

• 研究论文 •

分子量对尼龙 12 拉伸过程中结构演变的影响

薛志荣 杜广策 胡 鸿 付 琳 范安承 扈 健* 薛美玲*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 青岛 266042)

摘要: 采用广角 X-ray 衍射 (WAXD) 实时跟踪了分子量不同的 2 种尼龙 12 树脂拉伸过程中的结构演变。结果表明, 2 种树脂在拉伸初始均为 γ 晶。当拉伸应变(ε)为 20% 时, 垂直于拉伸方向的 (001) 面和平行于拉伸方向 (020) 面的晶面间距 $d_{(001)}$ 和 $d_{(020)}$ 开始变小。30% $<\varepsilon\leq 50\%$ 时, $d_{(001)}$ 和 $d_{(020)}$ 随 ε 增加分别呈现明显下降和急剧下降的趋势。 ε 为 50%~60% 时, d 值出现低谷区, 此时 (001) 面附近出现过渡相 α'' 的弱衍射, 表明原 γ 晶被破坏。60% $<\varepsilon\leq 80\%$ 应变时, α'' 衍射信号随应变增加逐渐变弱, 而 $d_{(001)}$ 和 $d_{(020)}$ 却急剧增大, X-ray 相对结晶度也随应变急剧提高, 表明 α'' 逐渐被破坏或调整, 取而代之的是一种更适应拉伸外力的介晶相逐渐构筑。低分子量树脂在相同应变下的结晶度更高, 而且 α'' 在更低的 50% 和 80% 应变时提前出现和消失, 表明低分子量树脂促进了结构演变。 ε 为 90% 时 α'' 完全消失, 拉伸趋于稳态且分子链沿拉伸方向高度取向。相同应变下低分子量树脂 $d_{(001)}$ 和 $d_{(020)}$ 分别明显高于和低于相应的高分子量树脂, 且低分子量树脂显著促进了 $d_{(001)}$ 和明显促进了 $d_{(020)}$ 随拉伸应变的变化过程。拉伸前后高分子量和低分子量树脂的相对结晶度分别提高约 7.6% 和 10%。

关键词: 尼龙 12; 广角 X-ray 衍射; 结构演变; 单轴拉伸

Effect of Molecular Weight on Structural Evolution During the Tensile Process of Nylon 12

XUE Zhi-rong, DU Guang-ce, HU Hong, FU Lin, FAN An-cheng, HU Jian*, XUE Mei-ling*

(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract: The structural evolution of nylon 12 resins with different molecular weights during uniaxial stretching was tracked in real time using wide-angle X-ray diffraction (WAXD). The results indicate that the nylon 12 resins initially exhibit γ -crystals at the beginning of stretching. When the tensile strain (ε) reached 20%, the interplanar spacings $d_{(001)}$ perpendicular to the stretching direction and $d_{(020)}$ parallel to the stretching direction began to decrease. When 30% $<\varepsilon\leq 50\%$, $d_{(001)}$ and $d_{(020)}$ decrease significantly and sharply, respectively. When ε is 50%–60%, the d -values reach a trough region, and a weak diffraction of the transitional phase α'' appears near the (001) plane, indicating that the original γ crystal was destroyed. When 60% $<\varepsilon\leq 80\%$, the α'' diffraction gradually weakens with increasing strain, while $d_{(001)}$ and $d_{(020)}$ increase sharply, and the relative crystallinity by X-ray also increases rapidly with strain, indicating that the α'' phase is gradually destroyed or rearranged, replaced by a mesomorphous phase that progressively adapts better to tensile stress. The low-molecular-weight resin exhibited higher crystallinity under the same strain, and it caused the α'' phase to appear and disappear earlier at lower strains of 50% and 80%, respectively, indicating that the low-molecular-weight resin promotes structural evolution. At 90% strain, the α'' phase completely disappeared, and stretching reached a steady state, with the molecular chains

青岛科技大学高分子研究专辑; 2026-04-09 收稿, 2026-05-20 录用, 2026-07-09 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 51673104)

* 通信联系人: 扈健, E-mail: HuJian@qust.edu.cn; 薛美玲, E-mail: meilingxue2003@163.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.094

highly oriented along the stretching direction. Moreover, under the same strain, the $d_{(001)}$ and $d_{(020)}$ of the low-molecular-weight resin are clearly higher and lower than those of the corresponding high-molecular-weight resin, respectively, and the low-molecular-weight resin significantly promotes the variations of $d_{(001)}$ and $d_{(020)}$ with tensile strain. The relative crystallinities of the high- and low-molecular-weight resins increased by approximately 7.6% and 10% after stretching, respectively.

Keywords: Nylon 12; Wide-angle X-ray diffraction; Structural evolution; Uniaxial stretching

引用: 薛志荣, 杜广策, 胡鸿, 付琳, 范安承, 扈健, 薛美玲. 分子量对尼龙12 拉伸过程中结构演变的影响. 高分子通报, 2026, 39(8), 1424–1432.

Citation: Xue, Z. R.; Du, G. C.; Hu, H.; Fu, L.; Fan, A. C.; Hu, J.; Xue, M. L. Effect of molecular weight on structural evolution during the tensile process of nylon 12. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(8), 1424–1432.

