

聚酰胺 6/粘土纳米复合材料结晶行为研究进展

刘明华^{1,2}, 陈光明¹, 漆宗能¹, 马德柱^{1,3}, 刘晓明², 马永梅^{*1}

(1 中国科学院化学研究所分子科学中心新材料实验室, 北京 100080;

2 大连轻工业学院化工与材料学院, 大连 116034;

3 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 由于粘土的异相成核作用以及硅酸盐片层间形成的纳米受限空间, 使聚酰胺 6/粘土纳米复合材料 (PA6CN) 的结晶行为与纯聚酰胺 6 (PA6) 相比, 有着很大的差别, 其结晶行为和影响因素倍受关注。本文着重从 PA6CN 结晶行为的基本特征、热处理、成型加工和结晶动力学等四个方面对 PA6CN 的结晶行为进行了综述。

关键词: 聚酰胺 6; 结晶行为; 纳米复合材料; 粘土

聚酰胺 6 (PA6) 是一种多晶型的半结晶聚合物, 其结晶型态对于机械力学性能与耐热性能等材料的诸多性能影响显著。通常, PA6 主要呈现 α (单斜晶系)、 γ (假六方晶系) 两种不同的晶体结构。 α 晶型最稳定、常见, 其晶区的分子链是完全伸展的, 亚甲基链段和酰胺基处于同一平面内, 反平行的分子链之间由氢键联结; γ 晶型通常是不太稳定的晶型, 酰胺基平面与亚甲基的锯齿面不在同一平面内^[1~4]。近年来, 聚合物/粘土纳米复合材料引起了人们的广泛兴趣^[5~6]。当前研究最多也最成熟的材料之一是 PA6/粘土纳米复合材料 (PA6CN), 其中 PA6 与粘土纳米复合后的结晶行为如何变化及其影响因素倍受学者和产业界的关注。

1 基本特征

对 PA6 而言, 通过 XRD 通常可以观察到在 $2\theta=20^\circ$ 和 23.7° 有两个 α 晶型的特征衍射峰。而在 PA6CN 中, 除了以上两个衍射峰外, 还常常在 $2\theta=21.4^\circ$ 和 $2\theta=10.7^\circ$ (粘土含量 $>5\text{wt}\%$) 附近出现 γ 晶型的衍射峰^[7], 说明粘土的加入可以诱导 γ 晶型的形成, 在 PA6 的结晶过程中可能起异相成核作用。并且随着粘土含量的增加, γ 相的结晶衍射峰强度逐渐增强, 也表明了粘土的加入促进了 γ 相的生成^[7]。

对 PA6CN 进行 DSC 升温扫描^[8], 在 225°C 和 215°C 附近呈现熔融双峰, 一般认为^[2,3,9], 225°C 附近的为 α 晶的熔融峰, 215°C 附近的为 γ 晶熔融峰。当粘土含量大于 2.5% (wt), γ 相熔融焓逐渐增强, 但其熔融温度基本恒定。然而 α 相熔融焓数值却在逐渐减小, 其熔融温度向更低温度移动, 表明粘土的加入促进了 γ 相的形成。这与上述的 XRD 结果是基本一致的。在降温过程中, PA6CN 的结晶温度和峰形发生了较明显的变化^[8], 并且表现为单一的放热峰。在 PA6CN 中, 由于粘土的加入, 使 PA6 的结晶温度向高温方向移动, 结晶峰的宽度变大^[8]。这可能是由于粘土的加入一方面因异相成核作用提高了结晶温度; 另一方面却使 PA6 分子链的运动受到不同程度的限制, 阻碍了晶体的生长, 并生成晶粒尺寸分布很宽的不完整晶体。从小角激光散射^[8] (SAIS) 谱图中可以看到 PA6 明显的四叶瓣状的球晶, 而粘土的加入完全破坏了 PA6 的球晶结构, 说明粘土的加入使 PA6 的结晶形态发生了很大的变化。

