

尼龙 11 结构与性能的研究进展

张庆新, 莫志深^{*}

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要: 结合作者的研究工作, 综述了尼龙 11 的物理化学性质、晶体结构、晶型转变及压电性的研究进展。

关键词: 尼龙 11; 性质; 结晶; 晶型转变; 压电性

尼龙 11 具有吸水率低、耐油性好、耐低温、易加工等优点, 而且可用注射、挤出、吹塑等方法加工成型, 是一种高性能的新型材料。但由蓖麻油裂解、合成尼龙 11 的专利技术, 自 1955 年起一直被法国阿托化学公司(ATO CHEM)所垄断, 价格居高不下。我国每年进口用于制造汽车输油管的尼龙 11 树脂就超过 2000t, 为改变我国尼龙 11 一直依赖国外的局面, 近年来, 长春、北京、太原等地进行了研制, 目前已达到中试生产阶段。

尼龙 11 不仅具有优良的物理及化学性能, 而且是一种极为稀少的铁电高分子材料, 具有优异的压电性能。

本文主要介绍尼龙 11 的晶体结构、晶型转变及压电性的研究进展。

1 尼龙 11 的物理及化学性质

尼龙 11 分子链中的亚甲基链较长, 酰胺基密度低, 兼有尼龙 66 和聚烯烃的性质, 其结构单元

为: $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}(\text{—CH}_2\text{—})_{10}\text{N—}\overset{\text{H}}{\mid}\text{—}$ 。其玻璃化温度 43℃, 熔点为 190℃左右。尼龙 11 分子链上含有酰氨基团, 可以形成分子间氢键, 对尼龙 11 的结构和性能有很大影响。

尼龙 11 的一些物理、化学性能如下表所示(表 1~表 3)。

表 1 尼龙 11 的溶剂吸收性(% 饱和吸收量)^[1]

汽油	水	丙酮	甲苯	苯	甲醇	乙醇	氯仿
0.8	1.8	4.2	6	7.5	10.5	10.5	33

表 2 尼龙 11 的耐化学药品性^[1]

KMnO ₄ (1%)	HNO ₃ (2%)	NaCl(10%)	HCl(2%)	NaOH(50%)	环己烷	苯	丙三醇	苯酚
—	—	++	+	++	++	++	++	—
甲醇(85%)	乙酸(10%)	醋酸乙酯	四氢呋喃	氯仿	汽油	柴油	润滑油	臭氧
—	+	++	++	—	++	++	++	—

注: ++ 重量、尺寸不变或变化极微小; + 在所附条件下不变; — 有变化, 在一定条件可用; — 短时间内强度受损。

基金项目: 国家自然科学基金(No. 59873023); 国家重点基础研究专项经费资助(G1999064800);

作者简介: 张庆新(1973—), 男, 山东济南人, 现为中国科学院长春应用化学研究所博士研究生, 师从于莫志深研究员, 主要从事外场诱导下聚酰胺结构与性能的研究;

^{*} 通讯联系人。

表 3 尼龙 11 的一般物理性能^[1]

	拉伸强度 MPa	拉伸断裂强度 /MPa	拉伸断裂伸长率 /%	弯曲模量 /GPa	吸水率 /%	硬度 (洛氏 R 标度)
-40℃(干燥)	60.0	70.0	37	1.35	—	—
20℃(RH65%)	34.0	57.0	329	1.00	1.1	108
80℃(干燥)	13.6	43.0	405	0.19	—	—

尼龙树脂吸水是由于非晶部分酰胺基作用的结果, 尼龙 11 的酰胺基密度低, 吸水率相应较低, 因而具有良好的尺寸稳定性; 其脆化温度是-70℃, 具有良好的耐低温冲击性能; 对碱、盐溶液、海水、油、石油产品有很好的抗腐蚀性, 对酸的抗蚀性则根据酸的种类、浓度及温度而定; 酚类及甲酸是尼龙 11 的强溶剂, 使用时应加以避免; 耐应力开裂性好, 可以嵌入金属部件而不易开裂; 具有弹性记忆效应, 当除去外力时, 尼龙 11 可恢复至原来的形状, 此外, 尼龙 11 对真菌有抵抗作用。尼龙 11 材料的品级可由软到硬, 能满足多种熔融粘度范围的注射及挤出加工, 是在可使用的尼龙材料中物理和化学性质最稳定的, 因而得到了广泛的应用。

根据尼龙 11 的不同的物理、化学性质, 尼龙 11 主要应用于以下的几个方面。

- (1) 制造纤维。尼龙 11 制成的锦纶纤维质感柔软, 耐磨不皱。目前约有 17% 的尼龙 11 用于生产纺织品。
- (2) 由于具有耐油、耐氟利昂的侵蚀, 流体阻力小等许多优点, 目前, 尼龙 11 应用最大的领域是汽车工业, 常用于制造抗震耐磨的油管、软管, 如汽车输油管、离合器软管等。
- (3) 用于电缆电线护套, 耐低温光导纤维等。主要是利用其优良的化学性能和电绝缘性, 制作的电缆护套可保护绝缘层, 提高可靠性和延长使用寿命。
- (4) 制成各种机械部件。如轴承、齿轮等精密电器部件和汽车过滤器、保险杠、制动把手、加速器操纵带套管等零部件。
- (5) 制造军械。利用尼龙 11 耐潮湿、耐干旱、抗寒性来制作军械部件。国外常用尼龙 11 制造导弹和发射装置的零部件及军用设施的有关部分。
- (6) 用于高级涂料和粘合剂。
- (7) 用于密封好的金属表面粉末涂层。