尼龙12(PA12)又称聚十二内酰胺,其相邻2个酰胺基团之间的亚甲基数为11,属脂肪族长碳链聚酰胺^[1]。该链结构特征赋予其集聚酰胺的高强度、高韧性及聚烯烃的低密度和低水分敏感性于一体^[2],还兼具优良的耐磨性、耐化学溶剂性、尺寸稳定性、阻隔性和电器绝缘性能等优点,可广泛应用于耐油管材、汽车工业、3D打印、线缆、电子电器、增材制造和航空航天等领域^[3–7],因而在通用材料中具有强劲的竞争力。

PA12具有同质多晶现象,迄今报道有 α 、 α' 、 α'' 、 γ 和 γ' 等几种晶型^[8–15],但在常温和无应力条件下能够稳定存在的仅有 α 和 γ 2种晶型^[12,16]。在通常的熔融加工中生成 γ 晶,在经历高温高压(500 MPa)后缓慢冷却^[8]、采用PA12的苯酚/乙醇溶液室温浇铸^[10]或在熔点附近进行热拉伸^[17]则可得 α 晶。 α 晶在150 °C以上退火可转变为 γ 晶, γ 晶在70 °C以上拉伸又可转变为 α 晶^[18]。在 α 晶中形成氢键的分子链以反平行方式排列,亚甲基链呈全反式构象,属于单斜^[13]或三斜晶系^[19]。广角X-ray衍射(WAXD)^[8,20]表明 α 晶有一个晶面间距为1.375 nm的弱衍射峰和2个晶面间距分别为0.44和0.37 nm的强衍射峰,分别对应于其(002)、(200)和(010)面。而 γ 晶中形成氢键的分子链以平行方式排列,其酰胺基团与亚甲基形成的平面“之”字形链呈60°角^[21,22],属于单斜晶系^[23]或伪六方晶系^[24]。其特征衍射峰为一个晶面间距为1.477 nm的弱衍射峰和一个晶面间距为0.42 nm强衍射峰,分别对应于 γ 晶的(020)和(001)晶面^[14]。

PA12的结晶过程强烈依赖于结晶温度、氢键作用、溶剂和应力等环境因素^[13,14,17,24,25]。拉伸形变不但是诱导晶型转变的主要因素之一,也对材料的微观结构和工况使用性能产生影响,研究

者们已从不同研究角度对此做过报道^[26]。例如,Ishikawa等^[17]发现PA12在近熔点附近拉伸可发生 γ 晶向 α 晶转变,且转变比例几乎与拉伸速率无关,仅取决于拉伸温度和拉伸比,但发生转变所需的最小拉伸比却随着拉伸温度降低而增加。Hiramatsu等^[18]报道 γ 晶在50 °C以上拉伸会转变为亚稳 γ' 晶,而 α 晶在70 °C以上拉伸也能转变为 γ' 晶。Wang等^[14]采用广角同步辐射实时研究了拉伸形变诱导PA12结构演变的过程,发现所有的相变行为均发生在塑性变形区域,表明机械响应与拉伸变形过程中的结构演变存在密切关联。在早期塑性变形阶段均出现瞬态 α'' 过渡相,其寿命随拉伸温度的升高而变短。当拉伸温度低于玻璃化转变温度时,过渡相 α'' 相随应变增大,最终转变为介晶相,而在高于玻璃化转变温度拉伸时 α'' 相则转变为 γ' 相。Kamal等^[22]也采用广角同步辐射研究了聚醚与尼龙12嵌段聚合物在单轴拉伸过程中的结构演变。发现尽管含少量软段的P6333膜和含有大量软段P2533膜在非形变状态下均形成 γ 晶,但它们对外部形变的响应不同。应力使P6333膜中PA12的(001)面发生膨胀,且外力足够大时垂直于主链的 γ 相转变为瞬态 α'' 过渡相,但外界应力既不影响P2533膜中PA12的晶格尺寸,也未观察到瞬态 α'' 相出现。

基于对尼龙12结晶行为与性能间构效关系的研究需求,本课题组近年来围绕尼龙12多晶型的形成与演变^[27,28]、结晶性能调控及拉伸过程中的结构演变^[29]开展了系列研究。鉴于分子量对氢键形成的影响及其在尼龙12结晶中的重要作用,以及部分尼龙12制品的使用工况处于应力状态下,本研究选用分子量不同的2种商用牌号尼龙12,采用WAXD实时跟踪了其拉伸过程中的结

构演变,以期更深入了解分子量对尼龙12拉伸过程中结晶行为和结构演变的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

高黏(牌号L-3000)和低黏(牌号L-1000)尼龙12树脂,万华化学集团股份有限公司生产。L-3000的数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)分别为 2.04×10^4 和 4.48×10^4 g/mol; L-1000的 M_n 和 M_w 分别为 1.01×10^4 和 1.57×10^4 g/mol。 M_n 和 M_w 均采用凝胶渗透色谱仪(GPC)表征:流动相为六氟异丙醇,测试温度为 (50 ± 5) °C,测试流速为0.3 mL/min,样品质量浓度为1 mg/mL,数据处理软件为Empower 3。

1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪(Haake PolyLab OS), Thermo Fisher Scientific; 压力成型机: XLB-0400 $\times$ 400 $\times$ 2H, 中国浙江湖州东方机械有限公司; X-ray衍射仪: Xeuss 2.0型, 法国Xenocs公司, 配备TST250v型拉伸仪和Pilatus300k探测器, 仪器采用Cu/K α 靶, 工作电流为0.6 mA, 工作电压为50 kV, 波长为0.15412 nm; 凝胶渗透色谱仪: 美国Waters公司, Waters Alliance e2695型, 色谱柱为Shedox的HK-404L型色谱柱。

1.3 样品制备

将PA12在85 °C烘箱中烘干4 h, 之后采用压力成型机在200 °C压制成0.35 mm厚的薄片, 用于X-ray表征。用于单轴拉伸过程中结构演变的广角X-ray跟踪样品需用裁刀将该薄片裁成长 $\times$ 宽为30 mm $\times$ 4 mm的长条使用。

