

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.01.001

溶剂和结晶温度对尼龙12多晶型的影响

李娜,夏铭辰,张景阳,孙成,扈健,薛美玲

(青岛科技大学高分子科学与工程学院,山东青岛 266042)

摘要: 结晶温度和溶剂影响尼龙12晶型。将尼龙12溶于不同溶剂中,将其浇铸成膜并等温结晶,运用广角X射线衍射、差示扫描量热(DSC)法和傅里叶变换红外光谱研究了溶剂和结晶温度对尼龙12多晶型的影响。结果表明,以苯酚/甲酸($v/v=1/1$)为溶剂时,室温结晶生成 α 晶;80℃及以上温度得到 γ 晶;40~70℃时, α 晶与 γ 晶共存,但 α 晶含量随着结晶温度的升高而逐渐减少。以甲酸/二氯甲烷($v/v=1/1$)为溶剂时,室温结晶得到 α 晶白色不透明粉末,60℃时却得到 γ 晶半透明薄膜。DSC结果表明,结晶温度越高,形成的 α 晶熔点越高,且部分 α 晶在升温过程中Brill转变为 γ 晶。尼龙12从甲酸/二氯甲烷溶液结晶所得 α 晶和 γ 晶的峰值熔融温度分别高于从苯酚/甲酸溶液所得样品的峰值熔融温度。

关键词: 尼龙12;溶液结晶;多晶型;Brill转变

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)01-0001-05

Effects of Solvent and Crystallization Temperature on the Polymorphism of Nylon 12

Li Na, Xia Mingchen, Zhang Jingyang, Sun Cheng, Hu Jian, Xue Meiling

(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract : The crystal forms of nylon 12 from solution crystallization are related to the crystallizing temperature and the solvent. Nylon 12 solutions were prepared by dissolved it in different solvents, and then casted them into films and isothermally crystallized at varied temperatures. The resulted samples were characterized by wide-angle X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy, with aim of exploring the influences of solvent and crystallization temperature from the perspective of polycrystalline formation. The results show that with the phenol/formic acid ($v/v=1/1$) as the solvent, the α crystal is formed at room temperature, and the γ crystal is the result at 80℃ and above. However, the α crystal coexists with γ crystal when isothermally crystallized at the range of 40-70℃, and the content of α crystal gradually decreases with the increasing of crystallization temperature. When the formic acid/dichloromethane ($v/v=1/1$) is used as the solvent, the white opaque powder with α crystal form is obtained at room temperature, whereas a translucent film with γ crystal form is obtained at 60℃. The DSC results show that the higher the crystallization temperature, the higher the melting point of the α crystal is, and part of α crystals is transferred into γ crystals by Brill transition during the heating process. The peak melting temperatures of the α and γ crystals obtained from the formic acid/dichloromethane solution are higher than those of ones obtained from the phenol/formic acid solution respectively.

Keywords : nylon 12 ; solvent crystallization ; polymorphism ; Brill transformation

尼龙12(PA12)是一种长碳链尼龙,它集PA的高强度和高韧性以及聚烯烃的易加工性和对水分的不敏感性于一体,广泛应用于航空航天、电子电器等领域^[1-5],在通用材料中具有强势的竞争力。

PA12属于多晶型聚合物,在室温能稳定存在的晶型为 α 晶和 γ 晶^[6-7]。其中, α 晶可在经历高温高压(500 MPa)后缓慢冷却^[8]、采用其苯酚/乙醇溶液室温浇铸结晶^[9]、或在熔点附近进行拉伸等方法而得

基金项目: 国家自然科学基金项目(51673104)

通信作者: 薛美玲,教授,主要研究方向为聚合物成型加工中多层次结构的形成机制和结构控制

收稿日期: 2022-09-28

引用格式: 李娜,夏铭辰,张景阳,等.溶剂和结晶温度对尼龙12多晶型的影响[J].工程塑料应用,2023,51(1):1-5.

Li Na, Xia Mingchen, Zhang Jingyang, et al. Effects of solvent and crystallization temperature on the polymorphism of nylon 12[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(1): 1-5.

