

热处理对尼龙 1010 结构影响研究*

张宏放 杨宝泉 张利华 莫志深

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理联合开放实验室 长春 130022)

摘 要 采用 WAXD, SAXS 方法研究了热处理对尼龙 1010 聚集态结构的影响. 结果表明, 在温度为 175℃ 左右对样品进行退火处理可获得较完善的结晶. 利用 $W_{c,x} \sim T$ 关系曲线外推法得到尼龙 1010 样品的 T_g 大约为 58℃. 根据一维电子密度相关函数法求得了系列样品在所研究条件下的结晶片层厚, 过渡层厚, 长周期和结晶非晶相间的密度差. 得到了不同退火条件尼龙 1010 样品的结晶相密度 ρ_c .

关键词 尼龙 1010, 热处理, WAXD, SAXS

尼龙 1010 是我国独立开发的特有工程塑料, 由于它具有较优异的物理、化学性能而被广泛应用于精密机械零件, 航空和家用电器中. 有关它的合成, 结构和性能方面的研究大多在我国学者中进行^[1~4]. 对其在不同退火条件下用 X-射线散射技术研究它的聚集态结构尚少见报道. 本文采用大角 X-射线衍射 (WAXD) 和小角 X-射线散射 (SAXS) 方法研究了尼龙 1010 在不同热处理条件下的聚集态结构, 得到了最适宜结晶的退火温度, 用 WAXD 测定法确定了它的玻璃化转变温度 T_g , 以及采用 SAXS 方法给出了尼龙 1010 在不同热处理条件下的亚微观结构参数.

1 实验部分

1.1 样品制备

尼龙 1010 采用吉林石井沟联合化工厂生产的粒料. $\overline{M}_n = 1.34 \times 10^4$, $T_m = 205^\circ\text{C}$. 将称好的样品经真空干燥处理后, 置于 25 吨平板硫化机上加热至 210℃, 在 9.81 MPa 压力下保持 5 min, 取下自然冷却到室温; 再将上述各样品, 分别在不同温度下保温 1 h 进行退火处理, 之后使样品在机上冷却至室温.

1.2 实验条件

WAXD 实验在日本 Rigaku D/max-II B 型 X-射线衍射仪上进行, $\text{CuK}\alpha_1$ 射线源, 连续记谱扫描. SAXS 测试在荷兰 Philips PW-1700 型 X-射线仪上进行, 带有 Kratky 散射狭缝, $\text{CuK}\alpha_1$ 射线源, 石墨单色滤波器, 定时采集数据.

2 结果与讨论

尼龙 1010 属于三斜晶系结构, 在衍射角 $2\theta = 9^\circ, 20^\circ, 24^\circ$ 附近分别有属于 (002), (100) 和 (010) 晶面的三个主要衍射峰^[1]. 不同退火温度下的 WAXD 谱 (图 1) 表明,

* 1992-12-29 收稿; 国家自然科学基金资助项目

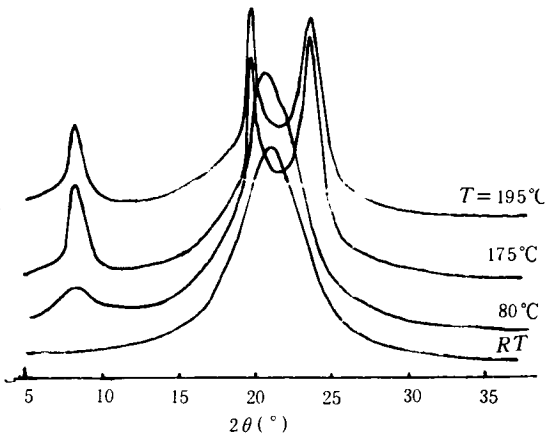


Fig.1 WAXD patterns with various annealing temperatures

随着退火温度的升高, 样品的 WAXD 谱由完全非晶 (未退火样品) 逐渐转变为较强的结晶, 其晶化过程在 $T=175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前随退火温度的升高而愈趋完善. 由于退火温度的升高, 链段运动所获得的能量逐渐增加; 在退火温度小于 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 尽管分子链段获得的移动能还不足以完全克服尼龙 1010 分子链间的氢键力, 但仍可使分子链段在愈趋减弱的氢键力作用下得以规整重排. 在 WAXD 谱图中表现出氢键面即 (010) 晶面方向和 (100) 晶面的衍射强度随退火温度升高而增大. 当退火温度 T 大于 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 分子链段具有的活动能足

