

PA6/CaCl₂ 复合物的络合机理研究*

熊祖江¹ 李小宁¹ 贾清秀^{1**} 付中玉² 杨中开²

(北京服装学院 ¹服装材料研究开发与评价重点实验室 ²材料科学与工程学院 北京 100029)

摘要 通过负离子淤浆聚合制备了高相对黏度的聚酰胺6(PA6)粉末料,将其加入氯化钙甲酸溶液中制备不同的 PA6/CaCl₂ 单位链节摩尔比络合溶液.采用 X 射线光电子能谱(XPS)、红外分析方法研究了 PA6/CaCl₂ 复合物的络合机理.结果表明,复合物中钙原子与聚酰胺 6 分子链上的羰基氧原子发生配位作用,破坏了 PA6 本身的氢键,释放出自由 NH,而氯离子则与 NH 形成氢键.同时通过电导率测试推测氯化钙与酰胺键之间的配合形式为四配位或者六配位.

关键词 XPS, 络合机理, 配位数, 电导率

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)冻胶纺丝制备高强度高模量纤维的技术已在国内外实现工业化^[1,2],超高分子量聚丙烯腈(UHMWPA)^[3]和聚乙烯醇(UHMWPA)^[4]的冻胶纺丝技术研究也十分活跃,并取得好的研究成果.同样为柔性链且理论模量可达 263 GPa^[5],具有高耐热性、耐磨性的聚酰胺 6,却一直没有制备得到高强高模纤维,其主要原因是分子间氢键力太强,对未取向的初生丝难以像 UHMWPE 那样进行高倍拉伸.国内外许多研究人员通过增塑纺丝^[6]、干法纺丝^[7]、以及区域拉伸^[8]和退火^[9]等方法进行了探索,但拉伸比和纤维的力学性能均未得到显著提高.冻胶纺丝方面,也做了不少努力,像苯甲醇/PA6 冻胶体系^[10],甲酸/氯仿/PA6 体系^[11],卤化物/PA6 体系^[12],以及路易斯酸/PA6 体系^[13,14],都有一定的突破,最高的能够获得 6.2 倍的拉伸和 6.2 GPa 初始模量的纤维.路易斯酸体系主要是通过聚合物链中反应而产生络合结构,即可在拉伸过程中屏蔽氢键以得到预期的取向度,然后在取向态下恢复氢键.目前国内外关于聚酰胺分子间氢键的屏蔽研究中,最成功的是美国北卡罗来那州立大学采用路易斯酸对相对分子质量为 17.5×10^4 的 PA66 进行络合-解络合技术^[15,16],得到了初始模量为 30.1 GPa 的 PA66 纤维.然而,由于 GaCl₃ 的分子量比 PA66 的要小得多,在达到 1:1 的摩尔比时则出现加入的 GaCl₃ 量多于聚酰胺的量,同时 GaCl₃ 价格昂贵且活性很大,所以该

方法的应用受到了很大的限制.

在前人的研究基础上,本实验室通过加入氯化钙来部分屏蔽 PA6 中的氢键,并通过干法纺丝技术获得较好性能的 PA6 纤维^[17],但是对于氯化钙与 PA6 的络合机理却不是很了解.目前有不少人采用各种方法对氯化钙和 PA6 混合物的络合机理进行了研究,而运用 XPS 对其络合机理进行研究还没有看到. Sun^[18] 研究发现,在氯化钙的甲醇溶液中掺加 PA66 后,钙可能与尼龙分子形成配位结构.孟令明等^[19]用 CaCl₂ 和 PA6/66 络合,屏蔽 PA6/66 分子链中氢键的作用.通过红外光谱对 PA6/66-CaCl₂ 复合物进行了研究,推断 Ca²⁺ 的引入,破坏了酰胺键之间的氢键作用,与 C=O 基形成络合作用,游离出大量“自由”的 N—H 基与 Cl⁻ 形成氢键.成煦等^[20,21]通过 XRD、DSC 和在位红外等技术研究了 CaCl₂ 对 PA6 结晶的影响,做出了同样的推断. Turturro 等^[22]详细考察了不同 PA6/氯化钙络合物的 WXR 谱图、*T_g*、熔点、光学密度及力学性能等,并与 PA6/氯化锂络合物的性能做了对比,推断由于氯化钙与酰胺键之间较强的离子偶极作用,使得钙离子与 PA6 分子链中酰胺键上的氧发生了配位作用,从而形成了四配位或六配位结构.