1.4 X-ray表征

1.4.1 小角X-ray表征

待测样品用夹具固定在拉伸装置(工作区长度为15 mm), 测试温度为25 °C, 样品与探测器之间的距离为2513 mm, 曝光时间为360 s。将实验所得的散射强度 $I(q)$ 进行反傅里叶变换, 得到样品的一维电子密度相关函数, 从相关函数曲线可以得到非晶区厚度 L_a 和长周期 L , 那么片晶厚度 $L_c = L - L_a$ 。

1.4.2 广角X-ray表征

将待测样条用夹具固定在拉伸装置之间, 在25 °C下以50 mm/min的拉伸速率拉伸至不同的应变变量, 其间跟踪样品在拉伸过程中的WAXD信号。仪器的工作区长度为15 mm, 样品与探测器

之间的距离为180 mm, 曝光时间为240 s。一维积分曲线采用Fox Trot (3.2.7 版, 法国Soleil公司) 软件从二维X-ray衍射图样中读出。

X-ray相对结晶度通过对样品的广角X-ray衍射图采用分峰法处理得到。用Origin软件进行分峰, 去除背底, 然后用Gaussian函数拟合非晶峰和结晶峰。那么结晶度可利用公式(1)计算得出。

$$X_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + A_a} \quad (1)$$

其中, X_c 为样品的X-ray相对结晶度, A_c 为各衍射峰的峰面积之和, A_a 为各弥散峰的峰面积之和, 也即非晶峰的峰面积之和。晶面间距 d 通过Bragg公式计算得到。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 分子量对尼龙12拉伸过程中WAXD谱的影响

鉴于样品初始状态对应变诱导的晶型转变有影响, 在实时跟踪不同分子量PA12的拉伸过程之前, 首先采用SAXS对分子量不同的高黏树脂PA12(标记为PA12-1)和低黏树脂PA12(标记为PA12-2)的初始状态进行了表征(图1)。根据2种树脂初始状态的SAXS散射信号, 经过反傅里叶变换数据处理得出PA12-1和PA12-2的长周期 L 、片晶厚度 L_c 和非晶区厚度 L_a 分别依次为9.13、3.48、5.65和8.32、2.97、5.35 nm。可见, 低分子量树脂其片晶的3个参数均小于相应的高分子量树脂。原因可能是低分子量树脂的分子链较短, 影响链折叠, 导致片层厚度相对较薄。

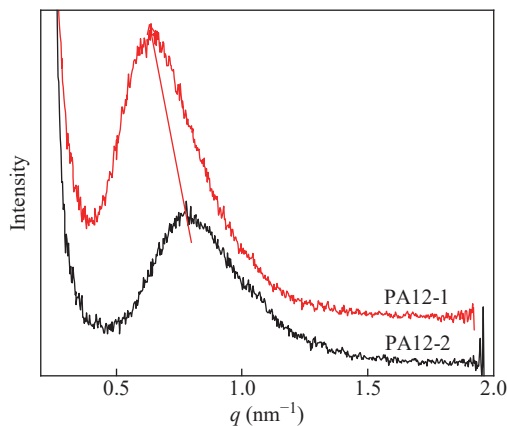


图1 不同分子量尼龙12样品初始态的一维SAXS曲线
Figure 1 One-dimensional SAXS fitting curves of nylon 12 with different molecular weights in its initial state

继而,采用WAXD分别实时跟踪了PA12-1和PA12-2的拉伸过程。图2和图3分别给出了不同拉伸应变下高黏PA12-1的部分二维WAXD图以及相应的一维衍射曲线,各个衍射图对应的应变值在左上角给出。图2表明,零应变时二维衍射图中有2个明显的各向同性衍射环,该衍射环在图3中呈现为 2θ 为 21.5° 强衍射峰和 2θ 为 5.9° 的弱衍射峰,这分别与文献^[14]中 γ 晶的(001)和(020)晶面相一致,表明样品未拉伸时为 γ 晶。拉伸应变为10%时二维图和一维图均无明显变化。应变(ϵ)为20%时,衍射环沿赤道线和子午线方向开始变宽,但衍射强度却变弱。该变化对应于图3中(020)和(001)晶面的衍射峰向大角度方向发生微小幅度偏移(图3中的插入图可清晰地显示(020)面衍射峰向大角度方向微小偏移),表明晶区沿拉伸方向(子午线方向)和垂直拉伸方向(赤道线方向)的晶面间距均随着拉伸应变的增加开始变小。 ϵ 达到30%时,衍射信号进一步变宽,且呈现出比较明显的取向趋势,表明在此应变下材料结构已经沿拉伸方向发生了取向,但对应图3的一维谱图上依然呈现出向大角度方向持续微偏移的趋势,表明此时晶区虽沿拉伸方向取向,但晶面间距依然持续减小。当 $30\% < \epsilon \leq 50\%$ 时,二维衍射图上拉伸诱导取向的现象更为明显,且对应于(001)晶面和(020)晶面的衍射环信号均随应变增加而变弱,同时对应于一维谱图中的相应衍射峰也继续向大角度微偏移。表明晶区结构在 $30\% < \epsilon \leq 50\%$ 应变时变化更为剧烈:沿拉伸方向取向显著且晶面间距进一步减小。

