

热处理对尼龙 6 及其与聚酰胺嵌段共聚物 共混体系晶体熔融行为和结晶结构的影响*

张燕珠 刘四委 黄爱萍 张 艺** 池振国 许家瑞**

(聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室 新型聚合物材料设计合成与应用广东省高校重点实验室
中山大学化学与化学工程学院 材料科学研究所 广州 510275)

摘 要 采用溶液共混-共沉淀的办法获得尼龙 6 及聚酰胺嵌段共聚物/尼龙 6 共混体系粉末,样品在 260℃ 下熔融之后经程序降温的方法得到非淬火样品,然后分别在 190℃ 下高温退火不同时间(0~48 h),采用示差扫描量热仪(DSC)、广角 X 射线衍射仪(WAXD)、偏光显微镜(POM)等表征手段研究热处理对体系晶体熔融行为和结晶结构的影响.结果表明,(1)在相同的热历史条件下,嵌段共聚物的存在影响了尼龙 6 的结晶行为及结晶结构;(2)退火处理对两种样品有着不同的影响,对于尼龙 6 体系,退火处理促进了非晶相向晶相的转变,大大提高样品的结晶完善程度和结晶度;对于共混体系,退火处理同样促进了非晶相向晶相的转变,同时形成新的 α 型和 γ 型结晶,体系的结晶完善程度明显提高,退火 48 h 后,结晶度比原始样品提高约 84%.

关键词 尼龙 6, 聚酰胺嵌段共聚物, 芳香聚酰胺, 热处理

尼龙 6 是工程塑料中发展最早也是最重要的品种之一,具有优异的综合性能和加工性能.现已有很多关于尼龙 6 结构和形态研究的文献报道.尼龙 6 是典型的结晶性聚合物,重复单元中含有极性的酰胺基团($-\text{CONH}-$),可以形成分子间和分子内氢键,分子间作用力大,分子链排列整齐.随着结晶条件的不同,尼龙 6 可形成多种不同的晶态结构.研究表明,稳定存在的有 α 、 γ ^[1-8] 等晶型,另外也有关于中间相 β 、 γ^* 、褶状 α 、假六方 γ 、六方 γ 等^[9] 的报道.在 α ^[5,10] 晶型中,分子链呈反平行排列,均为单斜晶系,其晶区的分子链是完全伸展的,亚甲基链段和酰胺基团处于同一平面内,分子链之间由氢键联结,成平面片层,这是尼龙 6 较常见、也较稳定的一种晶型结构.在 γ 晶型中,分子链呈平行排列,晶体结构为单斜^[3] 或简单六方结构^[11],分子链间的氢键方向接近垂直于碳骨架平面,联接成打褶的片层. α 晶型一般出现在淬火样品中,热力学上不太稳定,经过退火等处理可以转变为 α 晶型,但在熔融纺丝和尼龙 6/黏土纳米复合材料中 γ 晶型是主要存在的形式^[9,12-14]. α 晶型为热力学稳定态,通过碘化钾-碘水溶液处理可转变为 γ 晶型^[15].图 1(a)、(b)分别为尼龙 6 的 α 、 γ 晶型的结构示意图^[2].

热处理影响着尼龙 6 的结晶行为和晶态结构,不同的热历史将可能产生不同的结晶结构,并

促进晶型之间的相互转变. Mutsumasa^[16] 在他的文章中指出, Uchida 通过红外吸收光谱法研究得出在 180℃ 以上等温结晶或经淬火的样品在 180℃ 以上退火主要得到 α 型晶体,而他的研究则发现从熔体中也可得到 γ 型晶体.最近 Ramesh^[17] 还发现分别在 140℃、180℃ 和 240℃ 等不同温度下等温结晶, WAXD 结果显示所得的结晶结构在升降温过程中的晶态变化行为存在着差异.最近 Zhao 等^[18] 在他们的研究中发现,通过二次淬火的尼龙 6 在 WAXD 上不仅出现了常见的 α 、 γ 晶型的特征衍射峰,同时还出现了 3 个尖锐的尚不知结构的衍射峰($2\theta = 9.4^\circ, 18.95^\circ$ 和 28.5°).在晶态结构研究中,退火处理是常用的一种热处理方法,一般认为,退火可提高聚合物的结晶度或促进晶型转变.研究发现,在不同温度下对尼龙 6 进行退火处理将会影响尼龙 6 的晶体结构. Illers 等^[19] 指出,熔融的尼龙 6 经淬冷后,一般得到 γ 型晶型,在高于 130℃ 进行热处理后则 α 和 γ 型两种晶型共存,在 210℃ 以上结晶时则形成 α 型结晶.

