参考。

1 光谱分析技术

光谱分析可分为吸收光谱(如红外、紫外光谱)、发射光谱(如荧光光谱)及散射光谱(如拉曼光谱)3 种基本类型,在 PA 的老化研究中最常应用的是红外、紫外光谱和拉曼光谱分析。

1.1 红外光谱(IR)

IR 是研究高聚物结构及其物理化学性质最常用的物理方法之一,它可对高聚物的结构,特别是官能团进行定性分析。常用来分析 PA 老化降解产物的结构。

S. Ghosh 等^[1]将不同分子量的(醚/酯/酰胺)共聚物分别在空气和氮气中以接近其分解温度的炉温进行老化处理。通过比较老化试样和原试样的 IR 谱图得到 PA 的分解过程及氧化降解机理,认为 PA 的降解是由先失去与 $-\text{NH}-$ 相邻的亚甲基氢进而形成过氧自由基开始的。K. Jacobson 等^[2]用 IR 衰减全反射技术,基于 20 次扫描得到 PA 的光谱,根据 1728 cm^{-1} 处氧化过程中形成的指定羰基和 1201 cm^{-1} 处的内标准峰的吸收计算羰基指数,从而判断 PA 的老化情况。秦怀礼等^[3]用每次辐照后的 IR 谱图减去辐照前的 IR 谱图得到羰基吸收带的红外差减光谱图,并对每条谱线的羰基吸收带面积进行积分,再用积分面积对相应的辐照时间作图,得出 PA6/蒙脱土(MMT)纳米复合材料比 PA6 更易受紫外光老化的结论。在 60°C 空气环境的多色频辐射仓中进行的光氧化试验^[4]表明,PA66 的光氧化是由于与 $-\text{NH}-$ 相邻的

亚甲基的氧化,这与 S. Ghosh 的结论是一致的。

1.2 紫外光谱

具有生色团有机化合物的紫外光谱可提供其基团的重要数据及变化规律,能反映物质的变化。虽然 PA 紫外吸收的确切机理尚未知,但一般认为它与 PA 的氧化降解和黄化密切相关^[5~7]。利用这一点,K. Jacobson^[2]通过测量 PA6 在 245 nm 处的紫外吸收得到随老化时间的延长紫外吸收增大的规律,但实验数据相当分散,达到 $\pm 30\%$ 。此外,将紫外光谱法与化学法结合,通过测定 375 nm 处的紫外吸收也可判断 PA 羰基的变化^[8]。P. N. Thanki 等^[4]研究证实 244 nm 处 PA 紫外吸收的增加是由于亚胺基的作用,将这个结论与光氧化羰基的连续增加相结合,可以判断 PA66 主要的光氧化是与 $-\text{NH}-$ 相邻的亚甲基的氧化。

1.3 拉曼光谱

拉曼光谱分析技术是以拉曼效应为基础建立起来的分子结构表征技术,与 IR 相同的是其信号来源于分子的振动和转动。拉曼光谱分析不需要对样品进行前处理,避免了有关误差。此外,拉曼光谱分析还具有操作简便、测定时间短、灵敏度高等优点。B. D. Chase 等^[9]认为拉曼光谱是研究高聚物材料的一种较为成熟的技术,并用拉曼光谱研究了 PA 纤维的结构和定向。H. Matsui 等^[10]从 PA 选择的羰基振动峰(1680 cm^{-1})和 C—N 伸缩振动峰(1537 cm^{-1})的拉曼强度随时间的变化推出其光氧化机理,根据谱带强度的定量分析得出某些步骤的速率常数。

2 X 射线衍射(XRD)法

XRD 是物质分析鉴定,尤其是固相物质分析鉴定的最有效、最普遍的方法。X 射线的衍射波长正好与物质微观结构中的原子、离子间的距离(一般为 $0.1\sim 1.0\text{ nm}$)相当,所以它能被晶体衍射。借助晶体的衍射图是迄今为止最有效且能直接“观察”物质微观结构的实验手段。

目前,XRD 技术主要用于判定 PA 的结晶类型、品种及在物理化学处理过程中的晶型变化特性。A. Jain 等^[11]用 XRD 技术以结晶度、晶胞大小、半峰宽作为指标考察 PA66

* 国家自然科学基金重大项目(50499334)

收稿日期:2005-12-05

纤维老化过程的微观结构,发现它们存在着显著的变化,并且热降解是逐渐累进的,最终失去结晶度。他们还通过 $12^{\circ}\sim 19^{\circ}$ 衍射角没有反射推断 PA66 样品没有 β 晶型。S. Jahr-omi 等^[12]对掺有三聚氰胺多磷酸盐的 PA66 进行衍射试验,发现随加热时间的延长,衍射图发生了急剧的变化,从晶型变为非晶型,并且出现肩峰。

