

尼龙 1010 结构的研究*

杨小震 胡世如 吕亚非 朱善农 李相魁**

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本工作通过 X-光衍射、红外光谱、示差扫描量热、偏光显微镜、粘弹谱及密度观测,考察了尼龙 1010 样品,分别从玻璃态结晶与从熔融态结晶后的聚集态结构。发现它的结晶结构与尼龙 66 相似,但从熔融态结晶的晶格有很大畸变。对所涉及的问题进行了讨论,提出了氢键面畸变的模型。

尼龙 1010 是我国特有的工程塑料,对它的链结构与聚集态结构已有研究^[1,2]。为了解尼龙 1010 在不同状态结晶的结构变化,本工作通过 X-光衍射、红外光谱、示差扫描量热、偏光显微镜、弹性谱及密度的观测,考察了三类不同处理方式得到的样品的聚集态结构与结晶。第一类是熔融淬火的;第二类是从玻璃态等温结晶的;还有一类是从熔融态等温结晶的。我们发现,除了它的结晶结构与尼龙 66 相似外,其第三类样品的结晶结构,晶格有很大的畸变,以至于表现出独特的 X-光衍射图形、红外光谱谱带的变化、熔融峰以及动态力学行为。我们认为,用氢键面的畸变来解释这些实验结果是合理的。

实验与结果

样品制备 所用尼龙 1010 粒料系郑州大学生产(蓖麻油路线),经甲酚溶解,在玻璃板上铸膜,用甲醇抽提后,放入自制夹具中置于 230℃ 盐浴中 3—8 分钟。继而,三类样品的制备方法如下: I 类用干冰庚烷淬火; II 类用干冰庚烷淬火,在 150—180℃ 等温结

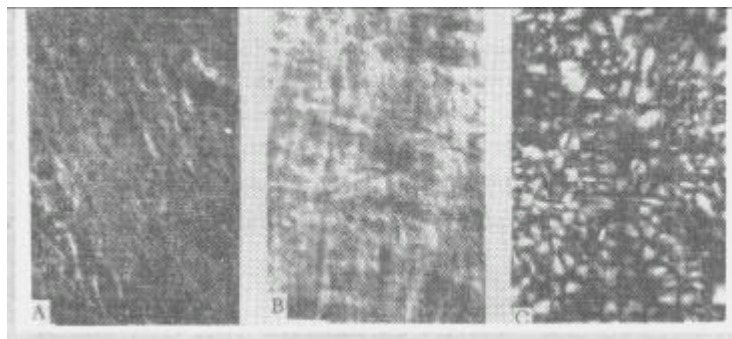


图 1 三类样品的偏光显微镜形态
(A)- I 类; (B)- II 类; (C)- III 类。

* 1983 年 4 月 22 日收到; ** 现在郑州大学化学系。

晶,时间从几分钟至一天不等(氮气保护),室温空气冷却;III类是在 $170-180^{\circ}$ 等温结晶,在氮气保护下,时间从几分钟至两小时不等,室温空气冷却。

厚度测定 用螺旋测微器,测六点后取平均值,样品厚度在 $80-120\mu$ 。

密度测定 用四氯化碳与庚烷配制的密度梯度管,密度范围是 $1.008-1.105$ 克/厘米³,分辨率达 0.0003 (克/厘米³)/毫米。在 20°C 测量样品。

偏光显微镜 用江南光学仪器厂 XPT-6 型,放大倍数为 10×25 。图 1(A)、(B)为 I、II 类样品,没观测到球晶;而 III 类样品 (C),球晶很明显,按颜色分辨属于正球晶。(A)中有发白的线条是分子有序的表现,说明尼龙 1010 很易结晶,尽管熔融后立即淬火,在室温也不能得到完全无定形的样品。

X-光衍射 用理学电机 2028 型 X-光衍射仪。Cu 靶 Ni 滤波,入射狭缝 1° 。样品膜用加拿大胶水粘在玻璃载样片上。三类样品典型的 X-光衍射图见图 2。从衍射角看尼龙 1010 的结晶结构,在 20° 和 24° 有两个明显的衍射峰,与尼龙 66 相似^[3]。类比衍射面分别为 100 与 $010+110$ 面,面间距应为 $d_{100} = 4.44 \text{ \AA}$ 、 $d_{010+110} = 3.71 \text{ \AA}$ 。在 8.5° 附近有一个不明显的小峰。I 类样品的弥散峰形,表明其近乎无定形;II 类样品的峰形与尼龙 66 的 α 晶相似^[3];III 类样品的 100 面衍射峰很高且尖, $010+110$ 面的峰矮小而弥散。

