

细旦尼龙 6 纤维加工过程中的晶型转化行为

章成峰^{①⑤}, 刘毓海^{①⑤}, 刘少轩^②, 李慧珍^{②④}, 黄昆^②, 潘庆华^{②③}, 华小辉^②,
郝超伟^③, 马清芳^③, 吕长有^③, 李维红^②, 杨展澜^②, 赵莹^①, 王笃金^①,
来国桥^③, 蒋剑雄^③, 徐怡庄^{②*}, 吴瑾光^②

① 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 高分子科学与材料联合实验室, 工程塑料院重点实验室, 北京 100190

② 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

③ 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 杭州师范大学, 杭州 310012

④ 河南师范大学 化学与环境科学学院, 新乡 453007

⑤ 中国科学院研究生院, 北京 100049

* 通讯作者, E-mail: xyz@pku.edu.cn

收稿日期: 2009-07-19; 接受日期: 2009-08-10

摘要 通过引入富镧稀土化合物等添加剂, 成功实现了细旦尼龙 6 纤维的熔融纺丝. 考察了在纺丝卷绕成型以及牵伸过程中尼龙 6 纤维的晶型变化. 借助 XRD 和 FT-IR 等研究手段, 发现尼龙 6 在纺丝过程中可以生成亚稳态的 β 晶型晶体. 这种 β 晶型经过沸水处理后很容易转化为 α 晶型, 而 γ 晶型尼龙 6 经沸水处理后不发生相转变. 因此可以通过沸水热处理的方法区分尼龙 6 的 β 和 γ 晶型. 在纤维的卷绕过程中, 当熔体拉伸倍数较高时, 尼龙 6 可能产生 β 晶型; 当熔体拉伸倍数较低时, 则以 γ 晶型为主. 在纤维的牵伸过程中, γ 晶型经过 β 晶型中间态向 α 晶型相转变. 上述结果对于指导改进细旦尼龙 6 纤维的加工工艺以及提高产品性能有指导意义.

关键词

尼龙 6
纤维
结晶
FT-IR
XRD

1 引言

细旦纤维是指单根纤维的纤度很小的纤维. 目前国际上一般称单丝纤度在 1 旦以下的化学纤维为细旦纤维. 由于细旦纤维具有优异的性能和独特的风格, 成为一种高技术含量、高附加值的产品, 越来越受到人们的重视. 细旦丙纶以及细旦涤纶纤维已经实现了工业化生产, 而尼龙 6 纤维(亦称为锦纶纤维)由于其分子结构的特殊性阻碍了其细旦化的实现. 大量研究表明, 尼龙分子中的酰胺基团与金属离子具有一定的络合配位能力^[1~7]. 这种相互作用, 能够影响尼龙 6 体系中的氢键结构, 从而对尼龙 6 加工技术的发展有一定的意义.

近些年来, 我们系统地开展了各类金属盐与尼龙 6 以及尼龙 66 分子之间相互作用的研究^[8~11]. 通过富镧稀土化合物的引入, 有效抑制了尼龙分子之间氢键的形成, 从而成功实现了尼龙结晶行为的调控, 并已将富镧稀土化合物作为添加剂引入尼龙 6 纺丝的过程, 在传统熔融纺丝设备上成功纺制出细旦尼龙 6 纤维, 单丝纤度达到 0.7 旦以下.

为了研发细旦尼龙纤维的制造技术, 我们开展了对细旦尼龙 6 纤维的结晶行为研究. 研究发现, 尼龙 6 往往表现出多晶型(polymorphism)现象, 且在加工过程中存在复杂的相转变行为. 尼龙 6 晶体结构以及各种晶型之间的互相转变一直受到研究者的广泛关注^[12~38]. 目前被广泛接受的晶型主要有两种: α

和 γ 晶型. 尼龙 6 的 α 晶型的结构模型由Holmes^[12]等提出, 其中高分子链完全伸展, 反平行排列的分子链在(002)面内形成氢键; XRD谱图在 $16^\circ\sim 30^\circ$ 区间有两个特征的衍射峰(20.5° 和 24°), 分别对应(200)面和(002)/(202)面; α 晶型的晶体可以通过溶液结晶、熔体缓慢冷却结晶得到. 尼龙 6 的 γ 晶型晶体中^[17,18], 酰胺基团碳氮键与分子链亚甲基骨架之间扭转一定角度, 使得平行排列的分子链在(200)面内形成氢键; XRD谱图在 $16^\circ\sim 30^\circ$ 区间仅有一个特征衍射峰位于 21.5° , 对应于(001)面. α 与 γ 晶型在一定条件下可以互相转化, α 晶型经 I_2/KI 处理并用 $Na_2S_2O_3$ 除去 I_2 之后, 可转化为 γ 晶型; γ 晶型的尼龙 6 在牵伸过程中可转化为 α 晶型. γ 晶型一般可以通过高速纺丝或者熔体快速冷却结晶得到. 尼龙 6 的第三种晶型(β)最早由Holmes^[12]等提出, 认为其中存在准六方结构. 此后Ziabicki^[14]报道了在纺丝过程中出现的 β 晶型. 但是对于 β 晶型的具体结构甚至存在与否则一直存在着广泛争议. Auriemma等^[33]认为 β 晶型是一种介晶态, 在六方结构的(100)、(010)和(1 $\bar{1}$ 0)面的方向上形成氢键. 事实上, 尼龙 6 结晶形貌较为复杂, 确实存在这种亚稳态的 β 晶型, 通过结构与性质的分析可以与标准的 α 晶型和 γ 晶型区分. Seguela以及Lefebvre等人^[31,34]报道了尼龙 6 薄膜在淬冷过程中生成 β 晶型. 由于 β 晶型的特征衍射峰也在 21.5° 附近, 因此通过XRD谱图很难与 γ 晶型区分, 而通过红外光谱中 975 cm^{-1} 处特征峰的峰宽可以区别 β 和 γ 晶型. 为深化细旦尼龙 6 纤维的制造工艺, 有必要对尼龙 6 纤维的结晶及其晶型转化行为进行深入的研究.

