

等温熔体结晶尼龙1010的晶体结构*

朱诚身

莫志深

(郑州大学材料工程系, 郑州, 邮政编码: 450052) (中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

牟忠诚

(东北师范大学测试中心, 长春, 邮政编码130022)

摘 要

WAXD 研究表明, 在结晶温度 $T_c \leq 196^\circ\text{C}$ 时, 尼龙1010等温熔体结晶样品的结晶度 X_c 和微晶尺寸 $L_{(100)}$ 随 T_c 升高近乎线性增大, 而氢键面上的相对衍射强度 R 却降低; $T_c > 196^\circ\text{C}$ 后三者与 T_c 关系发生相反变化。结晶速率快时有利于分子链在垂直于氢键平面方向上堆砌, 反之有利于在平行于氢键平面方向上生长。

关键词 尼龙1010、等温结晶、结晶度、微晶尺寸

尼龙1010的结晶结构不久前由莫志深^[1]等进行了测定, 为三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 分子链呈平面锯齿形排列, 每个单胞含一个聚合物重复单元, 晶胞参数为 $a = 0.49\text{nm}$, $b = 0.54\text{nm}$, $c = 2.782\text{nm}$, $\alpha = 49^\circ$, $\beta = 77^\circ$, $\gamma = 63.5^\circ$, 并给予各衍射峰以合理指标。最近笔者^[2]导出了利用广角 X 射线衍射法(WAXD)测定尼龙1010结晶度的公式, 可很方便地计算出不同结晶条件样品的结晶度 X_c 。本文则利用 WAXD 测定了尼龙1010从熔体等温结晶样品的衍射曲线, 考查了结晶温度 T_c 对结晶度、晶粒尺寸等结构参数的影响。

实 验 部 分

尼龙1010粒料, 开封化工三厂产, I 型, $\eta_r = 2.1$, $T_m = 203^\circ\text{C}$ 。将样品夹在聚四氟乙烯薄膜之间, 于 230°C 熔融压片, 恒温 10—15min, 然后分别于 $140\text{—}202^\circ\text{C}$ 等温结晶 2 小时, 空气冷却。得到的尼龙1010薄膜用 Rigaku D/max MC X 射线衍射仪于 $2\theta = 3\text{—}35^\circ$ 连续扫描记谱, $\text{CuK}\alpha$ 辐射源, Ni 滤波, $\lambda = 0.154\text{nm}$ 。

结 果 与 讨 论

图1为尼龙1010在不同结晶温度下结晶两小时样品的 WAXD 曲线, 现将所得结果讨论如下。

* 1991年5月27日收到; 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室资助项目

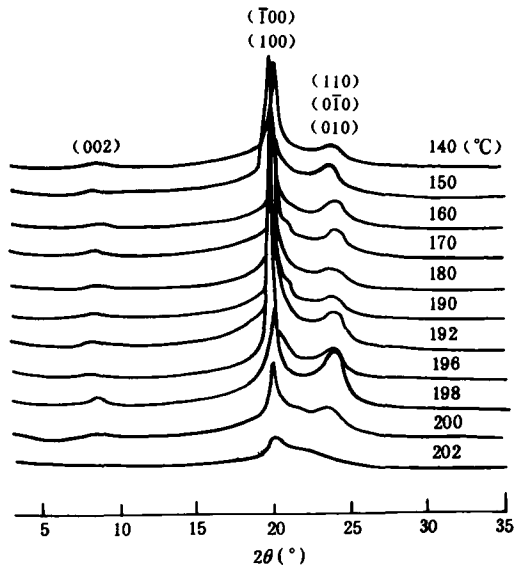


Fig. 1 WAXD curves of nylon 1010 samples crystallized at different crystallizing temperatures

1. 结晶温度对结晶度的影响

WAXD 法计算尼龙1010结晶度 $X_c(\%)$ 的公式为^[2]

$$X_c = \frac{0.064I_{002} + 0.58I_{100}^{100} + I_{010}^{010} + I_{110}^{110}}{0.064I_{002} + 0.58I_{100}^{100} + I_{010}^{010} + 0.504I_a} \cdot 100\% \quad (1)$$