Devaux 等^[10] 用固态 ^{13}C NMR 研究了 PA6CN 的结晶行为。结果表明: 相对 PA6 而言, 在 PA6CN 中, 由于粘土的加入, 使位于 33.7ppm 的峰值 (与 γ 晶型相关) 强度得到增强, 而位于 36.5ppm 的峰值 (与 α 晶型相关) 强度明显减弱。这说明粘土的加入可以诱导 γ 晶型的形成。

基金项目: 国家十五攻关项目 (项目编号: 2001BA310A11);

作者简介: 刘明华 (1979—), 男, 吉林长春人, 在读硕士研究生, 主要从事聚合物材料的研究;

* 通讯联系人, E-mail: maym@ccas.ac.cn.

2 热处理

不同的热处理条件可以导致不同的结晶过程。热处理主要有两种方式：一种方式是退火处理，即把聚合物从熔融状态降温到某一温度，保温一段时间；另一种方式是淬火处理，即把聚合物从熔融状态迅速下降到 T_g 以下，使分子链迅速冻结，形成无定形聚合物。

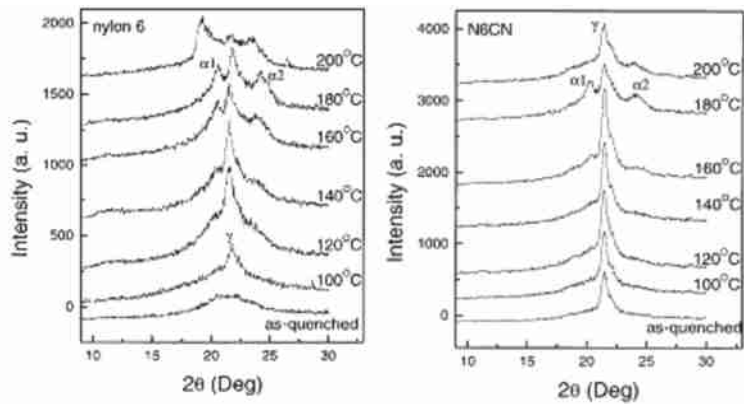


图 1 PA6 和 PA6CN 在不同温度退火处理的 XRD 曲线^[11]
Figure 1 WAXD patterns of PA6 and PA6CN annealed at different temperatures

关于 PA6 热处理的研究有过很多报道^[4, 11–13, 18]。Liu 等^[11]研究了不同退火温度下, PA6 和 PA6CN 相转变的情况。XRD 的研究结果表明(如图 1 所示): PA6 与 PA6CN 的相转变情况有很大差异。PA6 在淬火后基本上为无定形的,但在 100 °C 退火 1h 后,在 $2\theta=21.8^{\circ}$ ^[2, 14–17] 出现与 γ 晶型相关尖锐的衍射峰;当退火温度为 120 °C 时,在 $2\theta=20.3^{\circ}$ (α_1) 和 23.7° (α_2) 分别出现与 α 晶型相关的衍射峰^[2, 14–17];退火温度增加到 160 °C 以后, α 相的衍射峰强度继续增加,而 γ 相的衍射峰强度开始下降;更高的退火温度会促进这种趋势。在 200 °C 退火处理 1h 后, XRD 谱图中最主要的衍射峰均由 α 相所引起,而 γ 相的衍射峰基本消失^[11]。除此之外,在 α 相随退火温度升高而增加的过程中, α_1 和 α_2 的峰值分别向较低和较高角度移动。

PA6CN 在液氮中淬火后,其晶体结构主要为 γ 晶型^[11]。在 100 °C 退火处理 1h, PA6CN 仍然在 $2\theta=21.8^{\circ}$ 保持 γ 相的特征衍射峰;退火温度达到 160 °C 时,出现与 γ 晶型相关的两个衍射峰,并且其峰值强度在 180 °C 时达到最大值。与此同时, γ 相的峰值强度开始减弱;然而在更高温度时, α 相的峰值强度也开始减弱,在 200 °C 时, α_1 的峰值甚至消失^[11]。尽管 γ 相的峰值强度随着退火温度升高有所减弱,但在 PA6CN 中, γ 晶型仍为最主要的晶型。