本文运用 FT-IR、XRD 等手段研究了不同工艺条件下尼龙 6 纤维的结晶行为, 发现尼龙 6 纤维在卷绕成型以及牵伸过程中确实存在亚稳态的 β 晶型, 这种 β 晶型可能是尼龙 6 的 γ 晶型向 α 晶型转化的中间状态.

2 实验部分

2.1 试剂与原料

尼龙 6 原料为宁波亨润聚合有限公司生产的高速纺切片, 特性粘度为 2.45. 在制备 γ 晶型尼龙 6 实验中所使用的 I_2 、 KI 以及 $Na_2S_2O_3$ 等试剂均为北京化学

试剂公司产品, 分析纯.

2.2 纤维样品的制备及后处理

尼龙 6 纤维在FMS2400 型纺丝机上制备, 纺丝温度为 $220^\circ\text{C}\sim 260^\circ\text{C}$, 所用喷丝板孔径为 0.3 mm, 每块喷丝板含 60 个喷丝孔. 卷绕设备所能达到的最高卷绕速度为 $780\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$. 在本论文中主要涉及到三类卷绕丝, 第一类卷绕丝ASF1 在制备过程中泵动量较大, 得到的纤维纤度较大且往往具有较大延展性, 可以进一步牵伸; 第二类卷绕丝ASF2 在制备过程中泵动量较小, 卷绕成型过程中纤维取向度高而没有较大的延展性; 第三类卷绕丝ASF3 为根据文献报道所制备的标准 γ 晶型尼龙 6 纤维. 标准的 γ 晶型尼龙 6 纤维按如下步骤制备: 取适量尼龙 6 纤维置于 I_2/KI 溶液(I_2 : 6.4 g; KI : 7.0 g; 水: 90 mL)48 h, 然后用 15% $Na_2S_2O_3$ 溶液浸泡除去其中的碘离子以及碘单质, 最后用去离子水洗涤若干次.

对于纤维 ASF1 进行下一步的牵伸定形. 牵伸实验在室温下进行, 牵伸倍数分别为 1.3 倍、2 倍以及 3 倍. 所得到的牵伸丝分别为纤维 DR1.3、DR2 以及 DR3.

对于所得到的尼龙 6 纤维在沸水中进行热处理浸泡 30 min, 并在室温条件下放置 48 h 干燥.

2.3 纤维结构的表征

纤维样品的 X 射线衍射实验是在 Rigaku D/Max 2000 型粉末衍射仪上进行的, 采用铜靶 $\text{Cu K}\alpha(\lambda=1.54\text{\AA})$ 单色辐射源, 加速电压 40 kV, 电流 150 mA, 扫描范围: $16^\circ\sim 30^\circ$.

纤维样品的红外光谱是在 Nicolet Magna IR-750 型以及 Nicolet iN10 MX 型傅立叶变换红外光谱仪上测定, 采用衰减全反射(ATR)附件, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32.

3 结果与讨论

3.1 尼龙 6 纤维卷绕成型过程中出现的亚稳态结构

制备尼龙 6 纤维可采取两种工艺条件: (1) 制备取向度较低的卷绕丝, 再经过牵伸处理, 得到断裂伸长以及强度满足应用要求的纤维(断裂强度在 3.5 cN/dtex 以上, 断裂伸长率在 $25\%\sim 35\%$ 左右). 我

们的实验中, 通过制备相对较细的低取向纤维卷绕丝 ASF1(单丝纤度小于 3 dtex), 经过下一步的牵伸工艺, 如经过 3~4 倍的牵伸, 得到单丝纤度较小(小于 1 dtex)的纤维. 纤维 ASF1 的断裂伸长率可以达到 300%~400%左右. (2) 逐步提高纺丝速度, 使得卷绕-牵伸工艺一步完成, 得到满足应用要求的纤维. 在我们的实验中, 通过降低计量泵的喂料量提高喷丝头牵伸比, 以制备较细的尼龙 6 纤维卷绕丝 ASF2. 纤维 ASF2 在卷绕过程中尼龙 6 分子已高度取向, 因此断裂伸长率仅在 40%~60%之间.

对于纤维 ASF1 和 ASF2 的 XRD 结果表明, 此两类卷绕丝均以 21.5° 的衍射峰为主(图 1(a)和(b)虚线), 而 20.5° 和 24° 附近的 α 晶型特征衍射峰很弱甚至不出现, 谱图与用 I_2/KI 处理得到的标准 γ 晶型(纤维 ASF3)相仿(图 1(c)虚线). 说明不同工艺条件下制备的尼龙 6 卷绕丝 ASF1 和 ASF2 中, α 晶型含量较少, 主要以 β 或 γ 晶型为主. 但仅用 XRD 方法, 无法确定和区分两类卷绕丝中主要含 β 晶型还是 γ 晶型.

