

# 尼龙 1010 结构与性能研究进展(上)

## ——化学结构、晶体结构、聚集态结构

朱 诚 身

(郑州大学材料工程系, 郑州, 450052)

**提要** 本文介绍了我国特有的高分子品种尼龙 1010 的化学结构、晶体结构和聚集态结构的研究进展。

**关键词** 尼龙 1010, 化学结构, 晶体结构, 聚集态结构

尼龙 1010 是上海长红塑料厂于 1958 年研制成功, 1961 年实现工业化生产的, 至今国外未见同类产品<sup>[1~3]</sup>, 是我国所特有的高分子品种, 其尺寸稳定性、耐冲击等特性优于尼龙 6 和尼龙 66<sup>[4]</sup>。尼龙 1010 相对密度小、机械强度高、无声响、自润滑, 具有较好的电气绝缘性、化学稳定性和流动性, 因而其应用范围非常广泛<sup>[5]</sup>。

由于尼龙 1010 是我国特有品种, 对其结构与性能研究主要由中国学者进行, 并取得一定进展, 已有诸多论文发表, 但基础研究仍较薄弱。近年来在共混、共聚、填充、交联改性等方面

也做了许多工作。

### 1 尼龙 1010 的化学结构

尼龙 1010 由癸二胺与癸二酸缩聚而成, 按来源基础命名法, 其化学名称为聚癸二酰癸二胺 [poly (decamethylene adipamide)], 按结构基础命名法为聚(亚氨癸二酰亚氨十亚甲基) [poly (iminoadipolyiminodecamethylene)], 尼龙 1010 (Nylon 1010) 是俗名, 其结构式为:

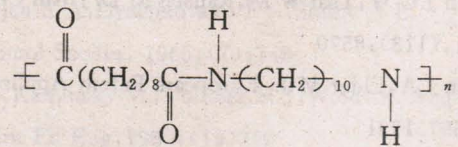


表 1 尼龙 1010 的特征吸收谱带<sup>[6~8]</sup>

谱带	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\nu, \text{cm}^{-1}$	1640	1535	1370	1007	690	584	224
归属*	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\beta(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{CH}_2)$	$\gamma(\text{N}-\text{H})$	$\gamma(\text{C}=\text{O})$	

\* $\nu$ —伸缩;  $\beta$ —面内弯曲;  $\gamma$ —面外变角。

杨小震等<sup>[6~8]</sup>研究了尼龙 1010 的红外与远红外光谱, 对各吸收谱带进行了归属, 得到尼龙系列的特征谱带 I ~ VII, 列于表 1, 并对碳链中 CH<sub>2</sub> 的变形振动和碳链的骨架振动分别进行了分析与归属, 对重叠谱带进行了分峰。远红外光谱发现<sup>[8]</sup>, 294 cm<sup>-1</sup> 为非晶谱带, 105 cm<sup>-1</sup> 为氢键振动谱带, 333 cm<sup>-1</sup> 为 —C—CO—NH—C— 弯曲和近邻 CH<sub>2</sub> 链弯

曲振动的偶合峰, 247 cm<sup>-1</sup> 为与酰胺基邻近的



**朱诚身** 35 岁, 中山大学毕业。副教授。从事高分子结构与性能的研究与教学, 已完成国家攻关、省青年基金、省教委青年基金研究课题各一项, 中科院开放实验室项目两项, 发表论文近 70 篇。

CH<sub>2</sub> 旋转振动。并发现对 CH<sub>2</sub> 构象敏感的 337 cm<sup>-1</sup> 和 247 cm<sup>-1</sup> 谱带随结晶度增大强度明显减弱,表明 CH<sub>2</sub> 有序较差,造成晶格畸变。

## 2 尼龙 1010 的晶体结构

虽然早在 1942 年 Barke 等<sup>[9]</sup> 就已报道了尼龙 1010 的等同周期  $c=2.56$  nm, 并指出与计算值(2.75 nm)相差的原因是含有稍为歪斜的平面锯齿形链;其他人<sup>[10,11]</sup> 又分别报道了 100, 010 + 110, 002 晶面的间距分别为 0.444 nm, 0.370 nm, 1.06 nm, 但其晶胞参数长期没有报道。