尼龙 11 的热性能及熔融性与其他聚酰胺不同^[2], 在 160℃下等温结晶的尼龙 11, 其熔融峰有两个, 主熔融峰(T_{m2}) 在 190℃左右, 在 185℃有一小的熔融峰(T_{m1}), 它(T_{m1}) 不随升温速率的变化而变化。等温结晶时间越长, 两个熔融峰分离越明显, 主熔融峰向高熔点方向移动越多, 且小熔融峰逐渐消失, 主熔融峰逐渐增大。Gogolewski^[3] 认为主熔融峰的增大表明结晶的有序性增加, 结晶更为完善, 小熔融峰则代表了短链段所形成的晶体熔融和结晶的不完整性。随着结晶时间的延长, 熔点(T_{m2}) 及熔融热均不断增大, 当结晶时间延长至 2000h, 其熔融温度高达 211℃, 熔融热由 41.8J/g 增加到 83.6J/g。在不同的扫描速度下, 退火的尼龙 11 表现出过热(superheating) 的影响, Gogolewski 把这种现象归为片晶横向尺寸的增长^[3]。

与尼龙 6 等其他聚酰胺不同的是, 尼龙 11 由熔体快速冷却后, 从 DSC 图上反映不出玻璃化转变和冷结晶的过程。Lord^[3] 在解释这种现象时认为, 尼龙 11 中的 N—H 基团可以完全形成氢键, 故结晶速度较快, 在冷却前已全部结晶, 而尼龙 6 由于 N—H 和 C=O 形成的氢键不完全, 仍有未形成氢键的 N—H 存在, 结晶速度不如尼龙 11 快, 在淬火过程中来不及结晶, 在加热时出现冷结晶。Illers^[4] 则认为在合适的淬火条件下, 也可观察到尼龙 11 的冷结晶过程; 尼龙 6 的完整冷结晶过程, 包括初始结晶和次级结晶阶段, 而对尼龙 11 则仅能观察到次级结晶阶段, 他把这种结果产生的原

因归结为尼龙 11 的亚甲基链段较长, 导致玻璃化温度降低。尼龙 11 在液氮淬火后, 其玻璃化转变温度为 -20°C , 明显低于正常条件下冷却的尼龙 11 的玻璃化转变温度(43°C)。

2 尼龙 11 的结晶行为

2.1 WAXD 法

等温结晶的尼龙 11 的 WAXD 图有两个主要衍射峰, 衍射角 2θ 分别约为 20.1° 、 23.6° , 各自对应于 (100), (010, 110) 晶面。非晶峰的最高点在 $2\theta=20.8^{\circ}$ 处(图 1)。

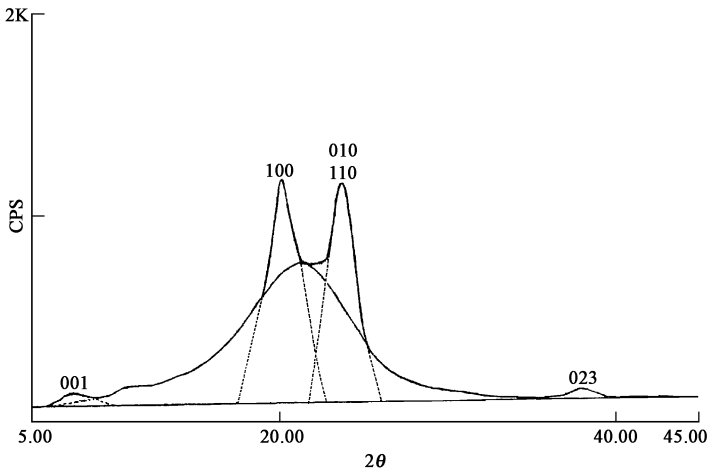


图 1 尼龙 11 的 WAXD 衍射曲线及分峰示意图

X 射线衍射法得到的尼龙 11 结晶度的计算公式为^[5]:

$$W_{c,x} = \frac{0.085I_{001} + I_{100} + 1.57I_{\substack{010 \\ 110}} + 10.5I_{023}}{0.085I_{001} + I_{100} + 1.57I_{\substack{010 \\ 110}} + 10.5I_{023} + 0.811I_a} \tag{1}$$

式中 I 为衍射峰的积分强度, 由 WAXD 法计算得到的结晶度 ($W_{c,x}$) 值列于图 2。

2.2 密度法

用密度法计算聚合物的结晶度 ($W_{c,d}$) 的公式如下:

$$W_{c,d} = \frac{\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_s}}{\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_c}} \tag{2}$$