值得注意的是,当 ϵ 为60%时,在(001)晶面附近出现了一个新的弱衍射,此时一维曲线上

(001)晶面附近也出现了一个新的肩峰,表明这个新衍射环可能对应于这个肩峰。另外,在此应变下(020)晶面衍射峰强度达到最小值,表明(020)晶面可能发生了崩塌。为了从WAXD图中提取更多信息,对(001)晶面附近的衍射峰进行曲线拟合如图4所示,可见图3中在 γ (001)晶面附近的肩峰清楚地出现在 2θ 为 20.3° 左右。对这个新衍射峰,Wang等^[14]将其归属于 α' 晶,并认为是尼龙12在拉伸过程中由 γ 相到介晶相转变过程中呈现的过渡相。 $60\% < \epsilon \leq 80\%$ 应变时,新衍射环在二维图中的衍射信号随着应变增加逐渐变弱,且沿拉伸方向和赤道方向分别形成明显的衍射弧。与这些现象对应的是,一维图中 20.3° 左右的肩峰信号也随着应变的增加逐渐变弱,而(001)和(020)晶面的衍射峰却随着应变增加均逐渐向小角度偏移,且衍射强度逐渐增大。以上变化表明在此应变范围内, α' 过渡相逐渐减弱,原 γ 相的(001)和(020)晶面的晶面间距 d 却随着应变增加逐渐增大,表明 α' 过渡相结构被破坏或调整,取而代之的是一种更适应于拉伸外力的“新结构”在 α' 过渡相“废墟”上重新逐渐构筑起来,这可能就是文献^[14]中提到的介晶相。Wang等^[30]也发现,PA1012在玻璃化转变温度(T_g)以上拉伸时也会形成瞬态微观结构,且该瞬态结构随拉伸应变呈现为诸如四点状、8字形和X形等系列变化的SAXS图谱,并伴有子午线上的双条纹图案。作者认为这是源于片晶在拉伸过程中的沿拉伸方向倾斜排列、应变诱导形成的新片晶插入以及定向排列等系列结构演变。而且,作者认为应变诱导形成的片晶优先嵌入到原有片晶中,而位于原有片晶之外的片晶则是在变形过程中新构筑的。

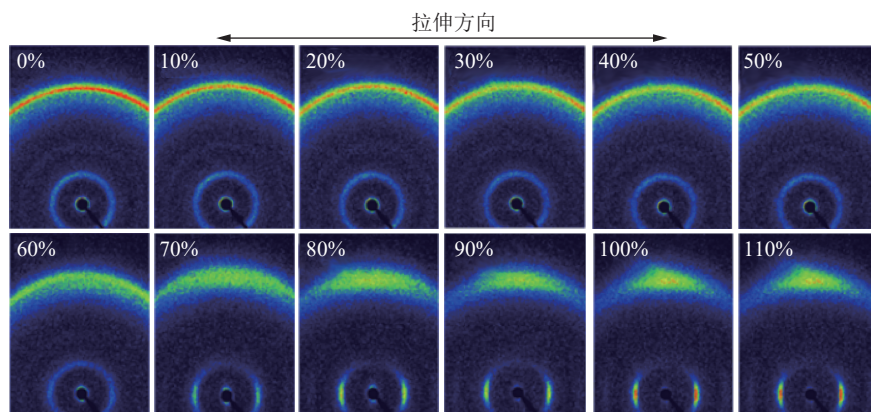


图2 高分子量尼龙12(PA12-1)在拉伸至图中所示应变时的二维WAXD图
Figure 2 2D WAXD images of PA12-1 at indicated strains during stretching

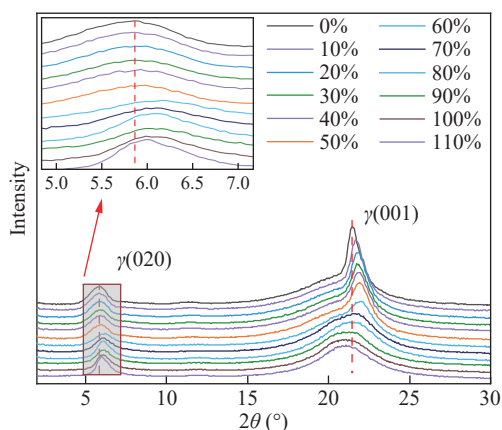


图3 PA12-1在拉伸过程中不同应变时的一维WAXD曲线
Figure 3 1D WAXD curves of PA12-1 at different strains during stretching

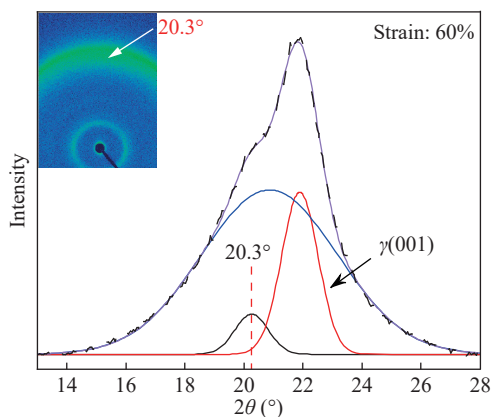


图4 PA12-1在60%拉伸应变时(001)晶面的拟合曲线
Figure 4 The fitted curve of PA12-1 at 60% strain during stretching

当拉伸应变 $\varepsilon=90\%$ 时,肩峰信号完全消失,表明 α'' 过渡相完全消失。而在 21° 左右(图3)呈现出的宽单峰应为由原 γ 相经 α'' 过渡相演变而成的介晶相衍射峰。当 $\varepsilon \geq 100\%$ 时,二维图上沿拉伸和赤道2个方向上的衍射信号进一步增强,不再随拉伸应变增加发生明显变化,但衍射弧度却

越来越小,最终在赤道和子午线2个方向分别形成2个明显的衍射点。这表明此时PA12分子链已沿拉伸方向高度取向。此时对应于一维衍射图中的(001)和(020)晶面的衍射峰也更加尖锐,衍射强度也达到最大值,表明 γ 相结晶度显著增大,结晶结构也更为完善。