为测定其晶胞参数,莫志深等<sup>[12]</sup> 将样品拉伸 6 倍以上拍迥转图,从层线求得  $C=2.782$  nm, 与按尼龙 1010 重复单元平面锯齿形构象计算值 2.766 nm 较为符合。按同质类晶规律,尼龙 1010 与尼龙 66 同为偶-偶尼龙,结构重复单元相似,尼龙 1010 的 WAXD 曲线与尼龙 66 的  $\alpha$  晶型相似,参照尼龙 66 $\alpha$  晶型的晶胞参数<sup>[13]</sup>,采用尝试法确定尼龙 1010 的晶胞参数为  $a=0.49$  nm,  $b=0.54$  nm,  $c=2.782$  nm,  $\alpha=49^\circ$ ,  $\beta=77^\circ$ ,  $\gamma=63.5^\circ$ 。按照三斜晶系用上述晶胞参数计算,各衍射线条得到合理指标,晶体密度  $\rho_c=1.135$  g/cm<sup>3</sup>。用密度梯度管测不同结晶度样品  $\rho=1.03\sim 1.07$  g/cm<sup>3</sup>。尼龙 1010 的非晶密度<sup>[14]</sup>  $\rho_a=1.003$ g/cm<sup>3</sup>,由此可推断每个单胞含 1 个结构单元,从衍射线条出现规律知,属 P1 空间群。但尚未发现尼龙 1010 的  $\beta$  晶型。

朱诚身等<sup>[15]</sup> 最近导出了 WAXD 法测定尼龙 1010 结晶度的公式。在  $2\theta=3\sim 35^\circ$  范围内有 3 个较大的衍射峰,  $2\theta=8.37^\circ$ 、 $20.05^\circ$ 、 $23.92^\circ$  处的峰分别为  $002$ 、 $100 + \bar{1}00$ 、 $100 + 010 + \bar{0}10$  峰,  $2\theta=21.50^\circ$  为无定形峰,其余高角度衍射峰强度用校正因子校正。利用 X 射线衍射强度理论,分别对角因子、温度因子和散射因子校正后得到各衍射峰的校正因子,最后得 WAXD 法测定结晶度的公式为

$$W_{c..x} = \frac{0.064 I_{002} + 0.58 I_{\frac{100}{100}} + I_{\frac{110}{010}}}{0.064 I_{002} + 0.58 I_{\frac{100}{100}} + I_{\frac{110}{010}} + 0.504 I_a} \cdot 100\% \quad (1)$$

式中  $I_{hkl}$  和  $I_a$  分别为 (hkl) 衍射面和无定形峰的积分强度。上式所得结果与密度法、量热法测定结果具有很好的可比性。

可利用式(1)考查等温熔体结晶<sup>[16]</sup> 和骤冷退火样品<sup>[17]</sup> 的结晶结构。当等温熔体结晶温度  $T_c \leq 196^\circ\text{C}$  时,结晶度  $W_{c..x}$  和 (100) 晶面方向的晶粒尺寸  $L_{100}$  随  $T_c$  升高近乎线性增大,而氢键面的相对衍射强度  $R$  却降低;  $T_c > 196^\circ\text{C}$  时,三者与  $T_c$  关系倒转。发现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面方向上生长。室温淬火等温退火样品(RT),在退火温度  $T_a < 196^\circ\text{C}$  时,  $W_{c..x}$  和  $L_{100}$  随  $T_a$  升高而增大,  $R$  则降低;  $T_a > 196^\circ\text{C}$  后关系倒转,与熔体结晶相似。液氮淬火退火样品(LN)的  $W_{c..x}$  与  $R$  均随  $T_a$  升高而增大,  $L_{100}$  规律不明显。  $T_a$  相同时, RT 样品的  $W_{c..x}$  和  $L_{100}$  值大于 LN 样品,但  $R$  值和退火过程结晶度的增量是 LN 样品大于 RT 样品。