红外光谱 用 Perkin-Elmer 180 型红外光谱仪记录,分辨率在 2cm^{-1} 。940 与 1007cm^{-1} 谱带都是与尼龙 1010 骨架振动有关^[1,2],结合各样品的厚度,归一化吸光度与密度作图 3。I、II 类样品随密度的变化呈直线趋势,而 III 样品的密度似乎与吸光密度无关。

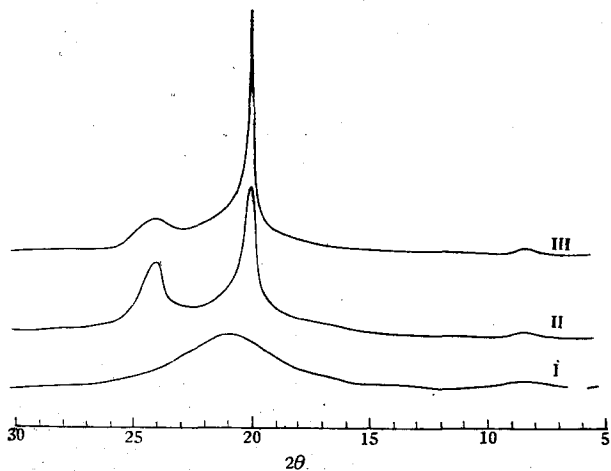


图 2 三类样品的 X-光衍射图

示差扫描量热 用 Perkin-Elmer DSC-II 型量热计,升温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$,量程 5 毫卡/秒,氮气流速 45 毫升/分。400— 500°K 的结果如下:

图 4 表明, I、II 类样品均在 471°K 附近有一个高的熔融峰,而 III 类样品均在 463°K 附近表现主要熔融峰,差别比较明显。因为实验是在升温过程中进行,尽管升温速度较快 ($20^{\circ}\text{C}/\text{分}$),但要经过最宜结晶温度,该温度估计为 165°C 。这就造成在 DSC 测量过程中发生结晶。当然,这一过程对所有样品都是一样的。I 类样品的熔融峰比结晶度较高的 II 类样品的熔融峰稍低几度,且峰较宽。这可能是在升温结晶过程中,有结晶与熔融

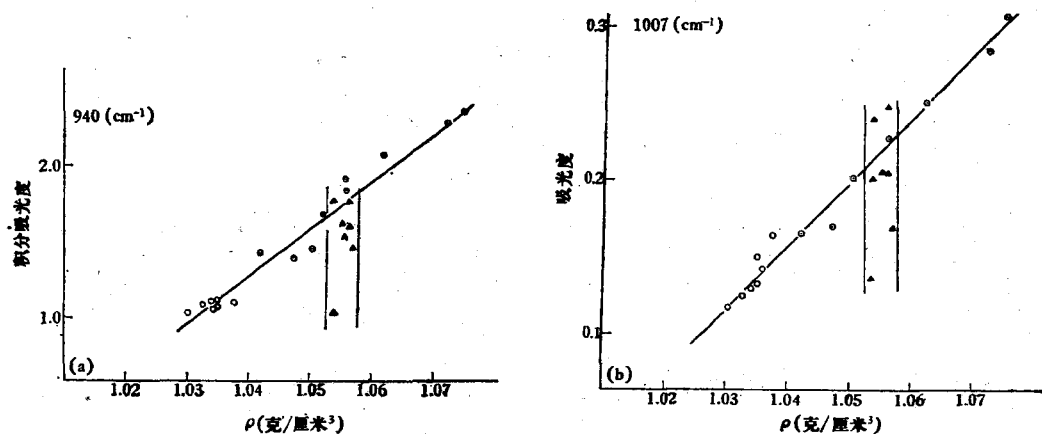


图 3 尼龙 1010 三类样品的 940cm^{-1} 谱带与密度的关系

-○- I 类; -○- II 类; -▲- III 类。

的叠加,以及结晶过程的弛豫与熔融过程的弛豫叠加造成的。II 类样品熔融峰前面的小峰,基本上与热处理温度相关,比热处理的温度高约 10°C 左右。

粘弹谱 用东洋 DDV-II 型仪,频率 110Hz , 升温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$, 从液氮温度到 100°C 。三种样品的典型的粘弹谱见图 5。在这一温度范围内,出现三个转变峰。约 70°C 为玻璃化转变或 α 转变;约 -48°C 为 β 转变;约 -118°C 为 γ 转变。后两个转变对应于酰胺基团的运动及碳链的运动^[4]。在所有样品的测试中,III 类样品的 α 转变峰都比 I、II 的小。

