

PVF 和 CaHPO_4 对 Nylon 6 的热行为和晶型的影响

冯榕荫 张金红 梁国眉 张 堃

(中山大学测试中心, 广州 510275)

摘 要 利用 DSC 法研究了甲酸部分酯化聚乙烯醇 (PVF) 和二价金属盐 CaHPO_4 对晶态-非晶态 Nylon 6/PVF 共混体系中 Nylon 6 的熔融、结晶及晶型结构的影响. 结果表明, 非晶态 PVF 虽降低了 Nylon 6 的结晶能力, 却使 Nylon 6 能同时形成 α 和 γ 两种晶型; γ 晶型的相对含量 (I_γ) 随共混物中 PVF 含量的增加而增加, 而 α 晶型则相反; 在相同的共混组成条件下, CaHPO_4 有利于 Nylon 6 γ 晶型形成. 非等温结晶动力学结果表明, 非晶态 PVF 对 Nylon 6 的结晶生长速率和结晶生长方式均有显著影响; CaHPO_4 导致 Nylon 6 从熔体中结晶出现前期和后期结晶, 前期和后期结晶的结晶生长速率均明显增大, 表明 CaHPO_4 影响 Nylon 6 的成核并起成核剂的作用.

关键词 Nylon 6/PVF 共混物, CaHPO_4 添加剂, 热行为, α 和 γ 晶型, 结晶动力学

分类号 O631.2

尼龙 6 (Nylon 6) 为半结晶性高聚物, 存在 α 和 γ 两种晶型, 其结晶型态主要以 α 晶型为主^[1,2]. 与 α 晶相比, γ 晶具有重复单元长度短, 密度低, 氢键相互作用强^[3]等特点, 因而能明显地影响 Nylon 6 的物理、化学和机械等性能.

目前有关 Nylon 6 在共混体系中的晶型结构, 特别是关于在共混体系中 γ 晶的研究尚未见报导. 本文选择甲酸部分酯化聚乙烯醇 (简称 PVF) /Nylon 6 共混体系进行研究, 同时选择极性二价金属盐 CaHPO_4 作为添加剂, 使用 DSC 技术研究其对共混体系中 Nylon 6 的热力学、结晶动力学以及晶型的影响, 这对进一步了解 Nylon 6 和 Nylon 6/PVF 共混物的结构、性能以及结构和性能之间的关系是很有意义的.

1 实验与数据处理

1.1 样品与仪器

Nylon 6, 日本产, 平均聚合度 140, 熔融粘度为 2300 Pa; PVA, 日本产, 水解度 $>99\%$, 重均分子量为 8.4×10^4 .

Nylon 6/PVF 共混物的制备是把 Nylon 6 和 PVA 的 10% 甲酸溶液 (注: PVA 分子链上的部分羟基与甲酸发生酯化反应, 经测定其平均酯化度为 41%) 按不同体积比混合, 制膜, 干燥而成; 若在共混物中加入 Nylon 6 重量 4% 的 CaHPO_4 , 则得到含 CaHPO_4 添加剂的 Nylon 6/PVF 共混物.

使用美国 PERKIN - ELMER 公司的 DSC - 2C 仪测量各种组份共混物, N₂ 气氛, In 校正. 以 20 °C/min 加热试样至熔融, 然后以 20 °C/min 降温测定共混物的结晶温度 (T_c); 再以 20 °C/min 进行重熔融, 测定共混物的熔融温度 (T_m) 和熔融热 (ΔH).

使用日本 Rigaku 公司的 X - 射线衍射仪测定 Nylon 6 以及共混物的特征衍射峰. $2\theta = 4 \sim 35^\circ$, CuK α 辐射, 40 kV, 25 mA.

1.2 数据处理

1.2.1 γ 晶型相对含量计算 使用 I_γ 来表示 γ 晶型的相对含量

$$I_\gamma = \Delta S_\alpha / (\Delta S_\alpha + \Delta S_\gamma)$$

式中 ΔS_α 和 ΔS_γ 为分峰法测得的 α 和 γ 晶型的熔融峰面积.

1.2.2 结晶度计算

$$X_c = \Delta H / \Delta H^\circ$$

式中 ΔH 为纯 Nylon 6 及其在共混物中的熔融热焓, ΔH° 为 100% 结晶 Nylon 6 的熔融热焓 (文献值 $\Delta H^\circ = 204.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)^[4].

