

尼龙-1010 结晶结构*

莫志深 张宏放 孟庆波 薛小芙 张利华

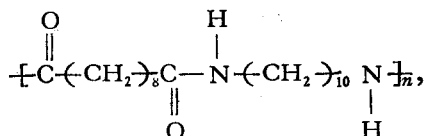
(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放研究实验室, 长春)

摘 要

用 WAXD 方法测定了 Nylon-1010 为三斜晶系结晶结构; $a = 4.9 \text{ \AA}$, $b = 5.4 \text{ \AA}$, $c = 27.8 \text{ \AA}$, $\alpha = 49^\circ$, $\beta = 77^\circ$, $\gamma = 63.5^\circ$, 每个聚合物单胞含有一个重复单元, 空间群为 $P\bar{1}$. 模压试样用 Ruland 方法分析结晶度为 60% 以上. 电子密度相关函数法分析了 SAXS 现象, 求得了 Nylon-1010 结晶片层厚度、过渡层厚度、长周期、比内表面及电子密度差.

关键词 尼龙-1010、结晶结构、广角 X 射线衍射、小角 X 射线散射、电子密度相关函数、中间相

尼龙-1010 是我国独创的一种工程塑料品种, 它的重复单元结构为:



在精密机械零件、仪表制造、家用电器、航空等方面, 作为代替金属制品使用已日见增多. 但对它的基础研究尚不多见^[1,2]. 本文作者之一最近报道了它的密度、平衡熔点及熔融热^[1]. 为适应工业发展需要, 我们进一步使用 WAXD 及 SAXS 方法, 初步研究了尼龙-1010 的结晶结构及聚集态结构.

实 验 部 分

将干燥尼龙-1010 粉末置于平板硫化机中, 在 201—215℃、150—200 公斤/厘米²下模压 3—4 秒, 然后取出室温水冷. 样品来源、干燥粉末制备及分子量的测定见文献[1].

拉伸样品制备: 将模压样品在 Perkin-Elmer TMS-2 型热机械分析仪进行拉伸, 仪器温度 140℃, 拉伸速度 5 cm/min, 拉伸倍数 6 倍以上, 拉伸后样品在 170℃ 退火 5 分钟.

WAXD 实验在日本理学电机公司产 D/max-IIBX 射线衍射仪上进行, 采用连续记录自动扫描. SAXS 实验用菲利浦公司产 PW-1700X 射线衍射仪, KRATKY 狭缝系统, 定点记数取点. $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射源, 石墨单色滤波器.

* 国家自然科学基金资助研究课题; 1989 年 3 月 17 日收到.

结 果 与 讨 论

1. Ruland 方法分析结晶度^[3,4]

Ruland 方法计算结晶度 X_{cr} 的优点是考虑了热运动及晶格畸变的影响, 使获得的结晶度较合理. Ruland 方法测定 X_{cr} 基本公式为:

$$X_{cr} = \frac{\int_{q_1}^{q_2} q^2 I_{cr}(q) dq}{\int_{q_1}^{q_2} I(q) dq} \cdot \frac{\int_{q_1}^{q_2} q^2 \langle f^2 \rangle dq}{\int_{q_1}^{q_2} q^2 \langle f^2 \rangle e^{-kq} dq} \quad (1)$$

式中 $|q| = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 为倒易空间矢量 q 值, 2θ 为衍射角, λ 为 X 射线波长. $I(q)$ 为聚合物在倒易空间 q 处的结晶及非晶散射强度, $I_{cr}(q)$ 为结晶部分散射强度. $\langle f^2 \rangle =$

$\sum N_i f_i / \sum N_i$, $\langle f^2 \rangle$ 是重量平均原子散射因子, N_i 是第 N 种原子数目. 晶格不完善性参数 k 反映了热运动及晶格畸变的影响, 使来自晶区的衍射强度降低, 表现为非晶弥散峰, 故式 (1) 若不经右边项的校正结果将偏低. 对于尼龙-1010 固定 q_1 , $2\theta = 6^\circ$ ($q_1 = 0.42 \times 10^8 \text{cm}^{-1}$) 到最大 $2\theta = 65^\circ$ ($q_2 = 4.37 \times 10^8 \text{cm}^{-1}$). 当改变式 (1) 积分上限, 可以找到在某一 k 值下, 与 q_2 无关的 X_{cr} , 根据式 (1) 算出 X_{cr} 值为 62.4%.