莫志深等<sup>[18]</sup> 利用一维电子密度相关函数方法,分析了不同拉伸比时尼龙 1010 的小角 X 射线散射现象。由实验相关函数曲线算得长周期  $L$ , 中间层厚度  $d_r$ , 片晶层厚  $d_o$ , 非晶层厚  $A_o$ , 平均片层厚  $\bar{d}$ ,  $L = \bar{d} + A_o = d_o + 2d_r + A_o$ , 随拉伸比增大,  $L$  值增大,但  $d_r$  和  $d_o$  值变化不大,主要是  $A_o$  明显增加所致,并认为尼龙 1010 是由结晶片层、中间层和非晶层三相构成。

## 3 尼龙 1010 的聚集态结构

尼龙 1010 的聚集态结构已研究的比较详细,且发现一些新的球晶结构形态。

1966 年, Magill<sup>[19]</sup> 发现包括尼龙 1010 在内的 5 种偶-偶尼龙均可生成至少 4 种球晶:正

负环状与正负放射状球晶。230℃熔融，在  $T_m$  至  $T_m - 10^\circ\text{C}$  温度范围结晶得正光性球晶；快速加热到双折射刚消失，将样品保持在上述温度范围，得负球晶与球晶聚集体。球晶的熔点是球晶聚集体  $\geq$  负球晶  $>$  正球晶，而双折射是球晶聚集体  $>$  正球晶  $>$  负球晶。正环状球晶的环间距随  $T_c$  升高而增大，180℃后渐趋无穷。但负环状球晶的生成条件未见报道。

80 年代中，我国学者开始研究尼龙 1010 的形态，杨小震等<sup>[20]</sup>较早地研究了不同结晶条

件下尼龙 1010 的形态，发现干冰庚烷淬火及淬火后退火样品不形成球晶，170~180℃等温结晶得正放射球晶。蔡宝连等<sup>[21]</sup>研究了正环状球晶的广角激光散射，发现球晶同时呈现小、大角度散射，认为是由于晶体的光轴(分子链)与球晶半径成 45°角排列，并随晶片绕球晶半径进行正弦周期性扭曲，使光轴绕半径旋转所致；利用傅立叶变换和光栅衍射原理，解释了小、大角散射图形的成因。但上述研究仅局限于个别球晶品种，且不够详细。

表 2 尼龙 1010 球晶的生成条件、形态特征、转化与熔融<sup>[22~28]</sup>

球晶种类	形态特征	生成条件 C	转 化		$T_m$ C
			降温	升温	
正放射	正常球晶:黑十字与偏光方向平行	$T_m \sim 195$	181℃ → 正环	158℃ → 六瓣放;	203
	变态球晶:黑十字与偏光交 45°		190℃ → 负放,六瓣放		
负放射	暗球晶:双折射小,规整	$T_m \pm 3$	181℃ → 负环		204~210
	亮球晶:双折射大,晶片扭曲	$T_m \pm 3$			205~210
	带正环球晶:中间负放,几个负环,最外一正环	$> 205$			
混合放射	加一级红补色板(FRP)分不清正、负球晶,有暗、亮两种	185 ~250	181℃ → 大部分 成正环、小部分混环	185℃ → 负放 109℃ → 两瓣放	202 ~205
	六瓣放射	加 FRP 呈黄-蓝交替六瓣	185~205	203℃ → 负放	
不对称四瓣放射	加 FRP,一半黄(蓝),另一半蓝-黄蓝(黄-蓝-黄)	185~205			
两瓣放射	加 FRP,一半黄,一半蓝	185~205	两瓣 $\frac{183^\circ\text{C}}{178^\circ\text{C}}$ 负放		
正环	黑十字明显	$< 181$ , 或 正、混放 降温成	182℃ → 正放,由 混放降温而成 的仍变为混放		182
	黑十字不明显				
负环	环间距较小	由负放降温成		182℃ → 负放	216
	环间距较大	由环状升温 至 214℃ 生成 混放降温 生成		158℃ → 六瓣环	
混合环	无明显正、负光性,环明显				
不对称四瓣环	加 FRP,一半黄,一半蓝-黄-蓝	正环升温成		214℃ → 负环	
六瓣环	加 FRP,黄-蓝交替六瓣	混环升温成		214℃ → 负环	