ρ_a 和 ρ_c 分别为非晶区和晶区的密度, ρ_s 是样品密度, 根据式 (2) 计算得到的结晶度 ($W_{c,d}$) 值列于图 2 中。

2.3 量热法

用量热法计算结晶度 ($W_{c,h}$) 的公式为:

$$W_{c,h} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \tag{3}$$

ΔH_m 和 ΔH_m^0 分别为样品和完全结晶的尼龙 11 的熔融热焓。由式 (3) 的计算出的 $W_{c,h}$ 也列于图 2 中。

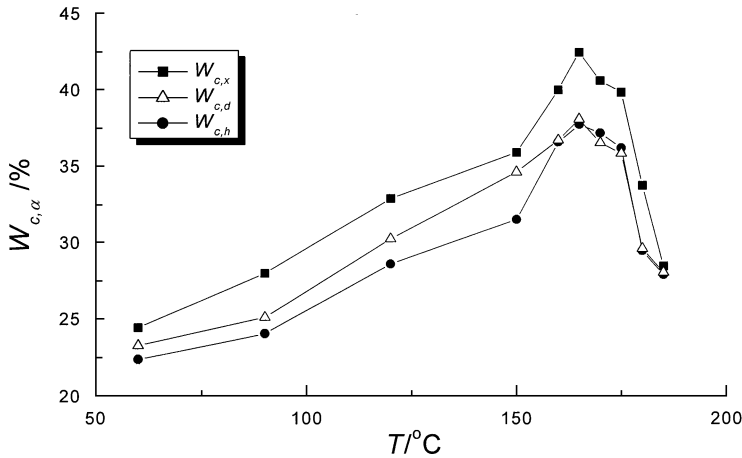


图 2 不同方法测得的结晶度 $W_{c,\alpha}$ ($\alpha = x, d, h$)

无论是用哪种方法计算结晶度, 结晶度 $W_{c,\alpha}$ ($\alpha = x, d, h$) 都随温度 T_a 的变化呈现相似的分布, 结果在 24% ~ 42% 之间。随退火温度的升高, 结晶度先变大再变小。其原因是退火处理提高了尼龙 11 的二次结晶, 和主结晶层比较, 二次结晶的熔点要低。随着退火温度的升高, 尼龙 11 的结晶度增加且结晶更完善。这是因为分子链的重新排列和主结晶层之间的分子链的规则化, 形成了二次结晶。在 165 $^\circ\text{C}$ 退火的尼龙 11 的结晶度达到最大值, 这说明 165 $^\circ\text{C}$ 是尼龙 11 等温结晶的最佳温度。随退火温度上升而结晶度下降的原因是因为在高温下虽然更利于部分晶体顺利形成, 但许多有缺陷不稳定的小晶粒在高温下不稳定而转变成非晶, 结果造成随退火温度的升高而结晶度下降。

由 WAXD 方法计算的结晶度, 和密度法及量热法所得结果的趋势是一致的 (见图 2), 且有 $W_{c,x} > W_{c,d} > W_{c,h}$ 。由 WAXD 法, 量热法, 密度法计算出的结晶度有不同的数值。WAXD 法基于晶区与非晶区的电子密度差, 其结果为结晶层和过渡层的之和。 $W_{c,d}$ 通过结晶区和非晶区的不同堆砌密度值进行计算。 $W_{c,h}$ 通过结晶热焓计算。由于不同的方法其物理意义及界面结构的影响不同, 所以不同的计算方法在结果上会有些差别。此外小角 X 射线散射结果表明, 尼龙 11 的微晶呈片状, 而且有明显的过渡层^[9]。

2.4 尼龙 11 的结晶动力学

莫志深等^[7] 利用 DSC 系统地研究了尼龙 11 等温及非等温结晶动力学, 测得尼龙 11 的平衡熔点为 202.85 $^\circ\text{C}$, 平衡熔融热焓为 189.05 J/g。在 164 $^\circ\text{C}$ 到 172 $^\circ\text{C}$ 的等温结晶过程中, Avrami 指数从 1.6 变到 3.2; 利用 Turnbull-Fisher 方程求得尼龙 11 从熔体等温结晶活化能 $\Delta E = -394.56 \text{ kJ/mol}$ 。与尼龙 11 的等温结晶过程相似, 非等温结晶过程也分成结晶前期和结晶后期两个部分。在尼龙 11 非等温结晶前期的 Avrami 指数 $n_1 > 5$, 比等温结晶过程的 Avrami 指数值大, 说明尼龙 11 非等温结晶过程中结晶成核和结晶生长方式比等温结晶过程要复杂, 受影响的因素更多; 在结晶后期尼龙 11 的 Avrami 指数 $n_2 \approx 1$, 这是由于在非等温结晶后期, 球晶的数目大量地增加而相互发生碰撞和挤压, 结晶生长只能以近似一维生长方式向空间扩散, 结晶方式比结晶前期更简单。在整个结晶过程中, 结晶速率 $\tau_{1/2}$ 均随着降温速率 Φ 的增加而增加。利用 Kissinger 方程求得尼龙 11 的等温结晶活化能 $\Delta E = -328.37 \text{ kJ/mol}$ ^[7]。

无机盐对尼龙 11 的结晶动力学及熔融行为有一定影响^[8,9]。无机盐-聚合物混合物的研究受到关注是因为其对降低高熔点高聚物的熔点、控制加工温度、粘度、结晶速度有帮助。在不同的混合方式下无机盐对尼龙结晶速度的影响是不同的, 尼龙 11 与少量的 LiCl 熔融混合及分散混合后, LiCl 对尼龙 11 的熔融温度、结晶速度没有大的影响, 而将 LiCl 与尼龙 11 单体共聚合后, 尼龙 11 的熔融温度及结晶速度均有所降低。熔点的降低与聚合时分子量的降低有关, 但不如尼龙 6 等明显, 因为尼龙 11 只能与 10% LiCl 相容并混合^[9], 此外加工历史对尼龙 11 的结晶速度也有很大影响^[1]。