1.2.3 非等温结晶动力学处理^[5] DSC 分析及非等温结晶动力学处理不同结晶时间的结晶度, 可用下式表示

$$X_t = \int_0^t (dQ/dt) / \int_0^\infty (dQ/dt)$$

从冷却曲线求得 $T_c = T_{\max}$, 过冷度 $\Delta T = T_m - T_c$, 按分峰法求得不同 t 时刻的结晶转化度 (X_t).

结晶动力学数据可用 Avrami 方程处理

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = n \lg t + \lg K_t$$

考虑到非等温结晶与等温结晶的差异, 在等速或近乎等速的冷却过程中, 对 K_t 进行校正

$$\lg K = \lg K_t / a$$

式中 n 为 Avrami 指数, K_t 为结晶速率常数, K 为修正后的总结晶速率常数, a 为冷却速率.

2 结果与讨论

2.1 PVF 和 CaHPO₄ 对共混物中 Nylon 6 的熔融和晶型的影响

从图 1 - a 可以看出, 结晶高聚物 PVA 经甲酸部分酯化后形成的 PVF 失去了 PVA 的结晶熔融峰, 表明 PVF 为非晶态高聚物. 未经 I₂ - KI 处理的 Nylon 6 样品 (1) 和经 I₂ - KI 处理后再用 Na₂S₂O₃ 饱和溶液除去 I₂ 的样品 (2), 其 DSC 加热曲线上均只有单一的熔融峰, 峰温分别对应于 220 °C 和 210 °C^[6]. 加入 CaHPO₄ (图 1 - b), 当 PVF 含量较低时, Nylon 6 出现熔融肩峰; 随 PVF 含量增加, 熔融肩峰逐渐增强而变得尖锐, 双峰对应的温度分别与 Nylon 6 样品 (1) 和 (2) 的熔融温度相同 (表 1).

Nylon 6 样品的广角 X - 射线衍射测定表明, 样品 (1) 和 (2) 分别在 $2\theta = 20.1^\circ$, 24.2° 和 $2\theta = 21.5^\circ$ 处存在尖锐的衍射峰 (如图 2 所示). 据文献报导, 2θ 在 20.1° 和 24.2° 处的衍射峰是 Nylon 6 α 晶的特征衍射峰, 2θ 在 21.5° 处的衍射峰则为 γ 晶型的特征衍射峰^[7]. 与 (1) 和 (2) 样品的 DSC 熔融谱图相对应可知 $T_m = 220^\circ\text{C}$ 和 $T_m = 210^\circ\text{C}$ 的熔融

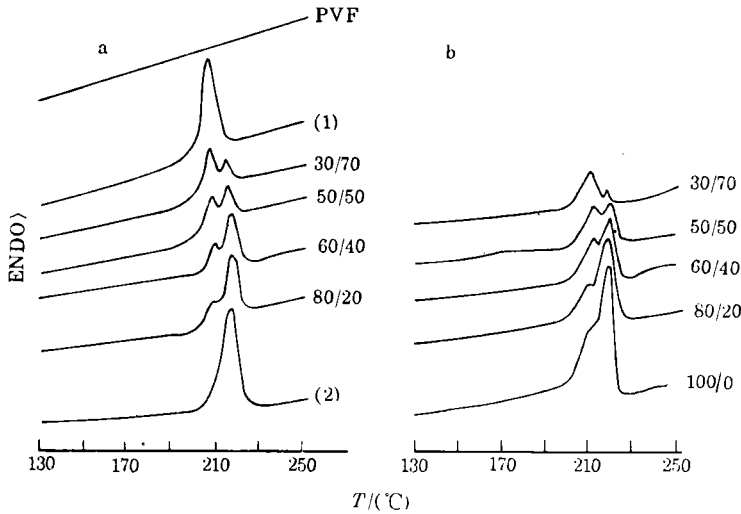


图 1 Nylon 6/PVF (a) 和含 CaHPO_4 的 Nylon 6/PVF (b) 共混物的 DSC 熔融谱图

Fig. 1 DSC heating curves of Nylon 6/PVF blends (a) and containing 4% CaHPO_4 (b)
1 经 I_2 -KI 处理的 Nylong 6, 2 未经 I_2 -KI 处理的 Nylon 6