对于高聚物的结构,广角 X 射线衍射(WAXD)有平面图和柱形图两种表征形式。S. Rhee 等^[13]应用这两种形式研究 PA6 膜的结晶状况,他们由平面图得出 PA6 的晶型,由柱形图评估 PA6 的双轴定向水平。使用 WAXD 还可判断 PA 复合材料中某种成分是否存在,如 F. Chavarria 等^[14]根据 $2\theta=5^{\circ}$ 处是否有峰来判断样品中含硅酸盐的有机粘土是否脱落,透射电子显微镜(TEM)观察结果验证了这种判断是正确的。

3 核磁共振(NMR)波谱法

NMR 波谱实际上也是一种吸收光谱,来源于原子核能级间的跃迁。NMR 按其测定对象可分为碳谱和氢谱等,目前固态 NMR 已发展成研究高分子结构和性质的有力工具。与 XRD 主要用于结晶材料的研究不同,固态 NMR 对于结晶和非晶态物质来说都是一种有效的工具,它能检测老化过程中发生的化学变化。

S. Jahromi 等^[12]将混有三聚氰胺多磷酸盐的 PA6、PA66 热处理的残余物用 ^{13}C 和 ^{31}P 固态 NMR 进行了分析。通过比较 ^{13}C 谱峰,可以确定磷酸盐是与环上的 N 成键的,同时对 ^{31}P 谱峰可以区分不同的磷酸盐。除此以外,通过比较不同加热温度、不同加热时间的 NMR 图谱可发现 PA6 比 PA66 更稳定。

用 ^1H 固态 NMR 横向弛豫磁化可以分析 PA6 的相组成和分子的柔韧性^[15]。根据结晶相和半刚性结晶-无定形界面中链柔韧性的显著不同,NMR 弛豫方法能精确确定 PA6 纤维的结晶度,快速准确地分析相组成,从 NMR 得到的结晶度与用传统方法(密度测定、WAXD 和 ^{13}C NMR 光谱联用)得到的结晶度是一致的,NMR 弛豫方法极大地简化了 PA6 纤维结晶度的测量。

用 ^{17}O 水溶液的 NMR 光谱还可以分析 PA 的非挥发性含氧降解产物。Alam 等^[16]采用此法研究了 PA66 的热水解。在老化研究的温度范围内,主要的含氧降解产物是羧酸,这与氨基的水解分裂是一致的。

用一维和二维 NMR 技术可以确定 PA 薄膜在紫外光辐照下光老化和 PA 小球热老化的降解结构。Krejsa 等^[17]通过紫外光辐照和空气热老化产生的乙醛和甲酰胺结构及紫外光辐照中端烯基的存在说明 PA 主要的降解结构是链裂解反应的端甲基,进而提出了降解机理。

4 热分析技术

热分析技术是指用热力学参数或物理参数对高聚物随温度变化的关系进行分析的方法,是 PA 老化规律研究中用得最多的方法。常用的主要有热重分析(TGA)、差热分析

(DTA)、差示扫描量热(DSC)法。

热重(TG)曲线习惯上称为失重曲线,将 TG 曲线对时间或温度一级微分所得到的微分热重(DTG)曲线能清楚地反映出起始反应温度、最大反应速率的温度和反应终止温度。M. Herrera 等^[18]通过 DTG 曲线峰的多少来判断 PA6 和 PA66 的分解过程,小肩峰显示至少有两个重叠的步骤发生。

DTA 能提供高聚物热转变温度及各种热效应的信息,在 TG-DTG 的基础上联用 DTA 可更好地研究 PA 的热氧降解过程和动力学。王玉东等^[19,20]用此法研究了 PA610 和 PA109 在 N_2 和空气气氛中以不同升温速率升温时的热降解过程和动力学,发现 PA610 和 PA109 在空气中的热降解过程均为两步反应,在 N_2 中为一步反应。

DSC 技术作为一种比较新型的研究分析手段,运用其分析 PA 在物理化学变化过程中的热力学状态,提高了 PA 研究的水平。2002 年,S. Rhee 等^[13]利用这种技术研究了 PA6 膜在不同条件(拉伸与未拉伸、退火与未退火、老化与未老化、拉伸温度)下的不同热属性[包括玻璃化转变温度(T_g)、冷结晶温度、熔点温度及结晶度],从而判断出它们的变化规律。根据 DSC 曲线也可计算 PA 的结晶率^[14],它是通过样品熔融热(ΔH_f)和纯结晶形式熔融热(ΔH_f^0)的比率来计算的,其中 PA6 的 ΔH_f^0 为 190.9 J/g,PA66 则为 195.9 J/g^[21], ΔH_f 则由一定温度范围的曲线积分得到。