3 尼龙 11 的晶体结构及晶型转变

高分子的结晶受多方面因素的影响,但在晶体结构中高分子链的排布应符合以下原则。

- (1) 链在空间排布要符合能量最低原理;
- (2) 链的排布要符合空间群等效位置原则;
- (3) 链的对称性要与晶体结构的对称性相对应;
- (4) 晶体结构中的链构象出现类型与数目要与空间群的对称性相对应;
- (5) 在晶体结构中, 若分子链间存在氢键, 则为了满足氢键成键要求, 分子链要根据本身的构型及氢键的成键方向, 按一定的方式排列后的对称性与空间群的对称性相对应。

高分子在结晶中的构象由分子内作用力和分子间作用力两方面的因素决定。分子间力会对分子间的构象和链与链之间的堆砌密度有影响,特别是对存在分子间氢键作用的聚酰胺类高分子,分子间的作用力占主导地位。分子链的构象受分子间氢键的强烈影响,形成平面锯齿形的分子链结构,从而使分子链成为平行排列的片状结构。为了生成更多的分子间氢键,降低体系的能量,尼龙 11 的分子链根据其方向性,分平行和反平行排列两种方式(图 3)^[12, 13]。尼龙 11 的奇数碳原子分子

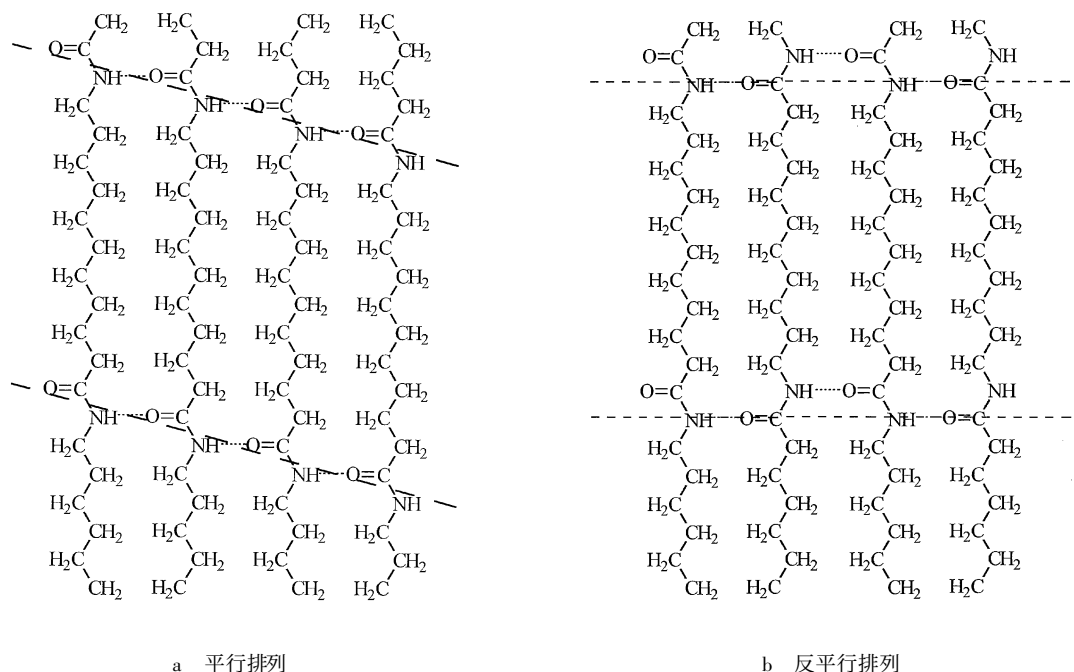


图3 尼龙11分子链的排列方式

链结构使酰胺基团位于同一侧面,使尼龙 11 分子无论平行或反平行排列,均可完全形成分子间氢键,具有与其他尼龙不同的晶体结构。由于结晶速率的变化,而引起分子链构象和链堆砌方式的改变,尼龙 11 可以生成几处不同的晶型。

近年来,奇数尼龙的压电性被发现。对于尼龙 11,发现只有准六方晶系 δ' 晶型表现出压电性,因此许多科研工作者对其电性能的产生原因及其晶型转变进行了研究^[14~19],发现其晶型转变依赖于样品的结晶条件和热历史。

由熔体拉伸得到的尼龙 11 纤维^[12]或由苯酚/甲酸溶液结晶^[20]可得到 α 晶型。一般由熔体等温结晶也可得到 α 晶型,但也有报道认为得到的是 α' 晶型^[21]。 α 晶型是尼龙 11 的一种稳定晶型,属三斜晶系,在晶胞的四条棱(c 轴方向)上各排布一个共用分子链,即每个单胞中包含一个分子链(图 4),分子链呈平面锯齿形结构,与尼龙 6、尼龙 66 相似^[13,22]。Aelion^[23]曾对尼龙 11 的晶胞参数作过探讨,Kawaguchi 等^[11]利用 0.005%(wt)甘油溶液在 160℃下得到了三斜晶系的尼龙 11 片晶,但由于电子衍射和 X 射线衍射得到的信息太少,未能确定其晶胞参数,Slichter^[12]和 Little^[24]等又进行了更深入的研究,并分别报道了不同的晶胞参数。

