

尼龙 6 在高压退火中的晶体生长^{*}

徐伟杰, 曹大呼, 俞 强

(常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164; 常州高分子材料重点实验室, 江苏常州 213164)

摘要: 利用六面顶压机制备了高压退火的尼龙 6 样品, 通过宽角 X 射线衍射(WAXD)、差示扫描量热(DSC)和红外光谱等手段, 探索了高压退火对尼龙 6 结晶度以及晶体结构的变化。研究发现, 在高压退火过程中尼龙 6 分子链段运动受到压力的限制, 材料中晶体的形成主要依靠转氨基反应实现。

关键词: 高压结晶; 伸直链晶体; 尼龙 6; 高压退火

中图分类号: O521.2; O631.1

文献标识码: A

1 引 言

1964 年, Wunderlich^[1]发现聚乙烯经过高压熔融结晶后, 形成了一种新的结晶形态——伸直链晶体, 这一发现引发了高分子科学工作者对聚合物高压研究的极大兴趣。在过去的几十年中, 世界各地的研究者对聚乙烯^[2]、聚偏氟乙烯^[3]、聚对苯二甲酸乙二醇酯^[4]等常见聚合物进行了较为深入的高压研究。

尼龙 6 是一种综合性能优良的结晶性工程塑料, 通常由己内酰胺开环聚合或者 6-氨基己酸缩合得到, 重复单元为 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH})_n$ 。在高压条件下, 尼龙 6 熔融结晶^[5]或者退火^[6]都可以形成伸直链晶体。研究表明, 聚乙烯形成伸直链晶体过程依赖于一个中间相, 即六方相^[7], 但是尼龙 6 并不存在这样一个中间相。Gogolewski^[8]指出, 尼龙 6 在高压下片晶增厚依赖于两个过程, 一个是链段的调整, 另一个是转氨基反应, 两者对片晶增厚过程都有贡献。本研究在此基础上, 通过高压对尼龙 6 分子链段的调整进行不同程度的限制, 从而进一步揭示转氨基反应对尼龙 6 在高压下晶体生长的作用。

2 实 验

2.1 实验原料

实验中采用的尼龙 6 牌号为 1013B, 产地为日本宇部兴产株式会社, 常压熔点为 222 °C。为了去除尼龙 6 原料中含有的少量己内酰胺单体, 在研究尼龙 6 的高压结晶之前首先进行了净化处理。其方法是将尼龙 6 加入浓甲酸中, 使其充分溶解后以丙酮和水溶液使其析出, 然后进行真空干燥, 以除去原料中可能含有的游离己内酰胺^[9]。通过硫化压片机分别将提纯后的尼龙 6 粉末熔融压制成厚度为 2 mm 的薄板, 然后切割为直径 16 mm 的圆片。

2.2 样品制备

尼龙 6 样品用银箔包覆, 放入盐管中, 用等厚度的盐片上下填充, 如图 1 所示, 在盐管外套以紧配的石墨管石墨片, 在石墨管外套叶蜡石和相应的铁质堵头。在实验过程中, 加热开启后, 堵头、石墨管中有大电流通过, 石墨管发热, 从而对尼龙 6 样品进行加热。温度和压力分别由 K-型热偶和锰铜线进行校正。

将尼龙 6 样品和高压装配真空烘干一夜之后, 放入到高压腔体中, 启动六面顶压机, 压力分别上升

^{*} 收稿日期: 2011-02-17; 修回日期: 2011-09-13

作者简介: 徐伟杰(1986—), 男, 硕士, 主要从事聚合物高压研究. E-mail: xuweijie1226@163.com

通讯作者: 曹大呼(1961—), 男, 博士后, 教授, 主要从事聚合物高压研究. E-mail: dhcao2003@sohu.com

到 400、600、800、1 500 MPa 后,启动加热装置,根据尼龙 6 熔点和压力的关系,热处理温度选为 250 °C,以确保样品在退火过程中不发生熔融。保温保压 0.5 h 后停止加热,冷却至室温,卸去压力,取出样品,磨掉样品表层,以消除铝箔基体对聚合物结晶的影响,然后对样品进行表征。