式中 I_{hkl} 为对应于(hkl)晶面的衍射峰积分强度(如图2), I_a 为无定形部分的积分强度(曲

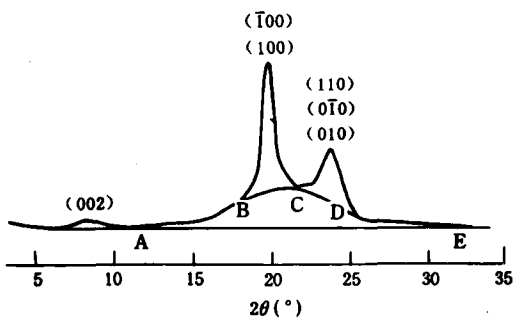


Fig. 2 The resolution graph of WAXD curve of nylon 1010

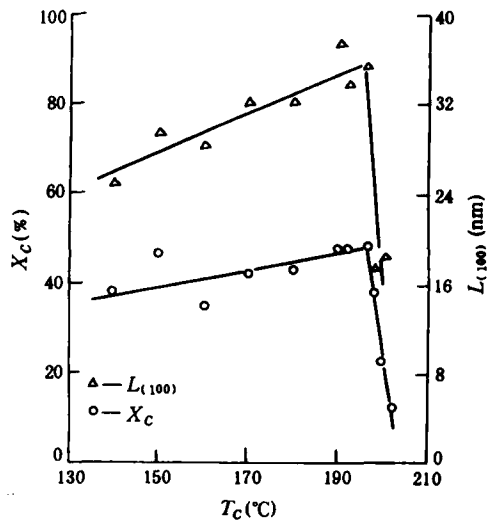


Fig. 3 Relations of crystallinity, X_c , and crystal size, $L_{(100)}$, with crystallizing temperature, T_c , of nylon 1010

线 ABCDE 内面积). 由式(1)计算出的不同结晶温度结晶两小时样品的结晶度示于图3.

由图3可见, 随 T_c 升高, 结晶度 X_c 开始时逐渐增大, 除150、160°C 两点偏离较大外, 其余的 X_c 与 T_c 基本成线性关系, 到 $T_c = 196^\circ\text{C}$ 时, X_c 达最大值(48.4%), 然后又成线性急剧降低. 由于所有样品结晶时间均为2小时, 因此结晶度的大小大致表征了结晶速率的大小, 样品的结晶度越大, 结晶速率相应越快. 聚合物结晶过程由成核与生长两部分组成. 在无外加物质作成核剂时, 熔体结晶样品多为均相成核, 因此成核步骤为控制步骤. 成核速率受成核项与迁移项两种因素控制, 随 T_c 升高前者增大, 后者则减小, 两者共同作用的结果使得成核速率, 进而也使结晶速率随 T_c 升高有一极大值^[3]. 这里 T_c 在196°C 时有极大值, 有可能是其结晶速率极大值温度, 还有待等温测定结晶速率确定之.

2. 晶粒尺寸与结晶温度的关系

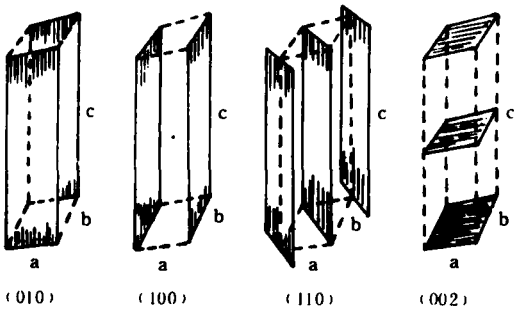


Fig. 4 Perspective drawing of a unit cell of nylon 1010

图4为尼龙1010晶胞中(010)、(100)、(110)和(002)晶面位置示意图. 图中 c 轴方向为分子链方向, ac 平面为氢键所在平面. 由图中可见, (010)面平行于氢键平面; (100)面沿分子链方向而切断氢键平面; (110)面沿晶胞中的 ab 面的对角线而平行于 c 轴; (002)面切断分子链中重复单元的中点而平行于 ab 面^[4].

垂直于 (hkl) 晶面方向上的微晶尺寸 $L_{(hkl)}$ 可由 Scherrer 方程^[5]

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_{hkl}} \quad (2)$$

求得. 式中 θ 为衍射角; $\beta_{1/2}$ 为衍射峰最大值的半高宽(弧度); λ 为 X 射线波长; K 为晶体形状因子, 与微晶形状, (hkl) 指数, 以及 β 和 L 所取的定义有关. 这里 $K = 0.9$.

由图1可知, 只(100)晶面的衍射峰能求得 $\beta_{1/2}$. 由式(2)求得不同 T_c 时的 $L_{(100)}$ 值示于图3. 由图3可知, $L_{(100)}$ 与 T_c 的关系和 X_c 与 T_c 的关系相似, 开始时 $L_{(100)}$ 大致随 T_c 升高线性增大, 到 $T_c = 196^\circ\text{C}$ 附近达最大值; 然后 T_c 升高, $L_{(100)}$ 又急剧下降.