表 1 Nylon 6/PVF (a) 和含 4% CaHPO_4 的 Nylon 6/PVF (b)
共混物的 DSC 熔融分析数据

Tab. 1 DSC data of Nylon 6/PVF blends (a) and containing 4% CaHPO_4 (b)

| $w(\text{Nylon 6})$ / $w(\text{PVF})$ | $T_m/(^{\circ}\text{C})$ | | $\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ | | X_c | | I_{γ} | | | |
|--|--------------------------|----------------------|---|----------------------|-------|---------------------|--------------|---------------------|------|------|
| | (a) | (b) | (a) | (b) | (a) | (b) | (a) | (b) | | |
| 100/0 | 220.1 ⁽¹⁾ | 219.2 | 210.5 | 67.42 ⁽¹⁾ | 52.92 | 0.33 ⁽¹⁾ | 0.27 | 0.00 ⁽¹⁾ | 0.38 | |
| | | 210.0 ⁽²⁾ | | 57.60 ⁽²⁾ | | 0.28 ⁽²⁾ | | 1.00 ⁽²⁾ | | |
| 80/20 | 220.1 | 210.0 | 219.0 | 210.8 | 48.45 | 35.24 | 0.30 | 0.22 | 0.16 | 0.28 |
| 60/40 | 220.2 | 213.3 | 220.1 | 212.0 | 34.48 | 28.42 | 0.28 | 0.24 | 0.39 | 0.46 |
| 50/50 | 220.5 | 213.6 | 219.8 | 212.3 | 26.88 | 22.11 | 0.26 | 0.23 | 0.50 | 0.55 |
| 30/70 | 220.5 | 213.0 | 217.0 | 210.5 | 18.22 | 13.38 | 0.30 | 0.24 | 0.62 | 0.71 |

峰分别是由 Nylon 6 的 α 晶和 γ 晶的熔融产生。

共混物中 Nylon 6 的熔融出现双重吸热峰, 其峰温分别与 Nylon 6 的 α 和 γ 晶的熔融温度相对应, 此表明在 Nylon 6/PVF 共混物中 Nylon 6 同时存在着 α 晶和 γ 晶. 共混物的 X-射线衍射结果亦佐证了此结论. 从图 1 中可以明显观察到, 共混物中 Nylon 6 的双重熔融吸热峰的强度随非晶 PVF 含量的变化而有规律的变化. 当 PVF 含量低于 50% 时, 共混物中 Nylon 6 主要以 α 晶为主; α 晶的熔融吸热峰面积和强度随 PVF 含量增加而逐渐减小, γ 晶的熔融吸热峰(肩峰)面积和强度则随 PVF 含量的增加而增加; 当 PVF 的含量超过 50% 时, 共混物中 Nylon 6 主要以 γ 晶型为主. 用分峰法计算得到的 γ 晶的相对含量 I_{γ} 对 PVF 含量作图(如图 3). 图 3 表明 I_{γ} 随 PVF 含量的增加而增加. 在相同