到^[10];而 γ 晶通常由熔体缓慢冷却得到。Li等^[11]认为 α 晶是单斜晶系,而Cojazzi等^[12]却认为是三斜晶系。马丽丽^[13]认为形成氢键的分子链在 α 晶中呈反平行排列,链中的亚甲基为全反式构象,使扩展链之间容易形成全氢键。 γ 晶属单斜^[14]或假六方晶系^[15]。 γ 晶中形成氢键的分子链之间呈平行排列,其酰胺基团与亚甲基形成的平面锯齿链呈 60° 角扭曲^[16-17]。

PA12的结晶过程强烈依赖于温度、溶剂和应力等环境因素^[10,13,15,18-19]。马丽丽^[13]将PA12的苯酚/乙醇混合溶液在 30°C 进行溶液浇铸结晶得到 α 晶,而在 90°C 及以上温度溶液浇铸结晶则得到 γ 晶。Fernández等^[15]则以苯酚和1,4-丁二醇为混合溶剂,将PA12溶液在 115°C 等温结晶得到 α 晶,而以碳酸丙烯酯为溶剂在 130°C 等温结晶则得到 γ 晶。Ishikawa等^[10]将PA12的 γ 晶在 160°C 拉伸至4倍原长时发现 γ 晶部分转化为 α 晶。

出于对PA12多晶现象的研究兴趣,笔者在前人工作的基础上,分别采用苯酚/甲酸、甲酸/二氯甲烷为混合溶剂,进一步探究了溶剂对PA12多晶现象的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA12粒料:L1940,德国赢创集团;

苯酚:分析纯 $\geq 99.0\%$,国药集团;

甲酸:分析纯 88.0% ,国药集团;

二氯甲烷:纯度 $\geq 99.5\%$,国药集团。

1.2 主要仪器及设备

广角X射线衍射(WAXD)仪:Xeuss 2.0型,法国Xenocs公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 25型,美国TA Instruments公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR 27型,德国Bruker公司。

1.3 试样制备

将2 g PA12分别在50 mL苯酚/甲酸=1:1(v:v)混合溶液和50 mL甲酸/二氯甲烷=1:1(v:v)混合溶液中于室温搅拌3 h,形成浓度均为40 mg/mL的两种PA12溶液。将PA12的苯酚/甲酸溶液分别在室温、 40°C 、 60°C 、 70°C 、 80°C 下浇铸成膜并等温结晶;将PA12的甲酸/二氯甲烷溶液分别在 25°C 和 60°C 浇铸成膜并等温结晶。

1.4 测试与表征

WAXD测试:采用Pilatus 300k探测器,Cu/K α 靶,X射线的波长为 $1.54189\text{ \AA}$,数据采集范围为 $3^\circ\sim 30^\circ$ 。

DSC测试:测试前仪器采用高纯钢进行温度校正。样品质量为 $6\sim 10\text{ mg}$,采用高纯氮气为抗热气氛保护。测试程序为:样品由 25°C 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 220°C ,记录热流量-温度曲线。

FTIR测试:扫描波数范围为 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,样品及背景均扫描32次。

2 结果与讨论

2.1 苯酚/甲酸混合溶剂对PA12多晶型的影响

将PA12的苯酚/甲酸溶液分别于室温、 40°C 、 60°C 、 70°C 、 80°C 等温结晶形成的半透明薄膜,分别采用WAXD,FTIR和DSC对薄膜的晶体结构和熔融行为进行了表征。图1为PA12的苯酚/甲酸溶液在不同温度下成膜并等温结晶样品的一维WAXD谱图。