本文以本实验室自行设计合成的脂肪聚酰胺-芳香聚酰胺-脂肪聚酰胺嵌段共聚物与尼龙 6 的共混体系(PA6-*b*-PPIA-*b*-PA6/PA6)作为研究对象.由于嵌段共聚物同样具有聚酰胺的结构,并且其两端为尼龙 6 链段,因此可以预期,共混体系

* 2009-03-30 收稿,2009-05-07 修稿.国家自然科学基金(基金号 50873116,50473020)和广东省科技厅项目(项目号 2008B090500196, 2007A090604006,2007A010500001-2,2006B11801001)资助;** 通讯联系人,E-mail: zcszy@mail.sysu.edu.cn; xjr@mail.sysu.edu.cn

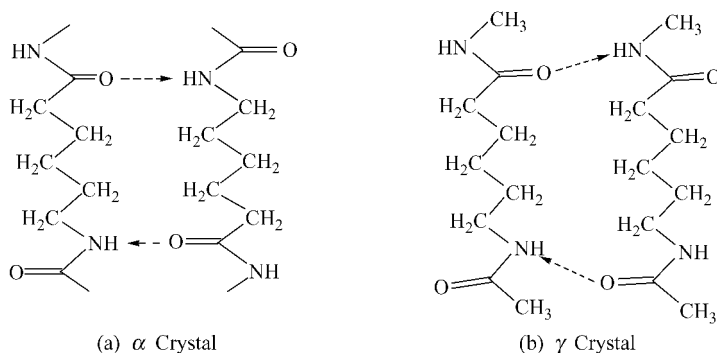


Fig. 1 Crystal structure of nylon6

中两组分之间也可形成较强的分子间相互作用. 本工作重点研究热处理对非淬火尼龙 6 及其与聚酰胺嵌段共聚物共混体系晶体熔融行为和结晶结构的影响,并探讨其机理.

1 实验部分

1.1 实验原料

尼龙 6 树脂,日本宇部生产的低黏度级产品,牌号为 UBE-1013B,经溶液沉淀处理后得到的粉末样品.

聚酰胺嵌段共聚物/尼龙 6 共混体系,含芳香聚酰胺结构的嵌段共聚物为聚己内酰胺-聚间苯二甲酰对苯二胺-聚己内酰胺嵌段共聚物(PA6-*b*-PPIA-*b*-PA6,简称 N6I3),由本课题组设计合成^[20],其中软链段——脂肪聚酰胺的分子量为 8000、硬链段——芳香聚酰胺的聚合度为 25. 共混体系粉末样品由聚酰胺嵌段共聚物与尼龙 6 以 5:95 的重量比通过溶液共混-共沉淀法制得.

1.2 样品的前处理和制备

聚酰胺嵌段共聚物/尼龙 6 共混体系粉末样品在使用之前于真空干燥箱中 80℃ 下真空干燥 24 h. 将干燥过的样品在氮气气氛下升温至 260℃,恒温 5 min 或 8 min (分别用于作 DSC、WAXD 表征),然后分别通过程序降温(降温速率为 30 K/min)或液氮淬冷的方式,分别获得非淬火样品(controlled cooling sample,简称 CCS)和淬火样品(liquid nitrogen cooling sample,简称 LNCS). 所得样品置于真空烘箱中,于 190℃ 下高温退火不同时间(0~48 h).