相比高分子量PA12-1树脂拉伸过程中的结构演变,图5和图6分别给出了在相同拉伸条件下低分子量PA12-2树脂的二维WAXD谱和相应的一维曲线。可见,与PA12-1相同的是,PA12-2在零应变的WAXD衍射图上也出现2个各向同性的衍射环(图5),分别对应于图6中 2θ 为 21.5° 的(001)晶面衍射和 2θ 为 5.9° 的(020)晶面衍射。但是,当应变达到50%时,二维衍射图上出现了PA12-1在60%应变时才出现的过渡相衍射信号,相应一维曲线在 2θ 为 20.3° 附近也出现了肩峰,且(020)面衍射峰强度也达到最小值,表明分子量降低促进了结构演变,使 γ 相向介晶相的转变在较低应变时即可发生。80%应变时,二维谱图中 α'' 晶的衍射信号消失,而PA12-1在90%应变时才消失,这进一步力证分子量降低促进了拉伸过程中的结构演变。此外,一维图中PA12-2在 α'' 晶的肩峰消失后也呈现为单一的宽峰,这也与PA12-1在90%应变时呈现的现象完全一致。以上现象充分表明,低分子量树脂相对较小的片晶参数(长周期 L_c 、片晶厚度 L_c 和非晶区厚度 L_a)在拉伸过程中对外力更敏感,更容易沿外力发生结构演变。100%应变时,二维谱图中沿赤道线和子午线方向形成信号很强的衍射点,表明此时PA12-2处于高度取向状态,相应的一维谱图中,(001)和(020)面的衍射峰强度也达到最大值。这也与PA12-1在拉伸结束时的现象完全一致。

2.2 分子量对尼龙12拉伸过程中结晶度和结晶

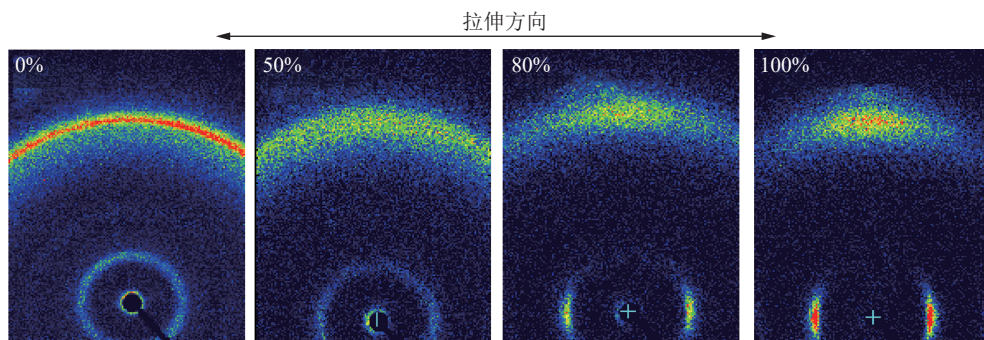


图5 PA12-2在拉伸至图中所示应变时的二维WAXD图

Figure 5 2D WAXD images of PA12-2 at indicated strains during stretching

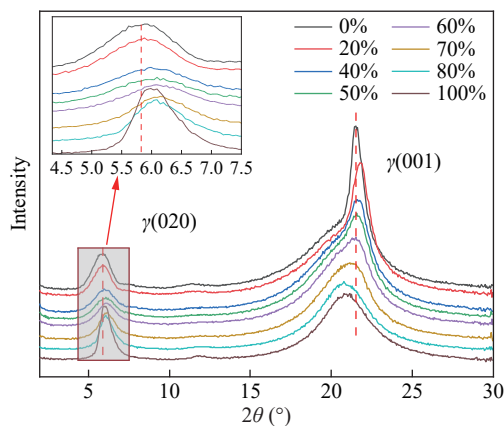


图6 PA12-2在拉伸过程中不同应变时的一维WAXD曲线
Figure 6 The 1D WAXD curves of PA 12-2 at different strains during stretching

结构的影响

为探明分子量大小对PA12在拉伸过程中相对结晶度的影响规律,采用Origin对一维WAXD曲线进行拟合,分别得到PA12-1和PA12-2的X-ray相对结晶度随拉伸应变的变化(图7)。由图7可知,PA12-2的初始结晶度明显高于PA12-1,表明低分子量PA12的结晶能力更强。而且,在相同拉伸应变下PA12-2的相对结晶度也明显高于PA12-1,尤其在应变大于50%后,表明应力作用下PA12-2的结晶能力也强于PA12-1。但2种树脂的相对结晶度随应变的变化趋势大致相同:零应变时,PA12-1和PA12-2的X-ray相对结晶度分别为22.8%和26.3%;在拉伸开始阶段($\varepsilon=0\%\sim 10\%$),PA12-2的结晶度稍有下降,为23.3%,而PA12-1的相对结晶度则变化甚微,为22.5%。这表明PA12晶区在应力作用初始首先发生破坏,譬如片晶在拉伸应力作用下发生滑移破坏等,导致结晶度下降,且片晶尺寸更大的高分子量树脂抵抗该破坏的能力更强。

10% $\leq \varepsilon \leq 100\%$ 应变时,2种树脂的相对结晶度均随应变增加而显著增加,且PA12-2的结晶度增大更为显著。表明2种树脂由应力作用初始的晶区被破坏(譬如片晶滑移、晶片破碎等)已调整为晶区随应力作用而迅速重构、相邻分子链迅速重排形成新晶区等,即拉伸诱导了结晶,使结晶度随应变增加迅速增大,且相对分子量低的PA12-2对外力更敏感,更有利于这种结构有序化过程。Wang等^[30]也发现PA1012在30℃(低于其 T_g)拉伸时,尽管SAXS尚未检测到拉伸诱导结晶信号,