X 射线光电子能谱(XPS)是利用 X 射线激发样品电子能量谱,主要用于分析样品表面元素及其价态.它是表面分析中最有效、应用最广的分析技术之一.应用 XPS 研究配合物能直接了解中心

* 2009-09-07 收稿,2009-12-18 修稿;国家自然科学基金(基金号 50803001)、北京市自然科学基金项目(基金号 2092012)、北京市科技新星计划项目(项目号 2008B06)以及引进人才科研项目(项目号 2008A-3)资助;** 通讯联系人,E-mail:jiaqingxiu@yahoo.com.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09308

离子内层电子状态及与之相结合的配体的电子状态和配位情况,可获得有关电荷转移的信息,对于中心离子的电子结构、配位键的形成及其性质等的研究,其结果很具有说服力. XPS 已广泛成为研究固体表面的化学组成的有力工具^[23]. 运用 XPS 技术能够为我们研究氯化钙和 PA6 的络合机理提供帮助,可以通过原子内层电子结合能的化学位移推测混合物中各原子的络合情况. 同时本文尝试通过溶液电导率的测量来研究 $\text{CaCl}_2/\text{PA6}$ 配位聚合物的配位数,从而为以后运用该体系进行冻胶纺丝制备高强高模 PA6 纤维打下基础.

1 实验部分

1.1 原材料

UHMWPA6 粉末,采用负离子淤浆聚合法制备,以 NaOH 为催化剂,二异氰酸酯为助催化剂,煤油为分散剂,按照一定的配比进行己内酰胺负离子淤浆聚合,在维持高真空度(20 ~ 30 Pa)的前提下,通过控制反应体系的温度(140 ~ 150℃)和催化剂用量来制备高相对黏度 PA6. 本实验用料相对黏度 $\eta_r = 22.46$ (用前在 70℃ 真空烘箱中烘干 24 h,相对黏度值由乌氏黏度计测得),自制;甲酸、氯仿均为化学纯,市售;无水氯化钙,化学纯,市售.

1.2 样品的制备

将甲酸溶剂加入锥形瓶中,再加络合剂氯化钙,待其充分溶解后向其中加入 PA6 粉末(CaCl_2 与 PA6 单位链节的摩尔比为 0.2),在氮气保护下低温溶胀、均匀溶解,静置脱泡,得到 $\text{PA6}/\text{HCOOH}/\text{CaCl}_2$ 络合溶液. 将该络合溶液倒在玻璃片上,用玻璃棒涂匀,在室温下使溶剂挥发,取下薄膜,放入真空烘箱中 80℃ 真空干燥 12 h 后取出,待测.

1.3 分析测试

用 Thermo VG ESCALAB 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测定材料的化学结合能. 采用美国 Nicolet 公司的 NEXUS 型 FTIR 傅里叶红外光谱仪测定样品络合前后的红外光谱,ATR 采样,扫描次数 64 次. 室温下,用 DDS-307 型电导率仪进行电导率测试,按一定比例配制 10 个不同浓度的 $\text{HCOOH}/\text{CaCl}_2$ 溶液,在室温下分别进行其电导率测试. 在与上述完全相同的 10 个不同浓度的 $\text{HCOOH}/\text{CaCl}_2$ 溶液中,依次加入相同重量的 PA6 粉末,溶解完全后按上述条件进行电导率测试. 电

极常数为 0.962.