Seguela 和 Lefebvre^[31,34] 曾对尼龙 6 的 β 晶型开展了红外光谱研究. 他们认为, 红外光谱方法在区分尼龙 6 β 晶型与 γ 晶型方面比 XRD 更具有优势. 利用红外光谱的方法对上述三类纤维进行表征的结果表明(图 2), 三个样品均在 976 cm^{-1} 附近出现特征吸收峰, 其中纤维 ASF3 在该处的特征峰比较尖窄, 符合 γ 晶型尼龙的特征(图 2(c)). 而对于纤维 ASF1 和 ASF2, 在该处的吸收峰都明显宽于标准 γ 晶型(图 2(a)和(b)), 与文献中所报道的 β 晶型红外光谱特征相仿^[31,34]. 实际上, 尼龙 6 纤维 ASF1 和 ASF2 在纺丝过程中是经过熔体从高温骤冷至室温而结晶, 因此结晶速度过快, 结

晶较不完善, 也会造成谱带较宽; 而纤维 ASF3 则是在水溶液中, 通过先向尼龙 6 晶体中引入碘, 再除去碘, 产生晶型转化, 结晶速度由于受溶质扩散速度的制约而较慢, 结晶完善程度较高而造成谱峰较尖窄. 因此, 仍不能确定 976 cm^{-1} 谱峰宽度的差异是来源于尼龙 6 的 β 晶型与 γ 晶型之间的差别, 还是源于样品之间结晶完善程度的不同.

据文献报道^[36], 尼龙 6 的 γ 晶型在热处理过程中结构保持稳定, 在加热到熔点之前不发生相转变. 而 β 晶型可以在 190°C 的条件下热处理转变为 α 晶型^[31]. 三类卷绕丝在沸水中进行热处理 30 min 之后的 XRD 实验结果表明(图 1(a)~(c)实线部分), 对于纤维 ASF1 和 ASF3, 沸水处理前后其 XRD 谱图的衍射峰位置以及相对强度基本不变, 而纤维 ASF2 经过沸水热处理后, 21.5° 的衍射峰强度明显减弱, 在 20.5° 以及 24° 左右出现较强的 α 晶型的特征衍射峰, 说明沸水热处理使纤维 ASF2 的晶型发生了相转变, 产生大量 α 晶型. 纤维 ASF2 中的晶型相对不稳定, 符合 β 晶型热稳定性相对较弱的特征, 因此可以推断纤维 ASF2 中尼龙 6 晶体主要为 β 晶型. 对于纤维 ASF1, 虽然其红外光谱在 976 cm^{-1} 处的吸收峰也出现宽化, 但是 XRD 结果表明它在沸水中处理同样时间后结构依旧稳定, 更接近于 γ 晶型的特征, 表明可能是一种结晶相对不完善的 γ 晶型. 比较纤维 ASF1 在经沸水热处理前后的红外光谱变化(图 3), 可以看到处理之后在 976 cm^{-1} 处的吸收峰的峰宽减小, 说明纤维 ASF1 中主要以结晶完善程度较差的 γ 晶型为主, 通过沸水处理, 虽然 γ 晶型不能转化为 α 晶型, 但 γ 晶型在热处理过程中实现结晶完善化.

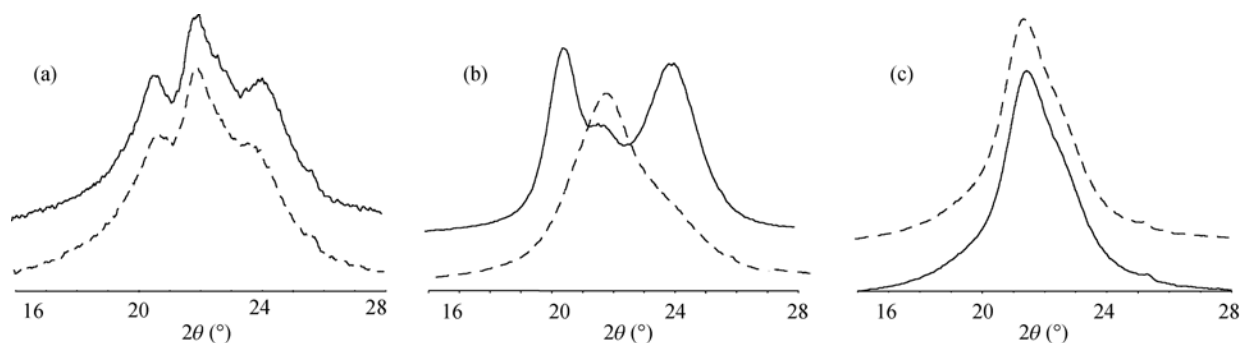


图 1 不同类型尼龙 6 纤维的 XRD 谱图

虚线和实线分别代表经过沸水热处理前和处理后的纤维.