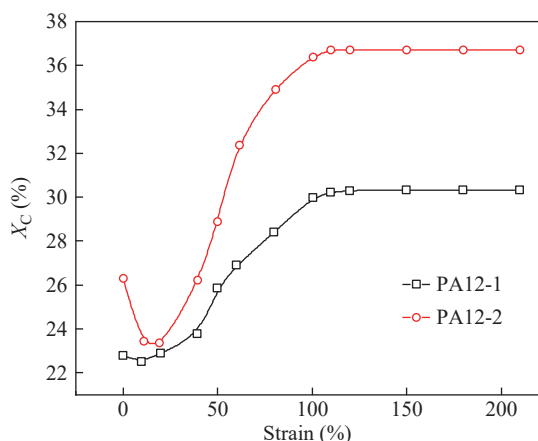


图7 2种尼龙12树脂拉伸过程中相对结晶度的变化
Figure 7 Changes of the relative crystallinities for two nylon 12 resins during stretching

但拉伸样品在180~190℃温域内呈现出了更高、更尖锐、具有更大熔融焓的熔融峰,表明PA1012在低于 T_g 拉伸时其结晶度也明显提高。应变超过100%时,2种树脂的相对结晶度均不再随应变增加发生明显变化,分别稳定在30.3%和36.7%左右,表明拉伸诱导结晶与拉伸破坏在该应变时达到平衡。

进一步地,考察了分子量不同的2种树脂其(001)面和(020)面的晶面间距 d 在拉伸过程中的结构演变,如图8所示。由图8(a)可知,垂直于拉伸方向(001)面的晶面间距 d 随拉伸应变的变化趋势与相对结晶度随拉伸应变的变化极为相似,且PA12-2在相同应变时的 d 值均大于PA12-1,表明PA12-2的晶区在拉应力下更容易被破坏和重建。拉伸之前,2种树脂(001)面的 d 值均约为0.413 nm。随着拉伸开始,二者的 d 值均随应变增加而急剧下降,在达到一个最低值后又随应变增加依次呈现明显增加、急剧增加、不再随应变增加显示明显变化的系列现象,且“稳定”的 d 值均明显高于拉伸之前的 d 值。这表明随着拉伸过程的进行,垂直于拉伸方向的晶体先是发生收缩(塌陷),使晶面间距逐渐变小,出现 d 值最低的塌陷低谷,之后晶区在拉应力下开始重构(畸变),使晶面间距依次呈现逐渐变大、急剧增大直至不再随着应变增加显示明显变化的系列现象。表明晶区结构在拉伸应力下最终达到与外力响应的新平衡,重建出更适应外力的、具有更大 d 值的“稳定”结构。而且,图8(a)表明, d 值最低的塌陷低谷恰好对应于 α'' 晶形成的应变区域,而 d 值急剧增大

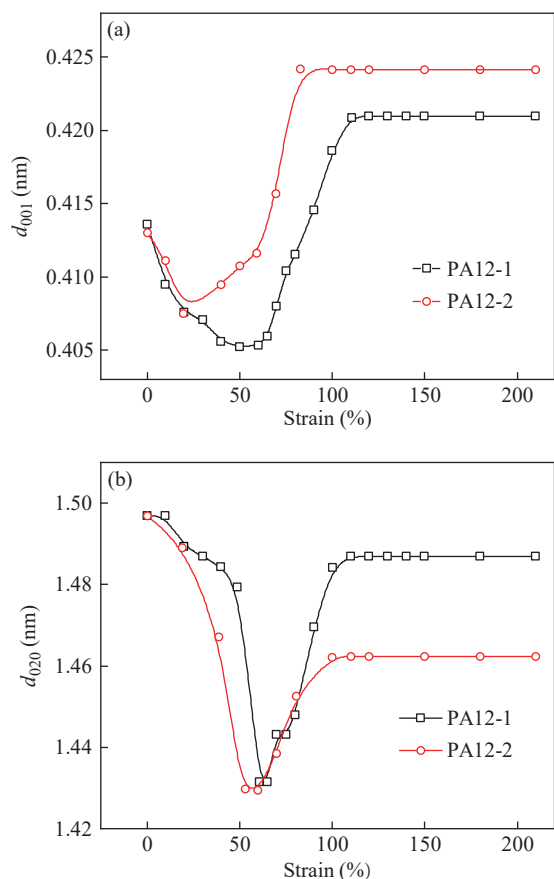


图8 2种尼龙12拉伸过程中(001) (a)和(020) (b)面的晶面间距变化

Figure 8 Variations of the crystal plane spacings of (001) (a) and (020) (b) planes for two nylon 12 resins during stretching, respectively

的应变区也恰恰对应于 α'' 晶被破坏或调整、取而代之的是一种更适应拉伸外力的“新结构”重新逐渐构筑的应变区域。

但是,在相同应力及其作用速率下,分子量不同的2种树脂其(001)面的 d 值随应变变化的趋势表明,其晶区结构的塌陷和重建对应变的响应敏感性存在明显差别。PA12-2在20%应变时其 d 值达到最低值0.407 nm,之后 d 值随应变由40%增加至60%时又明显增加,接着随应变由60%增加至80%时急剧增加,继而稳定在0.424 nm不再随应变增加显示明显变化,该 d 值相比拉伸之前增大0.011 nm。而PA12-1在50%应变时其 d 值达到最低值0.405 nm,之后在50%~65%应变时 d 值随应变缓慢增加,接着 d 值在65%~110%区域随应变急剧增加,继而稳定在0.421 nm,不再随应变增加显示明显变化,该 d 值相比拉伸之前增大0.008 nm。以上结果表明,分子量相对低的