将热分析与其它技术联用对于解释 PA 的热降解及其机理是非常有利的^[18]。与质谱(MS)技术联用可得到与分解过程本身及衍生产物同步的信息,运用这种联用技术可收集 PA 整个降解过程中的主要老化产物,在扫描模式下可选定被检测物质范围,在选择离子检测模式下可确定物质种类。与 IR 联用对于热降解的研究也是必要的,通过波长范围的确定可详细说明整个过程被追踪的痕量产物。

5 色谱分析技术

色谱分析技术是一类分离分析方法,在 PA 老化研究中主要采用尺寸排除色谱(SEC)和气相色谱(GC)等方法来研究其组成及分子量分布。

SEC 又称凝胶渗透色谱(GPC),是利用多孔填料将溶液中的高分子按尺寸大小进行分离从而得出分子量分布的一种技术。曾有报道^[22]认为,在 N-三氟乙酰含量高于 0.95% 时 SEC 分析能给出最准确的分子量。D. Forsstrom 等^[23]在研究 PA6 薄膜热氧稳定性的 9 种分析方法中就用了 SEC,通过试验可以确定平均分子量有一个极限值为 15 000 ~ 19 000。PA 的水解降解也可用 SEC 来进行分析^[24],研究发现水解老化开始阶段聚合度没有提高,说明整个样品是均匀降解的。

GC 是重要的近代分析手段之一,它可对气体物质或可在一定温度下转化为气体的物质进行检测分析,检测准确快速。GC 能够提供与组分含量有关的信息,而 MS 能够提供分子量和结构的信息,从某种意义上说这两种分析技术互补,把它们联用可对 PA 的热降解产物进行鉴别^[18],可对经

过氧化的 PA6 样品的水解产物进行分析鉴定^[25]。

6 扫描电子显微镜(SEM) 技术

SEM 是观察材料微观组织形貌最直接最有效的工具。对于不导电物质,在其表面喷金后也可用 SEM 观察微观结构。

A. Jain 等^[11]采用 SEM 观察老化前后 PA66 纤维的结构,发现随着老化时间的延长纤维表面出现了孔洞、纵向损伤等现象。

徐信等^[25]采用 SEM、IR、DSC 和拉伸应力-应变曲线多种手段相结合的方法表征了经紫外光辐照的高密度聚乙烯(HDPE)与 PA6 的相容性。从 SEM 照片发现随紫外光辐照时间的增加,PA6 的粒径减小,与 HDPE 间的界面作用加强,相应地在共混物的拉伸应力-应变曲线上出现屈服点;DSC 数据显示两组分的 T_g 差减小,在一定辐照时间内 HDPE 与 PA6 相容性较好。M. Kozako 等^[26~28]用 SEM 系统研究了 PA 纳米复合材料由部分放电造成的降解,他们把降解表面的粗糙度作为降解的指数,通过分析 3 种不同的降解过程,得出纳米复合材料的优势及部分放电造成降解的机理,同时指出纳米复合材料能抵抗部分放电是由于存在与表面平行的盘状微粒,这种微粒生长在硅酸盐层外部,阻止了放电对 PA 表面的腐蚀。

7 其它分析技术

7.1 化学发光(CL) 法

CL 法是用灵敏的光电倍增管测量伴随有机高分子氧化产生的弱光,尽管详细的发光机理还有待于探讨,但 CL 在高聚物的固态氧化研究中已有广泛的应用。D. Forsström 等^[29]将 CL 技术用于 PA6 膜的热氧化稳定性研究。未稳定的和稳定的 PA6 膜的 CL 强度-时间曲线显示,CL 强度基本呈 S 形上升达到一个最大值,这一最大值发生的时间对应着断裂应变的下降。加入稳定剂的 PA6 的发光强度较低,达到最大值的时间较长。CL 强度与氧气吸收速率不具有直接相关性,但在有氧环境中的 CL 强度似乎与过氧化物的含量相关。P. Cerruti 等^[30,31]系统研究了 PA66 氧化的 CL 现象及金属盐对 CL 的影响。B. Lanska 等^[32~34]则分别研究了 PA 的 3 种 CL 情况:伴随着内酰胺基自氧化的发光,伴随着与分子端基含量相关的内酰胺基热氧化的发光,伴随着用抗氧化剂稳定的 PA 内酰胺基热氧化的发光。在应力条件下注模 PA66 也可发生 CL, K. Jacobson 等^[35]研究了这种条件下热发光对应力 CL 测量的影响。

