

晶区分子链构象及拉伸取向对聚酰胺-6 分子运动的影响*

錢人元 漆宗能 吳林生**

(中国科学院化学研究所)

聚酰胺类聚合物的动态力学性质温度谱文献上已有较详尽的报导, 见 Woodward、Sauer 的总结^[1]. 在 -110° 到 260°C 温度范围内聚酰胺类都呈现四个内耗峰, 聚酰胺-6 的内耗峰出现温度约为 -110°C (β_a)、 -40°C (β'_a)、 70°C (α_a) 和 210°C (α_c) 左右. 按照高柳^[2]的分类, 以主链链段较大区域协同运动产生的转变标志为 α 转变, 主链链段的局部运动为 β 转变, 侧基的运动为 β_{sc} 转变, 下角 a 或 c 分别表示非晶区或晶区. -40°C 内耗峰的分子运动本质, 根据 Woodward 等^[3]是非晶区没有与其它酰胺基氢键结合的酰胺基所引起的链段运动, 而 β_a 内耗峰是酰胺基之间 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的局部运动, 并提到在聚酰胺晶格转变温度附近可能出现内耗峰.

拉伸取向对聚酰胺动态力学性质温度谱的影响的研究报导不多, Thomas^[4] 曾用动态力学的方法观察到拉伸使聚酰胺-66 的 α_a 峰移向高温, 内耗峰值亦随着拉伸比的增加而增加, 但未加讨论.

本工作在 -150°C 到 170°C 温度范围内较详细地研究了晶区分子链的不同构象以及拉伸取向对聚酰胺-6 纤维动态力学性能温度谱的影响, 同时根据碘处理对聚酰胺-6 纤维动态力学温度谱的影响, 讨论了 β'_a 内耗峰以及在 130°C 处观察到新的转变峰的分子运动本质.

实 验 部 分

试样

本工作所用聚酰胺-6 单纤维由北京合成纤维厂供给, 分子量约 2 万, 单体及低聚体含量约 8—10%, 直径为 0.6—1.0 毫米, 选取一段约 25—30 毫米直径均匀的部分作为试样.

单纤维在民主德国商品 ZMGiT-250 型万能拉力试验机上进行慢速拉伸, 以获得不同拉伸比, 拉伸温度为 17°C , 拉伸比为 2.6 及 3.8 两种, 拉伸比按拉伸前后纤维截面积比计算, 拉伸速率为 100 毫米/分钟.

碘处理

熔融纺丝的聚酰胺-6 纤维主要以 γ 构象的晶型存在, 拉伸取向及热处理有利于向 α 构象的晶型转变, 碘处理则使 α 构象转变为 γ 构象^[5]. 碘处理的方法是将未拉伸的单纤

* 1964 年 10 月 21 日收到.

** 本工作的一部分是中国科学技术大学 1963 年度毕业论文.

维置于 I_2 -KI 水溶液中浸渍 24 小时, 然后取出, 将一部分吸附了碘的试样放置于硫代硫酸钠的水溶液中将碘脱掉, 再用蒸馏水充份漂洗后烘干待用, 而另一部分试样则不经脱碘处理直接烘干后待用。由于聚酰胺-6 吸收碘后破坏了分子间的氢键^[6], 因此未脱碘的试样在 20℃ 左右呈橡皮状高弹体。

表 1 列出了试样的处理情况及所得试样的性能。

表 1 试样的处理情况及性能

编 号	符 号 (图 1, 2)	处 理 情 况	单体及低聚体含量	晶区分子链构象*
1	○	熔融纺丝, 淬火, 未经拉伸	~8—10%	$\gamma + \alpha$
2	●	试样 1 在 17℃ 拉伸至 2.6 倍	~8—10%	—
3	◐	试样 1 在 17℃ 拉伸至 3.8 倍	~8—10%	—
4	●	试样 1 碘处理后未脱碘	~8—10%	—
5	⊗	试样 1 碘处理后脱碘	~8—10%	γ
6	◐	试样 1 经甲醇抽提后真空干燥	无	α
7	◑	试样 1 经甲醇抽提后按试样 5 处理	无	γ

* X 射线衍射照相由本所徐端夫同志和北京化工研究院何毅同志提供, 附此致谢。

动态力学性能测量

用振簧法测定, 将待测试件一端夹持在电磁换能器上, 另一端作自由振动, 振动的振幅用电容拾振器转变为电讯号, 经放大后记录。从共振频率及共振半宽度计算试样的杨氏模量 E_1 (达因/厘米²) 及内耗值 Q^{-1} ^[7]。