PA12-2在拉伸应力作用下其晶区结构更容易被破坏,也更容易沿外力重新构筑出新结构,且新结构的晶面间距明显高于相同应力作用下PA12-1重新构筑晶区的晶面间距。

图8(b)为2种树脂沿拉伸方向(020)面的晶面间距 d 随拉伸应变的演变。与(001)面 d 值在拉伸前后的变化不同的是,2种树脂沿(020)面的 d 值在拉伸后均明显小于拉伸前,尤其对PA12-2而言,表明重构成的PA12-2介晶晶胞沿拉伸方向变形更明显。此外,随着拉伸应变的增加,2种树脂(020)面的 d 值依次呈现缓慢减小、急剧减小、达最低点、迅速增加、稳定不变这样的变化规律,该规律与文献^[14]的研究结果相似。尽管2种树脂(020)面 d 值随拉伸应变的变化规律相同,但 d 值经历各个阶段所需的应变却明显不同,PA12-2的各个相应阶段发生在更低的应变下。例如,PA12-2的 d 值在0%~20%应变时缓慢下降,在20%~40%应变时急剧下降,在50%~60%应变时处于最低点1.429 nm,之后在60%~100%应变时又急剧增加,之后稳定在1.462 nm不再随应变发生变化。而PA12-1的 d 值在0~50%应变时缓慢下降,在50~60%应变时急剧下降,在60%~65%应变时处于最低点1.431 nm,之后在65%~110%应变时又急剧增加,随后稳定在1.487 nm不再随应变发生变化。也就是说,分子量相对低的PA12-2发生以上各个阶段所需的应变更小,这可能与其较小的片晶厚度和非晶层厚度更容易被破坏,以及相对较低的分子量更有利于新结构的重建有关。

对比图8(a)与图7(b)可知,PA12-1和PA12-22种树脂其(001)面的晶面间距 d 不再随拉伸应变变化的稳定值分别比拉伸初始态高0.008和0.011 nm,而它们(020)面的晶面间距 d 不再随拉伸应变变化的稳定值分别比拉伸初始态低0.010和0.035 nm。也就是说,拉伸后(001)面晶面间距增大,且分子量低的PA12-2增加更为显著;而(020)面的晶面间距减小,同样是分子量相对低的PA12-2减少更为显著;表明分子量越高,其晶区抵抗外界破坏和抵抗因外力发生重构的能力越强,反之分子量降低更有利于拉伸过程中的结构演变。

其次,图8(a)与图7(b)中 d 值发生大幅度变化和稳定的应变区域基本相同。例如,均在50%~60%应变时出现晶面间距低谷区,在100%

应变左右 d 值趋于稳定值。该晶面间距低谷区域恰与图2~图6中出现过渡相 α'' 衍射和一维图上肩峰所处的应变相同。也即,(001)面和(020)面的 d 值在拉伸过程中均呈现出先减小后增加的非单调变化规律,均与过渡相 α'' 相的出现和消失相关。文献[14]基于 d 值在100%应变左右保持稳定不变的现象对以上变化给出了解释:外力拉伸诱导了过渡相 α'' 产生(外力做功),但由于拉伸温度(25 °C)低于PA12的玻璃化转变温度,链段热运动能量不足以使 α'' 相进一步转变为 γ' 相,因而 α'' 相在经历大幅度形变后最终转变为介晶相。

3 结论

尼龙12在拉伸过程中发生如下结构演变。拉伸应变(ε)为20%时,垂直于拉伸方向(001)面的晶面间距 $d_{(001)}$ 和平行于拉伸方向(020)面的 $d_{(020)}$ 开始减小,低分子量树脂的X-ray相对结晶度减小,而高分子量树脂结晶度则变化甚微。30% $<\varepsilon\leq 50\%$ 时, $d_{(001)}$ 和 $d_{(020)}$ 随 ε 增加分别呈现明显下降和急剧下降趋势,X-ray相对结晶度随应变增加。 ε 为50%~60%时晶面间距出现低谷,过渡相 α'' 出现。60% $<\varepsilon\leq 80\%$ 应变时, α'' 相逐渐被破坏或调整,取而代之是一种更适应拉伸外力的“新结构”介晶相逐渐构筑。 ε 为90%时 α'' 相完全消失,拉伸趋于稳态且分子链沿拉伸方向高度取向。

分子量降低促进结构演变,使 γ 相向介晶相的转变在更低的50%应变时提前开始,并在80%应变时提前结束,且低分子量树脂的 $d_{(001)}$ 和 $d_{(020)}$ 可在更小的应变下达到最小值和稳定值。这可能与低分子量树脂其较薄的片晶厚度和非晶层厚度更容易被破坏,以及低分子量更有利于新结构的重建有关。

分子量降低更有利于拉伸诱导结晶。相同应变下低分子量树脂的X-ray相对结晶度明显高于相应的高分子量树脂。相同拉伸条件下,拉伸前后高分子量和低分子量树脂的相对结晶度分别提高约7.6%和10%。