综上所述, PA6 在 120 °C 时发生 Brill 转变,而 PA6CN 则在 160 °C 时才发生 Brill 转变,比 PA6 高了近 40 °C^[11]。这可能是由于硅酸盐片层间形成的受限空间限制了 PA6 分子链的运动所引起的。

Lincoln 等^[4]用小角 X 射线散射(SAXS)、XRD 以及调制式 DSC 研究了 PA6CN 从室温到熔融之间纳米分散蒙脱土片层和加工历史对 PA6 晶体结构的影响。纯 PA6 从室温到 223 °C 之间主要以 α 晶型为主。与此相反, PA6CN 则主要以 α 晶型为主。Smitha 等^[18]把 PA6CN 在 100 °C 油浴中退火后,用变温广角 X 射线散射(WAXS)研究了 PA6CN 从室温到 230 °C 的结晶行为。在室温下, PA6CN 主要以 γ 晶型为主,并伴有少量的 α 晶型;210 °C 时, α 晶型的衍射峰消失。

冷却速率的快慢对于 PA6CN 晶体结构和结晶度有着很大的影响。将 PA6 和 PA6CN 分别在油浴中加热至 250 °C,然后采用 4 种不同的冷却方式:(1)在油浴中自然冷却到 20 °C;(2)从油浴中移出,在 20 °C 的空气中进行冷却;(3)快速从油浴中移出,在 20 °C 的水中淬火处理;(4)快速从油浴中移出后,在液氮中淬火处理^[1]。然后利用 XRD 研究 PA6 和 PA6CN 的晶型变化(如图 2 和图 3 所示)。在缓慢冷却条件下(油浴中自然冷却、空气中冷却), PA6 在 $2\theta=20.1^{\circ}$ 和 23.9° 出现 α 晶型的衍射峰,在快速冷却条件下(20 °C 水和液氮淬火), PA6 基本为无定形的。而 PA6CN 只是在油浴中淬火后,晶体结构为 α 晶型,其它三种冷却条件下,晶体结构均为 γ 晶型($2\theta=21.7^{\circ}$),并且液氮淬火处理的 PA6CN 的 γ 晶型衍射峰强度最大。吴秋

菊等^[19] 用 FTIR 光谱研究了 PA6CN 在各种冷却历史下的情况,包括快速冷却、中等冷却速度和慢速冷却。纯 PA6 主要以 α 晶型为主,只有在快速和中等冷却速度下,才出现 γ 晶型。而 PA6CN 无论是在何种冷却历史下,都存在 γ 晶型。这说明加入粘土后可以诱导 γ 晶型的形成。

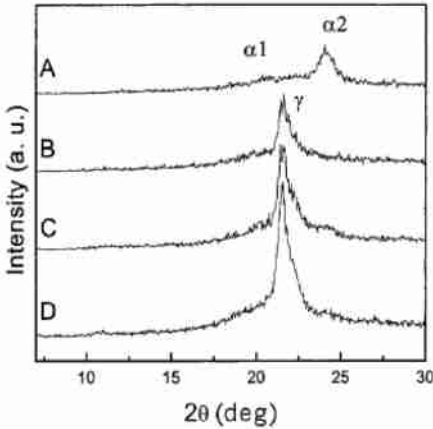


图 2 PA6CN 在不同冷却速率下的 XRD 曲线^[1]
Figure 2 WAXD patterns of PA6CN at different cooling rates

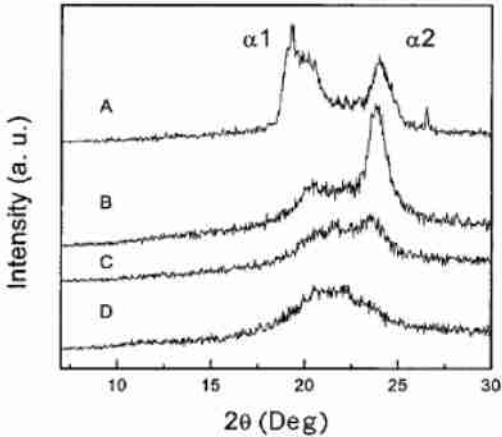


图 3 PA6 在不同冷却速率下 XRD 曲线^[1]
Figure 3 WAXD patterns of PA6 at different cooling rates