(a) 纤维 ASF1; (b) 纤维 ASF2; (c) 纤维 ASF3

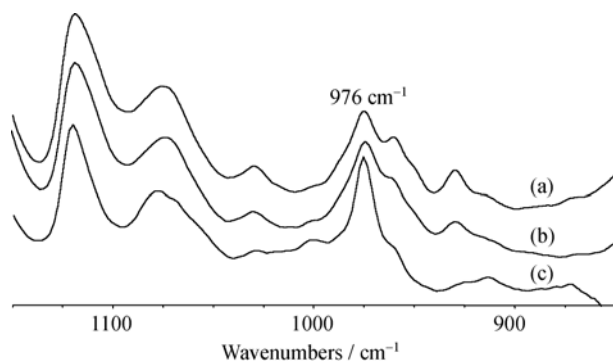


图 2 尼龙 6 纤维 FT-IR 谱图(1150~850 cm^{-1})

(a) 纤维 ASF1; (b) 纤维 ASF2; (c) 纤维 ASF3

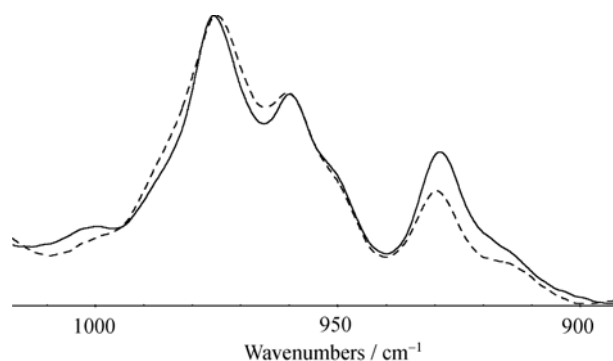


图 3 纤维 ASF1 的 FT-IR 谱图(1000~900 cm^{-1})

虚线和实线分别代表经过沸水热处理前和处理后的纤维

上述结果表明,在尼龙 6 卷绕丝中,尼龙 6 的结晶主要以 β 或 γ 晶型存在.简单采用 XRD 或红外光谱测试不能区分尼龙 6 的 β 晶型和 γ 晶型.目前比较可靠的区分方法是将尼龙 6 纤维进行沸水热处理,并采用 XRD 或红外光谱方法观测尼龙纤维样品在沸水处理前后的光谱变化.利用这种方法,我们对尼龙 6 卷绕丝的结晶行为进行了研究,初步结果表明,在尼龙 6 熔体纺丝过程中,当熔体拉伸倍数较低时,卷绕丝中尼龙 6 结晶主要为 γ 晶型;当熔体拉伸倍数较高时,主要为 β 晶型,这种 β 晶型很容易在沸水处理之下发生向 α 晶型的相转变.

3.2 尼龙 6 纤维在牵伸过程中的晶型变化

在上述工作的基础上,我们同样利用 XRD、FT-IR 等方法对尼龙 6 纤维牵伸过程中的晶型转化行为进行了研究.从未用沸水处理的初始纤维 ASF1 以

及不同牵伸丝样品的 XRD 结果中(图 4(a)~(d)虚线)可以看到,在对富含 γ 晶型的尼龙 6 纤维卷绕丝样品的牵伸过程中,随着牵伸倍数的提高, α 晶型在 20.5° 和 24° 的特征衍射峰相对强度提高,说明在牵伸过程中发生了 γ 晶型向 α 晶型的相转变.牵伸丝 DR3 的 XRD 谱图中只观察到在 20.5° 和 24° 附近 α 晶型的特征衍射峰,衍射峰较宽且两个衍射峰之间间距较小,说明所得 α 晶型的晶粒小且结晶不完善(图 4(d)虚线).在 XRD 谱图中没有观察到 γ 和 β 晶型的特征衍射峰,但是从牵伸丝 DR3 的红外光谱中(图 5 虚线)可以明显看到尼龙 6 的 γ 晶型和 β 晶型的在 976 cm^{-1} 处的特征吸收峰.红外结果说明牵伸丝 DR3 中仍然含有一定数量的 γ 晶型或者 β 晶型,在 XRD 谱图上不能明显观察到 γ 晶型和 β 晶型的特征衍射峰,是由于 α 晶型特征衍射峰被宽化且间距拉近, γ 晶型或 β 晶型被强度较高的 α 晶型特征峰遮盖所致.而将 DR3 样品用沸水进行处理后,从 XRD 谱图(图 4(d)实线)可以看到, α 晶型的两个衍射峰变窄,彼此之间的峰间距变大,说明样品在沸水中进行处理后结晶完善,且晶粒增大.而此时, α 晶型的两个衍射峰对 γ 晶型或 β 晶型在 21.5° 左右的衍射峰形成遮盖的可能性下降.但是在这种情况下,仍无法观察到 γ 晶型或 β 晶型在 21.5° 左右的衍射峰.红外实验结果(图 5 实线)也表明,在沸水处理后牵伸丝 DR3 在 976 cm^{-1} 处的特征峰强度大幅减弱. XRD 和红外的实验结果都表明在沸水处理后,牵伸丝 DR3 中 γ 或 β 晶型的含量下降到几乎难以观察的程度,而未经沸水处理之前的 DR3 样品中含有一定数量的 β 或 γ 晶型,由于这部分 β 或 γ 晶型可以在热水处理中转化为 α 晶型,基于 β 和 γ 晶型在沸水处理条件下不同的稳定性,可以认为在未经热水处理之前的 DR3 样品中含有 β 晶型.