讨 论

从以上结果可以看出,II 与 III 类样品在结晶的形态, X-光衍射图形,有关骨架的振动与密度的关系,热焓的变化及动态力学性质上的差别是十分明显的。我们认为,这些差别表征了它们在结构上的不同。

II 类样品同一般结晶高聚物从玻璃态结晶的情况相仿,生成的球晶较小。一般高聚物从熔融态结晶,生成较大的球晶,晶格在三维空间的有序度更长。而从熔融态结晶的 III 类样品在形态上虽然表现了大球晶,但是两个衍射峰的高度与半宽度的显著差别,说明它仅在一维方向上有序度增长,而在其它方向上并无显著变化,或者在 $010 + 110$ 面的方向有些降低。这个

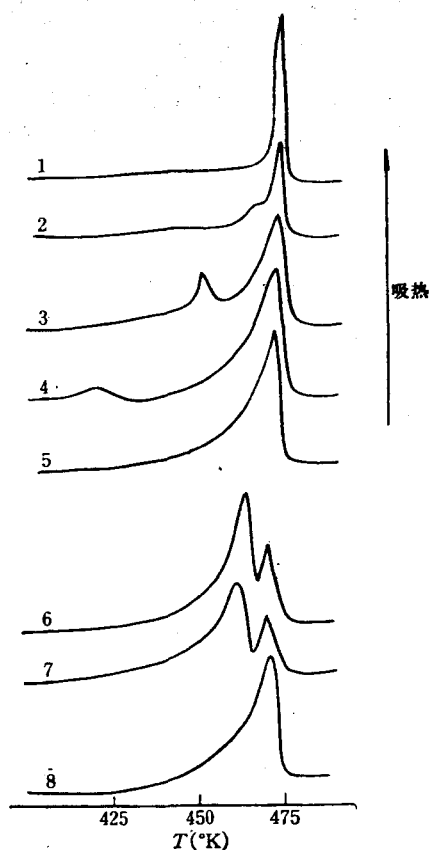


图 4 三类样品的 DSC 实验结果

I 类为 5.8; II 类为 1—4; III 类为 6.7。

虽然表现了大球晶,但是两个衍射峰的高度与半宽度的显著差别,说明它仅在一维方向上有序度增长,而在其它方向上并无显著变化,或者在 $010 + 110$ 面的方向有些降低。这个

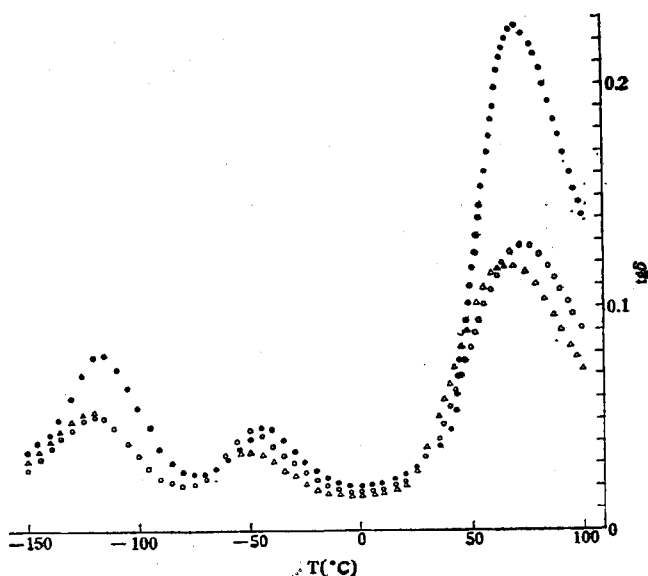


图 5 三类样品的粘弹谱

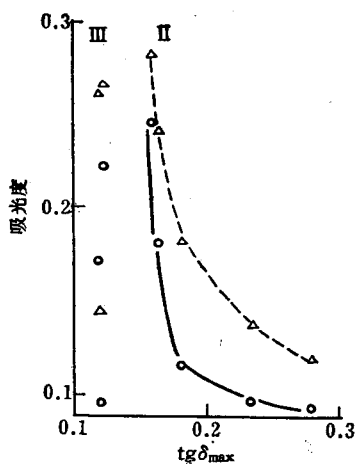
—●—I; —○—II; —△—III.