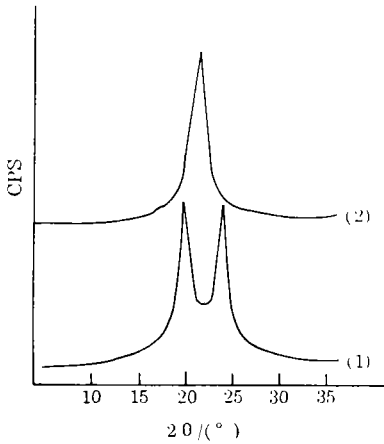


图 2 Nylon 6 (1) 和 (2) 样品的广角 X-射线衍射谱图

Fig. 2 Wide angle X-Ray diffraction spectrum of Nylon 6 (1) and (2) samples

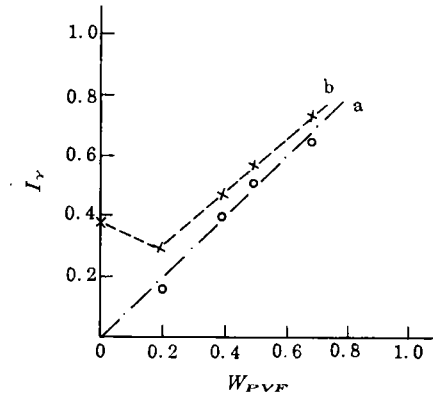


图 3 Nylon 6/PVF 共混物中 Nylon 6 的 I_γ 与 PVF 含量关系图

Fig. 3 The relation between I_γ and PVF content in the blends

的共混比例下，加入 CaHPO₄ 后， I_γ 值相应增加，此表明共混物中 CaHPO₄ 同样有利于 Nylon 6 γ 晶型的形成。

Nylon 6 晶胞中相邻两条分子链之间存在氢键相互作用，不同的相互作用方式产生不同的晶型。反平行伸展链间通过氢键相互作用形成 α 晶，而平行伸展链间通过氢键则形成 γ 晶。据研究表明，虽然热力学稳定的是 α 晶，但 γ 晶的氢键键能却比 α 晶的大^[3]。从表 1 可以看出共混物中 Nylon 6 的 X_c 基本保持不变，说明非晶 PVF 并没有使 Nylon 6 中的无定形区域转化成新的有序结构，因此共混物中 γ 晶含量的增加不是由无定形的 Nylon 6 分子转化形成的，而是由 α 晶的部分转变而引起的。因此认为当 PVF 和 CaHPO₄ 加入 Nylon 6 后，会优先进入 Nylon 6 中氢键键能相对较弱的 α 晶层面，迫使 Nylon 6 α 晶分子链上的一CO—NH—基团扭曲，离开原来的一CH₂—平面形成一定的夹角，结果导致相邻的反式平行分子链间的氢键断裂破坏或削弱；扭曲断裂分子链上的一CO—NH—基团可重新形成新的氢键，从而转化为 γ 晶。共混物中 PVF 对 Nylon 6 晶型转变的影响随 PVF 含量的增加而加大，因此 γ 晶的相对含量 I_γ 值随着 PVF 含量增加而增加， α 晶则相反。

2.2 PVF 和 CaHPO₄ 对共混物中 Nylon 6 结晶动力学的影响

加入 CaHPO₄ 前后 Nylon 6/PVF 共混体系的非等温结晶动力学处理结果列于表 2。

共混物中 Nylon 6 从熔体中结晶时，受到非晶 PVF 分子链的干扰和阻碍，较难排入晶格，因而结晶温度 T_c 降低，过冷度 ΔT 增大；在相同组成的共混物中，加入 CaHPO₄ 后， T_c 值增大，而 ΔT 值则明显减小，这表明 CaHPO₄ 在共混物中能够促进 Nylon 6 从熔体中结晶，起着成核剂的作用。

表 2 Nylon 6/PVF (a) 和含 CaHPO_4 的 Nylon 6/PVF (b) 共混物的
非等温结晶动力学处理结果

Tab.2 DSC data and the kinetic parameters of crystallization for the Nylon 6/PVF(a) and Nylon 6/
PVF containing CaHPO_4 (b)

| $w(\text{Nylon 6})$ / $w(\text{PVF})$ | T_c/C | | $\Delta T/\text{C}$ | | $\Delta H_c/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ | | n | | k | |
|--|----------------------|-------|---------------------|------|---|-------|---------------------|----------|----------------------|--------------|
| | (a) | (b) | (a) | (b) | (a) | (b) | (a) | (b) | (a) | (b) |
| 100/0 | 180.6 ⁽¹⁾ | 179.9 | 39.5 | 39.3 | 68.55 ⁽¹⁾ | 62.70 | 2.85 ⁽¹⁾ | 4.2, 2.0 | 0.583 ⁽¹⁾ | 1.104, 1.050 |
| | 171.4 ⁽²⁾ | | 38.6 | | 61.45 ⁽²⁾ | | 3.51 ⁽²⁾ | | 0.505 ⁽²⁾ | |
| 80/20 | 180.3 | 181.0 | 39.8 | 38.0 | 51.00 | 40.46 | 3.1 | 3.8, 2.1 | 0.525 | 1.072, 1.034 |
| 60/40 | 173.3 | 180.4 | 46.9 | 39.7 | 29.26 | 32.35 | 2.0 | 3.6, 2.3 | 0.617 | 1.036, 1.002 |
| 50/50 | 138.0 | 173.7 | 82.5 | 46.1 | 25.50 | 19.35 | 2.5 | 2.6, 2.5 | 0.513 | 0.983, 0.982 |
| 30/70 | 89.0 | 166.8 | 131.5 | 50.2 | 4.18 | 11.29 | 4.4 | 2.4, 3.0 | 0.407 | 0.975, 0.983 |