牵伸丝 DR1.3 以及 DR2 沸水处理前的 XRD 结果如图 4(b)和 4(c)虚线部分所示,两个样品的主要衍射峰为 21.5° 附近尼龙 6 的 β 或 γ 晶型特征衍射峰,同时可以观察到 20.5° 和 24° 处尼龙 6 的 α 晶型衍射峰,与未牵伸样品相比, α 晶型的含量略有提高.经过沸水处理后(图 4(b)和(c)实线部分),可以看到两者的 α 晶型的两个特征峰相对强度都明显提高,说明在沸水处理过程中有更多的 α 晶型生成.

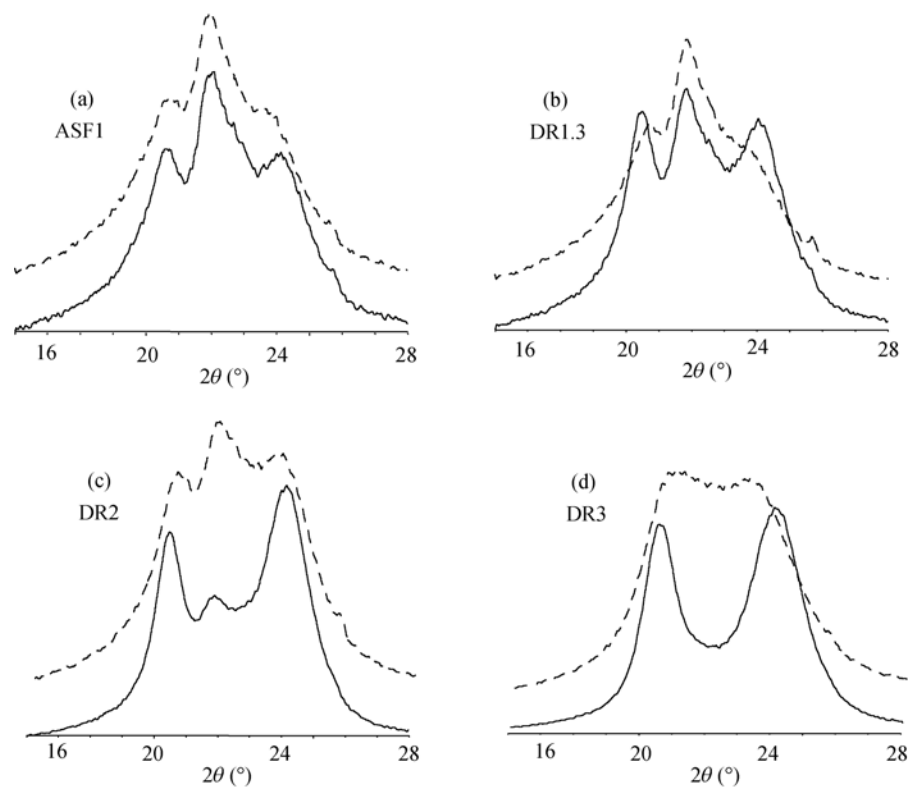


图 4 不同牵伸倍数尼龙 6 纤维以及沸水热处理之后的 XRD 谱图

虚线和实线分别代表经过沸水热处理前和处理后的纤维。

(a) ASF1; (b) DR1.3; (c) DR2; (d) DR3

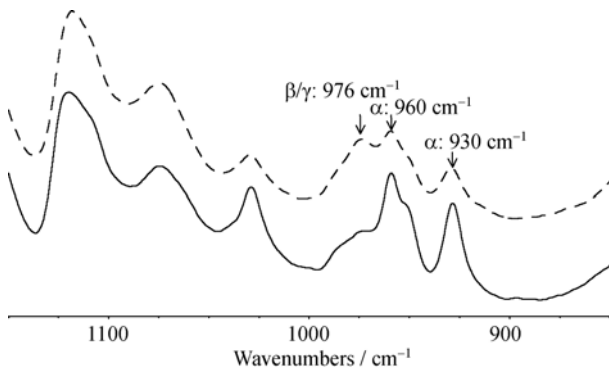


图 5 牵伸丝 DR3 沸水处理前后的 FT-IR 谱图

虚线和实线分别代表经过沸水热处理前和处理后的纤维

为了对牵伸丝 DR1.3 和 DR2 以及初始纤维 ASF1 在沸水处理前后各相组成进行定量的分析, 我们对这些纤维的 XRD 谱图进行了分峰拟合处理. 纤维的 XRD 谱图被分成四个子峰, 分别为 α 晶型在 $20.5^\circ(\alpha_1)$ 和 $24^\circ(\alpha_2)$ 处的两个特征衍射峰、 β 晶型和 γ 晶型在

21.5° 处的特征衍射峰和无定形相的宽峰.

根据拟合结果, 可以估算相应的尼龙 6 纤维样品中 α 晶型、 β 和/或 γ 晶型以及无定形相的相对含量. 为此可以定义:

α 晶型结晶指数: $I_\alpha = A_{\alpha_1} + A_{\alpha_2} / (A_{\alpha_1} + A_{\alpha_2} + A_{\beta+\gamma} + A_{am})$;

β/γ 晶型结晶指数: $I_{\beta+\gamma} = A_{\beta+\gamma} / (A_{\alpha_1} + A_{\alpha_2} + A_{\beta+\gamma} + A_{am})$;

无定形指数: $I_{am} = A_{am} / (A_{\alpha_1} + A_{\alpha_2} + A_{\beta+\gamma} + A_{am})$,

其中, A_{α_1} , A_{α_2} , $A_{\beta+\gamma}$, A_{am} , 分别指曲线分峰拟合结果得到的 α 晶型在 $20.5^\circ(\alpha_1)$ 和 $24^\circ(\alpha_2)$ 处的两个特征衍射峰、 β/γ 晶型在 21.5° 处的衍射峰以及无定形相宽峰的峰面积.