注:尼龙 1010 样品的原始熔点为 203℃;表中“环”、“放射”指环状与放射状球晶;正、负、混为正、负、混合光性。

1989 年以来，笔者开始研究尼龙 1010 的球晶结构<sup>[22]</sup>，特别对等温熔体结晶球晶形态与

生成条件<sup>[23]</sup>和环状球晶<sup>[24]</sup>作了进一步探索，发现在等温结晶时除生成正环状球晶外，主要生

成正、负和混合光性放射状球晶,其中正球晶包括正常与变态球晶<sup>[25]</sup>两种;负球晶有双折射小的暗球晶和双折射大的亮球晶,以及外圈带一正光性环的球晶;混合光性球晶有双折射不同的暗、亮两种。此外还生成三类异常光性球晶<sup>[26]</sup>:六瓣、两瓣、不对称四瓣放射状球晶。多数环状球晶是在升、降温过程中由别类球晶转化而成。各类球晶的形态特征及生成条件列于表2,其中标明的结晶温度是指等温结晶时的温度范围。

作者对尼龙1010球晶的转化<sup>[27]</sup>与熔融<sup>[28]</sup>现也作了研究,发现不同种类的球晶在加热或冷却过程中可相互转化,转化的大体情形列于表2;只有正环状,正、混合、暗负和亮负放射球晶在加热时有明显熔点,如表2所示;利用Hoffman  $T_m - T_c$  外推法,由热台显微镜求得平衡熔点  $T_m^0 = 215^\circ\text{C}$ <sup>[28]</sup>。

在正交偏光显微镜(PLM)下加一级红补色器(FRP)观察,正环状,正、负、混合放射状等“正常”光性球晶旋转载物台时,其消光图案和颜色分布不变,说明球晶中沿任一半径方向结构单元的排列与任何其他方向都是等同的,具有半径等效的结构单元<sup>[29]</sup>;而六瓣、两瓣、不对称四瓣等“异常”光性球晶,在旋转载物台时,消光图案和颜色分布呈规则性变化,说明这些球晶可能具有结构单元的半径不等效性<sup>[30]</sup>。

最近笔者首次利用甲酸蒸气薰蒸法<sup>[31]</sup>和离子束轰击法<sup>[32]</sup>制得了扫描电镜观察用尼龙1010结晶样品,观察了其球晶的精细结构<sup>[33]</sup>,发现正环状球晶的晶片放射状生长,并不断扭曲和支化;正放射球晶的晶片大致平行;暗负球晶为网状结构;混合放射球晶中存在许多伸直、交错、重叠的晶片,并存在许多星形与束状结构。

张光华等<sup>[34]</sup>研究了尼龙1010溶液结晶的形态结构,发现从苯酚-四氯化碳溶液,在50、100、150、180 $^\circ\text{C}$ 结晶,可形成负、正放射状、环状和变态球晶。

张光华等<sup>[35]</sup>还发现熔体等温结晶尼龙

1010样品能打出清晰的电子衍射花样,并利用尼龙1010的晶胞参数对衍射斑点进行标定,证明是尼龙1010单晶的衍射图。

综上所述可知,对尼龙1010的化学结构、晶体结构和聚集态结构的研究已取得较大进展,为进一步进行有关研究打下了坚实的基础。同时有关异常光性球晶的发现,熔体结晶单晶的形成等,是高分子形态学方面新的发现,为进一步进行有关研究提供了坚实的出发点。