2 结果与讨论

2.1 红外分析

取络合前后的冻胶液常温制膜做 FTIR 测试,所得结果见图 1,样品各基团的振动吸收频率见表 1. 由表 1 可知, $\text{PA6}/\text{CaCl}_2$ 冻胶样品与纯 PA6 相比, N—H 键伸缩振动峰由 3299 cm^{-1} 移动至 3285.52 cm^{-1} , 发生较大的红移; 酰胺 I 带的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰由 1638 cm^{-1} 移动至 1627.93 cm^{-1} , 有红移; 酰胺 II 带的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰由 1543 cm^{-1} 移动至 1554.41 cm^{-1} , 发生较大的蓝移. 这是由于正电荷诱导作用更强的钙离子取代 N—H 键与酰胺基团的 $\text{C}=\text{O}$ 发生络合作用, 限制了 N—H 的伸缩振动, 从而使其伸缩振动吸收峰向低波数移动; 同时由于游离出大量“自由”的 NH 基可能与 Cl^{-1} 形成氢键, 从而使得 NH 吸收峰向低波数方向移动, 和 XPS 的结合能变化吻合. 而钙离子和羰基形成的摩尔比原氢键更加稳定, 使得酰胺 I 带向低波数移动^[20], 同时由于钙离子正电荷对 $\text{C}=\text{O}$ 有更强的诱导作用, 使得 $\text{O}\cdots\text{H}$ 键和羰基的 $\text{p}-\pi$ 共轭作用减弱, 有利于 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动, 使得其振动吸收峰向短波方向移动. 同时测试了不同摩尔比的红外情况, 发现随着摩尔比的增加, 各个键振动强度都有明显增强, 但是 N—H 键、酰胺 I 带和酰胺 II 带的位移变化不明显.

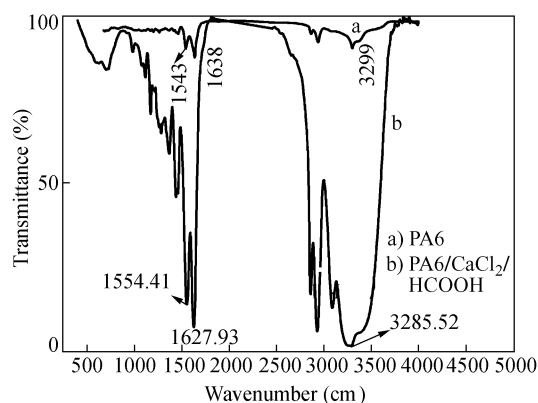


Fig. 1 FTIR spectra of the pure PA6 and $\text{PA6}/\text{CaCl}_2/\text{HCOOH}$ complex

Table 1 Data of IR absorption spectra for main groups of PA6 and $\text{PA6}/\text{CaCl}_2/\text{HCOOH}$ complex (cm^{-1})

Sample	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
Pure PA6	3299	1638	1543
$\text{PA6}/\text{CaCl}_2/\text{HCOOH}$	3285.52	1627.93	1554.41

尼龙 6 分子中除了羰基氧可以提供配位电子外,其中的 N 原子也可以提供配位电子.但由于 O 原子的电负性(3.44)比 N 原子的电负性(3.04)大,使 O 原子相比之下更容易参与配位.在低浓度和低摩尔比时候,钙离子数量有限,所以 O 优先配位的可能行更大.

2.2 XPS 表征

表 2 列出了纯 PA6、无水氯化钙及 PA6/CaCl₂ 配合物的内层电子结合能数据.由氧 1s 的 X 光电子能谱(XPS)发现,C=O 基团中的 O_{1s} 电子结合能在 PA6 的 XPS 谱中为 531.39 eV,但在 PA6/CaCl₂ 体系中却增加到了 531.75 eV.而 Ca²⁺ 的 2p 电子结合能,从在无水 CaCl₂ 中的 348.08 eV,位移到 347.5 eV,这一点可以说明 PA6 中的氧和氯化钙分子间发生了作用,这与红外光谱中酰胺 I 键发生红移的测试结果一致.

Table 2 Binding energy data (eV)

Sample	N _{1s}	O _{1s}	C _{1s}	Ca _{2p}	Cl _{2p}
Pure PA6	399.4	531.39	284.65	—	—
Pure CaCl ₂	—	—	—	348.08	198.9
PA6/CaCl ₂	399.74	531.75	284.83	347.5	197.34

X 射线光电子能谱的化学位移是反映内层电子结合能周围电子环境的变化^[24].在配合物形成中,给体非键轨道到受体未占有轨道的电子电荷转移,必然表现出给体原子的电子结合能升高,以及受体原子的电子结合能降低^[25].由此可知,PA6/CaCl₂ 体系中 C=O 的 O_{1s} 电子结合能比纯 PA6 中的谱高约 0.36 eV,可能是因氧 2p 轨道上孤电子对给予 Ca²⁺ 配位,而影响其 1s 电子结合能变大所致;同时因 O→Ca²⁺ 配位键有较多的 π^* 电子反馈成分,导致 O_{1s} 配位后价电子密度变化不大(如图 2).另外,Ca_{2p} 的电子结合能变化不大,仅降低 0.58 eV(如图 3).这似乎是由于 C=O 中氧的孤电子对填入了 Ca²⁺ 最外电子层 4s、4p 空轨道与配位体孤电子对轨道所组成的分子轨道 a₁、t₂,对 Ca²⁺ 内层 2p 电子结合能影响较小的反映^[26].