7.2 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI - TOF - MS)

MALDI - TOF - MS 是近年来发展起来的一种新型质谱, MALDI - TOF - MS 仪器主要由基质辅助激光解吸电离离子源(MALDI) 和飞行时间质量分析器(TOF) 两部分组成,其中核心技术是依据质量电荷之比(m/z) 的不同来进行检测,能精确测定分子质量,灵敏度和分辨率均较高,且简单、高效。C. Puglisi 等^[36]从 PA66 热氧化产生的凝胶的 MALDI -

TOF - MS 特征得到 PA66 的热分解过程,发现了 N, N 取代氨基的存在, PA6 只形成亚胺基,导致分支结构而不是交联。

7.3 固相微萃取(SPME)

SPME 是一种相对较新的试样分析前处理萃取技术,1990 年首次由 C. L. Arthur 等^[37]提出,它是将涂有聚合物的纤维直接插入水相或液体/固体样品基质的顶部空间,根据降解产物在纤维和基质中分配系数不同而使其从基质中分离出来。M. Gruning 等^[38]利用这种技术萃取不同氧化时间的 PA66 降解产物,然后用 GC - MS 鉴别,得到 PA66 在相对低温条件下长期热氧化的机理,发现热氧化降解首先从与 N 相邻的亚甲基开始,并始终在 PA66 链的己二胺单元发生。

8 结语

从各种现代分析技术在 PA 老化研究中的应用特点来看,PA 的老化分析已不再是单一技术的使用,而是多种分析测试技术的综合运用。因此,要系统研究 PA 老化前后的结构变化、物理和化学特性,就必须了解分析测试技术特别是现代分析技术的特点,灵活运用多种分析测试手段,从而获取最直接、最全面的信息。相信随着现代分析技术的发展和测试手段的不断完善,随着研究人员综合知识水平的不断提高及多学科知识的综合利用,PA 的老化研究必将得到更深入的发展。

参考文献

- Ghosh S, et al. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67: 427
- Jacobson K, et al. Polymer Degradation and Stability, 1999, 65: 449
- 秦怀礼,等. 高等学校化学学报, 2004 (1) : 208
- Thanki P N, et al. Polymer, 1998, 39(25) : 6363
- Lemair J, et al. Polym Deg Stab, 1991, 33: 277
- Renschler C L, et al. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 1125
- Renschler C L. J Mater Sci Letters, 1985(4) : 707
- 李荣福,等. 高分子学报, 2000(2) : 136
- Chase B D, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 1997, 76: 190
- Matsui H, et al. Polymer, 2001, 42(13) : 5625
- Jain A, et al. Journal of Materials Science, 2002, 37: 2623
- Jahromi S, et al. Polymer, 2003, 44: 25
- Rhee S, et al. Polymer, 2002, 43 (22) : 5903
- Chavarria F, Polymer, 2004, 45(25) : 8501
- Litvinov V M, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2004, 205(13) : 1721
- Alam, et al. Polymer, 2003, 44(21) : 6531
- Krejsa, et al. Macromolecules, 1997, 30(16) : 4695
- Herrera M, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000, 59: 385
- 王玉东,等. 郑州大学学报(自然科学版), 1997, 29(3) : 63
- 王玉东,等. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3) : 78
- Inoue M. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1963 (1) : 2697
- Biagini E, et al. Makromol Chem, 1983, 184: 1213
- Forsstrom D, et al. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67: 69

- 24 Chaurpant N, et al. Polymer, 1998, 39(6-7): 1375
- 25 徐僊,等. 高分子材料科学与工程, 1996(4): 78
- 26 Kozako M, et al. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2004, 833
- 27 Kozako M, et al. 2004 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2004. 398
- 28 Kozako M, et al. 2003 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2003. 75
- 29 Forsström D, et al. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67(2): 255
- 30 Cerruti P, et al. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82: 477
- 31 Cerruti P, et al. Polymer Degradation and Stability, 2004, 84: 199
- 32 Lanska B, et al. Polymer Degradation and Stability, 2001, 72: 249
- 33 Lanska B, et al. Polymer Degradation and Stability, 1999, 66: 433
- 34 Rychla M, et al. Polymer Degradation and Stability, 1998, 61: 119
- 35 Jacobson K, et al. Polymer Degradation and Stability, 1999, 65: 107
- 36 Puglisi C, et al. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78(2): 369
- 37 Arthur C L, et al. Anal Chem, 1990, 62: 2 145
- 38 Gruning M, et al. Journal of Chromatography A, 2001, 932: 1