图 6 给出了纤维样品 ASF1、DR1.3 以及 DR2 在沸水处理前后样品中 α 晶型、 β/γ 晶型以及无定形相的含量指数与牵伸倍数之间的关系. 可以看到, 对于卷绕丝 ASF1, 经过沸水热处理后 α 晶型的含量略有提高, 而无定形的含量有所下降, β/γ 晶型含量变化不大, 说明对于没有经过牵伸的卷绕丝中主要以 γ 晶型

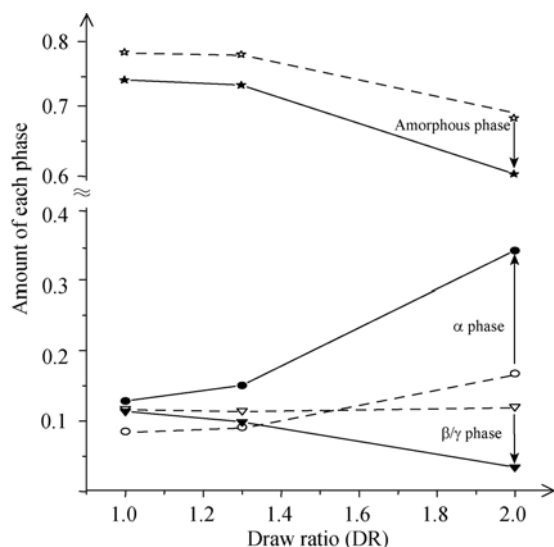


图 6 根据曲线拟合结果计算尼龙 6 纤维在较低倍牵伸过程中各结晶相以及无定形相的含量变化

○和●分别指 α 晶型在沸水处理前后的含量; ▽和▼分别指 β/γ 晶型在沸水处理前后的含量; ☆和★分别指无定形相在沸水处理前后的含量

的形式存在. 当卷绕丝经过低倍牵伸之后(DR1.3 以及 DR2), 无定形含量降低, α 晶型含量提高, 两者变化幅度大致相同, 而 β/γ 晶型含量变化幅度相对较小, 说明在低倍牵伸的过程中, 纤维中结晶度的提高主要来自于无定形部分在取向诱导下发生向 α 晶型转化所致.

虽然在整个低倍牵伸过程中, β/γ 晶型总量没有发生较大变化, 但是其中存在 γ 晶型向 β 晶型转变的过程. 从图 6(实线部分)可以看到对于低倍牵伸的纤

维 DR1.3 以及 DR2 进行相同时间的沸水处理之后, α 晶型的含量比热水处理之前有进一步的提高, 而 β/γ 晶型含量以及无定形相的含量有所下降, 且两者的降幅之和与 α 晶型含量的增幅相当. 说明牵伸丝 DR1.3 以及 DR2 在沸水处理后, α 晶型含量的提高来自两部分, 一部分为无定形相在热水处理条件下结晶成为 α 晶型; 另一部分为 β/γ 晶型在沸水处理之下发生相转变形成 α 晶型. 而尼龙 6 的 γ 晶型在沸水处理的条件下结构保持相对稳定, 此部分转化成 α 晶型的 β/γ 晶型只可能来源于 β 晶型. 以上结果说明, 在牵伸过程中, 发生了 γ 晶型向 β 晶型的转变, 从而使得有些牵伸丝特别是较低倍的牵伸丝中含有了一定数量的 β 晶型. 我们推测, β 晶型可能是在拉伸过程中 γ 晶型向 α 晶型转化的中间态.

4 结论

通过将富镧稀土化合物等作为添加剂引入到尼龙 6 熔融纺丝过程中, 成功研制出细旦尼龙 6 纤维. 同时, 研究了尼龙 6 纤维在纺丝卷绕成型以及牵伸过程中晶型的变化. 在纺丝过程中, 我们观察到 β 晶型的形成, 从 XRD 和 FTIR 的结果来看, 虽然尼龙 6 的 β 晶型与标准的 γ 晶型差异不明显, 但两者在沸水中处理的热稳定性具有很大差别. β 晶型尼龙经过沸水处理后, 很容易转化为 α 晶型, 因此可以通过沸水处理的方法区分尼龙 6 的 β 晶型和 γ 晶型. 在卷绕过程中, 当熔体拉伸倍数较高时, 尼龙 6 纤维的结晶以 β 晶型为主; 当熔体拉伸倍数较低时, 尼龙 6 纤维中的结晶以 γ 晶型为主. 在牵伸过程中, γ 晶型经过 β 晶型中间态向 α 晶型相转变.