Cl_{2p} 的结合能从无水氯化钙中的 198.9 eV,位移到 197.34 eV,降低了 1.56 eV,同时强度发生了较大的变化(如图 4).Ca²⁺ 和 Cl⁻ 的结合能明显降低,说明有电子给体的参与,这从另一方面也验证了聚酰胺 6 中 C=O 中的氧的配位的作用.因为配体电子向中心钙离子转移,钙电负性减小,Ca-Cl 的电子云更偏向 Cl,导致 Cl 外层电子密度增加,Cl 结合能随之减小.同时氯的电负性比

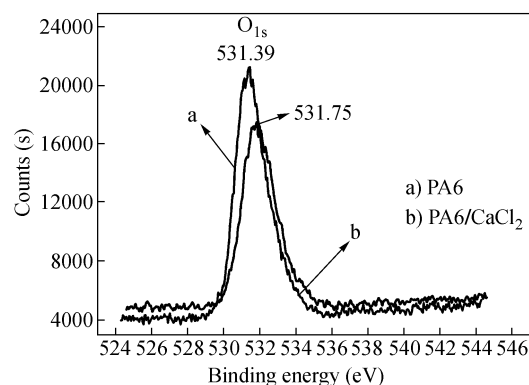


Fig. 2 XPS spectra of O_{1s}

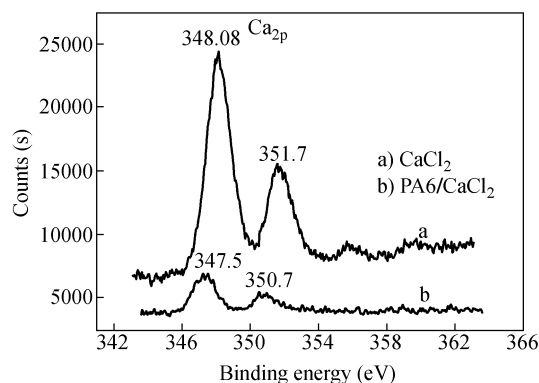


Fig. 3 XPS spectra of Ca_{2p}

氢和氮都要大,所以氯离子和 N—H 形成了氢键,使得电子云向 Cl 原子偏移,这也是导致 Cl 外层电子密度增加,Cl 结合能随之减小的原因;同时氮的电子密度有所减少,所以其电子结合能升高(如图 5).在红外谱图中 N—H 的红移也说明了这一点.该观点和孟令明等^[19]研究的氯化钙和 PA6/66 的机理有一定的吻合.

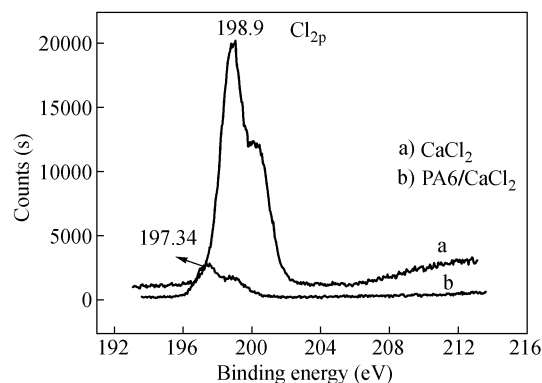
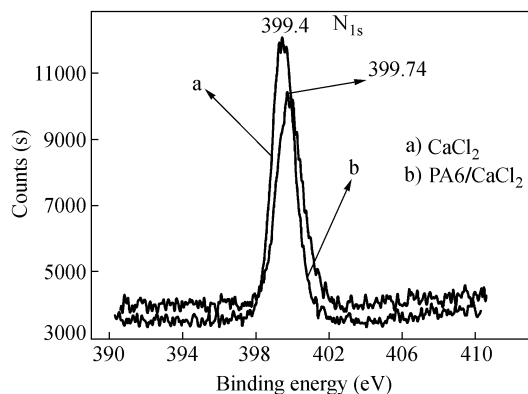
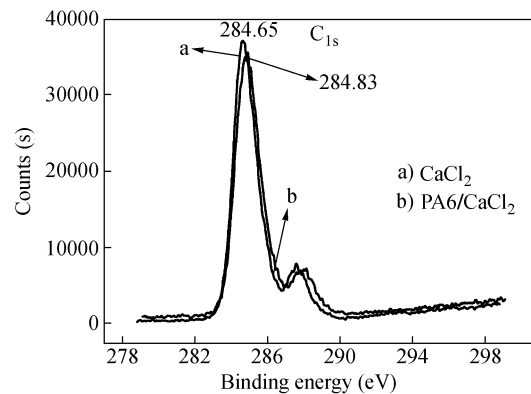