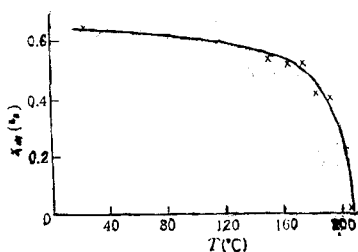


图 1 尼龙-1010 结晶度与温度关系

尼龙-1010 结晶度值随温度变化如图 1 所示. 170°C 以后 X_{cr} 急剧变化. 当样品全部熔融, 结晶度为零时求得尼龙-1010 结晶熔点约为 205°C.

2. 晶体结构描述

早在 1947 年 Bunn 和 Garner^[5] 就用 X 射线衍射方法对尼龙-66 和尼龙-610 的晶体结构进行研究, 指出它们属三斜晶系, 前者晶胞参数 $a = 4.9 \text{Å}$, $b = 5.4 \text{Å}$, $c = 17.2 \text{Å}$, $\alpha = 48.5^\circ$, $\beta = 77^\circ$, $\gamma = 63.5^\circ$, 后者 $a = 4.9 \text{Å}$, $b = 5.4 \text{Å}$, $c = 22.4 \text{Å}$, $\alpha = 49^\circ$,

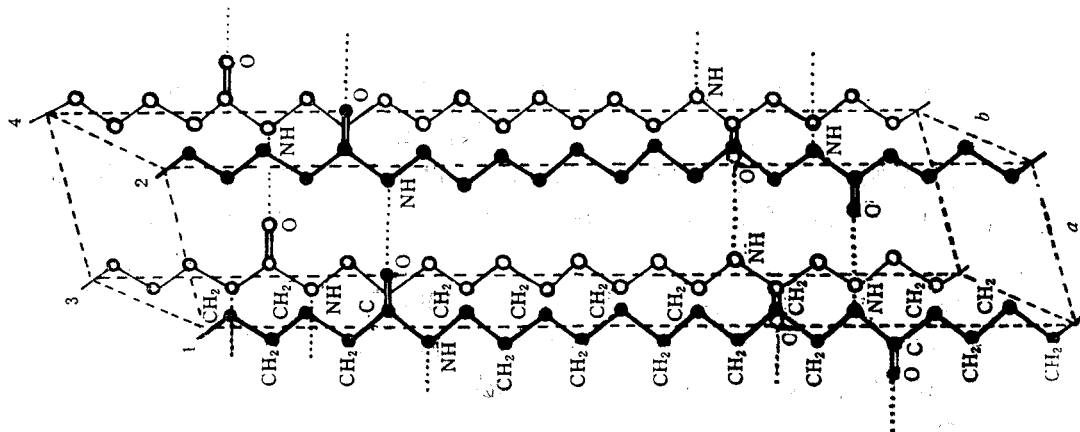


图 2 尼龙-1010 结晶结构模型

$\beta = 76.5^\circ$, $\gamma = 63.5^\circ$ 。对于尼龙-1010 早期 Baker^[6] 曾报道过 $c = 25.6 \text{ \AA}$, 但其余 5 个晶胞参数长期未见报道。