

尼龙 1010 热氧降解过程与动力学研究

朱诚身* 林木良 李卓美

(中山大学测试中心/高分子研究所, 广州 510275)

摘要 用 TG—DTG 法研究尼龙 1010 在空气流中的热氧降解过程和动力学. 发现尼龙 1010 的热氧降解过程由 3 个紧连的步骤组成, 随升温速率提高, 降解温度的变化比较复杂, 对应于各 DTG 峰时的降解率则呈峰值变化, 但对总降解率影响不大, 降解过程中均有约 6% 的残碳存在, 用 Coats—Redfern 方程进行动力学处理, 确定尼龙 1010 热氧降解的表观反应级数为 1.1 级, 反应活化能为 313.3 kJ/mol.

关键词 尼龙 1010, 降解过程, 降解动力学

分类号 O 631.33

聚合物在空气中放置引起的老化, 其主要因素之一是热, 而氧则起着加速老化的作用, 特别是在高温下, 会引起分子链断裂, 交联等变化^[1]. 因此热氧化稳定问题对于有机聚合物来说是极其重要的^[2]. 热氧降解过程和动力学的研究, 则是热氧化稳定的基础.

本文利用 TG—DTG 法研究了尼龙 1010 在空气流中的热氧降解过程, 考查了升温速率对降解温度和降解率的影响; 利用 Coats—Redfern 方程^[3]进行动力学处理, 求得了热氧降解反应的动力学参数.

1 实验部分

1.1 实验样品

尼龙 1010 粒料: 开封化工三厂产品, I 型, $\eta_r = 2.1$, $T_m = 203^\circ\text{C}$.

1.2 TG—DTG 实验

仪器为 Perkin—Elmer TGS—2 型热重分析仪. 取 5~6mg 样品于 TG 分析仪中, 空气流量为 40ml/min, 以 4~28 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率(β)由室温升到约 540 $^\circ\text{C}$, 得到 TG 和 DTG 曲线.

1.3 动力学数据处理

按 Coats—Redfern 方程

收稿日期: 1992-09-09, 修改稿收回日期: 1993-03-15

* 现在在河南省郑州大学化学系工作

$$\ln[F(\alpha)] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

当反应级数 $n \neq 1$ 时, $\ln[F(\alpha)] = \ln[(1 - (1 - \alpha)^{1-n})/T^2(1-n)]$,

当 $n = 1$ 时, $\ln[F(\alpha)] = \ln[-\ln(1 - \alpha)/T^2]$

式中 E 为反应活化能, A 为频率因子, β 为升温速率, R 为气体常数, α 为反应程度, T 为绝对温度. 给出不同的 n 值, 用最小二乘法进行线性拟合, 以 $\ln[F(\alpha)] \sim 1/T$ 作图得直线, 相关系数最大时的 n 值即为所要求的表观反应级数, 由相应直线的斜率和截距可分别求得热氧降解反应的活化能 E 与频率因子 A .

2 结果与讨论

2.1 热氧降解步骤

尼龙 1010 的 TG-DTG 曲线如图 1 所示. 曲线上大多有几个小的转折, 而不是一条平滑曲线. 终点前所有升温速率均有一向增重方向的转折, 在 DTG 曲线上(图 2)都有对应于此转折的 DTG 峰.

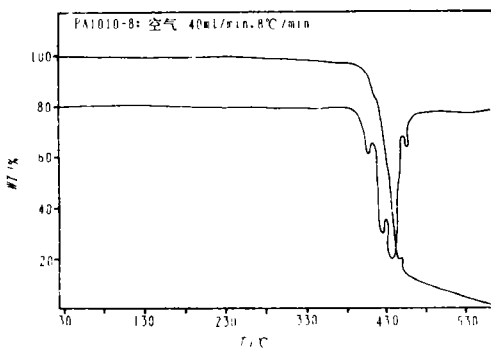


图 1 升温速率为 8°C/min 时尼龙 1010 的 TG-DTG 曲线

Fig. 1 The TG-DTG curves of Nylon 1010 at 8°C/min of heating rate (β)

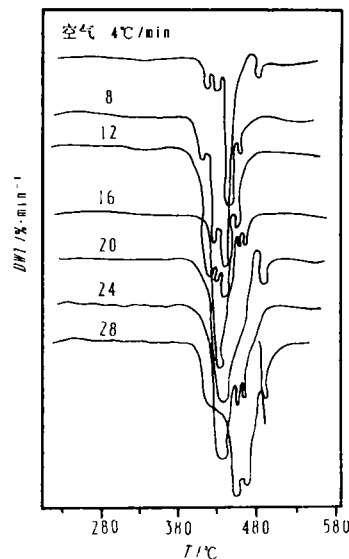


图 2 尼龙 1010 在空气中在不同升温速率 (β) 时的 DTG 曲线

Fig. 2 The DTG curves of Nylon 1010 in air at various heating rates (β)

此外对应于 TG 曲线上的小的转折, 在 $\beta = 4, 8, 12$ °C/min 时, 在最大的 DTG 峰前有 2 个小的 DTG 峰; $\beta = 16$ °C/min 时, 在主 DTG 峰后有 2 个小的 DTG 峰或肩峰; $\beta = 28$ °C/min 时, 主峰两侧各有 1 个小 DTG 峰. 因此, 除终点前对应于增重转折的 DTG 峰无法解释外, 尼龙 1010 DTG 曲线可分为 3 个阶段, 它们的失重峰温从低到高对应的峰值温度为

T_1, T_2, T_3, T_p 者随升温速率的变化情况示于图 3. 由此可见,尼龙 1010 的热氧降解过程不是单一的无规断链过程,同时伴随有其他反应发生,如发生各种交联反应和不同类型的交联物的降解等.