1.3 仪器及表征方法

示差扫描量热法分析(DSC),使用美国 TA Instruments 公司的 Q10 型测试仪对样品的晶体熔融行为进行表征,用高纯铟进行温度校正,样品质

量为 3.0~5.0 mg,在 N_2 气氛下,以 10 K/min 的加热速率从室温升温至 260℃,记录一次升温熔融曲线.

广角 X 射线衍射分析(WAXD),德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪, $CuK\alpha$ 辐射源,波长 0.154 nm,管电压 40 kV,电流 40 mA. 扫描角度范围 $2\theta = 5^\circ \sim 35^\circ$,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$. 分别采用常温和高温测试两种方法,常温测试时在上述条件下扫描,记录一次扫描曲线. 高温测试时使用液氮冷却装置,以一定的升降温速率(6~10 K/min)到达每个设定的温度点后,进行扫描,记录一次扫描曲线.

偏光显微镜(POM),使用 Leitz Orthoplan 偏光显微镜观察尼龙 6 及其共混体系的结晶结构. 将粉末样品置于两片盖玻片之间,在 Linkam Stages THMSE600 热台上于 260℃ 熔融后恒温 5 min,然后程序降温至室温,获得非淬火样品,分别观察其结晶结构. 另外将非淬火样品置于真空烘箱中,于 190℃ 下高温退火 48 h,观察其结晶结构.

2 结果和讨论

不管是纯尼龙 6 还是共混体系,由溶液沉淀法制得的初始粉末样品,广角 X 射线衍射结果均表明其结晶结构为典型的 α 晶型(2θ 分别为 19.8° 和 23.7°). 两种粉末样品经过熔融并恒温一定时间以消除热历史,然后经过程序降温制得非淬火样品,再于 190℃ 的真空烘箱中退火不同时间后用 WAXD 与 DSC 表征其结晶结构和晶体熔融行为,探讨热处理过程中,芳香聚酰胺(PPIA)链段的存在对尼龙 6 晶体熔融行为和结晶结构的影响及机理.

2.1 尼龙 6 及其与聚酰胺嵌段共聚物共混体系的晶体熔融行为

图 2,3 分别为非淬火尼龙 6 样品和共混体系在 190℃ 下退火不同时间后的 DSC 升温曲线,图 4 为退火时间与熔融热焓关系曲线. 如图可见,由于聚酰胺嵌段共聚物的加入,两种样品的结晶熔融曲线显示出不同的特征. 随着退火时间的延长,两种样品所对应的晶体熔融行为均发生了明显的变化,但是退火处理对两种样品结晶行为的影响不尽相同.