为测定尼龙-1010 晶胞参数, 将样品拉伸 6 倍以上, 拍摄迴转图。从迴转图层线求得 $c = 27.82 \text{ \AA}$ 。按尼龙-1010 重复单元及其平面锯齿型构象计算 $c = 27.66 \text{ \AA}$, 两者较为符合。参考尼龙 66 及尼龙-610 晶体学数据, 进一步采用尝试法, 初步确定它的晶胞参数 $a = 4.9 \text{ \AA}$, $b = 5.4 \text{ \AA}$, $c = 27.82 \text{ \AA}$, $\alpha = 49^\circ$, $\beta = 77^\circ$, $\gamma = 63.5^\circ$ 。按三斜晶系用上述晶胞参数计算, 各衍射线条得到合理指标 (表 1)。使用上述晶胞参数计算晶体密度为 1.135 g/cm^3 。由不同结晶度样品密度梯度管法测定密度在 $1.03 - 1.07 \text{ g/cm}^3$ 之间。由文献[1]得非晶密度 $\rho_a = 1.003 \text{ g/cm}^3$; 由此可以推断每个单胞含有

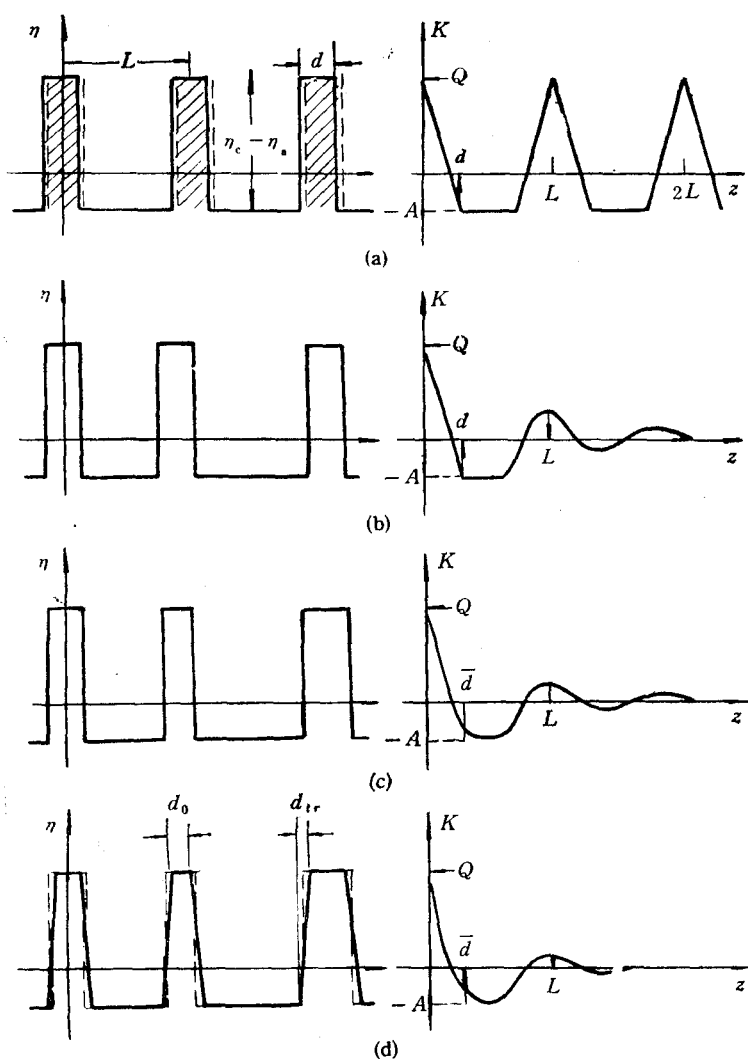


图 3 结晶聚合物结构模型电子密度相关函数 $K(z)$

- a. 严格周期性两相体系; b. 非晶层不等; c. 结晶与非晶层均不等;
d. (a + c) + 过渡层(中间相)