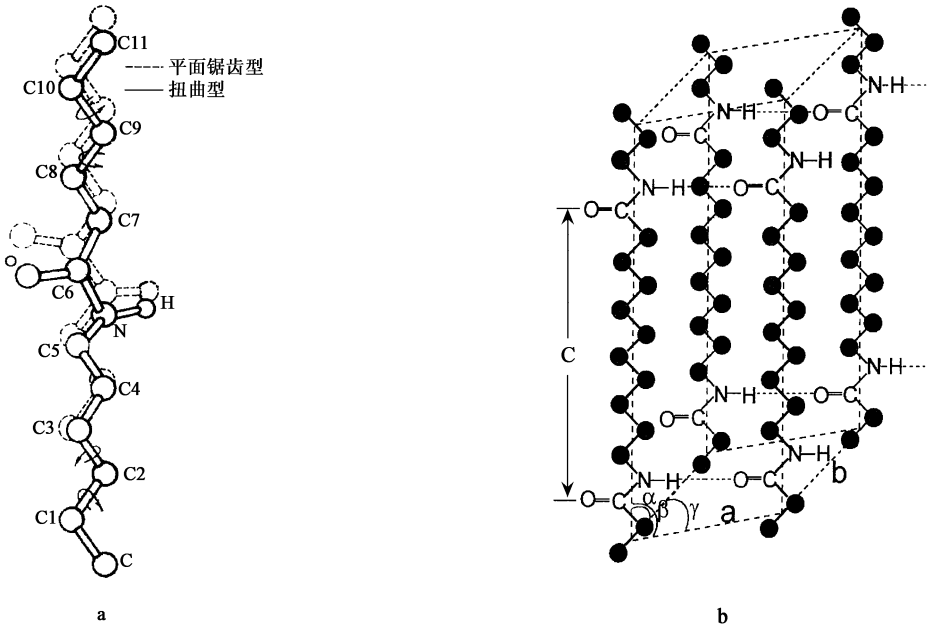


图 4 尼龙 11 的分子链(a)和晶胞结构(b)示意图

为了确定其晶胞参数,作者进一步做了测定。图 5 为尼龙 11 拉伸纤维的 WAXD 照片,有三个明显的衍射斑点,观测到的 d_{obs} (由实验测得的 d 值)值分别为 1.1777nm、0.4435nm、0.3782nm。

利用三斜晶系的晶面间距的计算公式^[25],可求得尼龙 11 的晶胞参数:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{1 + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma} \times \left[\frac{h^2\sin^2\alpha}{a^2} + \frac{k^2\sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2\sin^2\gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab}(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) + \frac{2kl}{bc}(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) + \frac{2hl}{ac}(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta) \right] \quad (4)$$

式中 d_{hkl} 为计算得到的 d 值, h, k, l 为衍射指标。所得结果与 Slichter 的结果基本相同, 所以认为 Slichter 的实验结果较为合理。三斜晶系 α 晶型尼龙 11 的晶胞参数为: $a=0.49\text{nm}$, $b=0.54\text{nm}$, $c=1.49\text{nm}$, $\alpha=49^\circ$, $\beta=77^\circ$, $\gamma=63^\circ$ 。

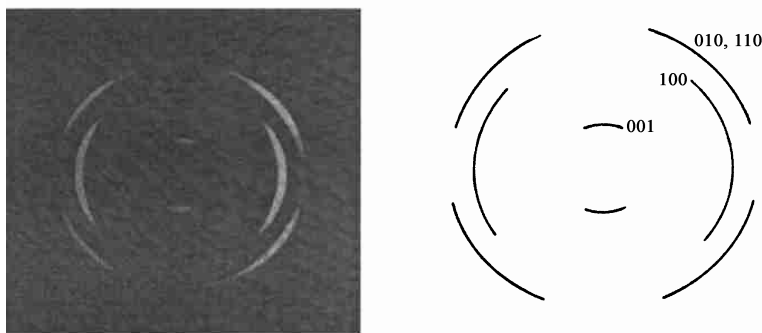


图5 尼龙 11 拉伸纤维的 X 射线衍射照片

尼龙 11 的 β 晶型(单斜晶系)可由含 5% 甲酸的尼龙 11 水溶液在 160°C 通过溶剂诱导结晶得到^[13], 其晶胞参数为: $a=0.975\text{nm}$, $b=1.50\text{nm}$ (纤维轴), $c=0.802\text{nm}$, $\beta=65^\circ$ 。Kawaguchi^[13] 和 Sasaki^[20] 分别由三乙二醇水溶液和三氟乙酸溶液得到尼龙 11 的 γ 晶型(准六方晶系), 其晶胞参数为: $a=0.948\text{nm}$, $b=2.94\text{nm}$, $c=0.451\text{nm}$, $\beta=118^\circ$ 。

Newman^[22] 和 Scheinbeim^[26] 认为由熔体淬火或将 α 晶型加热到 95°C 以上得到的是准六方晶系的 γ 晶型, 但利用热分析及 X 射线衍射研究结果表明, 由熔体淬火而得的是准六方晶系的 δ' 晶型^[15], 是一种层状排列相结构。三斜晶系的 α 晶型在随温度升高, 在 95°C 时转变为准六方晶系的 δ 晶型, 这种晶型是不稳定的, 随温度降低很快会转变为 α 晶型^[20, 21, 27], 但作者也曾利用在线 X 射线衍射在 70°C 观测到这种转变^[28]。 γ 晶型与 δ' 晶型、 δ 晶型同属准六方晶系, 其区别在于只有 γ 晶型在 $d=1.47\text{nm}$ 处有一衍射峰^[29]。 Mathias 和 Powell 等运用固态 NMR 技术对尼龙 11 的多晶型及其转变进行了一系列研究^[29-31], 认为尼龙 11 晶型的转变不是由于晶体中氢键的断裂及重组, 而是由于尼龙 11 中亚甲基的快速振动导致了结晶结构和尺寸的变化, 但这种变化并不破坏由氢键形成的晶体长程有序结构。正是基于此, 使得 α 晶型受热可以向 δ 晶型转变。 δ 晶型的链间距大于 α 晶型, 但层状的氢键结构保持下来, 所以当温度低于 95°C 时, 可以很快回复到 α 晶型。

