

脂肪族聚酰胺热膨胀行为的研究*

江建第 张 昆 刘重阳 吴国章**

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海市先进聚合物材料重点实验室 上海 200237)

摘 要 通过热膨胀测试,示差扫描量热分析(DSC)、广角X射线衍射(WAXD)与傅里叶变换红外光谱(FTIR)等方法研究了4种脂肪族聚酰胺玻璃化转变温度(T_g)、结晶行为以及氢键强度对热膨胀行为的影响,探索了影响脂肪族聚酰胺热膨胀的本质. DSC和X射线衍射结果表明,聚酰胺中结晶部分的热膨胀系数要低于无定形部分,但聚酰胺的熔融温度和结晶度对热膨胀的影响不够明确. 相比较其它脂肪族聚酰胺,聚酰胺56(PA56)具有较高的玻璃化转变温度和较低的亚甲基/酰胺基(CH_2/CONH)比例,表现出较低的热膨胀系数. 研究发现,在相同条件下制备的脂肪族聚酰胺体系中, CH_2/CONH 比例或 T_g 与热膨胀系数具有明显的线性关系,随着 CH_2/CONH 比例的降低或 T_g 的升高,热膨胀系数显著减小. FTIR的结果表明,聚酰胺分子链间的氢键密度和氢键强度随温度升高衰减的程度是影响其热膨胀行为的关键因素.

关键词 聚酰胺, 热膨胀, 氢键

材料的热膨胀特性可利用体积或线性热膨胀系数(CLTE)表征. 高分子材料的CLTE范围大概是($100 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$)/ $^{\circ}\text{C}$,金属是($3 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$)/ $^{\circ}\text{C}$,而陶瓷材料是($3 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$)/ $^{\circ}\text{C}$. 高分子材料较高的热膨胀系数主要是由于链段构象变化能阻很低所造成的^[1]. 此外,高分子聚合物中主链分子中的原子在沿着分子链的方向上是由共价键相连的,在垂直于聚合物分子链的方向上,相邻分子链间的相互作用是较弱的范德华力或氢键,因此导致结晶聚合物和取向聚合物的热膨胀行为有非常大的各向异性. 而在结晶性聚合物中晶区间的物质包含非晶物质、晶区之间的连接链和晶桥3部分^[2~4]. 晶区间的连接链和晶桥在结构上的差异并不明显,在一定的条件下它们表现出类似的热膨胀行为. 当在玻璃化转变温度 T_g 以下时,半结晶聚合物中晶区部分会对无定形部分的热膨胀起到一定的限制作用. 当在 T_g 以上时,不同结晶聚合物晶区中的连接链和晶桥有显著的差异. 晶桥具有负的热膨胀系数,对材料的热膨胀具有十分明显的抑制作用.

在过去几十年的研究中,大量的研究集中在如何改善聚合物的热膨胀性能,包括结晶取向^[2]、交联^[5]和加入低膨胀系数的无机填料^[6, 7]. 其中无机填料的形状,粒径,含量以及分散情况对

高分子材料的热膨胀系数具有很重要的影响. 最近,我们也发现^[8, 9],具有层状共连续微结构的橡胶/塑料共混体系有可能大幅度降低材料的面向热膨胀系数,这个设想已经在橡胶增韧聚丙烯和橡胶增韧尼龙的注塑成型制品中得到了证实. 然而传统降低热膨胀系数的方法都是以损失聚合物力学性能为前提的,如添加无机填料则损失其抗冲性能,添加橡胶则损失其机械强度. 对于单纯聚合物,特别是半结晶聚合物(如脂肪族聚酰胺)热膨胀行为的演变规律很少有人研究. 通过对聚合物分子结构的设计,从而实现热膨胀系数的降低则成为更加有效的途径.

本文通过研究4种脂肪族聚酰胺的 T_g ,结晶行为和氢键强度对其热膨胀行为的影响,加深对结构和性能的理解,为开拓优异机械性能和高尺寸稳定性能的聚酰胺材料提供指导.

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

实验采用4种聚酰胺PA56, PA510, PA610和PA6的物性见表1. 其中,合成PA56, PA510和PA610这3种脂肪族聚酰胺所用的单体戊二胺和癸二酸均通过生物质发酵获得.

* 2012-08-10 收稿, 2012-09-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 50873033)和中央高校基本科研业务费(项目号 WD1113011)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: wgz@ecust.edu.cn

Table 1 Physical properties of polyamides used

Samples	Biomass content (%)	MFR (g/10min)	Suppliers
PA56	47	25.3 ^a	Mitsubishi Chemical
PA510	100	62.9 ^b	Mitsubishi Chemical
PA610	60	3.7 ^b	Mitsubishi Chemical
PA6(1007J)	0	149.9 ^b	Mitsubishi Chemical

Test conditions: ^a260℃, 2.16 kg; ^b230℃, 2.16 kg

1.2 试样制备

所有试样在模压前均在 80℃ 烘箱干燥 24 h 以上,PA6, PA610 和 PA510 均在 240℃ 下模压成型,PA56 在 260℃ 模压成型,所有试样的模压压力为 10 MPa,厚度为 3 mm,时间为 10 min.