为了能在广泛的温度范围内进行测量, 将电磁换能器、试样、电容拾振器等一并封入特制的恒温套中, 然后将此恒温套浸入盛有液氮的保温瓶中进行低温测量。从 -150℃ 到室温是靠逐渐加入液氮并用低压电热器控制升温速率约 1℃/分钟。在室温以上的测量是将恒温套放入加热炉中进行, 用调压变压器控制升温速率约 1℃/分钟。温度测量用自制且经校正的铜-康铜热电偶, 将热电偶的测量端靠近试样, 连同换能器等一并封入恒温套中, 冷端置冰水保温瓶中, 热电势的测量用刻度到 0.1 毫伏的 303 型电位计。

实验结果及讨论

图 1, 2 给出表 1 所列试样从 -150° 到 170℃ 温度范围内的内耗温度谱以及试样 1 的模量温度谱, 在实验的温度范围内所有的试样出现三或四个内耗峰, 低于 130℃ 的三个内耗峰与文献^[1,3]报导吻合, 不同之点是试样 1, 2, 5 在 130℃ 附近出现的内耗峰 (α'_c) 尚未见诸文献报导。各转变区内耗峰的温度列于表 2。从图 2 试样 1 的模量温度曲线上还可以看出 β_a , β'_a 转变区的弹性模量维持在 2×10^{10} 达因/厘米² 以上, 应属玻璃态以内的转变, 而在 α_a 转变区域模量显著的下降到 2×10^9 达因/厘米², 因此文献中^[1,3]常将此转变称为聚酰胺-6 的玻璃化转变。

晶区分子链构象对聚酰胺-6 分子运动的影响

比较图 1 及表 2 的结果可知: 晶区分子链的构象不同对 β_a 和 β'_a 转变几乎没有什么影响, 晶区分子链的构象不同主要影响到 α_a 及 α'_c 转变。具有 α 构象聚酰胺-6 的 α_a 内耗峰温度(玻璃化温度)较具有 γ 构象的为高。具有 γ 构象的试样 1 及试样 5 均在 130℃ 处