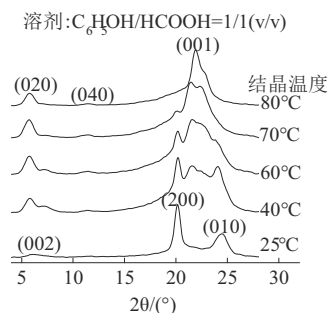


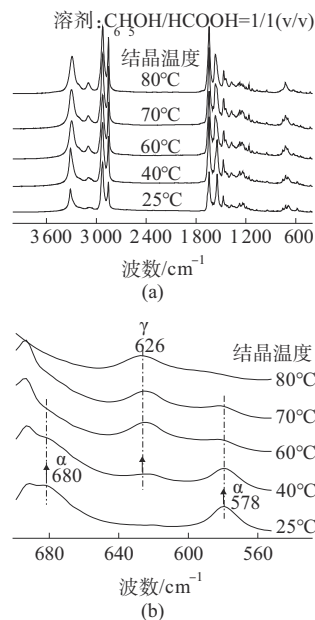
图1 PA12的苯酚/甲酸溶液在不同温度下等温结晶薄膜的WAXD谱图

由图1可见,在室温结晶样品的WAXD谱中出现一个 2θ 为 6.1° 的弱衍射峰和两个 2θ 分别为 20.1° 和 24.3° 的强衍射峰,这分别对应于 α 晶的(002), (200)和(010)面,表明PA12的苯酚/甲酸溶液在室温结晶时仅生成 α 晶。当浇铸成膜温度在 $40\sim 70^\circ\text{C}$ 时,发现 α 晶的(002), (200)和(010)面与 γ 晶的(020), (040)和(001)面共存,表明PA12的苯酚/甲酸溶液在该温域内结晶生成 α 和 γ 两种晶型。值得注意的是,在该结晶温度范围内,随着结晶温度的升高, α 晶(200)面和(010)面的衍射峰逐渐相互靠拢并逐渐趋近于 γ 晶型的(001)晶面,且 α 晶(002)面的衍射峰逐渐减弱, γ 晶(020)面的衍射峰逐渐增强,表明随着结晶温度的升高, γ 晶和 α 晶的相对含量分别逐渐增加和减少。当浇铸温度提高到 80°C 时,发现在 $40\sim 70^\circ\text{C}$ 温域内相互靠拢的 α 晶(200)面和(010)面的两个衍射峰已经演变为一个强衍射峰,且这个强

衍射峰对应于 γ 晶(001)的衍射,这表明PA12的苯酚/甲酸溶液在80℃结晶时,仅有 γ 晶生成。以上结果再次验证了马丽丽^[13]和Rhee等的^[20]观点,即控制PA12的溶液结晶温度可以调控其结晶结构。

马丽丽^[13]将结晶温度对PA12结晶结构的影响归咎于溶剂在不同结晶温度下的不同挥发速率对晶型产生的影响。他们认为在溶液结晶中,溶剂的作用是通过破坏聚合物链段之间的凝聚力而使链段的活动能力增强,从而有助于链段排入晶格。因此,溶剂在不同结晶温度下的挥发速率影响其在PA12中的残存量,从而影响链段排入晶格的能力。图1所示的PA12的苯酚/甲酸溶液在不同温度下的结晶结构表明,在从室温到80℃的温域内,链段排入晶格时的温度越低,薄膜中残存的溶剂量越多,链段越有能力形成规整度更高的 α 晶型;相反,温度越高,膜中残余溶剂量越少,链段进行有序排列所需要的能量反而越高,越难以形成高规整度的 α 晶,只能退而求其次形成规整度相对较低的 γ 晶。

Rhee等^[20]认为PA12的酰胺V带和VI带的红外吸收对晶型较为敏感,可由此来表征其晶型变化。他们认为,680 cm^{-1} 处的吸收峰归属于酰胺V带的C=O面外弯曲振动吸收,577 cm^{-1} 处的吸收峰归属于酰胺VI带的N—H面外弯曲振动吸收,二者是 α 晶的特征吸收峰;而626 cm^{-1} 处酰胺VI带的N—H面外弯曲振动吸收则是 γ 晶的特征峰。图2为PA12的苯酚/甲酸溶液分别在室温、40、60、70、80℃浇铸成膜并等温结晶样品的FTIR谱图,图2b为谱图在500~700 cm^{-1} 之间的部分放大图。由图可见,室温浇铸样品在680 cm^{-1} 和578 cm^{-1} 处出峰,而在626 cm^{-1} 处未观察到吸收峰,表明仅有 α 晶生成。当浇铸成膜温度在40~70℃温域时,各样品在680、577、626 cm^{-1} 均有吸收,表明PA12的苯酚/甲酸溶液在该温度范围内结晶时 α 晶和 γ 晶共存。此外,图谱还清楚地显示,随着结晶温度的升高,577 cm^{-1} 和680 cm^{-1} 处的吸收逐渐减弱,而626 cm^{-1} 处的吸收逐渐增强,表明随着结晶温度的升高, γ 晶和 α 晶的相对含量分别逐渐增加和减少。当浇铸温度提高到80℃时,577 cm^{-1} 和680 cm^{-1} 处的两个吸收峰完全消失,仅剩626 cm^{-1} 处的吸收峰,表明该温度下结晶仅有 γ 晶生成。上述各特征吸收峰随结晶温度的变化结果可进一步证明PA12从其苯酚/甲酸溶液中结晶时,结晶温度影响晶型结构;且FTIR对晶型的分析



a—FTIR谱图;b—局部放大图(波数500~700 cm^{-1})