(A 在油浴中淬火; B 在 20℃ 的空气中淬火; C 在 20℃ 的水中淬火; D 在液氮中淬火)
(A cooled in an oil bath; B cooled in 20℃ air; C quenched in 20℃ water; D quenched in liquid nitrogen)

3 成型加工

注塑、挤出成型、纺丝成型和模压成型是 PA6 比较常见的成型方式,它们对于 PA6CN 的晶体结构也有着不同的影响。在注塑、挤出成型中,成型样条的不同部位,其晶体结构也有着差别。将样条分为表面皮层和中部芯层两部分。WAXD 和 DSC 研究结果表明^[7,20,21]:在表面皮层,纯 PA6 和 PA6CN 的晶体结构均为 γ 晶型;在中部芯层,则存在 α 和 γ 两种混合晶型。这可能归因于在表面皮层存在高剪切应力和快冷却速率,使结晶温度降低。此时,结晶速率受到聚合物分子链运动限制,而这种限制可能是 γ 晶型生成的原因所在。另一方面,在中部芯层剪切应力小,冷却速率缓慢,结晶出现在较高温度下,冷却速率主要由驱动力或过冷程度所支配,这些条件下更易于 α 晶型的生成。以上因素使 PA6CN 表面皮层的晶体结构为 γ 晶型,而中部芯层的晶体结构则存在 α 和 γ 两种晶型。

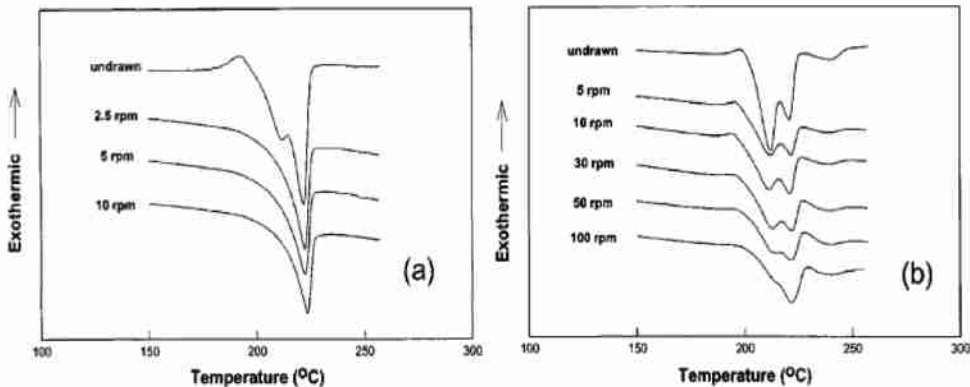


图 4 PA6(a)和 PA6CN(b)在不同牵伸比下的 DSC 曲线^[23]
Figure 4 DSC curves of PA6 (a) and PA6CN (b) at different spin-cast ratios

PA6CN 在纺丝以后,晶区取向程度大于非晶区取向程度,而且晶区和非晶区的取向程度均大于纯 PA6 纤维^[22]。DSC 的研究表明(如图 4 所示):在纯 PA6 中, γ 晶型在很低的牵伸比下,就能够很容易地转变为 α 晶型,PA6CN 在纤维牵伸过程中, γ 晶型也可以转变为 α 晶型,但转变的比例要比纯 PA6 小得多。

并且在高牵伸比下, 仍可以观察到 γ 晶型的存在^[23]。在模压成型中, 纯 PA6 的晶体结构为 α 晶型, 而在 PA6CN 中, 由于粘土的加入, 诱导 γ 晶型的形成, 因此存在 α 和 γ 两种混合晶型^[24]。