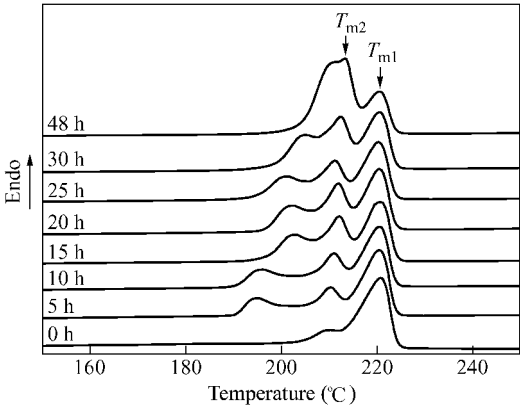


Fig. 2 DSC curves of the CCS of nylon6 with different annealing time under 190℃

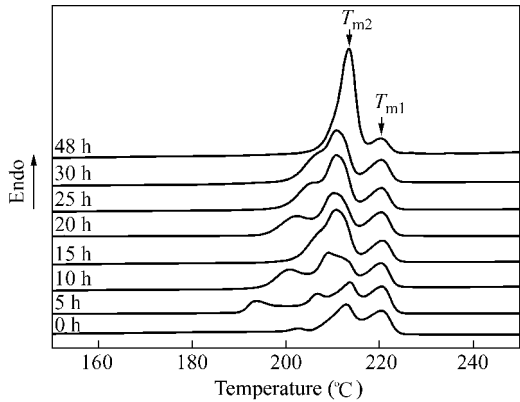


Fig. 3 DSC curves of the CCS of blends with different annealing time under 190℃

对于尼龙 6 样品,未经退火处理样品的晶体熔融主要发生在 210 ~ 225℃ 范围内. 退火 5 h 后, 190℃ 附近出现新的熔融峰,随着退火时间的延长,低温处的多重熔融峰逐渐向 T_{m2} 靠近,直至融合为一个峰, T_{m2} 处的熔融峰面积逐渐增大,而高温处熔融峰的面积逐渐变小. 退火处理的结果使尼龙 6 的结晶度有较明显的提高,结果如图 4 所示,退火 48 h 后其结晶度提高了约 61%,然而样

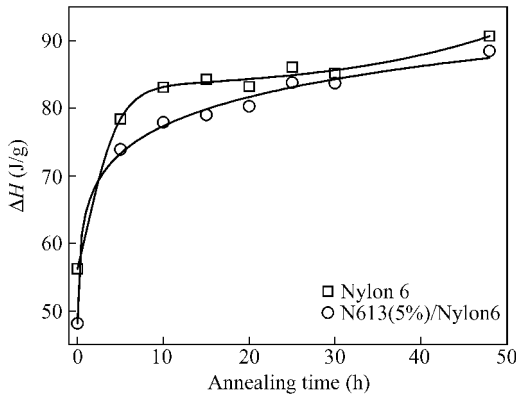


Fig. 4 Relationship between annealing time and melting enthalpy

品主要的晶体熔融发生在 200 ~ 215℃ 范围内,相比起始样品,往低温偏移了 10℃ 左右.

对于含有 5% 聚酰胺嵌段共聚物的共混体系,未经退火处理的非淬火样品显示出特征的熔融双峰. 退火 5 h 后,同样地,在低温处 (190℃ 左右) 出现新的熔融峰,并且随着退火时间的延长,低温处的熔融峰逐渐向 T_{m2} 靠近,最后融合为一尖锐峰型,形成主要的晶体熔融峰,而高温处熔融峰的位置和峰型几乎不变,从上述结果可以初步判断,退火处理大大改善了共混体系中尼龙 6 的结晶完善程度. 图 4 结果显示,退火处理大幅度提高了尼龙 6 的结晶度,退火 48 h 后,其结晶度提高了约 84% .

2.2 尼龙 6 及其与聚酰胺嵌段共聚物共混体系的结晶结构研究

图 5,6 分别为非淬火尼龙 6 及其与聚酰胺嵌段共聚物共混体系在 190℃ 下退火不同时间后的 WAXD 曲线. 图中 0 h 曲线显示,尼龙 6 样品经过程序降温后,分别在 2θ 为 20.2° 和 23.6° 处出现特征的衍射峰,表明其主要形成 α 型的结晶结构. 这是因为在程序降温情况下,由于结晶时间较长,尼龙 6 分子链有较充分的时间运动和组合,相对来说比较容易形成热力学上稳定的 α 晶型.

对于共混体系,则在 2θ 为 21.1° 和 10.6° 处出现特征衍射峰,表明其主要形成 γ_1 和 γ_3 型结晶结构^[17,18]. 这说明嵌段共聚物的加入改变了尼龙 6 的结晶结构. 前面提到,嵌段共聚物的两端为尼龙 6 链段,与基体尼龙 6 之间可产生分子间相互作用,在程序降温的过程中,芳香聚酰胺硬链段的存在可阻碍尼龙 6 分子链的运动,难以形成平面片层结构的 α 晶型,而形成了打褶片层结构的