图2 PA12的苯酚/甲酸溶液于不同温度下等温结晶薄膜的FTIR谱图

结果与WAXD结果完全一致。

基于 α 晶($T_m \sim 168^\circ\text{C}$)和 γ 晶($T_m \sim 178^\circ\text{C}$)具有明显差别的熔点,可进一步采用DSC来验证以上结果的可靠性。图3为PA12的苯酚/甲酸溶液于不同温度下等温结晶薄膜的熔融行为。由图3可见,当结晶温度为80℃时,DSC曲线仅出现一个峰值熔融温度为175.1℃的熔融峰,表明仅有 γ 晶生成,这与WXAD和FTIR结果相一致。值得注意的是,该溶液在室温结晶时,其DSC结果显示两个峰值熔融温度分别为166.1℃和175.4℃的熔融峰,分别对应于 α 晶和 γ 晶的熔融,表明升温过程中出现了 γ 晶和 α 晶熔融。该结果看似与WAXD和FTIR结果不一致,实则为部分 α 晶在DSC测试的升温过程中发生了Brill转变^[21],也即部分 α 晶在升温过程中经历熔融-重结晶从而转变为 γ 晶,因而出现了 γ 晶的熔融峰。当浇铸成膜温度为40~70℃时,各DSC线均显示峰值熔融温度(T_m)分别为 $T_m=162.8 \sim 171.3^\circ\text{C}$ 和 $T_m=174.6 \sim 176.4^\circ\text{C}$ 的两个熔融峰,分别对应于 α 晶和 γ 晶的熔融;且结晶温度越高,低温熔融峰越接近高温熔融峰并与之叠加程度越高。这表明结晶温度越高,形成的 α 晶的熔点越高,其熔限与 γ 晶的熔限叠加程度越高。不可排除的是,在该温域内成膜结晶的样品在DSC升温过程中会发生Brill转变,但到底有多少 α 晶发生Brill转变为 γ 晶,DSC却无能为力表征出来。

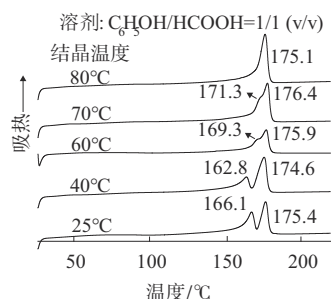
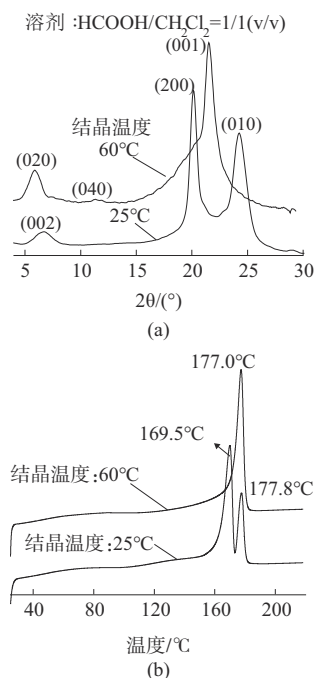


图3 PA12在不同温度下成膜并等温结晶样品的熔融行为

2.2 甲酸/二氯甲烷混合溶剂对PA12多晶型影响

将PA12的甲酸/二氯甲烷溶液分别在室温和60℃下浇注成膜并等温结晶,分别得到白色不透明粉末(室温)和半透明薄膜(60℃),采用WAXD和DSC仪对其晶体结构和熔融行为进行了表征,结果如图4所示。图4a为PA12薄膜的WAXD衍射谱。由图4a可见,对室温结晶得到的白色不透明粉末样品,其WAXD谱中出现一个 2θ 为6.7°的弱衍射峰和两个 2θ 为分别为20.1°和24.2°的强衍射峰,这分别对应于 α 晶的(002),(200)和(010)面,表明PA12的甲酸/二氯甲烷溶液在室温结晶时也仅生成了 α 晶。当浇铸温度提高到60℃时, α 晶的(200)面和(010)面衍射峰消失,仅有一个对应于 γ 晶(001)面的强衍射峰出现,表明PA12的甲酸/二氯甲烷溶液在60℃结晶时仅有 γ 晶生成,这一点与PA12的苯酚/甲酸溶液在该温度下结晶结果不同。鉴于甲酸/二氯甲