4 结晶动力学

PA6CN 的等温结晶行为可以用 Avrami 方程描述。通过 DSC 测试可知^[25]: PA6CN 与纯 PA6 相比, 其诱导期要短约 63%。在 205 °C 时, PA6CN (5wt%) 的半结晶时间减少了约 67%^[26], 表明纳米粘土粒子的加入使 PA6 的结晶速率增大。

聚合物的结晶过程由结晶成核和球晶生长两个阶段组成。当粘土含量很低时 ($\leq 0.01\text{wt}\%$), 结晶由球晶生长速率所控制, 粘土纳米粒子与 PA6 基体间的强界面相互作用阻碍了 PA6 结晶生长所需的链段运动, 从而使结晶活化能升高; 而粘土含量大于 0.01% (wt) 时, 粘土微粒的异相成核作用开始起主导作用, 导致成核活化能降低, 从而结晶总活化能降低^[25, 27]。PA6CN 的结晶速率常数 k 在粘土含量很低时 ($< 1\%$), 达到最大值 (1.71×10^{-2})^[20]。Avrami 指数 n , 在粘土含量大于 3% (wt) 时, 呈下降趋势, 表明纳米粘土粒子在 PA6 的结晶过程中起到了异相成核的作用, 改变了 PA6 基本的成核机理。

在对 PA6CN 非等温结晶行为的研究中发现: 随着冷却速率的增加, PA6CN 的结晶温度降低。在同一冷却速率下, PA6CN 的结晶速率和生长速率常数要高于 PA6, 表明硅酸盐片层有效地促进了晶核的生成^[28]。

参考文献:

- [1] Wu Q, Liu X, Berglund A. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(17): 1438~1440.
- [2] Wu T M, Liao C S. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201(18): 2820~2825.
- [3] Liu L, Qi Z, Zhu X. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71(7): 1133~1138.
- [4] Lincoln D M, Vaia R A, Wang Z, et al. *Polymer*, 2001, 42(25): 9975~9985.
- [5] Pinnavaia T J. *Polymer Clay Nanocomposites*. Wiley, New York, 2001.
- [6] 陈光明, 李强, 漆宗能, 等. *高分子通报*, 1999, 4: 1~10.
- [7] Liu T, Tju W C, He C, et al. *Polym Int*, 2004, 53: 392~399.
- [8] 李强, 赵竹第, 欧玉春, 等. *高分子学报*, 1997, 2: 188~193.
- [9] Cheng L P, Lin D J, Yang K C. *J Membrane Sci*, 2000, 172(1-2): 157~166.
- [10] Devaux E, Bourbigot S, Achari A. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 2416~2423.
- [11] Liu X, Wu Q. *Polymer*, 2002, 43: 1933~1936.
- [12] Hu X, Zhao X. *Polymer*, 2004, 45: 3819~3825.
- [13] Lincoln D M, Vaia R A, Wang Z, et al. *Polymer*, 2001, 42: 1621~1631.
- [14] Varlot K, Reynaud E, Klopfer M H, et al. *J Polym Sci Polym Phys*, 2001, 39(12): 1360~1370.
- [15] Samon J M, Schultz J M, Wu J, et al. *J Polym Sci Polym Phys*, 1999, 37(12): 1277~1287.
- [16] Schultz J M, Hsiao B, Samon J M. *Polym*, 2000, 41(25): 8887~8895.
- [17] Ramesh C, Bhoje Gaud E. *Macromolecules*, 2001, 34(10): 3308~3313.
- [18] Smitha S N, Ramesh C. *Macromolecules*, 2005, 38: 454~462.
- [19] Wu Q, Liu X, Berglund L A. *Polymer*, 2002, 43(8): 2445~2449.
- [20] Fomes T D, Paul D R. *Polymer*, 2003, 44: 3945~3961.
- [21] Xie S, Zhang S, Liu H, et al. *Polymer*, 2005, 46: 5417~5427.
- [22] Chen G, Shen D, Feng M, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1121~1124.
- [23] Yoon K, Polk M B, Min B G, et al. *Polym Int*, 2004, 53: 2072~2078.
- [24] Bureau M N, Denault J, Cole K C, et al. *Polym Eng Sci*, 2002, 42(9): 1897~1906.
- [25] 刘立敏, 朱晓光, 漆宗能, 等. *高分子学报*, 1999, (3): 274~279.
- [26] Lincoln D M, Vaia R A. *Macromolecules*, 2004, 37: 4554~4561.
- [27] 乔放, 李强, 漆宗能, 等. *高分子通报*, 1997, (3): 135~143.
- [28] Liu X, Wu Q. *Eur Polym J*, 2002, 38: 1383~1389.