2.3 样品表征

2.3.1 宽角 X 射线衍射(WAXD)分析

采用日本理学 D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪,测试条件为:Cu 靶,石墨单色器;管电压 40 kV,管电流 100 mA;采用步进扫描,步长为 0.02°,以 10°/min 的速度从 10°扫到 70°;测试温度为室温。

2.3.2 差示扫描量热(DSC)测量

采用 PerkinElmer Pyris 1,升温速度为 10 °C/min, N₂ 保护。样品的结晶度按下面的公式进行计算

$$x_c = \Delta H_c / \Delta H_m^0 \quad (1)$$

式中: ΔH_c 为样品的熔融热, ΔH_m^0 为 100% 结晶样品的熔融热, ΔH_m^0 取值为 230 J/g。

2.3.3 粘均分子量测量

将尼龙 6 原料溶于 85% 的甲酸中,用乌氏粘度计法测得不同样品的特征粘度 $[\eta]$ 。粘均分子量 M_η 由 Mark-Houwink 公式^[10] 计算

$$[\eta] = KM_\eta^\alpha \quad (2)$$

式中: M_η 为粘均分子量, K 和 α 取决于特定高分子溶液体系和温度。对于 85% 甲酸溶液,在 25 °C 时, $\alpha = 0.82$, $K = 2.26 \times 10^{-4}$ ^[11]。

2.3.4 红外光谱测量

采用傅里叶变换红外光度计,型号为 Nicolet Avatar 370,波长范围为 370~4 000 cm⁻¹,波数精度为 0.01 cm⁻¹,测量方式为反射式。

3 结果与讨论

3.1 WAXD 结果

图 2 为对样品平面进行 WAXD 测试的结果,从图中可以看到,高压退火后曲线的散射背景减弱,峰形变得尖锐,说明样品的结晶度得到了提高。图 2 中只有两个主要的衍射峰,20°(α_1 峰)和 24°(α_2 峰),分别对应于 α 型尼龙 6 的 (200) 面和 (202) + (002) 面,说明压力没有改变尼龙 6 的晶型。

与原料相比, α_2 峰/ α_1 峰的相对强度发生显著变化。但是当把样品切成颗粒以确保晶体的无归取向之后,两峰的相对强度又与原料的相近。这表明,在高压退火过程中,片晶在某个方向上存在优先生长,该方向对应于 α_2 峰的平面,并平行于样品的平面。在文献[6]中报道的高压退火研究中, α_2 峰/ α_1 峰的相对强度比在高压退火之后虽然也有一定增强,但

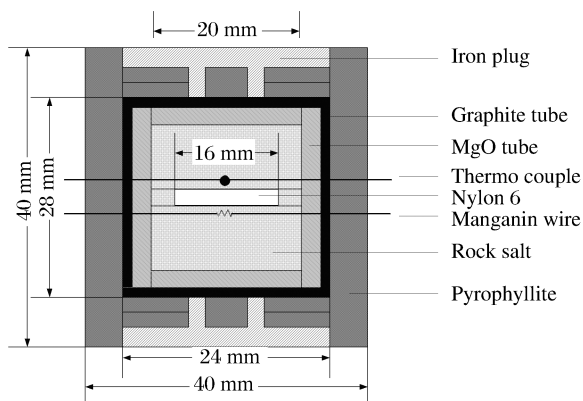


图 1 高压装配图

Fig. 1 The diagram of sample assembly for high pressure annealing

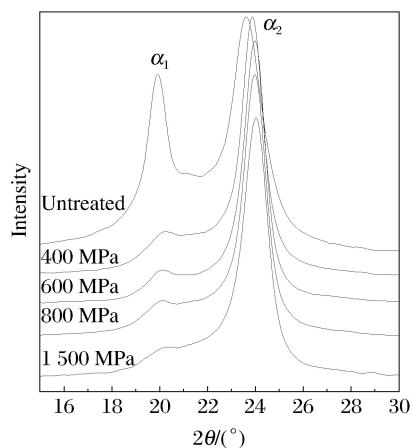


图 2 高压退火尼龙 6 样品的 WAXD 图谱

Fig. 2 Wide-angle X-ray diffraction patterns for Nylon 6 annealed under different pressures

