

尼龙-1010的聚集态结构*

黄雪英 莫志深**

高 焕 王龙泉

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022) (吉林工学院化学工程系, 长春, 130022)

牟 忠 诚

朱 诚 身

(东北师范大学分析测试中心, 长春, 130021) (郑州大学化学系, 郑州, 450052)

摘 要

用 WAXD、DSC、方差-范围函数、密度测量等方法, 研究了经不同热处理的尼龙-1010 的聚集态结构. 发现退火处理更有利于尼龙-1010 结晶的生成和稳定, 且尼龙-1010 的结晶, 有一个最佳的热处理温度. 在该温度附近, 尼龙-1010 的结晶度和微晶尺寸呈最大值.

关键词 尼龙-1010、WAXD、DSC、方差-范围函数、密度测量、聚集态结构、微晶尺寸

尼龙-1010 是我国特有的工程塑料, 它具有耐磨、耐油、耐腐蚀等优点, 被用作金属替代品广泛应用在精密机械零件、仪表、航空等方面, 尼龙-1010 的聚集态结构是在加工成型过程中形成的, 它与制品的物理机械性能密切相关. 为更好地开发利用尼龙-1010, 本文利用 WAXD、DSC 等方法对经过不同热处理的尼龙-1010 样品的聚集态结构进行了研究.

实 验 部 分

所用尼龙-1010 粒料, 由吉林石井沟化工厂生产, 分子量为 1.34×10^4 . 用两种方法处理该粒料: 方法 I: 在 230°C 熔融 10 分钟后, 分别在 195°C 、 185°C 、 175°C 、 165°C 、 150°C 恒温 1.5 小时, 制得 1[#]—5[#] 样品; 方法 II: 在 230°C 熔融 10 分钟后, 室温 18°C 淬火 5 分钟, 再分别于 190°C 、 180°C 、 175°C 、 165°C 、 150°C 恒温 1.5 小时, 制得 6[#]—10[#] 样品.

WAXD 实验在日本理学电机公司产 D/Max-III C 型 X 射线衍射仪上进行, 采用连续扫描. 量热测定在 PERKIN-ELEMER DSC-2C 测量仪上进行. 熔点测定升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$; 密度测定使用上海第二天平仪器厂产 PZ-B-5 型液体比重天平.

* 1991 年 11 月 15 日收到; 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

结果与讨论

1. 结晶度

有关尼龙 - 1010 晶体结构最近已有报道^[1], 其等温结晶样品大角 X- 射线衍射 (WAXD) 图(图 1), 在 $2\theta = 3 - 35^\circ$ 范围内有三个明显的衍射峰, 其 2θ 分别为: 8.5° 、 20.05° 、 23.92° . 其非晶样品的制备, 系将熔融样品淬火于冰盐水中, 所得样品在偏光显微镜下, 无双折射现象. 其 WAXD 图只在 $2\theta = 21.50^\circ$ 左右有一宽峰(图 1).

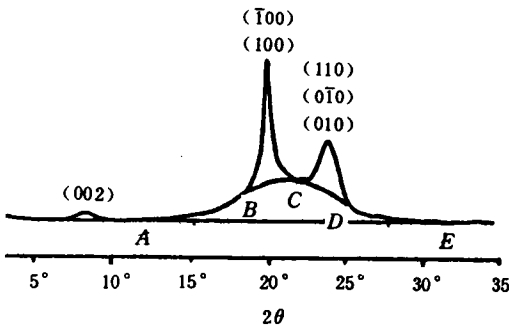
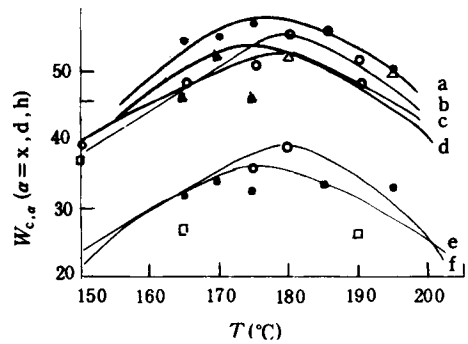


Fig. 1 Resolution of WAXD curves for Nylon - 1010 into crystalline and amorphous portions



a,b $W_{c,x}$ ● annealing ○ quenching
c,d $W_{c,d}$ ▲ annealing △ quenching
e,f $W_{c,h}$ ■ annealing □ quenching

Fig. 2 The effect of heat treatment temperature on the degree of crystallinity of Nylon - 1010

根据作图积分法^[2,3], 我们推导出尼龙 - 1010 结晶度计算公式

$$W_{c,x} = \frac{I_{110} + 0.064I_{002} + 0.57I_{100}}{I_{110} + 0.064I_{002} + 0.57I_{100} + 0.504I_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中 I_{hkl} 为相应衍射结晶峰的积分强度

I_a 为非晶峰的积分强度

各个衍射峰校正系数的计算方法见文献 [3, 4].