Fig. 4 XPS spectra of Cl_{2p}

对于 C_{1s}来说,其结合能、峰形以及峰强度几乎没有什么变化(如图 6).由于 C=O 和 Ca²⁺ 的

Fig. 5 XPS spectra of N_{1s} Fig. 6 XPS spectra of C_{1s}

p- π 共轭效益使得其中的 C 的电子密度移向 Ca^{2+} 端而有一定的减少,所以 C_{1s} 的结合能有一定的升高.

PA6 酰胺基团与氯化钙的配位数目无法通过 XPS 来测量,后面将通过电导率的测试推导其配位数

2.3 PA6/ $CaCl_2$ 冻胶体系配位数的测定

金属的导电能力通常是以其电阻表示,然而对于电解质溶液,一般更习惯于采用电导率值作比较^[26]. PA6/HCOOH 溶液、 $CaCl_2$ /HCOOH 溶液及 PA6/ $CaCl_2$ 冻胶体系电导率的测定数据如表3

所示. PA6 的甲酸溶液电导率很低,表明 PA6 在甲酸中主要是以分子形式存在,但也存在部分离子态. 当氯化钙浓度较低时, $CaCl_2$ /HCOOH 溶液的电导率也很低,随着氯化钙浓度的增加,氯化钙甲酸溶液的电导率增加,但由图 7 可知,曲线斜率小于 1,即电导率增加幅度与浓度增加幅度并不成正比. 这说明氯化钙在甲酸中并没有完全解离,存在解离平衡. 而向 $CaCl_2$ 甲酸溶液加入 PA6 时,可以发现其混合溶液的电导率明显地增大. 显然,这也是 $CaCl_2$ 与 PA6 在甲酸中发生配位反应的判据.

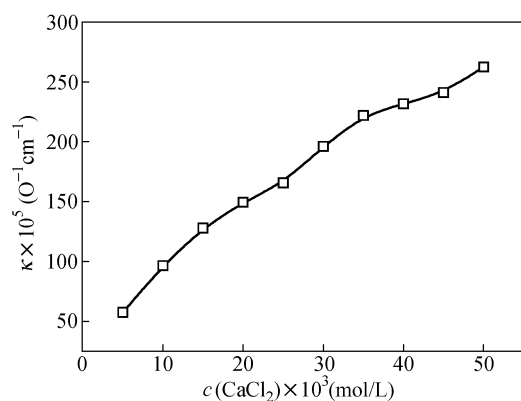
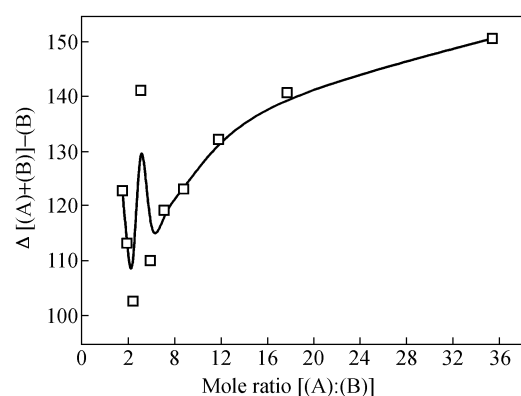
Table 3 The relation for conductivity and conductivity difference of PA6/ $CaCl_2$ and $CaCl_2$ with their concentrations