3. 垂直于氢键面的取向程度

由图1和4可知, $2\theta = 20.03^\circ$ 的最强峰为沿分子链方向并切断氢键面的(100)晶面衍射峰; $2\theta = 23.92^\circ$ 处的次强峰为氢键面(010)和(110)面的叠加峰. 垂直于(100)晶面的微晶尺寸 $L_{(100)}$ 已由衍射峰半高宽求得, 而(010)衍射峰因与无定形峰重叠, 半高宽无法求得而不能算出晶粒尺寸. 但(010)和(100)峰的相对大小反映了晶体沿这两个方向排列的多少, 因此可用两峰高的比值 $R = h_{(010)}/h_{(100)}$ 定性地表征垂直于氢键面方向晶体的取向排列程度, R 大说明沿垂直于氢键面方向晶体的尺寸更大. 结果示于图5. 由图中可见, 在 $T_c \leq 196^\circ\text{C}$ 时, 除 $T_c = 160, 190^\circ\text{C}$ 两点偏离较远外, 其余点 R 值基本上随 T_c 增大而线性降低; $T_c > 196^\circ\text{C}$ 后又急剧升高, 刚好和 X_c 与 T_c 的关系相反(图3). 表明结晶速率慢时, 有利于晶粒沿垂直于氢键面生长, 反之结晶速率快时, 沿氢键面方向取向不易, (010)晶面的相对衍射强度降低.

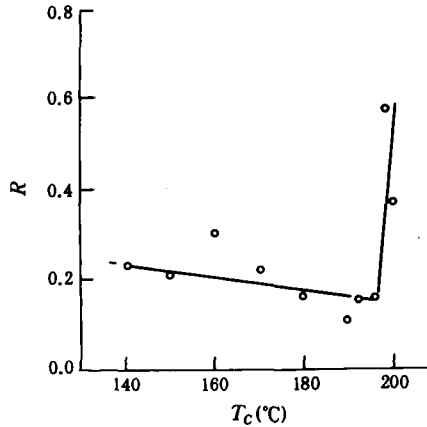


Fig. 5 Relation of the relative diffraction strength of plane parallel to hydrogen-bond, R , with T_c for nylon

1010

4. 结晶度和晶粒尺寸、氢键面取向的关系

由上述结果可知,结晶度 X_c 、晶粒尺寸 $L_{(100)}$ 和晶粒沿氢键面方向取向程度 R 都与结晶温度 T_c 大致成线性关系,且转折点都在196°C,说明三者之间存在着紧密联系。

由图3和5可知,在 $T_c < 196^\circ\text{C}$ 时,随 T_c 增高, X_c 和 $L_{(100)}$ 增大,而 R 降低. X_c 增大标志着结晶速率增大,此时沿(100)晶面方向的晶粒尺寸 $L_{(100)}$ 增大,而沿氢键面取向程度 R 减小,说明快速结晶有利于在(100)晶面即垂直于氢键面生长,不利于平行于氢键面生长.(010)晶面即氢键面之间,由于分子间存在着较强的氢键作用,形成后不易破坏,因此在慢速结晶时有利于其生长. $L_{(100)}$ 与 R 随 T_c 增大变化趋势相反,也表明了分子链在平行与垂直于氢键面方向的生长存在着竞争关系. $T_c > 196^\circ\text{C}$ 后, X_c 、 $L_{(100)}$ 急剧降低,而 R 急剧增大,同样说明了上述结论,即结晶速度快有利于分子链在垂直于氢键面生长,慢速结晶有利于分子链在平行于氢键面方向生长。

参 考 文 献

- [1] 莫志深、张宏放、孟庆波、薛小芙、张利华,高分子学报,1990,(6),665
- [2] 朱诚身、莫志深、牟忠诚,河南省青年化学报告会,郑州,1991
- [3] Turnbull, D., Fisher, J. C., *J. Chem. Phys.*, 1949,17,71
- [4] Kohan, M., *Nylon Plastics*, A Wiley Interscience Publication, New York, 1973,276
- [5] Tadokoro, H., *Structure of Crystalline Polymers*, A Wiley Interscience Publication, New York, 1979,144

CRYSTAL STRUCTURE OF THE ISOTHERMAL CRYSTALLIZED NYLON 1010 FROM MELT

ZHU Chengshen *

(Department of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, Post code: 450052)

MO Zhishen

*(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)*

MU Zhongcheng

*(Test and Analysis Centre, Normal University of Northern East China,
Changchun, Post code: 130024)*

ABSTRACT

The experimental result shows that, when crystallizing temperature $T_c \leq 196^\circ\text{C}$, the crystallinity and crystalline size perpendicular to the reflection plane(100) of isothermal crystallized nylon 1010 from melt are increased with the raising of T_c , but the relative diffraction strength of plane parallel to hydrogen-bonded sheets(HB) is decreased. When $T_c > 196^\circ\text{C}$, the relations are turned back. The quicker rate of crystallization makes the growth of molecular chain on the plane perpendicular to HB easier, but more difficult for the plane parallel to HB.

Key words Nylon 1010, Isothermal crystallization, Crystallinity, Crystal size

* To whom correspondence should be addressed