以克服链间氢键力, 链段活动范围加大, 使得氢键面产生较大畸变, 且由于温度靠近 T_m , 样品出现熔融, 分子链排列规整度降低, 在 WAXD 谱上则表现出 (100), (010) 晶面衍射峰强度下降. 应用经过背底扣除, 非相干散射, 晶格畸变, 原子散射因子和温度因子校正的 Ruland 方法^[5] 和 Scherrer 方程计算的各样品结晶度 $W_{c,x}$ 和表征垂直于 (hkl) 晶面的微晶平均尺寸 L_{hkl} 列于表 1. 表 1 结果清楚表明, 在 $T=175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前, $W_{c,x}$, L_{hkl} 值均随退火温度升高而加大; 在退火温度高于 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 随温度升高, $W_{c,x}$, L_{hkl} 逐渐减小. 从表 1 中 $W_{c,x}$, L_{hkl} 随退火温度 T 的变化规律可知, 在 $T=175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前将尼龙 1010 样品进行退火处理, 各样品的晶化过程是晶粒尺寸渐次增加, 结晶区逐渐向非晶区侵蚀扩大, 同时由 L_{hkl} 值变化速率可知, (100) 晶面的扩大过程要比氢键面方向 (010) 晶面的扩大过程要快; 反之, 当退火温度大于 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 样品的结构变化则是非晶区逐渐增大, 晶区逐渐缩小, L_{hkl} 尺寸变小. 由上述结果得出, 尼龙 1010 样品在 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近进行退火处理, 可获得最适宜的结晶生长.

Tab.1 $W_{c,x}$ and L_{hkl} of the samples with various annealing temperatures

Sample	$T=195\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=185\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=175\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=165\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$
$W_{c,x}$ (%)	40.3	42.5	44.3	47.2	46.1	43.6	27.1	5.0
L_{100} (nm)	10.55	11.14	11.46	16.22	13.14	12.97	8.18	4.05
L_{010} (nm)	5.23	5.45	6.19	6.83	5.37	5.44	2.57	—

根据样品在不同条件下 (这里是退火温度变化) 的结晶能力不同, 衍射强度即发生改变, 从而可由 $W_{c,x} \sim T$ 关系曲线求得高聚物转变的一个重要热力学参数 T_g . 将 $W_{c,x}$ 对退火温度 T 作图 (图 2), 并将曲线光滑外推到分子链活动冻结点, 即 $W_{c,x}=0$ 处, 可以求得链段运动由高弹态向玻璃态过渡的转化点 T_g . 据图 2 得到的尼龙 1010 的 T_g 大约为 $58\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这与文献报道的结果是一致的^[4].