用此式计算得不同热处理条件下样品的结晶度 $W_{c,x}$ 如图 2 所示. 为了比较不同测定方法获得结果, 图 2 同时绘出了密度测得结晶度 $W_{c,d}$ 及 DSC 测得结晶度 $W_{c,h}$.

从图 2 可以看到, 无论是哪种方法处理, 均随处理温度的降低, $W_{c,\alpha}$ 值先增大, 后减小, 出现一个极大值, 符合正态分布, 具有大致相同的变化规律. 说明两种处理方法都存在一个有利于样品结晶的最佳温度. 对方法 I, 最佳温度为 175°C 左右, 对方法 II,

为 180 °C 左右。

已用 DSC 测得不同热处理样品峰温在 195 — 201 °C 间。热处理温度过高如 190 °C 以上，接近熔融温度，分子链活动过快，不易形成稳定的微晶；热处理温度过低时，分子链活动能力差，不利规整排列生成完善的微晶。从图 2 的结果可以得知，只有适当的热处理温度，才能形成较完善的微晶和结晶度较高的样品。

从图 2 还可以看出，在相同的处理温度下，方法 I 处理的样品结晶度更高一些。这是因为熔融后恒温退火可使分子链有充足的时间规则排列，故虽有退火温度差异，结晶度也差别不大；而方法 II 淬火时，样品从熔融态骤冷，分子链的运动受到突然束缚，来不及规则排列。尤其是在低于其 T_g (~ 50 °C) 温度的情况下，分子链运动几乎处于停滞状态。因而，淬火后样品再经不同温度处理，结晶度差别较方法 I 大，且较方法 I 结晶度要低一些。由上可见，方法 I 处理更有利于样品的结晶。

由图 2 还可以看到，三种方法测得结晶度值大小顺序为 $W_{c,x} \geq W_{c,d} > W_{c,h}$ ，主要因为上述诸法不易将晶体缺陷与非晶区分开，不同测量方法晶体缺陷及界面结构的影响有所不同。WAXD 是基于晶区非晶区电子密度差，晶区电子密度大于非晶区，相应产生结晶衍射峰及非晶弥散峰的倒易空间积分强度计算的结果。密度测定是根据分子链在晶区与非晶区有序密堆积的差异，晶区密度大于非晶区，此法测得晶区密度值实际上是晶相及介晶区的加和^[5]。故两种方法测得结晶度值往往较接近。而 DSC 测得的结晶度是以试样晶区熔融吸收热量与完全结晶试样的熔融热相对比计算的结果，此法仅考虑了晶区的贡献，所以， $W_{c,h}$ 值要比 $W_{c,x}$ 和 $W_{c,d}$ 都低些。

2 微晶尺寸及晶格畸变参数

根据方差 - 范围函数法^[6,7]，将尼龙 - 1010 样品 WAXD 图上的 002 单峰分离为结晶和非晶部分，并扣除背底，进行空气散射、极化吸收及仪器宽化的校正，求出校正后的方差值 $W_{2\theta}$ ，据下式

$$W_{2\theta} = W_0 + k\sigma \quad (2)$$

以方差 $W_{2\theta}$ 对范围 σ 作图得一直线(图 3)，将直线的斜率 k 和截距 W_0 值代入式(3)

$$\begin{cases} k = 1/2\pi (1/L_{hk1} + D) \\ W_0 = 1/4\pi^2(D^2 + 2D/L_{hk1}) \end{cases} \quad (3)$$

式中 $D = 4\pi^2 \sin^2 \theta / \lambda$

即可求出微晶尺寸 L_{hk1} 和晶格畸变参数 g (表 1)。

我们也用 Scherrer 方程求算了样品的 L_{hk1} (表 1)。结果表明两种计算方法所得 L_{hk1} 都随温度改变出现一个极值。而且方法 I 处理样品的 L_{hk1} 较方法 II 处理样品相应温度下的 L_{hk1} 要大，这与结晶度的情况是一致的。方法 I 处理样品的 g 值却比方法 II 处理样品的小，这是因为方法 I 处理样品的晶格更完善一些，故晶格畸变参数较小。这也就进一步证明了方法 I 的处理更有利于样品生成稳定、完善的晶体。