由熔体淬火得到的是 δ' 晶型^[15, 27], 其晶体结构与 δ 晶型是基本一致, 所不同的是 δ' 晶型在 $d=0.416\text{nm}$ 处的衍射峰较宽, 其氢键的方向不是横向指向, 而是沿着链骨架和相邻链方向上随机指向。因此 δ' 晶型是一种动力学上的产物, 淬火使之没有足够的时间排列成热力学稳态。 δ' 晶型有趋向于 α 晶型的趋势, 但这是一个高活化能过程, 对其进行退火处理可以得到 α 晶型^[5, 32, 33]。

拉伸诱导也可使尼龙 11 产生晶型转变^[33]。 尼龙 11 的 α 晶型在 95°C 以下经拉伸诱导作用会部分地转变为准六方晶系 δ' 晶型, 由 α 晶型的尼龙 11 拉伸得到的是 α 晶型和 δ' 晶型的混合体。 由此看出, 尼龙 11 的 α 晶型稳定性也是相对的, 在某一特殊条件下(如拉伸)也可以部分转变为相对来说更稳定的 δ' 晶型。 将经熔体淬火而得的 δ' 晶型在 95°C 以下经拉伸诱导, 其 δ' 晶型的 X 射线衍射强度会增加, 说明拉伸有利于 δ' 晶型的生成; 而将 δ' 晶型在 95°C 以上的温度拉伸则会转变为三斜晶系的 α 晶型。

压力对尼龙 11 的晶型转变也有明显的影响^[34]。 由室温下的 X 射线衍射结果可知, 在 $3\times$

10^8 Pa 压力下尼龙 11 的结晶包括 α 晶型和 δ' 晶型,但在大于 4×10^8 Pa 压力下尼龙 11 只形成 α 晶型。在较高的温度下,当压力小于 4×10^8 Pa 时, δ 和 δ' 晶型都可能是稳定的,但压力大于 4×10^8 Pa 时,只有 α 晶型出现。

尼龙 11 的压电性一般只有经电场极化后才能表现出来^[16, 18]。Mathur 等^[15]对强电场 (650kV / cm, 75℃, 30min) 极化前后的尼龙 11 的 X 射线衍射图研究后认为,强电场没有使晶型发生转变。肖学山^[39]利用高真空强电场装置研究了尼龙 11 的结构,发现经强电场作用后尼龙 11 晶胞参数有增大的现象。

尼龙 11 的晶型转变过程如图 6 所示^[39]。

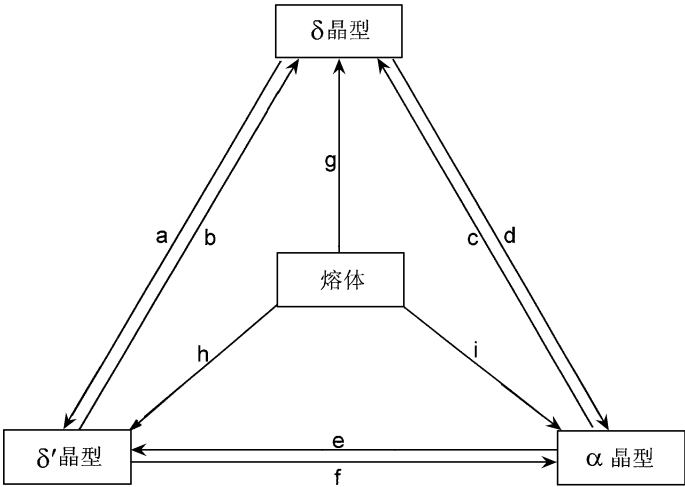


图 6 尼龙 11 的晶型转变
a—冰水淬火; b—升温至 95℃以上; c—升温至 95℃以上; d—等温结晶(退火);
e—低温拉伸; f—等温结晶; g—降温; h—冰水淬火; i—等温结晶。

尼龙 11 各晶型的特征 X 射线衍射峰位列于表 4。

表 4 尼龙 11 各晶型的特征 X 射线衍射峰位

衍射指标	$2\theta /(^{\circ})$				
	α	β	δ	δ'	γ
100	19.99	—	21.35	21.35	21.35
010	23.91	5.94	—	—	6.00
001	7.79	12.00	7.82(尖锐)	7.82(宽)	7.82
200	—	20.08	—	—	—
020	—	11.76	—	—	—
002	15.98	24.51	—	—	—
030	—	17.69	—	—	—

4 尼龙 11 的压电性

压电性是指对电介质施加应力,则出现与此应力相应的极化;反之,施加电场则产生应变。前

者称为正效应, 后者为逆效应。压电性对晶体对称性的要求是没有对称中心。1980 年 Newman 等首次观测到尼龙 11 的压电性^[14], 确定尼龙 11 为铁电体, 并对尼龙 11 的压电性进行了较为广泛的研究, 发现淬火并冷拉伸的尼龙 11 薄膜显示出较高的压电性; 拉伸取向后, 压电应变常数 d_{31} 增大了 25%, 压电应力常数 e_{31} 增大了 85%, 而且随拉伸倍数的增加, 尼龙 11 的剩余极化强度显著增大, 但其矫顽场强却稍有降低^[39]。此外尼龙 11 在较高的温度下表现出较好的压电性, 这表明尼龙 11 作为压电材料在高温下使用具有较大的可能性^[37], 图 7 为不同温度下尼龙 11 的压电性能(d_{33})^[38]。