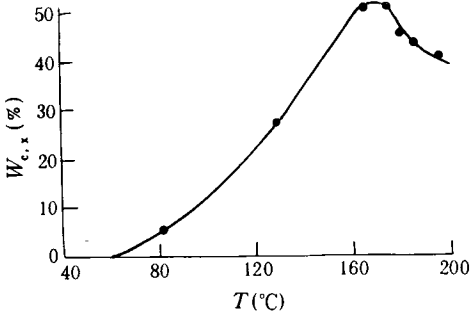


Fig.2 Dependence of $W_{c,x}$ on the annealing temperature T

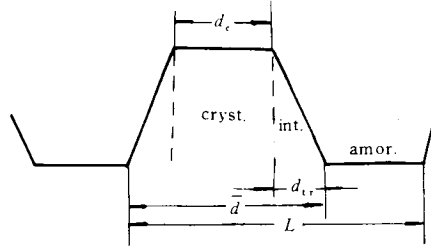


Fig.3 Three-phase model

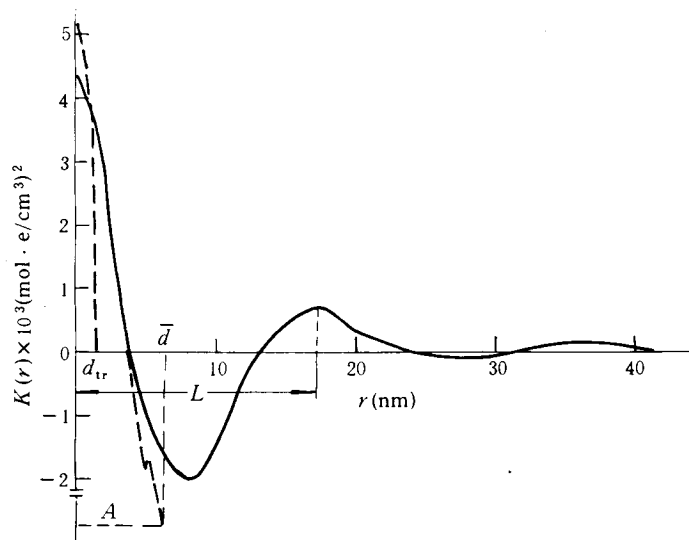
根据 Strobl 建立的一维电子密度相关函数法^[6], 由 SAXS 数据计算了尼龙 1010 样品在不同退火温度下的亚微观结构参数. Strobl 方法假定结构参数仅沿垂直于结晶片层方向改变, 因此将求算结构参数的三维问题简化为一维问题. 对于 r 方向变化的电子密度相关函数为

$$K(r) = \int_0^\infty 4\pi I(s) \cos(2\pi sr) ds \quad (1)$$

其中 $S = 2\sin\theta/\lambda$, I 是狭缝高度消模糊后的样品散射强度. 本文采用 Schmidt 方法对样品的原始散射强度进行消模糊处理^[7], 同时进行了 Lorentz 修正. 因此上面 $K(r)$ 表达式中的 $I(s) - \bar{I}(s) \cdot s^2$, $\bar{I}(s)$ 为原始散射强度.

Flory 由经典晶格理论推知, 聚合物在晶区与非晶区间存在有大小为 1—2 nm 左右的中间相 (interphase), 亦即过渡区^[8]. 中间相的长度是一个不可忽视的区域, 它对材料的结构, 性能具有一定的影响. 按照 Flory 提出的中间相理论, 聚合物的结构应由三相组成而不是传统的两相模型理论 (图 3). 图中 L 是长周期, d_c 是结晶片层厚, d_{tr} 是中间相长度, $\bar{d} = d_c + 2d_{tr}$ 是按两相模型理论得到的结晶片层厚. 中间相的长度可由电子密度相关函数法求得. 对于尼龙 1010 在 $T = 180^\circ\text{C}$ 时退火样品的 $K(r)$ 如图 4 所示. 由图 4 中可以求出表征反映所研究体系结晶相与非晶相间密度起伏大小的积分不变量 Q 值. 体系密度起伏越大, 散射能力则越强, Q 值就越大. 从曲线上还可以求出 L , $\bar{d}$, d_{tr} 等结构参数, 且可计算出样品在不同条件下的密度差 $\rho_c - \rho_a$. 若已知样品非晶态下的 ρ_a 值, 则结晶相密度 ρ_c 即可求知. 尼龙 1010 样品的 $\rho_a = 1.0027 \text{ g/cm}^3$ ^[3]. 在不同退火条件下尼龙 1010 样品的结构参数已被求出并列于表 2 中. 从表 2 中可以看出长周期 L 值当 T 在 165°C 以上时变化不大; 退火温度低时, 尤其是 $T = 80^\circ\text{C}$ 退火时, L 仅为 12.4 nm. 同时此时

$$A = W_{c,x}^2 (\eta_c - \eta_a)^2 = \left(\frac{\text{核外电子数}}{\text{重复单元分子量}} \right)^2 (\rho_c - \rho_a)^2 \quad (2)$$