表 1 尼龙-1010 晶面间距观察值与计算值比较

n	$2\theta(0)$	$d_{\text{观测}}$	$d_{\text{计算}}$	hkl
1	8.60	10.2720	10.4450	002
2	20.00	4.4370	4.3630	100, $\bar{1}00$
3	24.00	3.7040	3.7243	010, $0\bar{1}0$
4	24.10	3.6896	3.6601	110
5	31.00	2.9688	2.9614	$0\bar{1}2$
6	37.20	2.4169	2.4182	214
7	37.70	2.3860	2.3931	$0\bar{1}4$
8	40.60	2.2202	2.2204	$\bar{1}\bar{1}5$
9	45.02	2.0129	2.0246	203
10	49.38	1.8454	1.8588	205
11	49.75	1.8315	1.8301	220
12	51.92	1.7596	1.7586	$\bar{1}25$
13	52.30	1.7477	1.7546	$1\bar{1}5$
14	61.01	1.5172	1.5198	$2\bar{1}2, 321$
15	72.58	1.3040	1.3026	$2\bar{1}6$
16	74.00	1.2809	1.2888	031
17	74.02	1.2796		
18	76.60	1.2438	1.2414	030

一个聚合物重复单元,再从各衍射线出现规律得知空间群属 $P\bar{1}$,晶体结构模型如图 2 所示。

3. 电子密度相关函数

近年来随着 Flory 等^[9]在理论上证实高聚物结晶-非晶之间存在着一个中间相 (interphase)。以 PE 为例其片层厚度约为 100—500 Å,它的中间相厚度约为 10—12 Å,这是一个不可忽视部分。中间相对聚合物的物理性质,会产生一定影响,可见结晶聚合物是“三相”结构,而不是传统的“两相模型”。随后许多学者都力图用新的实验技术和方法证明 Flory 理论^[9-11]。这方面的研究虽然已取得一定进展,但由于实验和数据处理的困难,许多问题尚待解决。本文拟用一维电子密度相关函数法^[12]处理尼龙-1010 SAXS 现象,求得片层厚度、中间相厚度、长周期、比内表面、电子密度差。

Strobl 等^[12]在总结前人工作基础上,提出用一维电子密度相关函数分析结晶高聚物的 SAXS 数据。假定结晶聚合物是由各向同性,均匀分布的薄片稠密堆砌层构成,平行和垂直片层表面堆砌层尺寸远大于片层间距离,片层堆砌遵守相同内部统计规律(图3)。

根据散射强度理论,电子密度相关函数 $k(x)$ 与散射强度分布有关:

$$k(x) = \int_0^\infty 4\pi s^2 I(s) \cos 2\pi s x ds \quad (2)$$

其中 $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$, θ 是 Bragg 角, λ 是 X 射线波长, $I(s)$ 散射强度。由 Nylon-1010 SAXS 散射强度与散射角关系得图 4, A 是基线可从下面式(3)计算得到纵坐标截距值。

$$A = (\langle \eta \rangle - \eta_s)^2 = \left(\frac{\text{核外电子数}(e)}{\text{分子量}(M)} \right)^2 (\rho_e - \rho_s)^2 = 5.37 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}, e}{\text{cm}^3} \right)^2 \quad (3)$$

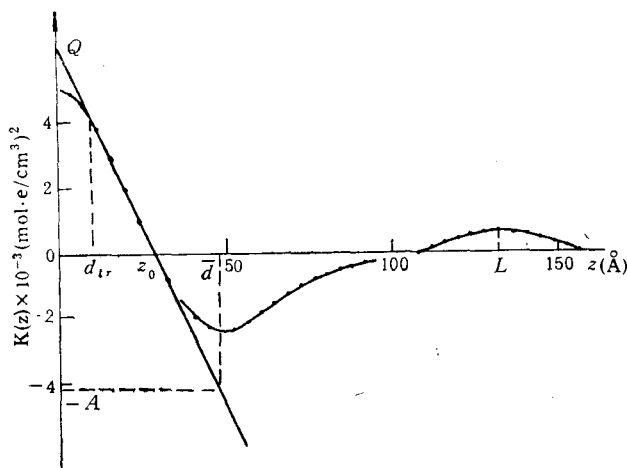


图4 实验测得相关函数
(尼龙-1010, 结晶度 60.2% 室温下)