不超过 3/1。而在本实验中可以观察到最大的相对强度比已经接近 10/1。这一区别可能是由高压退火条件的不同造成的: 在本实验中, 使用的压力较高, 使得尼龙 6 分子链更趋向于平行于样品平面排列; 此外文献[6]中退火的时间大于 60 h, 远远长于本实验中的 0.5 h, 晶体生长更加充分, 在各方向上的区别可能随着时间的延长而慢慢缩小。将 600 MPa 样品退火时间延长为 10 h 时, α_2 峰/ α_1 峰的相对强度有明显的减小(图 3), 从而证实了这一推断。

3.2 DSC 结果分析

图 4 显示了高压退火尼龙 6 样品的 DSC 曲线, 并且在表 1 中列出了各个样品的熔点和结晶度。从中可以看出, 在高压退火之后, 除了 1.5 GPa 的样品之外, 其它样品的熔点与原料相比都有所上升, 标志着在这些样品中有片晶增厚的迹象。

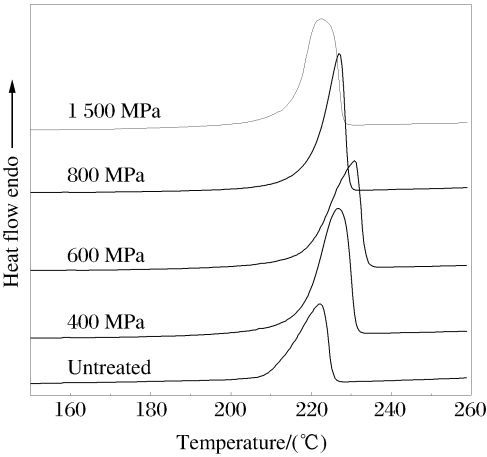


图 4 高压退火尼龙 6 的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves for various Nylon 6 annealed by high pressure

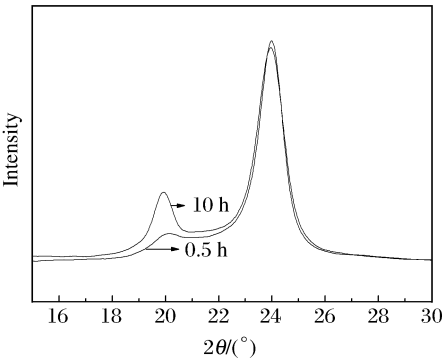


图 3 尼龙 6 在 600 MPa 下退火不同时间的 WAXD 图谱
Fig. 3 Wide-angle X-ray diffraction patterns for Nylon 6 annealed under 600 MPa for different times

根据 Gibbs-Thomson 公式, 样品的熔点 T_m 和片晶的厚度 l 存在以下关系

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h \cdot l} \right) \tag{3}$$

式中: T_m^0 为尼龙 6 的平衡熔点, 取值 270 °C^[12]; σ_e 为尼龙 6 折叠链的表面自由能, 根据 Magill 等人的研究 $\sigma_e = 6.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ^[13]; Δh 为单位体积晶体的熔融焓, 其值为 230 J/cm³^[14]。当 T_m 为 225 °C 时, 计算得到片晶的厚度大约为 6.9 nm, 这一结果与 Gogolewski^[15] 在扫描电镜下观察到的尺寸 (7.0 nm) 相近。表 1 列出了不同熔点对应的片晶厚度。可以看到片晶的厚度最大为 7.9 nm, 远低于常见伸直链晶体的厚度 (1 μm)。说明在本实验条件下, 样品中并未有伸直链晶体生成。