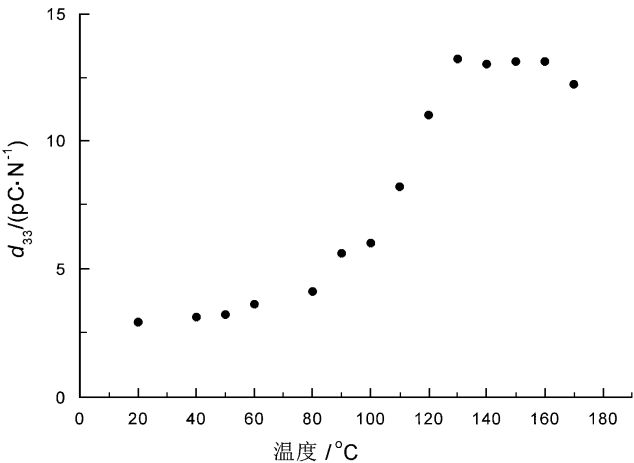


图 7 不同温度下尼龙 11 的压电性能(d_{33})

当极化场强大于 80MV/m 时, d_{31} 达 14pC/N (25°C , 3Hz), $e_{31} = 21\text{mC/m}^2$, 其矫顽场强为 62MV/m ^[17]。尼龙 11 的 X 射线衍射在极化前后没有明显的变化, 但 DSC 分析结果表明尼龙 11 的熔点有明显增高^[13]。当退火温度由 25°C 增加到 145°C 时, 尼龙 11 的矫顽场强由 62MV/m 增加到 115MV/m , 但其剩余极化由 51mC/m^2 减小到 17.3mC/m^2 ^[17]。

Northolt^[39]发现经熔融-淬火-拉伸-退火的尼龙 11 薄膜存在双取向氢键结构, 分子链平行于拉伸方向, 但氢键位于薄膜平面内。Newman 和 Scheinbeim 等人利用 X 射线衍射和傅立叶变换红外光谱对尼龙 11 中氢键的排列和重组进行了研究^[17,18], 认为在强极化条件下尼龙 11 分子链发生了 180° 的旋转(图 8), 但晶体结构得以保持; 即使是退火温度接近其熔点, N—H 和 C=O 基团的取向在退火后也没有明显的变化; 在强电场的作用下, 偶极子发生了 90° 的取向, 使其方向垂直于薄膜表面。总结后认为:

- (1) 淬火并冷拉伸的尼龙 11 在很大的温度区间内表现出明显的压电性;
- (2) 压电性是由结晶区引起的;
- (3) 氢键片断结构的重组导致了尼龙 11 的压电性随退火温度的增加而降低; 即, 退火导致了氢键片断重排的空间减小, 使酰胺基团在极化条件下重排的难度增加。

尼龙 11 和聚偏氟乙烯(PVDF) 是两类典型的高分子压电材料, 但研究发现尼龙 11 和 PVDF 的复合薄膜〔尼龙 11/PVDF = 20/80 % (wt) 〕有更高的压电性^[37, 40, 41]。在室温下, 其 d_{31} 为 41pC/N , 比 PVDF (25pC/N) 和尼龙 11 (3.1pC/N) 都要高; 在 110°C 下, 其 d_{31} 达到 63pC/N , 远大于 PVDF (11pC/N) 和尼龙 11 (14pC/N)。Newman 等认为, 复合薄膜的介电常数和电导率的不同产生了界面间的空间电荷

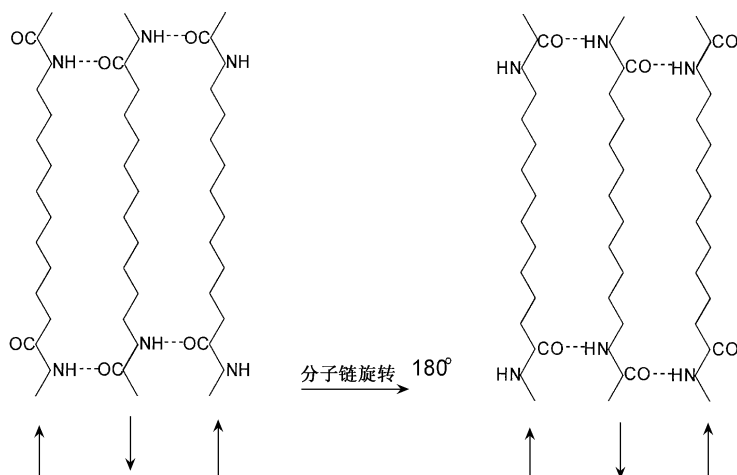


图 8 尼龙 11 氢键面中的分子链旋转 180° 示意图(反平行排列)

及极化电场强度的分布变化,可能是使其压电应变常数增大的原因。

5 结束语

尼龙 11 具有优良的物理、化学及机械性能,其声学阻抗低、柔顺性好,可制成大而均匀的薄膜。近年来,尼龙 11 压电性逐渐成为研究其晶体结构及性能的热点,虽然一些新的物理方法、新的结构模型和实验结果正在陆续出现,但对于其压电性与凝聚态结构的关系仍有不同的观点,值得进一步的研究。