致谢 本工作得到国家自然科学基金 (批准号: 50673005, 20671007, 50973003) 和北京大学先进技术研究院培育项目的资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Acierio D, Lamantia F P, Polizzotti G, Ciferri A. Bulk properties of synthetic polymer inorganic salt systems 5. mechanical-properties of oriented poly(caproamide). *J Poly Sci Part B-Poly Phys*, 1979, 17(11): 1903—1912
- 2 Acierio D, Lamantia F P, Polizzotti G, Alfonso G C, Ciferri A. Increasing elastic-modulus of polyamides. *J Poly Sci Part C-Poly Lett*, 1977, 15(6): 323—327
- 3 Roberts M F, Jenekhe S A. Lewis acid complexation of polymers: gallium chloride complex of nylon 6. *Chem Mater*, 1990, 2(3):

- 224—226[\[DOI\]](#)
- 4 Roberts M F, Jenekhe S A. Site-specific reversible scission of hydrogen bonds in polymers: An investigation of polyamides and their Lewis acid-base complexes by infrared spectroscopy. *Macromolecules*, 1991, 24(11): 3142—3146[\[DOI\]](#)
- 5 Vasanthan N, Kotek R, Jung D W, Shin D, Tonelli A E, Salem D R. Lewis acid-base complexation of polyamide 66 to control hydrogen bonding, extensibility and crystallinity. *Polymer*, 2004, 45(12): 4077—4085[\[DOI\]](#)
- 6 Kotek R, Jung D, Tonelli A E, Vasanthan N. Novel methods for obtaining high modulus aliphatic polyamide fibers. *J Macromol Sci Poly Rev*, 2005, C45(3): 201—230[\[DOI\]](#)
- 7 Afshari M, Gupta A, Jung D, Kotek R, Tonelli A E, Vasanthan N. Properties of films and fibers obtained from Lewis acid-base complexed nylon 6,6. *Polymer*, 2008, 49(5): 1297—1304[\[DOI\]](#)
- 8 Xu Y Z, Sun W X, Li W H, Hu X B, Zhou H B, Weng S F, Zhang F, Zhang X X, Wu J G, Xu D F, Xu G X. Investigation on the interaction between polyamide and lithium salts. *J Appl Poly Sci*, 2000, 77(12): 2685—2690[\[DOI\]](#)
- 9 Xie A F, Tao D L, Zhang Z B, Xu Y Z, Wu Y J, Hu T D, Gu B Y, Wu J G, Yang G Z, Xu D F. The coordination and phase separation in nylon-copper chloride system. *J Mol Struct*, 2002, 613(1-3): 67—71[\[DOI\]](#)
- 10 Wu Y J, Xu Y Z, Wang D J, Zhao Y, Weng S F, Xu D F, Wu J G. FT-IR spectroscopic investigation on the interaction between nylon 66 and lithium salts. *J Appl Poly Sci*, 2004, 91(5): 2869—2875[\[DOI\]](#)
- 11 Li H Z, Wu Y J, Sato H, Kong L, Zhang C F, Huang K, Tao D L, Chen J, Liu X X, Zhao Y, Xu Y Z, Wu J G, Ozaki Y. A New Facile Method for Preparation of Nylon-6 with High Crystallinity and Special Morphology. *Macromolecules*, 2009, 42(4): 1175—1179[\[DOI\]](#)
- 12 Holmes D R, Bunn C W, Smith D J. the crystal structure of polycapraamide - nylon-6. *J Poly Sci*, 1955, 17(83): 159—177[\[DOI\]](#)
- 13 Kinoshita Y. an investigation of the structures of polyamide series. *Makromol Chem*, 1959, 33(1): 1—20[\[DOI\]](#)
- 14 Ziabicki V A. Mesomorphe β -form von polycapronamid und ihre umwandlung in kristalline form α . *Kolloid-Z*, 1959, 2, 132—141[\[DOI\]](#)
- 15 Roldan L G, Kaufman H S. Crystallization of nylon 6. *J Poly Sci Part B-Poly Lett*, 1963, 1(11): 603—608[\[DOI\]](#)
- 16 Vogel song D C. Crystal structure studies on polymorphic forms of nylons 6 and 8 and other even nylons. *J Poly Sci Part A-Gen Pap*, 1963, 1(3): 1055[\[DOI\]](#)
- 17 Arimoto H. α - γ Transition of nylon 6. *J Poly Sci Part A-Gen Pap*, 1964, 2(5): 2283—2294[\[DOI\]](#)
- 18 Arimoto H, Ishibash M, Hirai M, Chatani Y. Crystal structure of gamma-form of nylon 6. *J Poly Sci Part A-Gen Pap*, 1965, 3(1): 317—326[\[DOI\]](#)
- 19 Miyasaka K, Makishim K. Transition of nylon 6 gamma-phase crystals by stretching in chain direction. *J Poly Sci Part A-1-Poly Chem*, 1967, 5(12): 3017—3027[\[DOI\]](#)
- 20 Ismat a-I. α - γ Transition in nylon 6. *J Poly Sci Part A-1: Poly Chem*, 1971, 9(1): 199—216
- 21 Parker J P, Lindenmeyer P H. Crystal structure of nylon-6. *J Appl Poly Sci*, 1977, 21(3): 821—837[\[DOI\]](#)
- 22 Stepaniak R F, Garton A, Carlsson D J, Wiles D M. Examination of the crystal structures present in nylon-6 fibers. *J Poly Sci Part B-Poly Phys*, 1979, 17(6): 987—999
- 23 Heuvel H M, Huisman R. Effects of winding speed, drawing and heating on the crystalline-structure of nylon-6 yarns. *J Appl Poly Sci*, 1981, 26(2): 713—732[\[DOI\]](#)
- 24 Gianchandani J, Spruiell J E, Clark E S. Polymorphism and orientation development in melt spinning, drawing, and annealing of nylon-6 filaments. *J Appl Poly Sci*, 1982, 27(9): 3527—3551[\[DOI\]](#)
- 25 Murthy N S, Minor H, Latif R A. Effect of annealing on the structure and morphology of nylon 6 fibers. *J Macromol Sci, Part B*, 1987, 26(4): 427—446[\[DOI\]](#)
- 26 Salem D R, Moore R A F, Weigmann H D. Macromolecular order in spin-oriented nylon-6 (polycapraamide) fibers. *J Poly Sci Part B-Poly Phys*, 1987, 25(3): 567—589[\[DOI\]](#)
- 27 Murthy N S. Metastable crystalline phases in nylon-6. *Poly Commun*, 1991, 32(10): 301—305
- 28 Murthy N S, Bray R G, Correale S T, Moore R A F. Drawing and annealing of nylon-6 fibers: studies of crystal growth, orientation of amorphous and crystalline domains and their influence on properties. *Polymer*, 1995, 36(20): 3863—3873[\[DOI\]](#)
- 29 Murthy N S, Aharoni S M, Szollosi A B. Stability of the γ -form and the development of the α -form in nylon-6. *J Poly Sci Part B-Poly Phys*, 1985, 23(12): 2549—2565
- 30 Vasanthan N, Salem D R. FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide-6 fibers during annealing and