#### 4 参考文献

- 1 万启春,钱保功. 高分子材料科学与工程,1988,4(5):1
- 2 石安富,龚云表. 工程塑料性能·加工·应用. 上海:上海科学技术出版社,1986,1-2章
- 3 上海长红塑料厂. 锦纶1010生产及其应用. 北京:燃料化学工业出版社,1972,1
- 4 钱知勉. 塑料性能应用手册(修订版). 上海:上海科学技术文献出版社,1987,180
- 5 于永为. 工程塑料应用,1986,(3):42
- 6 杨小震,吕亚非,朱善农等. 高分子通讯,1982,(6):469
- 7 吕亚非,杨小震,朱善农等. 化学学报,1986,41(6):525
- 8 王圣,杨小震,沈德言. 高分子物理学术论报告预印集. 南京:1990,11
- 9 Barke W O, Fuller C S. J Am Chem Soc, 1942, 64:2399
- 10 Miyake A. J Polym Sci, 1960, 44:223
- 11 Dreyfuss P. J Polym Sci, A2, 1973, 11(2):201
- 12 莫志深,张宏放等. 高分子学报,1990(6):655
- 13 Bunn C W, Garner E V. Proc Roy Soc (London), 1947, A189:39
- 14 Feng Jinhua, Mo Zhishen, Chen Donglin. Chinese J Polym Sci 1990, 8(1):62
- 15 朱诚身,牟忠诚,莫志深等. 高分子学报,1993,(6):635
- 16 朱诚身,莫志深,牟忠诚. 高分子学报,1993,(4):410
- 17 朱诚身,莫志深,牟忠诚. 高等学校化学学报,1992,13(6):864
- 18 莫志深等. 应用化学,1991,8(6):33
- 19 Magill J H. J. Polym Sci A2, 1966, 4:243
- 20 杨小震,胡世如等. 高分子通讯,1985,(3):202
- 21 蔡宝连,吴法祥. 高分子学术论报告预印集. 武汉:1987,809,南开大学学报. 1988
- 22 朱诚身,李修道,李华光. 高分子学术论报告预印集. 成都:1989,877

(下转第49页)

- 24:915
- 75 Misra S C, Pichot C, El - Aasser M S, et al. J Polymer Sci; Polymer Chem, 1983, 21: 2383
- 76 Lee K C, El - Aasser M S, Vanderhoff J W. J Applied Polymer Sci, 1992, 45: 2221
- 77 Min K W, Gostin H I. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1979, 18(4): 272
- 78 Makgawinate T, El - Aasser M S, Klein A, et al. J Dispersion Sci Tech, 1984, 5(3/4): 301
- 79 Gilmore C M, Poehlein G W, Schork F J. Applied Polymer Sci, 1993, 48: 1449
- 80 Li B, Brooks B W. J Applied Polymer Sci, 1993, 48: 1811
- 81 Omi S, Negishi M, Tanaka J, et al. J Chem Eng Japan, 1983, 16(3): 248
- 82 邱光鸿. 涂料工业, 1994, (1): 20

## Semicontinuous Emulsion Polymerization

Wang Wenjun, Li Bogeng, Yu Zaizhang, Pan Zuren

(Institute for Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Summary** The review with 82 refs. discussed the polymerization reaction rates, particle sizes, particle size distributions, particle numbers, molecule weights, molecule weight distributions, copolymer composition, latex stability and concentration of surface groups and film properties in the semicontinuous emulsion polymerization. The effect of water soluble monomers on the semicontinuous emulsion polymerization and products were emphasized here.

**Key words** Emulsion polymerization, Semicontinuous polymerization, Starved polymerization, Semi - starved polymerization

(上接第 43 页)

- 23 朱诚身, 李修道, 李华光等. 高分子学报, 1992(4): 449
- 24 朱诚身, 李修道, 李华光等. 高等学校化学学报, 1991, 12(12): 1677
- 25 吴法祥, 蔡宝连, 艾德才. 南开大学学报(自然科学), 1989(2): 78
- 26 朱诚身, 李修道, 王经武等. 高分子材料科学与工程, 1992, 8(6): 61
- 27 朱诚身, 王经武等. 高分子学报, 1991(6): 728
- 28 朱诚身, 王经武等. 应用化学, 1992, 9(1): 32
- 29 Bassett D C. Principles of Polymer Morphology. Cambridge University Press, 1981, 16
- 30 Zhu Chengshen, Wang Jingwu, et al. 34'IUPAC Congress, Beijing: 1993, 603
- 31 朱诚身, 钟素娜. 郑州大学学报(自然科学版), 1994, 26(1): 73
- 32 朱诚身, 钟素娜, 王经武等. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(1): 123
- 33 Zhu Chengshen, Zhong Suna, Wang Jingwu, et al. 2'International Modern Chemistry Symposium. Zhengzhou: 1993, 170
- 34 张光华, 傅树人等. 高分子材料科学与工程, 1993, 9(4): 129
- 35 傅树人, 张光华等. 高分子材料科学与工程, 1992, 8(1): 102