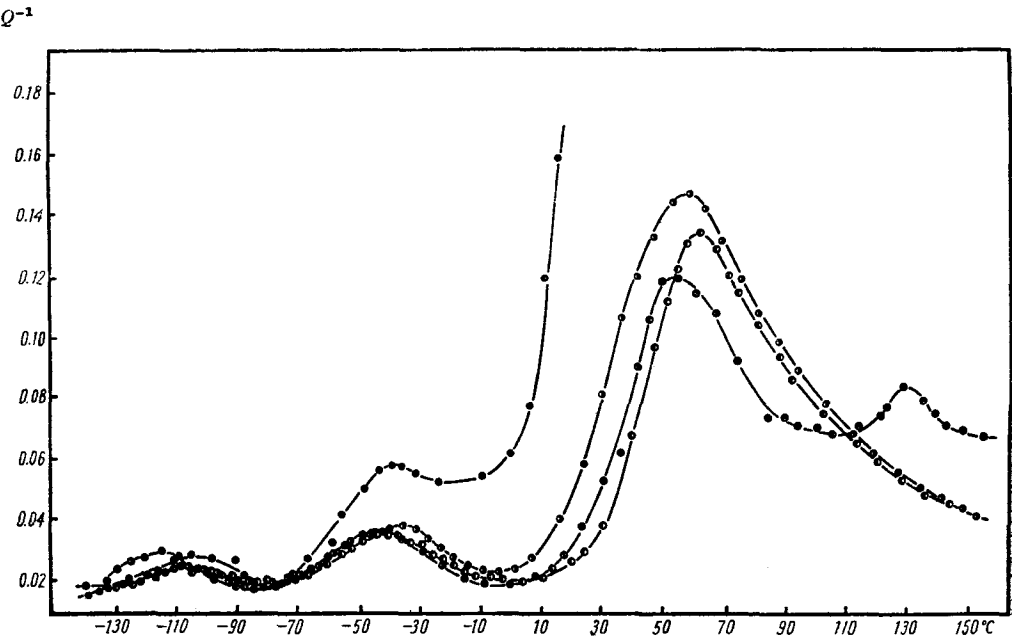


图 1 晶区分子链构象对聚酰胺-6 动态力学性质温度谱的影响

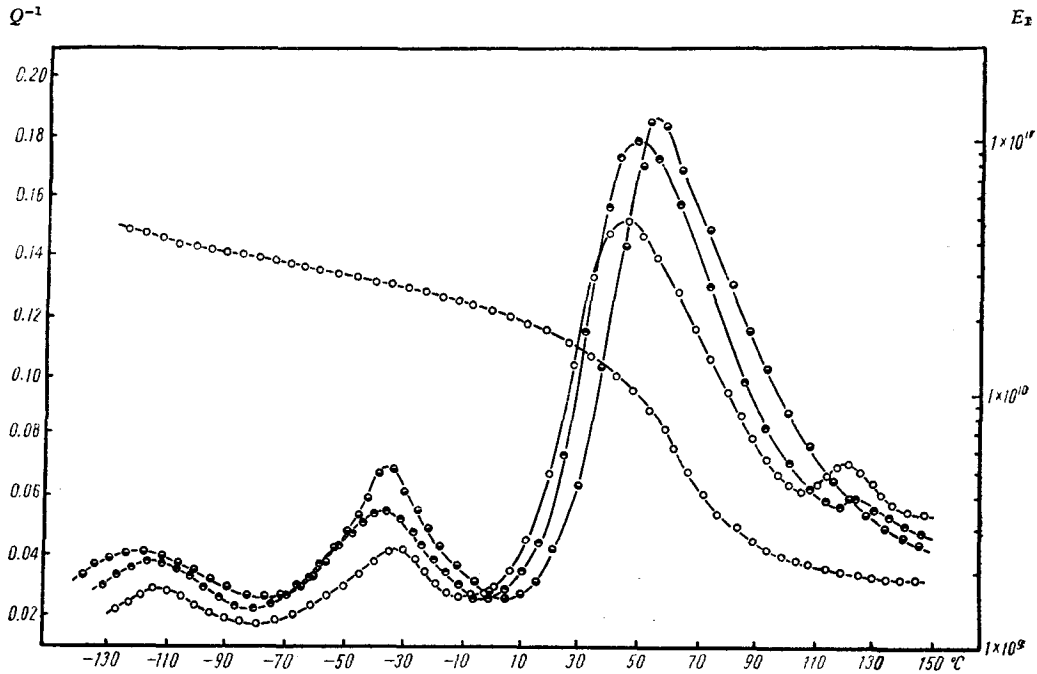


图 2 拉伸对聚酰胺-6 动态力学性质温度谱的影响

出现 α'_c 内耗峰。试样 1 经甲醇抽提后(即试样 6)转变为 α 构象在 130°C 不再出现内耗峰,可见此 α'_c 内耗峰应属 γ 构象部分的分子运动。具有 γ 构象的试样 7 在我们研究的温度范围内不出现 α'_c 内耗峰,见后面的讨论。

表 2 晶区分子链构象及拉伸取向对各转变区的影响

试样	转 变 区 内 耗 峰 温 度* (°C)			
	β_a	β'_a	α_a	α'_c
1	-113	-33	42	122
2	-115	-40	50	126
3	-118	-38	56	—
4	-105	-42	~20	—
5	-109	-40	50	128
6	-110	-38	62	
7	-115	-34	56	

* 各内耗峰所对应的频率约为 320 (β_a)、300 (β'_a)、110 (α_a)及 90 (α'_c) 周/秒。

拉伸对聚酰胺-6分子运动的影响

由图 2 及表 2 的结果可知, 拉伸使 α_a 转变内耗峰移向高温, 同时内耗峰高度也随拉伸比的增加而增加, 此结果与 Thomas^[4] 的结果一致。Hellwege 等^[8]也曾报导过拉伸使聚酰胺-66 的 α_a 转变内耗峰移向高温。最近 Waterman^[9] 报导了拉伸使聚酰胺-6 α_a 转变峰移向高温, 但内耗峰的高度却随拉伸比的增加而减小, 与本工作结果不完全一致, 这很可能是由于他们的试样在高于玻璃化温度下拉伸, 因而使试样的结晶度增加所致。

关于出现在 -40°C 的 β'_a 内耗峰的分子运动本质, Woodward 等^[10]曾用甲基置换了酰胺基上的氢原子后, 由于破坏了聚酰胺分子间及分子内的氢键, 使自由酰胺基增加, 因而 β'_a 内耗峰高度增加, 与图 1 中用碘处理未经脱碘的试样有完全相似的表现, 由于聚酰胺-6 纤维吸碘以后破坏了分子间及分子内的氢键^[5], 增加了自由酰胺基的含量, 因而使 β'_a 内耗峰显著增加。拉伸取向使 β'_a 内耗峰的高度随着拉伸比的增高而显著的升高, 说明在拉伸过程中也会破坏聚酰胺-6 纤维分子内的氢键, 此结果与 Waterman^[9] 的结果一致。