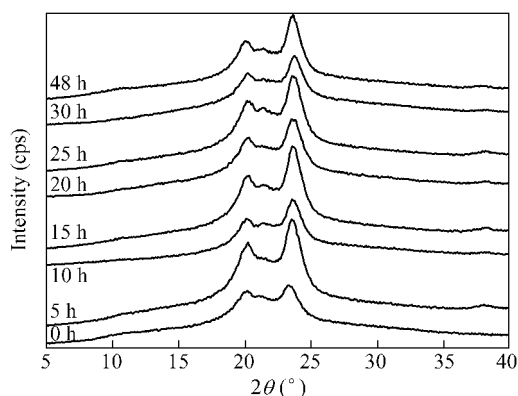


Fig. 5 WAXD curves of the CCS of nylon 6 with different annealing time under 190°C

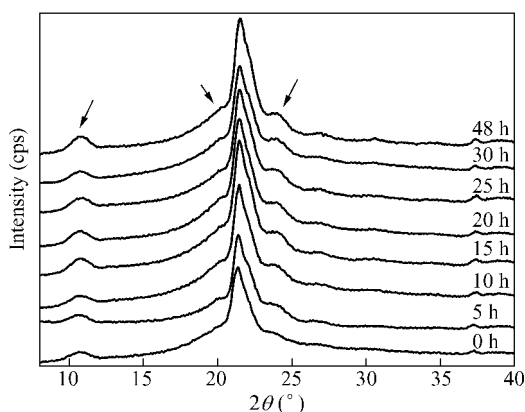


Fig. 6 WAXD curves of the CCS of blends with different annealing time under 190°C

γ 晶型.

对比图 5 和 6 可以发现,退火处理对两种体系的结晶结构有不同的影响. 对于非淬火尼龙 6 样品,退火过程中并未产生新的衍射峰,但 2θ 为 23.6° 处的衍射峰的强度明显增强,晶面间距变窄,这说明退火过程中,尼龙 6 并没有发生明显的晶型转变,仅表现为结晶度和完善程度的提高. 结合 DSC 的研究结果,未经退火处理的非淬火尼龙 6 样品其熔融双峰对应的是不同结晶完善程度 α 晶体的熔融,在退火过程中,原有结晶完善程度不高的晶体发生部分的熔融重结晶,或者部分非晶链段在热处理过程中重新排列形成有序的晶区结构,此时所形成的结晶结构仍然为 α 晶型,但晶片较薄,故熔融发生在低温处. 随着退火时间的延长,结晶结构的完善程度不断提高,晶片变厚,故其晶体熔融峰逐渐往高温偏移,熔程逐渐变窄.

对于添加 5% 聚酰胺嵌段共聚物的共混体系(图 6),未经退火处理的非淬火样品为 γ 型结晶

结构. 退火一定时间后, γ_1 和 γ_3 衍射峰的强度有所增强,晶面间距变窄,同时其左右两边出现了微弱的衍射峰 (2θ 分别为 20.1° 和 24.0°),此为 α 晶型的特征衍射峰,说明退火处理一方面使 γ 型结晶结构更加完善,另一方面也促进了 α 晶型的形成,至于这部分 α 晶型的产生是来源于非晶区的重排结晶还是由 γ 晶型转变而来,后面将结合变温 WAXD 研究做进一步说明.

为了研究 γ 晶以及退火过程所形成的 α 晶的稳定性,本文通过液氮淬冷的方式获得 γ 晶型的样品(LNCS),之后在 190°C 下退火 48 h,获得具有 α 和 γ 晶型共存的尼龙 6 样品,并对其进行变温 WAXD 研究(图 7). 结果表明,退火过程中所形成的 α 晶型,其热稳定性并不高,当加热到 180°C 时,其特征衍射峰已基本消失. 而通过淬冷所形成的 γ 晶型则在高温下稳定存在,升温过程中并没有发生晶型的转变,Cui 等^[21]曾报道这种 γ 晶与热力学上稳定的 α 晶型有着相近的自由能,难以发生 γ 晶向 α 晶的转变. 因此对于退火后的样品所出现的 α 晶型衍射峰,初步认为是在 190°C 下高温退火过程中,部分非晶相链段经过热运动重排成有序的 α 型结晶结构.