且由式

$$1 - W_c = \frac{A}{A + Q} \quad (4)$$

Q 为积分不变量, 求得 $Q = 8.12 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{mol} \cdot e}{\text{cm}^3} \right)^2$, 由图 4 还可以求出长周期 $L = 131.6 \text{ \AA}$, 平均片层厚 $\bar{d} = 47.3 \text{ \AA}$, 过渡层(中间相) $d_{tr} = 8.5 \text{ \AA}$, 结晶层厚度 $d_0 = 29 \text{ \AA}$, 再由

$$\rho_c - \rho_a = \left(\frac{M}{c} \right) (\eta_c - \eta_a) \quad (5)$$

得 $\eta_c - \eta_a = 0.073 \text{ mol} \cdot e / \text{cm}^3$, 比内表面 $O_s = \frac{2}{L} = 1.52 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$.

参 考 文 献

- [1] 冯金华, 莫志深, 陈东霖, *Chinese J. Polym. Sci.*, **1990**, 8(1), 62.
杨小震, 胡世如, 吕亚非, 朱善农, 李相魁, 高分子通讯, **1985**, 5, 201.
Zhang Lihua, Qi Yuchen, Li Suhua, Chen Donglin and Zhang Zicheng, *Polymer Communications*, **1985**, 4, 332.
- [2] 卢锡年, 高分子材料科学与工程, **1986**, 3, 19.
- [3] Ruland W., *Acta Crystallogr.*, **1961**, 14, 1180.
Ruland W., *Polymer*, **1964**, 5, 89.
莫志深, 张宏放, 高分子材料科学与工程, **1988**, 3, 9.
- [4] Mo. Z., Lee K. B. Moon Y. B., Kobayashi M., Heeger A. J. and Wudl F., *Macromolecules*, **1985**, 18, 1972.
- [5] Bunn C. W. and Carner E. V., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1947**, A-189, 39.
- [6] Baker W. O. and Fuller C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 2394.
- [7] Flory P. J., Yoon Do. Y. and Dill K. A., *Macromolecules*, **1984**, 17, 862.
Yoon Do. Y. and Flory P. J., *Macromolecules*, **1984**, 17, 868.
- [8] Strobl G. R. and Schneider M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1980**, 18, 1343.
- [9] Hahn B. R., Herrmann-schönherr O. and Wendorff J. H., *Polymer*, **1987**, 28, 201.
- [10] 莫志深, 张宏放, 孟庆波, 张利华, 李光, 全国第四届X射线衍射会议论文集(武汉), **1988**, p. 216.
- [11] Silvestre C., Cimmino S., Martuscelli E., Karasz F. E. and Macknight W. J., *Polymer*, **1987**, 28, 1190.

CRYSTAL STRUCTURE OF NYLON-1010

MO Zhishen ZHANG Hongfang MENG Qingbo XUE Xiaofu ZHANG Lihua

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

ABSTRACT

From X-ray diffraction patterns of uniaxially oriented fibers, the crystal structure of Nylon-1010 was determined. The Nylon-1010 crystallizes in the triclinic system, with lattice dimensions: $a=4.9\text{\AA}$, $b=5.4\text{\AA}$, $c=27.8\text{\AA}$, $\alpha=49^\circ$, $\beta=77^\circ$, $\gamma=63.5^\circ$, the unit cell contains one monomeric unit and the space group is $P\bar{1}$. The degree of crystallinity of polymer was determined as about 60%, using Ruland's method.

SAXS has been used to investigate the crystalline lamellar thickness, long periods, transition zones, the specific inner surface and an electron density difference between the crystalline and amorphous regions for Nylon-1010, the analysis of data was based upon the one-dimensional electron density correlation function (EDCF).

Key words Nylon-1010, Crystal structure, WAXD, SAXS, EDCF, Interphase