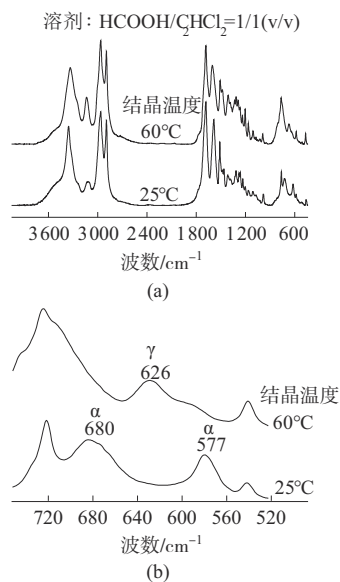
a—WAXD衍射谱;b—熔融行为

图4 不同温度下PA12的甲酸/二氯甲烷溶液等温结晶样品的WAXD衍射谱和熔融行为

烷混合溶剂在60℃的挥发速率显著大于同用量的苯酚/甲酸混合溶剂,该结果与马丽丽的溶剂挥发速率(或薄膜中溶剂残余量)影响PA12溶液结晶结构的观点相吻合^[13]。结合2.1的结果,上述结果表明,结晶温度和溶剂均可影响PA12溶液结晶的晶型。

由图4b可见,当结晶温度为60℃时,DSC曲线仅出现峰值熔融温度为177.0℃的 γ 晶熔融峰,这与WXAD和FTIR结果(见图5)相一致。同样,与PA12的苯酚/甲酸溶液在室温结晶所得薄膜的DSC熔融行为相类似的是,PA12的甲酸/二氯甲烷溶液在室温结晶时,其DSC曲线上也显示峰值熔融温度分别为169.5℃(α 晶)和177.8℃(γ 晶)两个熔融峰,表明 α 晶在升温过程中也发生Brill转变为分别对应于 α 晶和 γ 晶的熔融,说明PA12的甲酸/二氯甲烷溶液室温浇铸获得的 α 晶在DSC测试的升温过程中也发生了Brill转变为 γ 晶。但在甲酸/二氯甲烷溶液中室温结晶所得样品在升温过程中发生Brill转变的相对比例明显小,具体原因尚不清楚。此外,室温结晶时,PA12在甲酸/二氯甲烷溶液所得 α 晶熔点的峰值熔融温度(169.5℃)明显高于在苯酚/甲酸溶液所得样品的峰值熔融温度(166.1℃);在甲酸/二氯甲烷溶液中所得到纯 γ 晶样品的峰值熔融温度(177.0℃)明显高于在苯酚/甲酸溶液所得样品的峰值熔融温度(175.1℃),表明PA12在甲酸/二氯甲烷溶液中得到的 α 晶和 γ 晶结构完善程度更好。

图5为PA12的甲酸/二氯甲烷溶液分别在室温和60℃浇铸并等温结晶样品的FTIR谱图。图5b



a—FTIR谱图;b—局部放大图(波数500~750cm⁻¹)

图5 不同温度下PA12的甲酸/二氯甲烷溶液等温结晶样品的FTIR谱图

为其在 $500 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 之间的部分放大图。由图可见,室温浇铸样品在 680 cm^{-1} 和 578 cm^{-1} 处出峰,在 626 cm^{-1} 处未观察到吸收峰,表明仅有 α 晶生成;而在 60°C 浇铸成膜并结晶的样品仅在 626 cm^{-1} 处显示吸收峰,表明仅有 γ 晶生成。这与 WAXD 的结果完全一致。

3 结论

(1) PA12 以苯酚/甲酸($v/v=1/1$)为溶剂时,室温结晶生成 α 晶; 80°C 及以上温度得到 γ 晶; $40 \sim 70^\circ\text{C}$ 时, α 晶与 γ 晶共存,但 α 晶含量随着结晶温度的升高而逐渐减少。