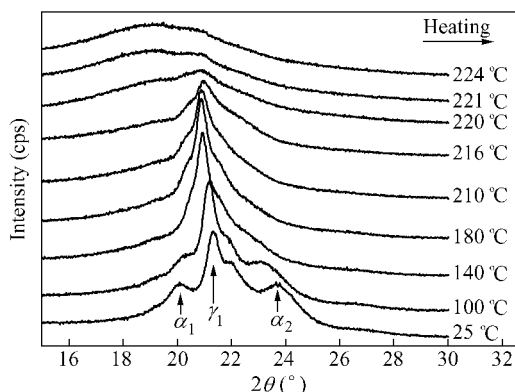


Fig. 7 WAXD curves of LNCS of nylon 6 after annealing for 48 h at 190°C

图 8 为非淬火尼龙 6 及其共混体系的偏光显微镜照片,如图可见, α 晶和 γ 晶在偏光显微镜下显示出不同的结构. 对于尼龙 6 的样品,退火处理使得结晶尺寸变得更加致密. 对于共混样品,退火 48 h 后的样品比未经退火处理的样品,其结晶结构更为完善,同时照片上出现了少量的类似 α 晶的结构. 偏光显微镜的结果进一步印证了前面 DSC 和 WAXD 的研究结果.

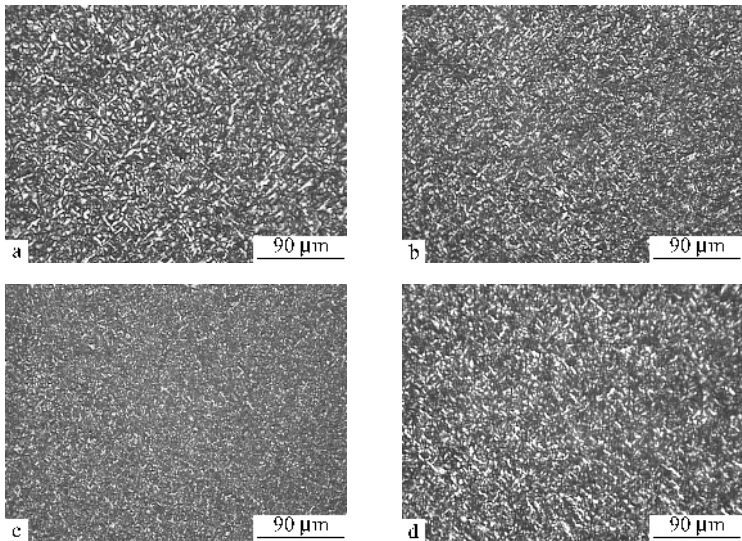


Fig. 8 Polarized optical microscope photographs of CCS of nylon 6 and N613(5%)/nylon 6 blend
a) Nylon 6 (0 h at 190℃) ;b) Nylon 6 (48 h at 190℃) ;c) N613 (5%)/Nylon 6 (0 h and 190℃) ;d) N613 (5%)/Nylon 6 (48 h at 190℃)

3 结论

通过程序降温方法获得非淬火样品,详细研究了基体尼龙 6 和芳香聚酰胺/尼龙 6 共混体系的晶体熔融行为和结晶结构在不同退火时间下的变化和规律. 结果表明,(1) 在相同的热历史条件下,嵌段共聚物的存在影响了尼龙 6 的结晶行为

及结晶结构;(2) 退火处理对两种样品有着不同的影响,对于尼龙 6 体系,退火处理促进了非晶相向晶相的转变,大大提高样品的结晶完善程度和结晶度;对于共混体系,退火处理同样促进了非晶相向晶相的转变,同时形成新的 α 和 γ 型结晶,体系的结晶完善程度明显提高,退火 48 h 后,结晶度比原始样品提高约 84%.