α'_c 内耗峰的解释

出现在 130°C 附近的 α'_c 内耗峰随着拉伸比的增加逐渐减弱, 拉伸比为 3.8 倍时 α'_c 内耗峰不再出现。前已说明 α'_c 转变是由于晶区 γ 构象部分的分子运动, 而 α 构象部分则不出现。至于试样 7 虽然具有 γ 构象, 但在实验的温度范围内却未能观察到 α'_c 内耗峰的原因, 可能是由于试样 7 的单体被抽提后减低了分子链的活动性, 使 α'_c 内耗峰移向本工作温度范围以外更高的温度。最近有元^[11]用红外光谱法研究聚酰胺-6 的 γ , α 结晶构象转变时指出: 经碘处理的聚酰胺-6 (γ 构象) 在 130°C 湿热处理时在红外光谱上可观察到 γ 构象结晶带 (980 厘米⁻¹) 减弱, 而 α 构象结晶带 (930 厘米⁻¹) 出现, 在干燥的条件下, 在 180°C 时 γ 构象完全向 α 构象转变。因此可以认为在 130°C 附近出现的 α'_c 内耗峰是聚酰胺-6 晶区 γ 构象部分的松弛运动。拉伸使聚酰胺-6 从 γ 构象转变为 α 构象^[11], 因而随着拉伸比的增加而 α'_c 内耗峰逐渐减弱, 当拉伸到 3.8 倍时 γ 构象转变为 α 构象, 因而不出现 α'_c 内耗峰。

摘 要

用声频共振法在 -150°—170°C 范围内测定了晶区构象为 α 、 γ 、 $\gamma + \alpha$ 型以及经不同拉伸程度的聚酰胺-6 单纤维的动态力学性质的温度谱。除三个已知的内耗峰——

-110°C (β_a), -40°C (β'_a), 50°C (α_a) 以外, 对晶区为 γ 构象且含有单体及低聚体的聚酰胺-6 观察到一个新的内耗峰, 130°C (α'_c)。具有 α 构象的试样, 其 α_a 内耗峰出现的温度较具有 γ 构象的试样为高。

经碘处理而未脱碘的聚酰胺-6, β'_a 内耗峰高度显著增加, 进一步证实 β'_a 内耗峰与自由酰胺基的运动有关。 β'_a 内耗峰的高度亦随拉伸比的增加而增高, 说明在拉伸过程中, 酰胺基之间的氢键有破坏的可能性。

出现在 130°C 处的 α'_c 内耗峰随拉伸比的增加其高度显著地下降, 当拉伸到 3.8 倍时不再出现 α'_c 内耗峰。结合晶区分子链构象及碘处理对 α'_c 内耗峰的影响, 我们认为 α'_c 内耗峰应为 γ 构象部分的松弛运动。

参 考 文 献

- [1] A. E. Woodward, J. A. Sauer, Rev. Mod. Phys. **32**, 88 (1960).
- [2] M. Takayanagi, Memoirs Faculty Engineering, Kyushu Univ. **23**, 41 (1963).
- [3] A. E. Woodward, J. A. Sauer, C. W. Deeley, D. E. Kline, J. Colloid Sci. **12**, 363 (1957).
- [4] A. M. Thomas, Nature **179**, 862 (1957).
- [5] 有元平次, 高分子化学(日本) **19**, 205 (1962).
- [6] B. Schneider, P. Schmidt, O. Wichterle, Coll. Czech. Chem. Comm. **27**, 1749 (1962).
- [7] 漆宗能, 高分子通讯 **4**, 81 (1960).
- [8] K. H. Hellwege, R. Kaiser, K. Kuphal, Koll. Z. **157**, 27 (1958).
- [9] H. A. Waterman, Koll. Z. **196**, 18 (1964).
- [10] A. E. Woodward, J. M. Crissman, J. A. Sauer, J. Poly. Sci. **44**, 23 (1960).
- [11] 有元平次, 高分子化学(日本) **19**, 212 (1962).

EFFECTS OF UNIAXIAL ORIENTATION AND MOLECULAR CONFORMATION ON THE MOLECULAR MOTIONS OF NYLON-6

CHIEN JEN-YUAN, CHI TSUNG-NAN AND WU LIN-SEN

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The temperature spectra of the dynamic mechanical properties of Nylon-6 monofilaments of different draw ratios and with α , γ and $\gamma + \alpha$ forms of chain conformation in the crystalline region, were determined over a temperature range extending from -150° to $+170^\circ\text{C}$ by using the resonant reed method in audio frequencies. In addition to the three internal friction peaks known in the literature, i.e. -110°C (β_a), -40°C (β'_a) and 50°C (α_a), a new loss peak at 130°C was observed for Nylon-6 in γ -form containing monomer and oligomers.

According to the experimental results, the temperature of α_a -peak for samples in α -form is higher than those in γ -form, that means that chain segments in the γ -form have higher mobility than those in the α -form. The loss peak β'_a was greatly enhanced when iodine was absorbed in the fibre. This supports the view that the β'_a peak is connected with the motion of chain segments containing free amide groups. The β'_a -peak also grows rapidly with orientation, indicating the possible breaking up of hydrogen bonds during the stretching process.

The new internal friction peak α'_c was found in γ -forms only. The peak height decreased rapidly with increasing draw ratio and vanished at a draw ratio of 3.8. Experimental results indicate that the α'_c loss peak is due to molecular motions of the segments in the crystalline region in γ -conformation.