(2) PA12 以甲酸/二氯甲烷($v/v=1/1$)为溶剂时,室温结晶得到 α 晶白色不透明粉末, 60°C 时却得到 γ 晶半透明薄膜。

(3) DSC 结果表明,结晶温度越高,形成的 α 晶熔点越高,且部分 α 晶在升温过程中发生 Brill 转变为 γ 晶。

(4) PA12 从甲酸/二氯甲烷溶液结晶所得 α 晶和 γ 晶的峰值熔融温度分别高于从苯酚/甲酸溶液所得样品的峰值熔融温度。

参考文献

- [1] 文超,朱志华.尼龙12的合成与应用研究进展[C]//2013年度学术年会论文集.上海:上海市化学化工学会,2013:28-29.
Wen Chao, Zhu Zhihua. Progress in synthesis and application of nylon12 [C]//Proceedings of the 2013 Annual Academic Conference. Shanghai: Shanghai Society of Chemical Engineering, 2013:28-29.
- [2] 王莉莉,朱平,董侠,等.长碳链聚酰胺及其共聚物的拉伸诱导结晶[J].高分子学报,2020,51(1):1-11.
Wang Lili, Zhu Ping, Dong Xia, et al. Strain-induced crystallization of long chain polyamide and its copolymers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(1):1-11.
- [3] 王汉,陈广建,张长琦,等.长碳链尼龙发展及应用[J].科技资讯,2017,15(34):91-92.
Wang Han, Chen Guangjian, Zhang Changqi, et al. Development and application of long carbon nylon[J]. Science and Technology Information, 2017, 15(34):91-92.
- [4] 胡新利,陆佳琦,罗宇,等.尼龙12导热导电复合材料的制备与性能研究[J].工程塑料应用,2012,40(5):9-12.
Hu Xinli, Lu Jiaqi, Luo Yu, et al. Preparation and properties of nylon 12 thermally and electrically conductive composites[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(5):9-12.
- [5] 陈邦琼,杨刚,浦灵敏,等.电子束辐照对尼龙12结构和热性能的影响[J].辐射研究与辐射工艺学报,2018,36(6):34-41.
Chen Bangqiong, Yang Gang, Pu Lingmin, et al. Structure and thermal properties of nylon 12 irradiated by electron-beam[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2018, 36(6):34-41.
- [6] Mathias L J, Johnson C G. Solid-state NMR investigation of nylon 12[J]. Macromolecules, 1991, 24(23):6 114-6 122.
- [7] Fischer C, Seefried A, Drummer D. Crystallization and component properties of polyamide 12 at processing-relevant cooling conditions[J]. Polymer Engineering & Science, 2017, 57(4):450-457.
- [8] Hiramatsu N, Hashida S, Hirakawa S. Formation of α form Nylon 12 under high pressure[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1982, 21(4R):651-654.
- [9] Ishikawa T, Nagai S, Kasai N. Effect of casting conditions on polymorphism of nylon12[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1980, 18(2):291-299.
- [10] Ishikawa T, Nagai S, Kasai N. The $\gamma \rightarrow \alpha$ partial transformation in nylon 12 by drawing[J]. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1981, 182(3):977-988.
- [11] Li L B, Koch M H J, De Jeu W H. Crystalline structure and morphology in nylon12: A small-and wide-angle X-ray scattering study[J]. Macromolecules, 2003, 36(5):1 626-1 632.
- [12] Cojazzi G, Fichera A M, Malta V, et al. Phase transitions in Nylons 8, 10 and 12 crystallized from solutions[J]. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1991, 192(1):185-190.
- [13] 马丽丽.尼龙12在升降温和热拉伸过程中的晶体结构研究[D].郑州:郑州大学,2018.
Ma Lili. Study on crystal structure of nylon 12 during heating, cooling and thermal drawing[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.
- [14] Inoue K, Hoshino S. Crystal structure of nylon 12[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1973, 11(6):1 077-1 089.
- [15] Fernández C E, Bermúdez M, Alla A, et al. Compared structure and morphology of nylon-12 and 10-polyurethane lamellar crystals [J]. Polymer, 2011, 52(7):1 515-1 522.
- [16] Kamal T, Park S Y, Park J H, et al. Structural evolution of poly(ether-b-amide12) elastomers during the uniaxial stretching: An in situ wide-angle X-ray scattering study[J]. Macromolecular Research, 2012, 20(7):725-731.
- [17] Dencheva N, Nunes T G, Oliveira M J, et al. Crystalline structure of polyamide 12 as revealed by solid-state ^{13}C NMR and synchrotron WAXS and SAXS[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005, 43(24):3 720-3 733.
- [18] Ma N, Liu W T, Ma L L, et al. Crystal transition and thermal behavior of nylon 12[J]. e-Polymers, 2020, 20(1):346-352.
- [19] Wang D L, Shao C G, Zhao B J, et al. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 at different temperatures: an in situ wide-angle X-ray scattering study[J]. Macromolecules, 2010, 43(5):2 406-2 412.
- [20] Rhee S, White J L. Crystal structure and morphology of biaxially oriented polyamide 12 films[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2002, 40(12):1 189-1 200.
- [21] Dai R X, Huang M M, Ma L L, et al. Study on crystal structure and phase transitions of polyamide 12 via wide-angle X-ray diffraction with variable temperature[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2020, 3(4):522-529.