REFERENCES

1 Brill R. J Prakt Chem,1942,161 49 ~ 64
2 Holmes D R,Bunn C W,Smith D J. J Polym Sci,1955,17 159 ~ 177
3 Arimoto H,Ishibashi M,Hirai M,Chatani Y. J Polym Sci Part A,1965,3 317 ~ 326
4 Murthy N S. Polym Commun,1991,32 301 ~ 305
5 Li Qiang(李强),Zhao Zhudi(赵竹第),Ou Yuchun(欧玉春),Qi Zongneng(漆宗能),Wang Fosong(王佛松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1997,(2) 188 ~ 193
6 Ho J C,Wei K H. Macromolecules,2000,33(14) 5181 ~ 5186
7 Jie Tingxiu(谢廷秀),Yang Guisheng(杨桂生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(2) 227 ~ 230
8 Wang Xiaochun(王晓春),Yang Guisheng(杨桂生),Zheng Qiang(郑强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(9) 796 ~ 801
9 Murthy N S,Aharoni S M,Szollasi A B. J Polym Sci,Polym Phys Ed,1985,23(12) 2549 ~ 2565
10 Rhee S,White J L. Polymer,2002,43(22) 5903 ~ 5914
11 Fornes T D,Paul D R. Polymer,2003,44(14) 3945 ~ 3961
12 Ibanes C,Boissieu M D,David L,Seguela R. Polymer,2006,47(14) 5071 ~ 5079
13 Park S Y,Cho Y H,Vaia R A. Macromolecules,2005,38(5) 1729 ~ 1735
14 Lincoln D M,Vaia R A,Krishnamoorti R. Macromolecules,2004,37(12) 4554 ~ 4561
15 Arimoto H. J Polym Sci,1964,2(A-5) 2283 ~ 2295
16 Mutsumasa K,Shicenobu M. J Polym Sci,Polym Phys Ed,1972,10(8) 1497 ~ 1508
17 Ramesh C,Gowd E B. Macromolecules,2001,34(10) 3308 ~ 3313
18 Zhao Z D,Zheng W T,Tian H W,Yu W X,Han D,Li B. Mater Lett,2007,61(3) 925 ~ 928
19 Illers K H. Makromol Chem,1978,179(2) 497 ~ 507

20 Xu J R,Zhang Y,Zhang Q L. *Polymer*,2000,42(6) 2689 ~ 2693

21 Liu Y,Cui L,Guan F X,Hedin N E,Zhu L,Fong H. *Macromolecules*,2007,40(17) 6283 ~ 6290

INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON CRYSTAL MELTING BEHAVIOR AND CRYSTAL STRUCTURE OF NYLON 6 AND POLYAMIDE BLOCK COPOLYMER/NYLON 6 BLENDS

ZHANG Yanzhu, LIU Siwei, HUANG Aiping, ZHANG Yi, CHI Zhenguo, XU Jiarui

(*Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education Lab,*

Key Laboratory of Designed Synthesis and Application of Polymer Material Lab,

Materials Science Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Nylon 6 and its blends with a polyamide block copolymer were prepared by solvent blending and co-precipitation process. The samples were melted at 260℃ and then cooled at a rate of 30 K/min to obtain the controlled cooling samples (CCS). Investigations were carried out on the influence of thermal treatment on crystal melting behavior and crystal structure of nylon 6 and the blends by differential scanning calorimetry (DSC), wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and polarized optical microscopy (POM). Measurements were taken after annealing at 190℃ with varied time from 0 h to 48 h. The results indicated that the existing of the polyamide block copolymer affected the crystal behavior and the crystal structure of nylon 6, comparing to those of pure nylon 6 under the same thermal conditions. The pure nylon 6 tends to form α crystals, but it in the blends forms γ crystals. It was also found that annealing treatment had different effects on these two kinds of samples. For Nylon 6, annealing treatment only promoted the transformation of nylon 6 from amorphous to crystal phase, improved the crystalline structure and increased the crystal degree greatly without crystal form change. The crystal degree increased by about 61% after annealing for 48 h. For the blends, annealing treatment not only promoted the transformation from amorphous to crystal phase, improved the γ form crystalline structure and increased the crystal degree, but also resulted in the formation new α crystals. Compared with the original sample, the crystal degree increased by about 84% after annealing for 48 h.

Keywords Nylon 6, Polyamide block copolymer, Aromatic polyamide, Thermal treatment