值得注意的是, 当压力达到 600 MPa 时, 熔点和结晶度开始随着压力的增加而降低, 当压力达到

1.5 GPa 时, 熔点与原料相同, 结晶度却与其它压力条件下处理的样品保持在同一水平。

表 1 尼龙 6 样品的熔点、结晶度和晶片厚度

Table 1 Melting point, crystallinity and crystal thickness of Nylon 6 sample

$p/(\text{MPa})$	Melting point/ $(^\circ\text{C})$	Crystallinity/ $(\%)$	Crystal thickness/ (nm)
Untreated	222	27.0	6.5
400	227	63.5	7.0
600	231	65.7	7.9
800	227	63.5	7.0
1 500	222	62.8	6.5

退火是将材料升温至低于熔点的某个温度,以等温或者缓慢变温的方式使晶体逐渐完善的过程。退火过程不发生通常意义上的熔融。因此常压下,聚合物在退火过程中结晶度的升高主要依靠分子链段的调整。由此可以根据自由体积理论推测,当在样品上施加外压时,分子链段的调整将变得越来越困难。我们选择了分子链柔性较好的高密度聚乙烯(HDPE)作为辅助实验对象,在 1.5 GPa、250 °C 条件下对 HDPE 进行退火处理 2 h,结果发现其熔点和结晶度并未有任何变化(图 5)。李鹏^[16]的研究结果也指出,高压退火处理对 HDPE 的熔点和结晶度并无明显的作用。说明在 1.5 GPa 压力下,分子链段的调整已经很困难。

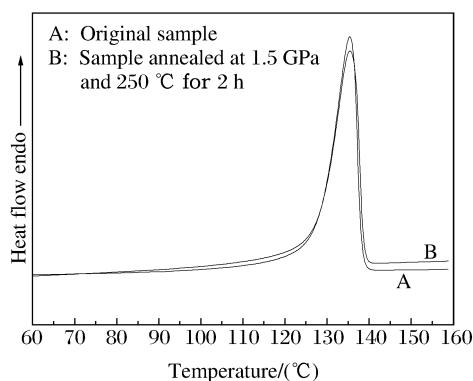


图 5 HDPE 样品的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of HDPE samples

但是对于尼龙 6 样品来说,经高压退火之后,结晶度相对于原料都有了很大的提高。尼龙 6 和 HDPE 在结构上的区别在于酰胺基团($\text{CO}-\text{NH}$)的存在,因而可以推断,正是这一基团的存在造成了结晶性能上的差异。

通过常压退火处理使得尼龙 6 结晶度升高是一个缓慢的过程,但在本实验中,尼龙 6 在 0.5 h 内结晶度即提高了一倍,结合 WAXD 的结果可以得出,在高压退火过程中尼龙 6 晶体的形成不是依靠链段的调整,而是转氨基反应,即平行于样品平面的分子链,通过转氨基反应形成反平行结构的 α 型晶体。

根据这一推断,可以解释为什么 1.5 GPa 的尼龙 6 样品的结晶度较其它样品具有同等程度的提高,而熔点却没有提高。片晶增厚的过程需要链段运动为基础,压力主要的效应在于限制链段的运动,当压力高到一定程度时,自由体积已经被严重压缩,链段的运动变为不可能,此时晶体的形成主要是转氨基反应实现晶体生长,而以这种方式在短时间内形成的晶体尺寸都不会很大,Gogolewski 等人^[6]在对尼龙 6 高压退火 20 h 以上时才得到了熔点高于 230 °C 的样品。

3.3 红外光谱分析

转氨基反应形成晶体有一个重要特征:在通过转氨基反应形成的晶体中,尼龙 6 分子链不是完全排列的,会存在一定量的平行排列方式,而平行排列的尼龙 6 分子链只能形成最大氢键数的一半,所以转氨基反应形成晶体后将存在大量未形成氢键的 $\text{N}-\text{H}$ 基团,即自由的 $\text{N}-\text{H}$ ^[8]。