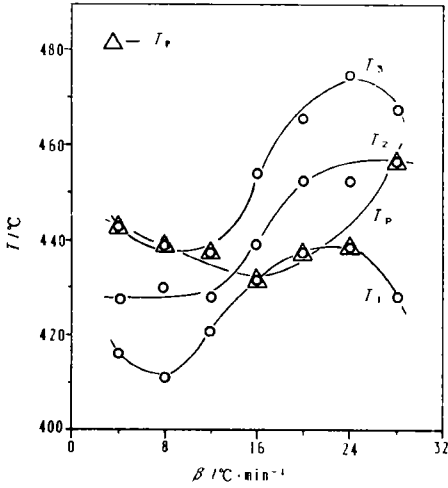


图 3 DTG 峰温与升温速率的关系

Fig. 3 Relation between DTG peak temperature and heating rate

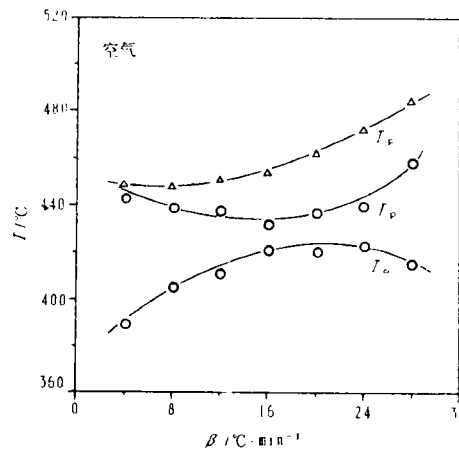


图 4 在空气中尼龙 1010 的降解温度与升温速率(β)的关系

Fig. 4 Relation between degradation temperatures and heating rate (β) for Nylon 1010 in air

2.2 升温速率对降解温度的影响

降解温度可由 TG 曲线上用双切线法求得的外推降解始点温度 T_o 和终点温度 T_f , 以及最大失重速率时温度 T_p . 由图 4 可见, T_o 随 β 增大而逐渐升高, 至 24 C/min 后又略下降, 但总的趋势是升高; T_p 随 β 增大先是降低, 然后升高; 而 T_f 随 β 增大则是单调上升. 关于 β 对各降解峰峰温的影响如图 3 所示. 从该图可见, 随 β 升高 3 条曲线的形状相似, 只是 T_1 和 T_3 随 β 增大先高到低, 再升高后又降低, 但总的趋势是升高. T_2 随 β 增大基本上是单调升高. 该图还给出了最大失重速率温度与各 DTG 峰的关系, 在 $\beta \leq 12$ C/min 时, T_p 为 T_3 峰, 即最大失重速率峰为最后一个峰; 而 $\beta = 16 \sim 24$ C/min 时, T_p 为 T_1 峰, T_2 和 T_3 是两个肩峰; $\beta = 28$ C/min 时, T_p 为 T_2 峰.

2.3 升温速率(β)对降解率的影响

图 5 给出了尼龙 1010 在空气中最大失重速率时的失重率 c_p 和和外推终点失重率 c_f 与升温速率(β)的关系曲线. 随 β 升高, c_p 先是升高, 然后降低, 又再升高; 而 c_f 先是略升高, 到 $\beta \geq 16$ C/min 后即趋平衡 ($\sim 91\%$). 升温到 530 C 时的失重率均为 94% 左右, 不随 β 改变, 其残碳含量约为 6%. 图 6 给出了 3 个 DTG 峰温时的失重率 c_1, c_2, c_3 随 β 的变化情况, 可见均为峰状变化, 与文献^[3]的结果一致. 两条曲线对应点之间的差值, 即为每个降解过程的失重率. 图中还给出了最大失重速率时失重率 c_p 在 3 个峰中所处的位置. 在 β

$\leq 12^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, c_P 为 c_3 , 说明早期失重慢; 而 $\beta = 16, 20, 24^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, c_P 为 c_1 , 且均 $< 36\%$, 说明开始失重不久就达到最大失重速率, 早期失重快; $\beta = 28^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, c_P 为 c_2 , 刚好在总失重率中点(47%)附近。