Progress in Study of Crystallization Behavior of Polyamide 6/Clay Nanocomposites

LIU Ming-hua^{1,2}, CHEN Guang-ming¹, QI Zong-ner¹, MA De-zhu^{1,3}, LIU Xiao-ming², MA Yong-mei^{*1}

(¹ Laboratory of New Materials, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,

The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

² The College of Chemical Engineering and Materials, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China;

³ Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Due to the nucleate of clay and confined space formed by the silicate layers, crystallization behavior of polyamide 6/clay nanocomposites (PA6CN) is greatly different with polyamide(PA6), which attracts widely interests. Here, recent studies of the basic character, effect of thermal treatment, processing on the crystallization and the crystallization kinetics of PA6CN have been reviewed.

Key words: Crystallization behavior; Polyamide 6; Nanocomposites; Clay

(上接第 42 页)

- [27] Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M. International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 2001, 46(1): p510 ~ 521.
- [28] Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M. J Compos Mater, 2002, 36(19): 2255 ~ 2265
- [29] Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M. Macromol Symp, 2003, 199: 401 ~ 418
- [30] Tour J M, John J A. Polym Prep, 1993, 34(2): 372
- [31] Morgan A B, Tour J M. Macromolecules, 1998, 31(9): 2857 ~ 2865
- [32] Connell J W, Smith Jr J G, Hergenrother P M. High Perform Polym, 1997, 9(3): 309 ~ 321.
- [33] Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M. Polymer, 1997, 38(18): 4657 ~ 4665.
- [34] Hinkley J A. J Adv Mater-Covina, 1996 27(3): 55 ~ 59.
- [35] Hergenrother P M. Macromolecules, 1981, 14(4): 898 ~ 904.
- [36] Fang X M, Rogers D F, Scola D A. J Polym Sci Pol Chem, 1998, 36(3): 461 ~ 470.
- [37] Fang X M, Xie X Q, Simone C D. Macromolecules, 2000, 33(5): 1671 ~ 1681.
- [38] Hinkley J A, Jensen B J. High Perform Polym, 1996, 8(4): 599 ~ 605
- [39] Schorzman D A, Wright M E. Polym Prep, 2000, 41(1): 121 ~ 122.
- [40] Hawthorne D G, Hodgkin J H, Morton T C. High Perform Polym, 1999, 11(1): 15 ~ 26.
- [41] Fang X F, Hutcheon R, Scola D A. J Polym Sci Pol Chem, 2000 38 (14): 2526 ~ 2535.
- [42] Smith Jr J G, Connell J W, Li C J. 36th International SAMPE Technical Conference, 2004: 115 ~ 127.
- [43] Connell J W, Smith Jr J G, Hergenrother P M. J Macromol Sci - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 2000, 40 (2): 207 ~ 230.

Recent Advances in the Development of Phenylethynyl Terminated Polyimides

CHEN Jian-sheng^{*}, ZUO Hong-jun, YANG Hai-xia, TAO Zhi-qiang, FAN Lin, YANG Shi-yong

(The Laboratory of Advanced material, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Aromatic polyimides are widely used during the last twenty years, especially phenylethynyl terminated polyimide because of their excellent properties. Recent advances in the development of phenylethynyl terminated polyimides are presented. In addition, relationship of chemical structure, synthesis and properties were also analyzed.

Key words: Phenylethynyl terminated polyimide; Structure and properties; Thermal properties