- drawing. *J Poly Sci Part B-Poly Phys*, 2001, 39(5): 536—547[DOI]
- 31 Penel-Pierron L, Depecker C, Seguela R, Lefebvre J M. Structural and mechanical behavior of nylon 6 films part I. Identification and stability of the crystalline phases. *J Poly Sci Part B-Poly Phys*, 2001, 39(5): 484—495[DOI]
 - 32 Li Y Y, Goddard W A. Nylon 6 crystal structures, folds, and lamellae from theory. *Macromolecules*, 2002, 35(22): 8440—8455[DOI]
 - 33 Auriemma F, Petraccone V, Parravicini L, Corradini P. Mesomorphic form (β) of nylon 6. *Macromolecules*, 1997, 30(24): 7554—7559[DOI]
 - 34 Persyn O, Miri V, Lefebvre J M, Depecker C, Gors C, Stroeks A. Structural organization and drawability in polyamide blends. *Poly Eng Sci*, 2004, 44(2): 261—271[DOI]
 - 35 Avramova N. Effect of the structure on sorption and diffusion processes in polyamide 6, part 1: Activation energy and thermodynamic parameters of water desorption in oriented and unoriented polyamide 6. *J Appl Poly Sci*, 2007, 106(1): 122—129[DOI]
 - 36 Ramesh C, Gowd E B. High-temperature X-ray diffraction studies on the crystalline transitions in the α - and γ -forms of nylon-6. *Macromolecules*, 2001, 34(10), 3308—3313[DOI]
 - 37 Murthy N S, Minor H. Analysis of poorly crystallized polymers using resolution enhanced X-ray-diffraction scans. *Polymer*, 1995, 36(13): 2499—2504[DOI]
 - 38 Murthy N S, Bednarczyk C, Moore R A F, Grubb D T. Analysis of small-angle X-ray scattering from fibers: Structural changes in nylon 6 upon drawing and annealing. *J Poly Sci Part B-Poly Phys*, 1996, 34(5): 821—835[DOI]

Crystalline behaviors and phase transition during the manufacture of fine denier PA6 fibers

ZHANG ChengFeng^{1,5}, LIU YuHai^{1,5}, LIU ShaoXuan², LI HuiZhen^{2,4}, HUANG Kun²,
PAN QingHua^{2,3}, HUA XiaoHui², HAO ChaoWei³, MA QingFang³, Lü ChangYou³,
LI WeiHong², YANG ZhanLan², ZHAO Ying¹, WANG DuJin¹, LAI GuoQiao³,
JIANG JianXiong³, XU YiZhuang^{2*}, WU JinGuang²

1 Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Joint Laboratory for Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2 State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

3 Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology Ministry of Education, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310012, China;

4 College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;

5 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: Recently we have successfully produced fine denier PA6 fibers by using additive containing Lanthanide compounds. Meanwhile, crystallization and phase transition of PA6 fibers during spinning and drawing processes were investigated. During the spinning process, β phase crystal could be obtained in as-spun PA6 fibers which were produced with relatively high melt draw ratio, while γ phase crystal predominated when the melt draw ratio was relatively low. β phase crystal, whose behaviors are similarly with γ phase by FT-IR and XRD characterization, could transformed to α form easily when PA6 fibers is immersed in boiling water. However, γ phase crystal of PA6 remains unchanged in boiling water. Thus, β and γ phase crystals of PA6 can be differentiated by the crystalline behaviors of PA6 fiber after treatment by using boiling water. Further experiments demonstrate that the β phase can also be produced during a drawing process where a phase transformation from γ to α occurs. That is to say, β phase may act as an intermediate state during the phase transformation.

Keywords: nylon 6, fiber, crystallization, FT-IR, XRD