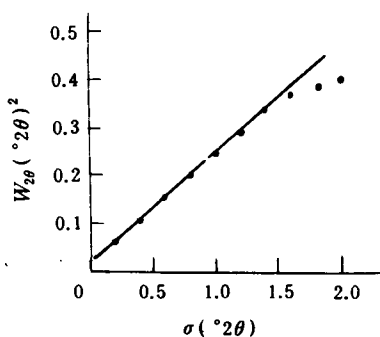


Fig. 3 The variance - Range Function curve for 002 peak of Nylon - 1010

Tab. 1 Lhkl and g parameters in Nylon - 1010

| No. | | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] | 6 [#] | 7 [#] | 8 [#] | 9 [#] | 10 [#] |
|-------------------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| Scherrer Eq. | $L_{100,100}$ (nm) | 11.98 | 14.40 | 13.81 | 10.27 | 13.41 | 8.16 | 11.80 | 10.27 | 9.09 | 5.07 |
| | $L_{010,010}$ (nm) | 4.99 | 5.40 | 5.10 | 4.53 | 5.23 | 3.88 | 5.10 | 3.28 | 4.07 | 2.71 |
| | L_{002} (nm) | 7.89 | 8.06 | 6.12 | 5.72 | 5.42 | 7.31 | 6.36 | 6.17 | 6.17 | 5.34 |
| Variance Range function | L_{002} (nm) | 3.85 | 4.16 | — | 5.38 | — | 2.84 | 2.17 | 2.90 | 2.18 | 2.09 |
| | g (%) | 2.4 | 2.5 | — | 2.4 | — | 2.5 | 2.6 | 2.5 | 2.1 | 2.4 |

从表 1 可看出两种方法求得的微晶尺寸随热处理温度的变化趋势基本相同, 都可找到一个结晶最完善的最佳热处理条件, 但数值上却是不同的, 这是因为两种方法求得的微晶尺寸具有不同的物理意义, 由方差 - 范围函数法得到的微晶尺寸是“数均”意义的微晶尺寸, 由 Scherrer 方程所得的微晶尺寸是“重均”意义的微晶尺寸^[8], 一般情况下总是 $L_{重均} > L_{数均}$, 只有当样品中所有微晶尺寸分布均一时, 才有 $L_{重均} = L_{数均}$.

参 考 文 献

- [1] 莫志深、张宏放、孟庆波、薛小美、张利华、高分子学报, 1990, 6, 655
- [2] 莫志深、张宏放, 高分子材料与工程, 1988, 3, 9
- [3] Hiseh You-Lo, Mo Zhishen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 33, 1479
- [4] 莫志深, 高分子通报, 1992, 1, 26
- [5] Glotin M., Mandelken L., *Colloid Polym. Sci.*, 1982, 260, 182
- [6] Guinier A., "X-Ray Diffraction", Freeman, San Francisco, 1963, P. 138
- [7] Huan Gao, Baoquan Yang, Zhishen Mo, Zhongcheng Mu, *CCL*, 1991, 2 (4), 321
- [8] Buchanan D. R., McCullough R. L., Miller R. L., *Acta Cryst.*, 1966, 20, 922

THE AGGREGATION STATE STRUCTURE OF THE NYLON - 1010

HUANG Xueying, MO Zhishen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

GAO Huan, WANG Longquan

(Chemistry and Engineering Department, Jilin Institute of Technology, Changchun, 130022)

MU Zhongcheng

(The Center of Analysis and Measurement, Northeast Normal University, Changchun, Post code: 130021)

ZHU Chengshen

(Chemistry Department, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450052)

ABSTRACT

Nylon - 1010 samples were treated by two methods, method I: annealing after

melting; method II: annealing after quenching of melt at room temperature.

The diffractational patterns of the isothermal crystallization samples were determined by WAXD. There are three distinct peaks at $2\theta=8.5^\circ$, 20.05° and 23.92° respectively, the amorphous samples have only a broad peak at about $2\theta=21.50^\circ$.

Based on the graphic multipeak resolution method, the degree of crystallinity ($W_{c,x}$) of the samples after various heat treatments were calculated. In order to confirm the results, the degree of crystallinity ($W_{c,d}$) from density measurement and the degree of crystallinity ($W_{c,h}$) from DSC measurement were also shown.

The $W_{c,a}$ ($a=x, d, h$) of every sample has maximum value of the normal distribution with temperature change, indicating that both method I and method II have the most suitable annealing temperature (T_h) for crystallization of the samples. The $W_{c,x}$ of the samples from method I were higher than those of the samples from method II when the T_h were the same, indicating that method I is better than method II for the crystallization of Nylon-1010.

Based on Variance-Range Function method, the single peak of 002 was separated into crystalline and amorphous parts by using a computer. After all profiles were corrected for background, Lorentz factor, polarization factor and absorption factor, the variance $W_{2\theta}=W_0+K_\sigma$ can be obtained.

The plot of variance (W) vs range (σ) is a straight line. The values of the slope k and intercept W_0 were obtained. The crystallite size L_{hkl} and paracrystallinity parameter g can be calculated.

The L_{hkl} in terms of the Scherrer Equation were also calculated. The result indicated that L_{hkl} calculated from the two methods have maximum values when plotted against the temperature change. The L_{hkl} of the samples from method I are higher than those of the samples from method II when the T_h are the same. The values of g are on the reverse, indicating that the crystal lattices of the samples from method I are more perfect. These showed further method I is advantageous for the formation and stability of the crystals.

Key words Nylon-1010, WAXD, DSC, Variance-Range function, Density measurement, Structure of aggregation states