

## 研究简报

## 尼龙 1010 的密度与红外光谱\*

杨小震 吕亚非\*\* 朱善农 李相魁\*\*

(中国科学院化学研究所)

尼龙 1010 作为工程塑料在我国有很多应用,为进一步适应工业发展的需要,我们初步研究了一系列熔融淬火的尼龙 1010 薄膜样品,在不同的条件下退火,考察了它们的红外光谱与密度的变化;找到了红外光谱吸光度与密度有线性关系的谱带  $1007\text{cm}^{-1}$ ,进而得到了尼龙 1010 无定形密度的外推值;对吸光度与密度线性关系较差的  $940\text{cm}^{-1}$  谱带也进行了讨论.

## 实 验 部 分

尼龙 1010 的粒料是郑州大学生产的,将它经过间甲酚溶解铸膜后,用自制的铜夹,夹紧,在  $230^\circ\text{C}$  的盐浴中浸 8 分钟,然后立刻投入干冰庚烷中淬火. 在氮气保护下,退火的温度是  $120^\circ\text{—}180^\circ\text{C}$ ,时间从数秒至一天不等. 薄膜的厚度是用螺旋测微器测定 6 点后平均的,在  $80\text{—}120\mu$  之间. 密度是用四氯化碳和庚烷配制的密度梯度管,在  $20^\circ\text{C}$  下测定的. 其范围是  $1.008\text{—}1.105\text{g}/\text{cm}^3$ ,分辨率达  $0.0003(\text{g}/\text{cm}^3)/\text{mm}$ . 红外光谱图用 Perkin-Elmer 180 型红外分光光度仪记录. 积分吸光度是用该仪器直接画出面积约  $70\text{cm}^2$  的峰形,用 Amsler 求积仪测定的. 数据处理使用苏州的 DJS-130 型数字电子计算机.

## 结 果 与 讨 论

一些早期工作指出,偶-偶数二胺、二酸共缩聚的尼龙,其红外光谱在  $940\text{cm}^{-1}$  附近的谱带强度与密度有线性关系<sup>[1-2]</sup>,是结晶谱带. 我们首先考察了这个谱带. 把样品熔融后急冷淬火,在  $120^\circ\text{—}180^\circ\text{C}$  中退火不同时间的样品,其吸光度与密度的变化是十分显著的. 把每个样品的吸光度除以该样品的厚度与密度后与密度作图(图 1). 然而数据点比较分散,线性关系仍不好. 我们又按 Starkweather 等<sup>[3]</sup>的方法,用积分吸光度与密度作图(图 2),线性关系不好,重复实验也不见改善. Haberkorn 指出  $940\text{cm}^{-1}$  谱带中,包含有 C—CO 伸缩振动 ( $936\text{cm}^{-1}$ ) 以及骨架与面内摇摆振动  $907$ 、 $922$ 、 $938$ 、 $952\text{cm}^{-1}$  等峰<sup>[4]</sup>. 尼龙 1010 因为  $\text{CH}_2$  长度较长,骨架振动与  $\text{CH}_2$  面内摇摆振动峰的数目与频率均不同于尼龙 66<sup>[2,4,5]</sup>,我们观察到这些峰在热处理过程中,强度都发生变化,一般均随密度增加而增加,有的变化不显著<sup>[6]</sup>. 这些峰均对  $940\text{cm}^{-1}$  峰强度有贡献,所以尼龙 1010 密度与  $940\text{cm}^{-1}$  峰强度之间无良好线性关系是合理的. 比较尼龙 66 与尼龙 1010 退火后的峰形,见图 3. 尼龙 66 的  $907\text{cm}^{-1}$  谱带随着结晶度的增加而明显地分离出来,但在尼龙 1010

\* 1981 年 11 月 8 日收到.

\*\* 现在郑州大学化学系.

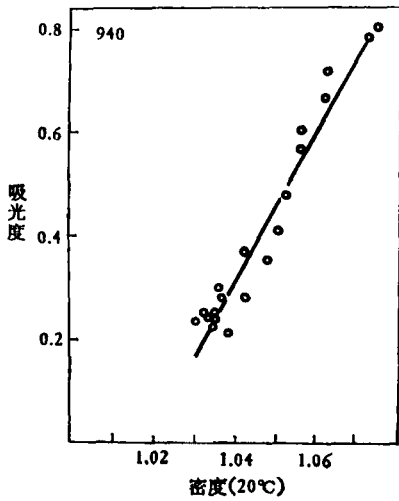
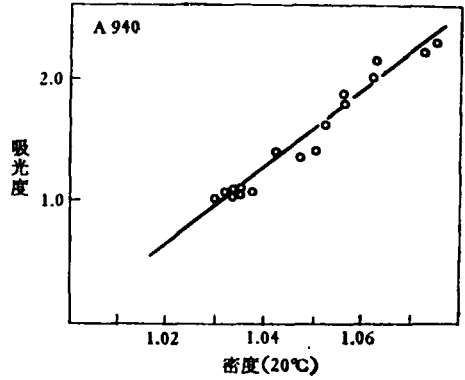
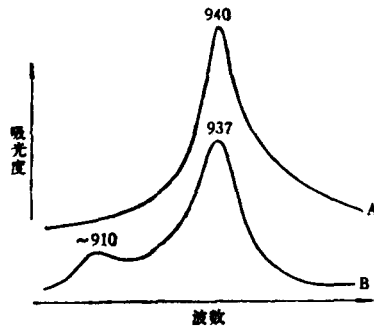
图1 940cm<sup>-1</sup> 谱带吸光度与密度的关系图2 940cm<sup>-1</sup> 谱带积分吸光度与密度的关系