参考文献:

- [1] 福本 修. 聚酰胺树脂手册. 施祖培, 杨维榕, 唐立春, 译. 北京: 中国石化出版社, 1994.
- [2] Gogolewski S. Colloid & Polym Sci, 1979, 257: 811 ~ 819.
- [3] Lord F W. Polymer, 1974, 15: 42 ~ 48.
- [4] Illers K H. Polymer, 1977, 18: 511 ~ 556.
- [5] 刘思杨, 马宇, 于英宁, 张宏放, 莫志深. 应用化学, 1998, 15(4): 33 ~ 36.
- [6] Zhang Q X, Mo Z S, Liu S Y, Zhang H F. Macromolecules, 2000, 33: 5999 ~ 6005.
- [7] Liu S Y, Yu Y N, Cui Y, Zhang H F, Mo Z S. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 2371 ~ 2380.
- [8] Valenti B, Bianchi E, Greppi G, Toaidi A, Ciferri A. J Phys Chem, 1973, 77: 389 ~ 395.
- [9] Bianchi E, Ciferri A, Tealdi A, Russo S, Ciferri A. Macromolecules, 1974, 7: 495 ~ 500.
- [10] Valenti B, Bianchi E, Tealdi A, Tome R, Valenti B. Macromolecule, 1976, 9(1), 117 ~ 122.
- [11] Khanna Y P, Kumer R. Polym Eng & Sci, 1988, 28(24): 1612 ~ 1615.
- [12] Slichter W P. J Polym Sci, 1959, 36: 259 ~ 266.
- [13] Kawaguchi A, Ikawa T, Fujiwara Y, Tabuchi M, Monobe K. J Macromol Sci-Phys, 1981, B20(1): 1 ~ 20.
- [14] Newman B A, Chen P K, Pae K D, Scheinbeim J I. J Appl Phys, 1980, 51(10): 5161 ~ 5164.
- [15] Matur S C, Scheinbeim J I, Newman B A. J Appl Phys, 1984, 56(9): 2419 ~ 2425.
- [16] Lee J W, Takase Y, Newman B A. J Polym Sci Polym Phys, 1991, 29: 279 ~ 286.
- [17] Takase Y, Lee J W, Scheinbeim J I, Newman B A. Macromolecules, 1991, 24: 6644 ~ 6652.
- [18] Scheinbeim J I, Lee J W, Newman B A. Macromolecules, 1992, 25: 3729 ~ 3732.

- [19] Scheinbeim J I. J Appl Phys, 1981, 52(10): 5939~5942.
- [20] Sasaki T. J Polym Sci, Polym Lett, 1965, 3B: 557~560.
- [21] Kim K G, Newman B A, Scheinbeim J I. J Polym Sci, phys Ed, 1985, 23: 2477~2482.
- [22] Newman B A, Sham T P, Pae K D. J Appl Phys, 1977, 48(10): 4092~4098.
- [23] Aélion R. Ann Chim, 1948, 12(3): 5~61.
- [24] Little K. Phil M A D. J Polym Sci, 1959, 10: 225~230.
- [25] 莫志深 第四章, 高分子结晶过程. 见: 殷敬华, 莫志深主编, 现代高分子物理学. 北京: 科学出版社, 2001.
- [26] Scheinbeim J I. J Appl Polym, 1981, 52(10): 5939~5942.
- [27] Balizer E, Fedderly J, Haught D, Dickens B, Dereggi A S. J Polym Sci, Polym Phys, 1994, 32: 365~369.
- [28] Zhang Q X, An Y X, Yu Y N, Mo Z S, Mitchell G R. Chinese Chemical Letters, 2000, 11(4): 365~366.
- [29] Mathias L J, Powell D G, Autran J P, Porter R S. Macromolecules, 1990, 23: 963~967.
- [30] Powell D G. Polymer, 1991, 32(14): 2523~2533.
- [31] Mathias L J, Powell D G, Sikes A M. Polym Commun, 1988, 29(7): 192~193.
- [32] Yoshiyuki T, Mastaka S, Masayuki K, et al. Polymer J, 1997, 29(3): 234~239.
- [33] Zhang Q X, Mo Z S, Zhang H F, Liu S Y. Polymer, 2001, 42: 5543~5547.
- [34] Chen P K, Newman B A, Scheinbeim J I, Pae K D. J Materials Sci, 1985, 20: 1753~1762.
- [35] 肖学山. 极端条件下聚合物结构性能研究. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 2000.
- [36] Wu S L, Scheinbeim J I, Newman B A. J Polym Sci, Polym Phys, 1999, 37: 2737~2746.
- [37] Su J, Ma Z Y, Scheinbeim J I, Newman B A. J Polym Sci Part B, Polym Phys, 1995, 33: 85~91.
- [38] 刘思杨. 尼龙 11 结构及性能的研究. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 1998.
- [39] Northolt M G. J Polym Sci Part C, 1972, 38: 205~211.
- [40] Newman B A, Scheinbeim J I. Polym Prepr, 1996, 37(1): 616~617.
- [41] Gao Q, Scheinbeim J I. Macromolecules, 2000, 33(20): 7564~7572.

Advances in the Research of Structure and Properties of Nylon 11

ZHANG Qing-xin, MO Zhi-shen

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: This review focuses on the crystal structure, crystal transitions and piezoelectricity of Nylon 11 combined with the authors' works.

Key words: Nylon 11, Properties, Crystallization, Crystal transitions, Piezoelectricity