No.	—CONH— of PA6 (A)		$CaCl_2$ (B)		(A) + (B)		$[(A) + (B)] - (B)$
	c (mol)	$c \times 10^3$ (mol)	$k^* \times 10^5$ (s cm^{-1})	mol ratio $[(A):(B)]$	$k^* \times 10^5$ (s cm^{-1})	$k^* \times 10^5$ (s cm^{-1})	
1	0.1769	5	56.8	35.4	207.8	150.9	
2	0.1769	10	90.8	17.7	231.8	141.0	
3	0.1769	15	127.2	11.8	259.7	132.5	
4	0.1769	20	159.4	8.8	282.8	123.4	
5	0.1769	25	192.2	7.1	311.7	119.5	
6	0.1769	30	209.7	5.9	320.0	110.3	
7	0.1769	35	230.9	5.1	372.3	141.4	
8	0.1769	40	274.2	4.4	377.1	102.9	
9	0.1769	45	294.4	3.9	407.9	113.5	
10	0.1769	50	309.8	3.5	432.9	123.1	

* Had deducted the conductivity k of blank solution: HCOOH (98%), 11.669×10^{-5} s cm^{-1} ; PA6/HCOOH (98%), 98.7×10^{-5} s cm^{-1}

向氯化钙甲酸溶液中加入 PA6 时,一方面 PA6 会和钙离子络合,从而破坏氯化钙的解离平衡,使得原先没有解离的氯化钙部分发生解离,增大整个体系的可迁移离子数目;另一方面,由于氯化钙的存在加速了 PA6 在甲酸中的溶解,在二者发生络合配位的同时,PA6 本身的解离度也会加大,这也可以增大整个体系的可迁移离子数目. 这两个因素均会导致整个体系电导率的上升. 需要

注意的是,PA6 与钙离子形成的络合体存在一个饱和配位值. 在二者没有达到饱和配位时,该络合体具有较高的离子效应,但二者达到饱和配位时,这种离子效应则处于最低状态. 这种络合体离子效应的变化会影响整个体系电导率的增长幅度. 从图 8 可以看出,随着氯化钙和 PA6 摩尔比的增加,其溶液电导率的变化幅度(ΔC)发生有趣的变化. 在摩尔比接近 4 或 6 的时候 ΔC 曲线出现了

Fig. 7 Conductivity versus concentration of CaCl₂Fig. 8 Δ conductivity versus mol ratio [(A):(B)]

转折,说明在此摩尔比下,氯化钙和PA6的配位反应达到饱和,也就是氯化钙和PA6中的酰胺间

之间达到了络合平衡,从而使得配位作用对电导率增长幅度的贡献最小.当摩尔比继续升高的时候,电导率继续升高,主要是由于PA6的量不断地增加,使得电导率升高.从上述结果中可以推断出,1个Ca²⁺与大约4个或6个PA6链节单元相结合,即CaCl₂/PA6是四配位或六配位体.该结果与Turturro等^[22]通过WXR、*T_g*、熔点等研究得到的推断结果类似,他认为四配位与六配位都是合理的,但没有指出哪种配位体更为稳定或者是否有两种配位体并存的情形存在.同时可知氯化钙常见的配位数为4或6(如CaCl₂·4H₂O和CaCl₂·6H₂O),所以本实验出现4和6配位是合理的.但由于实验条件的限制,无法论证两种配位体存在的临界浓度.

3 结论

通过X射线能谱仪对氯化钙、PA6粉末和CaCl₂/PA6冻胶膜进行了测试,探讨了CaCl₂/PA6的络合机理,并运用了红外技术进行了验证.发现氯化钙和PA6形成冻胶的机理是,Ca²⁺进入酰胺6中和C=O键进行了配位络合,打断了PA6本身的氢键,形成了比氢键更加稳定的配位键,同时释放的N—H键和Cl⁻形成了氢键.在此氯化钙的浓度下,Ca²⁺并没有和N元素发生络合.同时通过电导率的测试,推导出氯化钙和PA6的配位是四配位或六配位.