图 6 显示了高压退火尼龙 6 样品的红外光谱图,从中可以看出,3 400~3 500 cm^{-1} 处的吸收峰强度相对于原料有明显的增加,而此区域正是对应于自由的 $\text{N}-\text{H}$ 基团的振动吸收^[5,8,15]。虽然该处的吸收峰强度和压力变化并不一致,但是已经可以说明,经过高压处理之后,自由的一 NH 基团增加了,晶体的形成确实是依靠转氨基反应完成的。

3.4 分子量

Gogolewski^[8]在研究转氨基机理时发现了分子量减小、分子量分布变宽的现象。这是由转氨基反应不完全造成的,即在 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 在折叠处断开后,由于临近的基团相隔太远,从而不能形成新的一 $-\text{CO}-\text{NH}-$,造成分子量减低。如图 7 所示,经过高压退火之后,尼龙 6 的分子量明显减小,从而进一步证明了晶体形成过程中转氨基反应的存在。

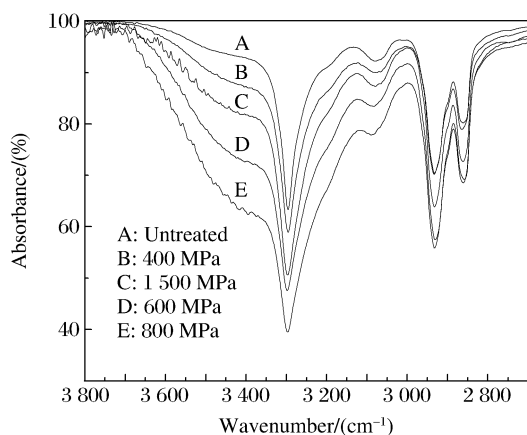


图6 尼龙6样品的红外光谱图

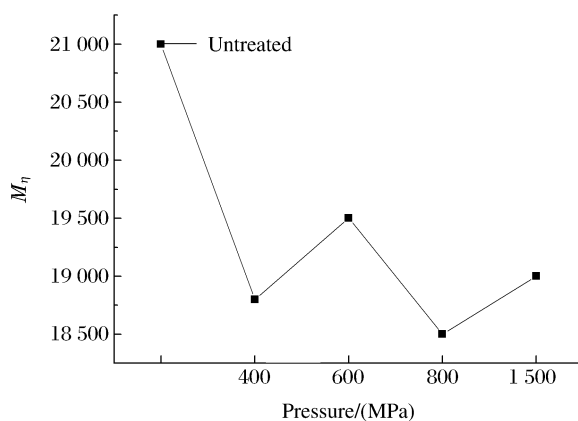
Fig. 6 Infrared spectra
of Nylon 6 samples

图7 粘度法测得的尼龙6样品的分子量

Fig. 7 Viscosity average molecular weight
of Nylon 6 samples

4 结 论

高压退火过程中,高分子链沿着样品平面的方向取向,即垂直于样品轴线方向取向,这一取向使得晶体的(002)面,即氢键层所在平面,平行于样品的平面,但是分子链的轴线方向在样品平面内仍是无规排布的,所以在WAXD图谱中可以看到 α_2 峰/ α_1 峰相对强度的显著增加。

高压可以促进片晶增厚的过程,但是片晶的增厚必须以链段调整为基础。在短时间内通过转氨基反应形成的晶体尺寸较小。高压退火可以较快地提高尼龙6样品的结晶度,这种结晶度的提高依赖于邻近分子链间转氨基反应形成的微晶结构。

References:

- [1] Wunderlich B. The effect of pressure on the crystallization of polyethylene from dilute solution [J]. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1963, 1(4): 1245-1255.
- [2] Bassett D, Block S, Piermarini G. A high-pressure phase of polyethylene and chain-extended growth [J]. J Appl Phys, 2009, 45(10): 4146-4150.
- [3] Matsushige K, Takemura T. Melting and crystallization of poly (vinylidene fluoride) under high pressure [J]. J Polymer Sci: Polymer Phys Ed, 1978, 16(5): 921-934.
- [4] Siegmann A, Harget P. Melting and crystallization of poly (ethylene terephthalate) under pressure [J]. J Polymer Sci: Polymer Phys Ed, 1980, 18(11): 2181-2196.
- [5] Gogolewski S, Pennings A. Crystallization of polyamides under elevated pressure: Nylon-6 (polycapramide) [J]. Polymer, 1973, 14(9): 463-464.
- [6] Gogolewski S, Pennings A. Crystallization of polyamides under elevated pressure: (4) Annealing of Nylon-6 (polycapramide) under pressure [J]. Polymer, 1977, 18(7): 654-659.
- [7] Li P, Huang R, Huang H. A Review on the hexagonal phase of polyethylene [J]. Polymer Bulletin, 2000, (4): 34-42. (in Chinese)
李 鹏, 黄 锐, 黄 海. 聚乙烯六方相 [J]. 高分子通报, 2000, (4): 34-42.
- [8] Gogolewski S. A possible mechanism of chain extension in Nylon-6 during crystallization under pressure [J]. Polymer, 1977, 18(1): 63-68.
- [9] Gogolewski S, Pennings A. Crystallization of polyamides under elevated pressure: (2) Pressure-induced crystalliza-

- tion of nylon-6 (polycapramide) from the melt [J]. *Polymer*, 1975, 16(9): 673-679.
- [10] Schaeffgen J R, Flory P J. Synthesis of multichain polymers and investigation of their viscosities [J]. *J Am Chem Soc*, 1948, 70(8): 2709-2718.
- [11] Mattiussi A, Gechele G B, Francesconi R. Polyamides in solution: (III) Viscometry of linear polycaprolactam [J]. *J Polymer Sci Part A-2: Polymer Phys*, 1969, 7(2): 411-422.
- [12] Arakawa T, Nagatoshi F. Melting of paracrystals [J]. *J Polymer Sci Part B: Polymer Lett*, 1970, (1): 41-45.
- [13] Magill J. Crystallization of polyamides. Part II: Nylon-6 and Nylon-66 [J]. *Polymer*, 1965, 6: 367-371.
- [14] Arakawa T, Nagatoshi F, Arai N. Thermal analysis of drawn Nylon-6 [J]. *J Polymer Sci Part B: Polymer Letts*, 1968, 6(7): 513-516.
- [15] Gogolewski S, Pennings A. Crystallization of polyamides under elevated pressure: (3) The Morphology and structure of pressure-crystallized Nylon-6 (polycapramide) [J]. *Polymer*, 1977, 18(7): 647-653.
- [16] Li P. On the pressure cryatallization of polyethylene [D]. Chengdu: Sichuan University, 1999: 30-34. (in Chinese)
李 鹏. 聚乙烯在压力下结晶 [D]. 成都: 四川大学, 1999: 30-34.

Crystal Growth of Nylon 6 by High Pressure Annealing

XU Wei-Jie, CAO Da-Hu, YU Qiang

(*School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;*
Changzhou Key Laboratory for Polymer Materials, Changzhou 213164, China)

Abstract: Using a cubic-anvil high pressure apparatus, Nylon 6 samples were annealed under different pressures. The crystallinity and crystal structure changes of Nylon 6 were studied by the methods of wide-angle X-ray diffraction (WAXD), differential scanning calorimetry (DSC) and infrared spectra. The results showed that the adjustment of nylon 6 molecular chains was suppressed because of the pressure loading, and the formation of the crystals was mainly realized by the reaction of transamidation.

Key words: high pressure crystallization; extended-chain crystals; Nylon 6; high pressure annealing