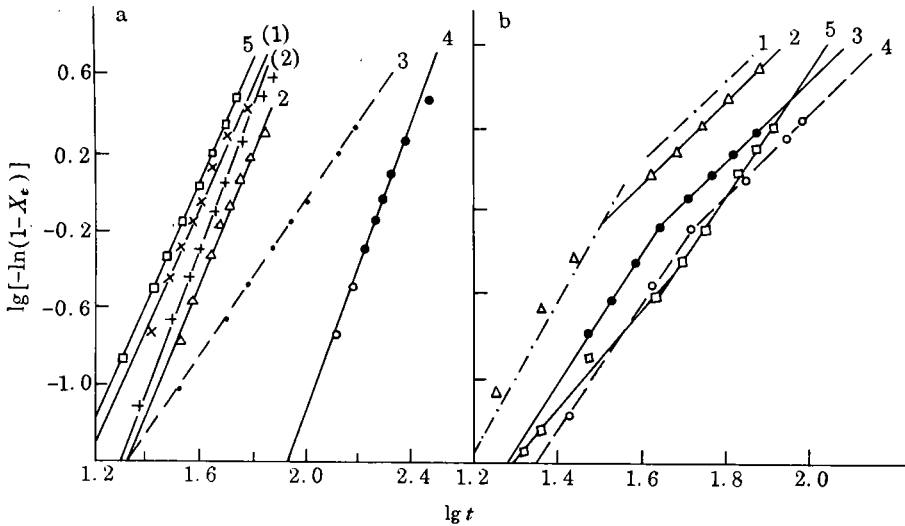


图 4 Nylon 6/PVF (a) 和含 CaHPO_4 的 Nylon 6/PVF (b) 共混物结晶 Avrami 图

Fig. 4 Avrami plots for the crystallization of Nylon 6/PVF (a) blends and containing CaHPO_4 (b)

1 100/0; 2 80/20; 3 60/40; 4 50/50; 5 30/70

图 4 是加入 4% CaHPO_4 前后共混物的非等温结晶 Avrami 方程图. 结果表明非晶态 PVF 对 Nylon 6 的结晶生长速率 (K) 和结晶生长方式 (n) 同时起着影响. CaHPO_4 的加入导致 Nylon 6 的结晶生长速率 K 值明显增大, 同样表明 CaHPO_4 促进 Nylon 6 从熔体结晶; 同时使 Nylon 6 从熔体中结晶出现主期和次期结晶, 表现在 $\lg[-\ln(1-X_c)]$ 对 $\lg t$ 作图, 其直线存在着明显的转折点. 这对深入了解成核剂对 Nylon 6 和 Nylon 6/PVF 共混物结晶行为的影响, 以及对加工条件和性能的影响都是很有实际应用意义的.

参 考 文 献

- 1 Holmes D R, Bunn C W, Smith D J. The crystal structure of polycapromamide: Nylon 6. J Polym Sci, 1955, 17 (84): 159~177
- 2 Arimoto H, Ishibashi M, Hirai M, Chatani Y. Crystal structure of the γ -form of Nylon 6. J Polym Sci, 1965, A3 (1): 317~326
- 3 Hatfield G R, Glans J H, Hammond W B. Characterization of structure and morphology in Nylon 6 by solid-state ^{13}C and ^{16}N NMR. Macromolecules, 1990, 23 (6): 1654~1658
- 4 Dole M, Wunderlich B. Melting points and heats of fusion of polymers and copolymers. D Makromol Chem, 1959, 34: 29~49
- 5 冯榕荫, 梁国眉, 莫彬. 非晶态共聚物 P(VA-VP) 对 PVA 结晶行为影响的研究. 中山大学学报 (自然科学版), 1988, (4): 63~68
- 6 Abu-Isa I. α - γ Transition in Nylon 6. J Polym Sci, 1971, A1, 9 (1): 199~216
- 7 Kyotani M, Mitsuhashi S. Studies on crystalline forms of Nylon 6. I. Crystallization from the melt. J Polym Sci, 1972, A2, 10 (8): 1497~1508

The Effect of Amorphous PVF and CaHPO_4 Additive on the Thermal Behaviour and Crystalline Conformation of Nylon 6

Feng Rongyin* Zhang Jinhong Liang Guomei Zhang Kun

Abstract The thermal behaviour and crystalline conformation of Nylon 6 affected by amorphous Polyvinyl alcohol formate (PVF) and CaHPO_4 additive have been studied by DSC method. The results showed that the crystallinity of Nylon 6 was decreased in the presence of PVF and a small amount of CaHPO_4 ; α and γ crystallines of Nylon 6 existed simultaneously in all blends. The relative content of γ crystalline (I_γ) increased with an increase of PVF content or addition of CaHPO_4 . The effects of PVF and CaHPO_4 additive on the kinetic rate constant, the style and growth of crystallization and the mechanism of nucleation have also been studied.

Keywords Nylon 6/PVF blend, CaHPO_4 additive, thermal behaviour, α and γ crystallines, the kinetics of crystallization

* Analysis & Research Center, Zhongshan University, Guangzhou 510275