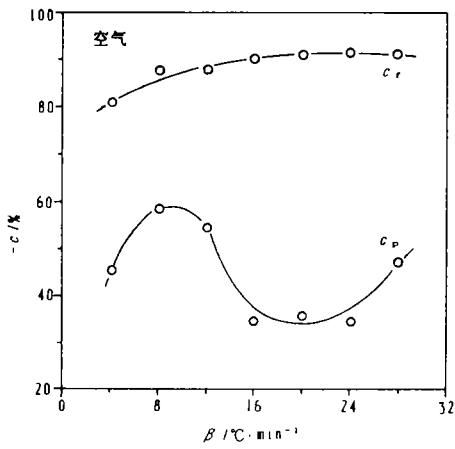


图 5 尼龙 1010 热氧降解失重率与升温速率(β)的关系

Fig. 5 Effect of heating rate (β) on the weight lose ratio ($-c\%$) for Nylon 1010 in thermal oxidation degradation

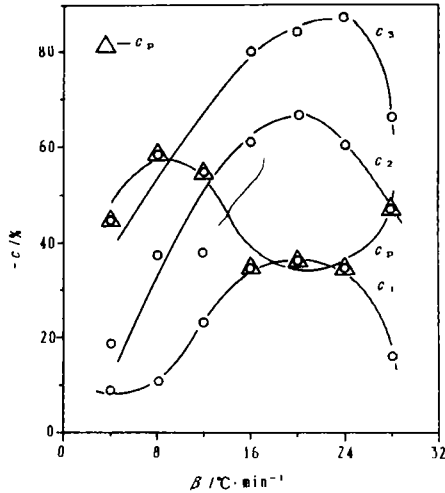


图 6 在 DTG 峰温时的失重率与升温速率(β)的关系。

Fig. 6 Effect of heating rate (β) on the weight lose at DTG peak temperatures

2.4 反应动力学

图 7 为 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率时尼龙 1010 的热氧降解动力学曲线, 可见线性较好, 相关系数为 $R = 0.996$, 符合 Coats - Redfern 方程. 由此求得的不同升温速率时热氧降解动力学参数列于表 1. 不同升温速率时求得的相关系数最大的 $R > 0.98$, 线性较好, 其对应的 n 值在 $1.0 \sim 1.2$ 之间, 平均值为 $n = 1.08 \pm 0.06$, 接近于 1.1 , 因此尼龙 1010 热氧降解表观反应动力学级数可认为是 1.1 级. 由此求得的活化能, 在 $\beta \leq 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时变化不大, 平均值为 $325.5 \pm 17.5 \text{ kJ/mol}$; β 更高时 E 值降低, 总的平均值为 $313.3 \pm 25.1 \text{ kJ/mol}$. 频率因子随 β 的变化规律不明显, 其数值大多在 $10^{21} \sim 10^{23}$ 数量级.

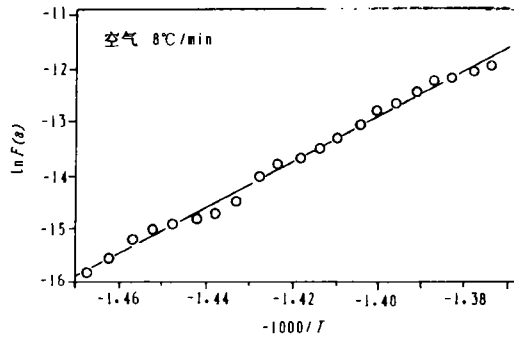


图 7 尼龙 1010 热氧降解动力学曲线($\beta = 8^\circ\text{C}/\text{min}$)

Fig. 7 The thermal oxidation degradation kinetic curve of Nylon 1010 according to the Coats - Redfern equation ($\beta = 8^\circ\text{C}/\text{min}$)

表 1 尼龙 1010 在空气中热氧降解的动力学参数

Tab. 1 The thermal oxidation degradation kinetic parameters of Nylon 1010 in air

$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	4	8	12	16	20	24	28	平均
n	1.02	1.10	1.19	1.11	1.03	1.10	1.03	1.08
$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	323.4	351.5	315.5	336.8	300.4	294.1	271.5	313.3
A	4.04	4.20	1.20	1.09	7.15	2.02	4.80	
	0.1022	0.1025	0.1023	0.1023	0.1021	0.1021	0.1018	
R	0.981	0.996	0.983	0.986	0.994	0.991	0.997	

参 考 文 献

- 1 栗原福次著. 塑料的老化. 吴三硕译. 北京:国防工业出版社,1977
- 2 霍金斯 W L 著. 聚合物的稳定化. 吕世光译. 北京:轻工业出版社,1986. 34
- 3 Coats A W, Redfern J R. Nature, 1964, 201:68

Study on the Thermal Oxidation Degradation Process
and Kinetics of Nylon 1010

Zhu Chengshen* Lin Muliang Li Zhuomei

Abstract TG and DTG techniques were used to study the thermal oxidation degradation process and kinetics of Nylon 1010 in air. It has been found that the thermal oxidation degradation process of Nylon 1010 is of three steps. The degradation temperatures and degrees of degradation at various degradation steps are affected by the heating rate. however, the total degrees of degradation of Nylon 1010 for each heating rate are very similar, i. e. about 94% at 530°C. Treated with Coats—Redfern equation we found that the apparent degradation reaction order of Nylon is 1.1 and the activation energy of degradation reaction is 313.3 kJ/mol.

Keywords Nylon 1010, degradation process, degradation kinetics

* Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052