Fig.4 Curve of EDCF for annealing sample at $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tab.2 Structural parameters by SAXS

Annealing temp. ($^{\circ}\text{C}$)	195	185	180	175	165	130	80
$Q \times 10^3 \left(\frac{\text{mol} \cdot \text{e}}{\text{cm}^3} \right)^2$	6.19	6.26	5.56	6.78	6.31	4.94	4.80
$L \text{ (nm)}$	17.4	17.6	17.2	18.1	18.0	16.9	12.4
$\bar{d} \text{ (nm)}$	5.84	6.24	6.20	8.0	7.51	4.02	2.76
$d \text{ (nm)}$	1.32	1.28	1.29	1.42	1.40	1.27	0.96
$d_c \text{ (nm)}$	3.20	3.68	3.62	5.16	4.71	1.48	0.84
$\rho_c - \rho_s \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$	0.1163	0.1223	0.1198	0.1406	0.1321	0.0770	0.0283
$\rho_c \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$	1.1190	1.1250	1.1225	1.1433	1.1348	1.0797	1.031

结晶片层厚 $\bar{d}=2.76\text{ nm}$ (包括过渡层厚). 说明此时样品的非晶相长度很大, 即 $d_{\text{非}}=L-\bar{d}=9.64\text{ nm}$, 远远大于结晶层厚, 这与表 1 中所列该样品的 $W_{\text{c,x}}=5\%$ 是一致的. 表 2 中还给出了各样品的过渡层厚 d_{tr} , 其值在 $1.0 \sim 1.5\text{ nm}$ 左右, 与 d_{c} 相比的确是一个不可忽略的数值. 考虑这一层的厚度, 原聚合物两相模型的概念是不确切的, 应定义为三相模型或准两相模型较为合宜. 表中给出了不同退火温度下的密度差值, 它的变化趋势与 Q 值是一致的, 同时给出了各样品的结晶相密度 ρ_{c} 值. ρ_{c} 值除个别点稍大于理论值 $\rho_{\text{c}}=1.135\text{ g/cm}^3$ 外^[1], 其余均是合理的. 造成这一现象的原因很可能是测试和计算过程中的误差所引起.

参 考 文 献

- [1] 莫志深, 张宏放, 孟庆波, 等. 高分子学报, 1990, (6): 655
- [2] 朱诚身, 李修道, 李华光, 等. 高分子学报, 1992, (4): 457
- [3] 杨小震, 吕亚非, 朱善农, 等. 高分子学报, 1982, (6): 469
- [4] Jinhua Feng, Lihua Zhang, Donglin Chen, *Radial phys Chem*, 1991, **38**, 105
- [5] Ruland W. *Acta Crystallogr*, 1961, **14**, 1180
- [6] Strobl G R, Schneider M. *J Polym Sci Polym phys Ed*, 1980, **18**, 1343
- [7] Schmidt P W. *Acta Cryst*, 1965, **19**, 938
- [8] Flory P J, Yoon Do Y, Dill K A. *Macromolecules*, 1984, **17**, 862

STUDY ON THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT
ON THE STRUCTURE OF POLYAMIDE 1010

ZHANG Hongfang, YANG Baoquan, ZHANG Lihua, MO Zhishen

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Abstract The influence of heat treatment on polyamide 1010 structure of aggregated state was studied by means of WAXD and SAXS techniques. The results showed that crystallinity is better at annealing temperature nearby $T=175\text{ }^{\circ}\text{C}$ for polyamide 1010 samples. T_g was approximately $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ through extrapolating the $W_{c,x}$ vs. T curve to $W_{c,x}=0$, which is in agreement with the literature. Based on one dimensional electron density correlation function of partially crystalline polymers, the long period L , thickness of the crystalline lamella $\bar{d}$, thickness of the transition zone and density difference between crystalline and amorphous regions, as well as density ρ_c of crystalline phase can be directly derived by SAXS data for polyamide 1010 under various annealing temperatures.

Key words Polyamide 1010, Heat treatment, Structure, WAXD, SAXS