参考文献

- Griehl, W.; Ruestem, D. Nylon-12-preparation, properties, and applications. *Ind. Eng. Chem.*, **1970**, 62(3), 16–22.
- Palmer, R. J.; Polyamides, plastics. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, **2000**, 19, 772–797.
- 王莉莉, 朱平, 董侠, 王笃金. 长碳链聚酰胺及其共聚物的拉伸诱导结晶. *高分子学报*, **2020**, 51(1), 1–11.
- Hidroğlu, M.; Aksüt, D.; Serçe, O.; Karabulut, H.; Şen, M. Reducing the hydrocarbon gas diffusion and increasing the pressure-impact strength of fuel transfer pipelines for use in the automotive industry using radiation crosslinked polyamide 12. *Radiat. Phys. Chem.*, **2019**, 159, 118–123.
- Baturynska, I. Application of machine learning techniques to predict the mechanical properties of polyamide 2200 (PA12) in additive manufacturing. *Appl. Sci.*, **2019**, 9(6), 1060.
- 王汉, 陈广建, 张长琦, 冯新星. 长碳链尼龙发展及应用. *科技资讯*, **2017**, 15(34), 91–92.
- 郜娅, 魏春雪, 李宏兵, 丁雪晨. 不同热历史尼龙12升温过程中的动态结构分析. *化工管理*, **2023**(12), 144–146.
- Hiramatsu, N.; Hashida, S.; Hirakawa, S. Formation of α form nylon 12 under high pressure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1982**, 21(4R), 651.
- Kyotani, M. Solution crystallization of nylon 12. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1982**, 20(2), 345–356.
- Ishikawa, T.; Nagai, S.; Kasai, N. Effect of casting conditions on polymorphism of nylon-12. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1980**, 18(2), 291–299.
- Ishikawa, T.; Nagai, S. Formation of α -nylon 12 by solution casting. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1977**, 15(7), 1315–1317.
- Fischer, C.; Seefried, A.; Drummer, D. Crystallization and component properties of polyamide 12 at processing-relevant cooling conditions. *Polym. Eng. Sci.*, **2017**, 57(4), 450–457.
- Ma, N.; Liu, W. T.; Ma, L. L.; He, S. Q.; Liu, H.; Zhang, Z. Y.; Sun, A. H.; Huang, M. M.; Zhu, C. S. Crystal transition and thermal behavior of nylon 12. *E Polym.*, **2020**, 20(1), 346–352.
- Wang, D. L.; Shao, C. G.; Zhao, B. J.; Bai, L. G.; Wang, X.; Yan, T. Z.; Li, J. J.; Pan, G. Q.; Li, L. B. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 at different temperatures: an *in situ* wide-angle X-ray scattering study. *Macromolecules*, **2010**, 43(5), 2406–2412.
- Li, Koch, M. H. J.; de Jeu, W. H. Crystalline structure and morphology in nylon-12: a small- and wide-angle X-ray scattering study. *Macromolecules*, **2003**, 36(5), 1626–1632.
- Mathias, L. J.; Johnson, C. G. Solid-state NMR investigation of nylon 12. *Macromolecules*, **1991**, 24(23), 6114–6122.
- Ishikawa, T.; Nagai, S.; Kasai, N. The $\gamma\rightarrow\alpha$ partial

- transformation in nylon 12 by drawing. *Die Makromol. Chem.*, **1981**, 182(3), 977–988.
- 18 Hiramatsu, N.; Haraguchi, K.; Hirakawa, S. Study of transformations among α , γ and γ' forms in nylon 12 by X-ray and DSC. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1983**, 22(2R), 335.
- 19 Cojazzi, G.; Fichera, A. M.; Malta, V.; Zannetti, R. Phase transitions in nylons 8, 10 and 12 crystallized from solutions. *Die Makromol. Chem.*, **1991**, 192(1), 185–190.
- 20 Ramesh, C. Crystalline transitions in nylon 12. *Macromolecules*, **1999**, 32(17), 5704–5706.
- 21 Dencheva, N.; Nunes, T. G.; Oliveira, M. J.; Denchev, Z. Crystalline structure of polyamide 12 as revealed by solid-state ^{13}C -NMR and synchrotron WAXS and SAXS. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2005**, 43(24), 3720–3733.
- 22 Kamal, T.; Park, S. Y.; Park, J. H.; Chang, Y. W. Structural evolution of poly(ether-*b*-amide12) elastomers during the uniaxial stretching: an *in situ* wide-angle X-ray scattering study. *Macromol. Res.*, **2012**, 20(7), 725–731.
- 23 Inoue, K.; Hoshino, S. Crystal structure of nylon 12. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1973**, 11(6), 1077–1089.
- 24 Fernández, C. E.; Bermúdez, M.; Alla, A.; Muñoz-Guerra, S.; Tocha, E.; Vancso, G. J. Compared structure and morphology of nylon-12 and 10-polyurethane lamellar crystals. *Polymer*, **2011**, 52(7), 1515–1522.
- 25 马丽丽. 尼龙12在升降温和热拉伸过程中的晶体结构研究. 郑州大学硕士学位论文, **2018**.
- 26 Zarringhalam, H.; Hopkinson, N.; Kamperman, N. F.; de Vlieger, J. J. Effects of processing on microstructure and properties of SLS nylon 12. *Mater. Sci. Eng. A*, **2006**, 435, 172–180.
- 27 李娜, 夏铭辰, 孙成, 张景阳, 付琳, 扈健, 薛美玲. 尼龙12/ γ -环糊精复合物的制备及其晶体结构与性能表征. *工程塑料应用*, **2023**, 51(6), 9–14.
- 28 李娜, 夏铭辰, 张景阳, 孙成, 扈健, 薛美玲. 溶剂和结晶温度对尼龙12多晶型的影响. *工程塑料应用*, **2023**, 51(1), 1–5.
- 29 付琳. PA12结晶性能调控及其拉伸过程中的结构演变. 青岛科技大学硕士学位论文, **2025**.
- 30 Wang, L. L.; Dong, X.; Huang, M. M.; Wang, D. J. Transient microstructure in long alkane segment polyamide: deformation mechanism and its temperature dependence. *Polymer*, **2016**, 97, 217–225.