REFERENCES

- Smith P, Lemstra P J. Colloid & Polymer Sci, 1980, 258: 891 ~ 894
- Sakamoto G, Fukushima Y. US patent, 20070237951 A1. 2007-10-11
- Chae H G, Minus M L, Rasheed A, Kumar S. Polymer, 2007, 48(13): 3781 ~ 3789
- Yamaura K, Kumakura R. J Appl Polym Sci, 2000, 77: 2872 ~ 2876
- Manley T R, Martin C G. Polymer, 1973, 14: 632
- Postema A R, Smith P, English A D. Polym Commun, 1990, 31: 444 ~ 447
- Gogolewski S, Pennings A J. Polymer 1985, 26: 1394 ~ 1400
- Zachariades A E, Porter R S. J Appl Polym Sci, 1979, 24: 1371 ~ 1382
- Chuah H H, Porter R S. Polymer, 1986, 27: 1022 ~ 1029
- Cho J W, Lee G W, Chun B C. J Appl Polym Sci, 1996, 62: 771 ~ 778
- Matsuo M, Sato R, Yanagida N, Shimizu Y. Polymer, 1992, 33: 1640 ~ 1648
- Acierno D, LaMantia F P, Polizzotti G, Ciferri A. J Polym Sci: Polym Phys Ed, 1979, 17: 1903 ~ 1912
- Roberts M F, Jenekhe S A. Chem Mater, 1990, 2: 224 ~ 226
- Kotek R, Tonelli A E, Vasanathan N. National Textile Center Annual Report, 2001, M01 ~ S03
- Vasanathan N, Kotek R, Jung D W, Shin D, Salem D R, Tonelli A E. Polym Prepr, 2004, 45: 787 ~ 788
- Vasanathan N, Kotek R, Jung D W, Shin D, Tonelli A E, Salem D R. Polymer, 2004, 45: 4077 ~ 4085
- Yin Huihui (尹会会), Li Xiaoning (李小宁), Yang Zhongkai (杨中开), Fu Zhongyu (付中玉), Li Xiaoling (李晓玲). China Synthetic Fiber Industry (合成纤维工业), 2009, 32(3): 15 ~ 17

- 18 Sun B H. Chinese J Polym Sci, 1994, 12(1): 57 ~ 65
- 19 Meng Lingming(孟令明), Huang Jinhe(黄锦河), Lin Zhiyong(林志勇), Qian Hao(钱浩). Chemical Engineering & Equipment(化学工程与装备), 2007, 3: 20 ~ 26
- 20 Cheng Xu(成煦), He Qijia(何其佳), Zhang Aimin(张爱民). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(3): 295 ~ 298
- 21 Cheng Xu(成煦), He Qijia(何其佳), Zhang Aimin(张爱民). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2002, 18(6): 137 ~ 140
- 22 Turturro A, Russo S, Antolini E. Polymer, 1989, 30: 1099 ~ 1104
- 23 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, Moulder J. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Minnesota: Perkin Elmer Corporation(Physical Electronics), 1979. 1 ~ 28
- 24 Liu Shihong(刘世宏), Wang Danghan(王当慈), Pan Chenghuang(潘承璜). X ray photoelectron Spectra Analysis(X 射线光电子能谱分析). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1988. 46 ~ 46
- 25 Huang Saitang(黄赛棠). Electron Spectrometer(电子能谱仪). Beijing(北京): Cadres Advanced Studies College of Academic Sinica Press(中国科学院干部进修学院出版社), 1984. 75, 103
- 26 Su Yingcao(苏英草), Cheng Xianlie(程贤列), Guan Huaimin(关怀民). Chinese Journal of Chemical Physics(化学物理学报), 1999, 12(5): 625 ~ 631

COMPLEXATION MECHANISM OF POLYAMIDE 6/CALCIUM CHLORIDE

XIONG Zujiang¹, LI Xiaoning¹, JIA Qingxiu¹, FU Zhongyu², YANG Zhongkai²

(¹ Key Laboratory of Clothing Materials R & D and Assessment,

² College of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029)

Abstract Polyamide 6 (PA6) powder with high relative viscosity of 22.47 was prepared via anionic slurry polymerization, and then different PA6 gels were gained by dissolving PA6 powder in formic acid using calcium chloride (CaCl_2) as complex agent. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to characterize the bonding energy of inside electrons of pure PA6, CaCl_2 and PA6/ CaCl_2 complexes, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was performed to analyze the changes of the wave number of NH, amide I and amide II related to hydrogen bond in PA6/ CaCl_2 complexes. Based on the experiment results, a complexation mechanism was proposed to explain the reaction between amide group and CaCl_2 . Calcium cations coordinated with the oxygen atom of carbonyl group, which weakened the hydrogen bonding between the molecular chains of PA6 and released the free N—H group, so the N—H group coordinated with chloride anions to form the hydrogen bonding. There was no complexation between calcium cations and the nitrogen atom as the mole ratio of calcium chloride to the unit of amide group in PA6 was 0.2. The coordination number between CaCl_2 and the amide groups was predicted to be four or six by conductivity measurements.

Keywords XPS, Complexation mechanism, Coordination number, Conductivity