APPLICATION OF MODERN TESTING TECHNOLOGY IN POLYAMIDE AGING RESEARCH

Lü Guiying^{1,2}, Zhu Hua¹, Lin An¹, Gan Fuxing¹

(1. College of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, China;

2. School of Chemical and Material Engineering, Huangshi Institute of Technology, Huangshi 435000, China)

ABSTRACT The latest advance of testing technologies such as spectral analysis, X-ray diffraction, nuclear magnetic resonance, thermal analysis, chromatographic analysis and scanning electron microscope in polyamide aging was summarized. The description involved how to use these technologies in analysing polyamide aging was detailed. It was pointed out that multiform testing technologies should be applied synthetically in analysing polyamide aging.

KEYWORDS testing technology, polyamide, aging, research

全球导电聚合物需求稳步增长

据欧洲商业通讯公司(BCC)最新研究报告显示,2006年全球导电聚合物消费量将比2005年增长10%以上,从7万t增加到7.75万t。预计到2011年,全球导电聚合物消费量有望达到近11万t,年均增长速度超过7%。

BCC发布的报告指出,全球导电聚合物需求快速增长是受到了电子工业新应用领域的刺激,如平板显示器、太阳能电池和有机发光二极管等应用领域。至目前,在全球市场占统治地位的导电聚合物材料还是一种填充有导电添加剂如碳纤维的聚合物,但一些天生固有的导电聚合物(ICPs)如聚吩和聚苯胺等正在快速被市场接受。预计到2011年,ICPs市场需求量将达到2400t,比目前增长一倍以上。

(工程塑料网)

环氧树脂工艺品新型复合材料问世

一种新型的环氧树脂工艺品新型复合材料日前问世。该产品为水性环氧树脂基粉末状材料,不含有害元素和有机溶剂,不易燃不易爆,无毒无味,生产过程不会排放任何有害物质。据介绍,它在使用时加水调和即可、使用方便,消泡后一般无需抽真空,浇注过程可不用脱模剂,能简化后处理工艺,且固化时间短、收缩率小、成品率高,而成本则只有传统树脂材料的一半。传统的工艺品树脂一般采用不饱和聚酯树脂,生产过程会排放有害物质,危害人体健康且成本高、利润薄。

(工程塑料网)

尼龙612合成技术开发项目通过鉴定

由中石化巴陵石化有限责任公司技术中心承担的尼龙612合成技术开发项目最近通过了中石化集团公司的技术鉴定。该技术采用环己酮氧化法合成十二碳二酸,再由十二

碳二酸与己二胺熔融缩聚合成尼龙612树脂。产品已成功应用于高档牙刷丝、工业刷丝、工程塑料等方面。

专家一致认为,该技术先进合理,产品性能达到了国外同类产品的水平,属国内领先水平,具有广阔的市场前景。

(馥梅)

日本东丽公司扩大PAN基碳纤维生产能力

日本东丽公司称,计划在2007年8月前对位于法国Abidos的聚丙烯腈(PAN)基碳纤维厂扩大生产能力。据悉,将新增800t/a碳纤维生产线,届时该厂的碳纤维生产能力将达到3400t/a。

东丽公司估计,目前全球PAN基碳纤维需求约2.5万t/a,年均增长率约10%。东丽公司目前在全球的PAN基碳纤维生产能力为9100t/a,装置主要分布在日本、法国和美国。到2007年8月,东丽公司在全球的碳纤维生产能力将增加到1.39万t/a。

(晓华)

仕诚中空阳光板生产线通过鉴定

广东仕诚塑料机械有限公司开发的中空阳光板生产线最近通过鉴定。

该生产线是在充分吸收意大利先进技术和工艺基础上,结合国内实际情况研发的,具有国内先进水平。该生产线配有专用挤出机、液压换网器、熔体计量泵、共挤分配器、模头、定型模和其它辅助设备,分为真空定型、冷却、牵引、切割、卸料等部分。同时采用了360°模拟锥体设计的专用螺杆,并与多层共挤复合模具配套使用。该生产线具有挤出速度快、均匀、冷却效果好、共挤流道合理、自动化控制程度高等优点,可保证高速、稳定地连续生产不同规格的优质中空阳光板。

(英士)