面是氢键平面, 即伸直的分子链之间由氢键交联起来的网状平面。而氢键方向是 100 面的方向。所以, 在 III 类样品的较大的结晶区域中, 空间的有序程度是很不均匀的。

把各类样品在粘弹谱上得到的 T_g 转变的损耗峰 $\text{tg } \delta_{\max}$ 和在红外光谱 1007 与 940cm^{-1} 谱带上得到的吸光度做比较 (见图 6)。II 类样品随这两条谱带强度的增加, 损耗峰的强度有规律地下降。而 III 类样品却不然, 尽管红外光谱峰高的变化很大, 但损耗峰不变。它们的损耗峰都比 II 类样品的小, 说明 III 类样品中非晶区部分较少。II 类样品的最上部的两个点, 它们的密度都比 III 类样品的高, 但损耗峰的强度表明它们的非晶区部分比 III 类样品多。这种反常的现象应归因于 III 类样品结晶结构的畸变。表征结晶结构的 III 类样品的 DSC 熔融峰比 II 类样品的都低 10°C 左右, 也是畸变结构的反映。说明其空间几何上的结构畸变造成了内聚能的降低。晶区密度的降低也是可以理解的。

对于聚合物晶区的畸变, Hosemann 有深入的研究^[5], 一般都属于第 II 类缺陷。我们观测到的这种晶格畸变, 比他提到的畸变程度还要大些, 并且各向畸变不同。这种结构产生的原因的解釋与畸变结构的图象的描述如下。

由于在 III 类样品的结晶情况下, 分子链运动的活化能比较低, 链段迁移比较快, 运动比较容易, 这时稳定成核的自由能比较高, 生成晶核的数目比较少, 至使分子链伸展靠拢由氢键交联的网状平面能形成较大的面积。这自然使 100 晶面的衍射峰变得高而窄。

图 6 二类样品的红外吸光度 $\text{tg } \delta_{\max}$ 的关系—△— 1007 cm^{-1} ; —○— 940 cm^{-1}
(吸光度 $\times 0.1$).

网状氢键平面是在范德华力作用下进行有序排列的。范德华力比氢键力弱得多,造成晶面间距涨落的分布很宽是可以理解的。但实验结果所表明的并非如此而已。III 类样品红外光谱有关骨架振动的吸光度与密度的无规行为,说明其晶区分子链并非都是平面锯齿形结构。这就使网状氢键面不能形成真正的平面。180℃ 左右已经是烷烃链状大分子的熔融态温度。在具有较长烷烃链的尼龙 1010 网状氢键面中,大量烷烃的运动已经难以作为范德华力所束缚,而氢键力仍很强。这就造成了氢键面间距涨落的宽分布与氢键面的大畸变。从而使具有较大球晶的 III 类样品的 010 + 110 晶面的衍射峰没有增强,还有些降低的现象得到解释。II 类样品在这方面表现不明显的原因,是因为它在熔融淬火后,生成了大量的晶核,再进行等温结晶时,即使在 180℃,晶核不能全部消失而难以形成较大的网状氢键面。由于氢键面小,各方向的有序尺度小,氢键面畸变的影响就减小了。各向畸变的悬殊差异也减小了,都在有序度不高的水平上。当然它也属于 Hosemann 指出晶格畸变的第二类。

从动力学上测得的 β 、 γ 次级转变峰,也可得到有意义的信息。 β 峰对应于非氢键酰胺基团运动^[6],图 5 中 III 类样品的 β 峰最小,说明晶区的氢键很多,这与其高的结晶度相符。 γ 峰对应碳键的运动,III 类样品的 γ 峰并不是最小,说明处于最低能态的很规整碳链并不是与其很大的晶区成正比。也就是说,其晶区中有些不很规整的碳链。这些动态的表征,也支持了上面提到的氢键面畸变模型。

致谢:徐端夫和漆宗能两位副研究员给本工作结果的讨论提出非常有益的意见,谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] 杨小震、吕亚非、朱善农、李相魁,高分子通讯,1982,(6),469.
- [2] 未发表工作.
- [3] Haberkorn, H., Illers, K. H. and Simak, P., *Colloid and Polymer Sci.*, 1979, 257, 820.
- [4] Woodward, A. E., Sauer, J. A., Deeley, C. W., Kline, D. E., *J. Colloid Sci.*, 1957, 12, 363.
- [5] Hosemann, R. Bagchi, S. N., "Direct Analysis of Diffraction by Matter", North Holland, Amsterdam, 1962, pp. 239—246.
- [6] 钱人元、漆宗能、吴林生,高分子通讯,1965,7,291.

THE STRUCTURE OF NYLON 1010

YANG Xiaozhen, HU Shiru, Lü Yafei, ZHU Shannong, LI Xiangkui

(The Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Structures of nylon 1010 crystallized from both melt and glass states were studied by means of X-ray diffraction, infrared, polarized optical microscope, dynamic viscoelasticity and density. It was found that the crystalline structure of nylon 1010 is similar to that of nylon 66. However nylon 1010 crystallized from melt state has much larger distorted lattice than that crystallized from glass state in the crystalline region. These problems were discussed with a distorted hydrogen bond plane model.