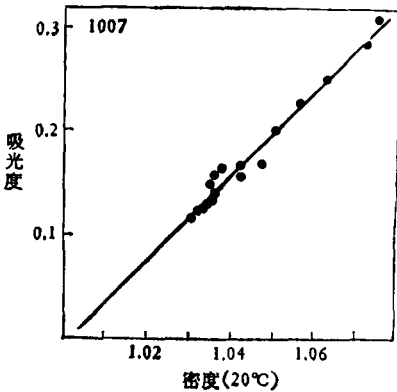
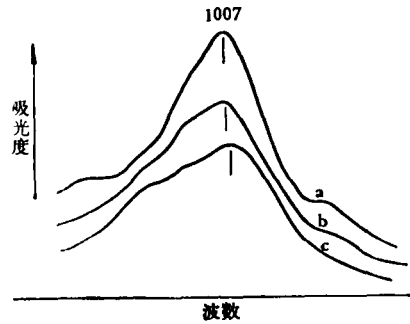
图3 退火后峰形比较

A: 尼龙 1010; B: 尼龙 66

中却不见这种情况发生。这说明骨架振动等峰的频率确实有变化。当然，尼龙 610 的  $940\text{cm}^{-1}$  谱带的积分吸光度与密度也有线性关系<sup>[1]</sup>。这可能是因为癸二酸代替己二酸后，己二胺不变，骨架振动峰与  $\text{CH}_2$  面内摇摆振动在该区域内变化的影响很小所致。尼龙 1010 的骨架振动变化是比较大的。比如，它在  $1007\text{cm}^{-1}$  位置处产生一个较强的吸收峰。这个吸收峰在尼龙 66 与尼龙 610 中都是不存在的。

测定了上述样品的  $1007\text{cm}^{-1}$  谱带的吸光度后，我们发现它们与密度竟然有较好的线性关系。从不同退火情况下该谱带变化的峰形来看，其中也包含着许多峰，见图 5。这可能是  $\text{N}-\text{CH}_2$  伸缩振动与骨架振动峰<sup>[6]</sup>。

由于尼龙类聚合物很难得到其无定形的样品，更难得到其  $20^\circ\text{C}$  无定形的密度数据。这一发现，我们就可以得到其外推的无定形密度的实验值。把上述样品的吸光度作为密度的函数，做线性最小二乘回归运算，结果线性相关系数为 0.990，偏差值为 0.0023，外推尼龙 1010 在  $20^\circ\text{C}$  的无定形密度为  $1.0014$  (克/厘米<sup>3</sup>)。对于高聚物的无定形密度，有一种经验的估算方法<sup>[7]</sup>，用该法估算尼龙 1010 的无定形密度为  $1.0027$  (克/厘米<sup>3</sup>)。同我们实验外推值比较接近，当然这种估算法得到的结果，也仅是一种近似值。

图 4 1007cm<sup>-1</sup> 谱带吸光度与密度的关系图 5 1007cm<sup>-1</sup> 谱带在退火中的峰形变化

a: 180°C, 24 小时; b: 165°C, 3 分钟;

c: 100°C, 1 小时

## 参 考 文 献

- [1] Starkweather, H. W. Jr., Moynihan R. E., *J. polymer Sci.*, **22**, 363(1956).
- [2] Sandeman I. and Keller A., *J. Polymer Sci.*, **19**, 401(1956).
- [3] Haberkorn H., Illers K. H. und Simak P., *Colloid and polymer Sci.*, **257**, 820(1979).
- [4] Brown J. K., Sheppard N. and Simpson D. M., *Discussions Faraday Soc.*, **9**, 261(1950).
- [5] Snyder R. G., *J. Molecular Spectroscopy*, **4**, 411(1960).
- [6] 杨小震、吕亚非、朱善农、李相魁, “尼龙 1010 红外光谱的研究” 未发表.
- [7] Van Krevelen D. W. and Hoftyzer P. J., *J. Appl. polym. Sci.*, **13**, 871(1969).

## DENSITY AND INFRARED SPECTRA OF NYLON 1010

Yang Xiaozhen, Lü Yafei, Zhu Shannong and Li Xiangkui

*(Institute of Chemistry Academia Sinica)*

## ABSTRACT

The change in the intensity of infrared absorption bands of Nylon 1010 with its density has been observed for film samples annealed at different temperatures after quenching from the melt.

It has been found that the absorbance of 1007 cm<sup>-1</sup> band increases linearly with the density. The density of amorphous Nylon 1010 is obtained by extrapolation to zero absorbance. The intensity of 940 cm<sup>-1</sup> band does not vary linearly with the density, as reported for other polyamides in the literatures.