文章编号：1000-5773(2012)06-0709-06

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$(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CONH)_n$。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 ℃。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 ℃，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，以消除银箔基体对聚合物结晶的影响，然后对样品进行表征。

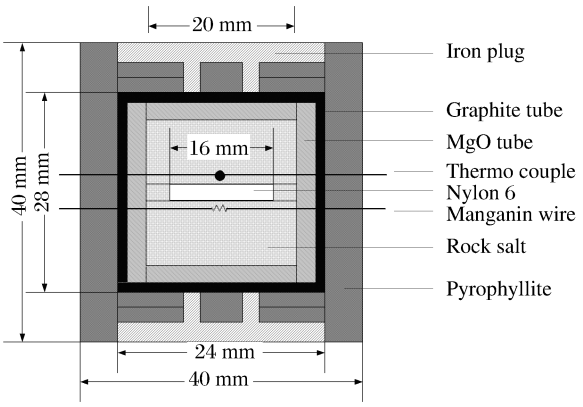


图 1 高压装配图

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

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 ℃/min，N_2 保护。样品的结晶度按下面的公式进行计算

$$x_c = \Delta H_c / \Delta H_m^0 \tag{1}$$

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

$$[\eta] = KM_\eta^\alpha \tag{2}$$

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 ℃时，$\alpha = 0.82$，$K = 2.26 \times 10^{-4}$[11]。

2.3.4 红外光谱测量

采用傅里叶变换红光光度计，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。

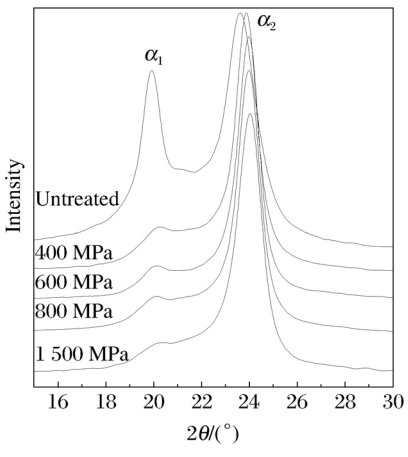


图 2 高压退火尼龙 6 样品的 WAXD 图谱

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

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

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。

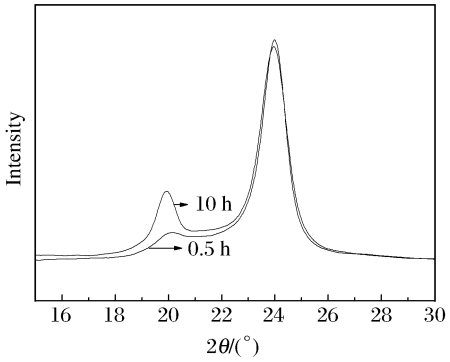


图 3 尼龙 6 在 600 MPa 下退火不同时间的 WAXD 图谱

Fig. 3 Wide-angle X-ray diffraction patterns for Nylon 6 annealed under 600 MPa for different times

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。

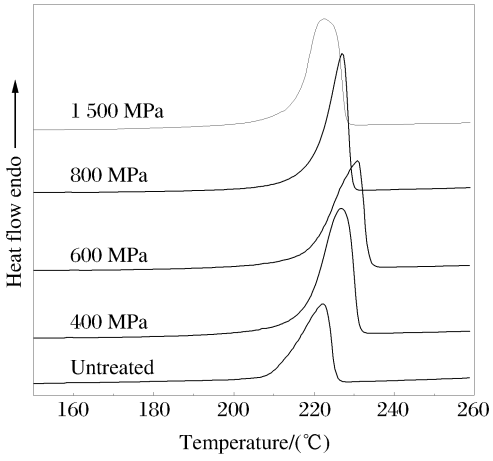


图 4 高压退火尼龙 6 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves for various Nylon 6 annealed by high pressure

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 ℃[12];σ_e 为尼龙 6 折叠链的表面自由能,根据 Magill 等人的研究 $\sigma_e = 6.5\ \mu J/cm^2$[13];$\Delta h$ 为单位体积晶体的熔融焓,其值为 230 J/cm^3[14]。当 T_m 为 225 ℃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/(MPa)	Melting point/(℃)	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 ℃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。

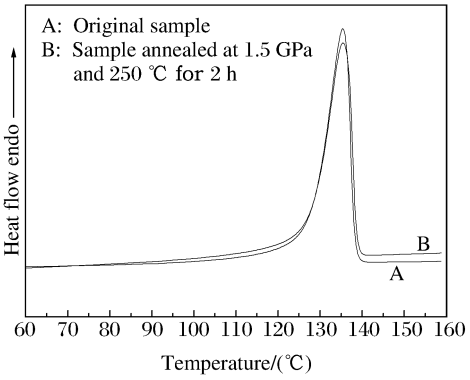


图 5 HDPE 样品的 DSC 曲线

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(CO—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 ℃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 N—H 基团，即自由的 N—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 N—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—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—CO—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—CO—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。

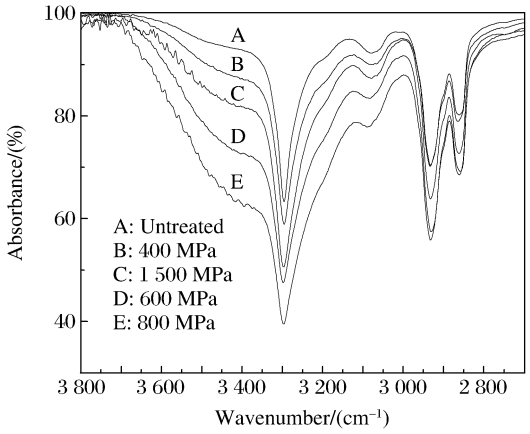


图 6　尼龙 6 样品的红外光谱图

Fig. 6　Infrared spectra of Nylon 6 samples

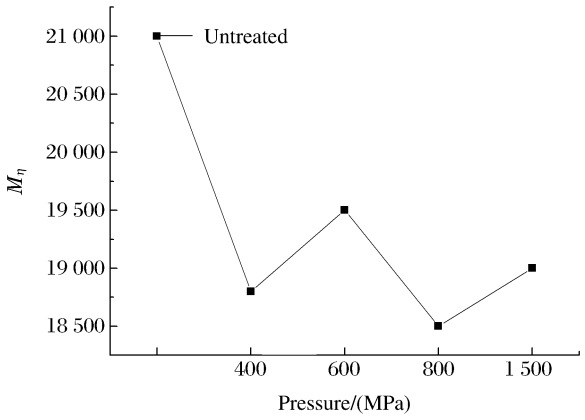


图 7　粘度法测得的尼龙 6 样品的分子量

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归排布的,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 fluride) 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] Schaefgen 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