1.3 测试表征

1.3.1 线性热膨胀系数 (CLTE) 测试

为消除加工造成的热历史对试样膨胀性能的影响,所有试样在测试前均在 130℃ 下热处理 2 h. 此外,为进一步消除聚酰胺吸水率对热膨胀系数的影响,所有试样在测试前均在 80℃ 烘箱干燥 24 h 以上. 根据 ASTM D696 标准采用热分析仪 (TA 2980, 美国) 的穿刺模式 (penetrate mode) 进行测试,恒定顶针的力为 0.005 N,升温速率为 5 K/min,试样的尺寸高度为 6 mm,宽度为 5 mm,厚度为 3 mm.

1.3.2 DSC 分析

采用美国 TA 公司 2910 型仪器进行 DSC 分析. 对于不同聚酰胺,从模压试样取样 6 ~ 10 mg,在氮气氛围下将样品以 10 K/min 升温速率从室温升温至 290℃,恒温退火 5 min 以消除热历史,然后以 10 K/min 的速率降温至 0℃,然后再以相同的升温速率升温至 290℃. PA6 和 PA610 完全结晶时的熔融热焓分别为 190 J/g^[10] 和 200.8 J/g^[11].

1.3.3 DMA 分析

采用美国 TA 公司 2980 型 DMA 在双悬臂梁模式下,常温至 250℃ 的温度范围内,升温速率为 5 K/min,频率为 1 Hz,获得损耗因子,试样规格为 58 mm × 12 mm × 3 mm,并利用 TA universal 软件对数据进行处理.

1.3.4 X 射线衍射

采用日本 D/MAX 2550 型 WAXD 仪器,以 CuKα 为辐射源,扫描速率为 8 (°)/min, X 射线的波长为 0.154 nm,测定不同聚酰胺的结晶体结构. 配备保温装置后,分别测定 30℃, 50℃, 70℃ 和 90℃ 下 PA56 和 PA510 的晶胞参数,由此推算

3 个晶胞方向的 CLTE.

1.3.5 傅立叶转变红外光谱分析

将聚酰胺含量为 5 wt% 的甲酸溶液直接滴至 KBr 盐片上,待甲酸快速挥发后在盐片上形成一层薄膜,将盐片至于 80℃ 烘箱干燥 24 h 以上以除去水分和溶剂. 采用 Nicolet 5700 红外光谱仪在不同温度下测量,温度范围室温至 130℃,并分别在 22℃, 50℃, 70℃, 90℃, 110℃ 和 130℃ 等温 3 min. 波数范围为 400 ~ 4000 cm⁻¹,分辨率为 0.09 cm⁻¹,扫描次数为 32 次.

2 结果与讨论

2.1 聚酰胺的热膨胀行为

图 1 所示为不同脂肪族聚酰胺的热膨胀相对尺寸 (dL/L) 与温度的关系,测试温度范围为 -20℃ 至 120℃. 随着温度的升高,所有聚酰胺的热膨胀相对尺寸均随之显著增大. 将聚酰胺热膨胀相对尺寸对温度求导 (dL/(L × dT)),再对温度作图 (如图 2 所示),可获得聚酰胺在不同温度下的 CLTE. 可以很明显的发现 PA56 在各温度下具有最低的 CLTE,其次则是 PA6 和 PA510,最大的则是 PA610.

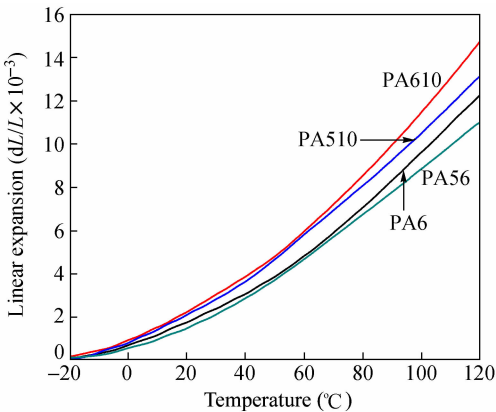


Fig. 1 Linear thermal expansion of different types of polyamides

2.2 T_g 对 CLTE 的影响

不同聚酰胺的 DSC 和 DMA 曲线分别如图 3 和图 4 所示. 图 3 所示为不同聚酰胺 DSC 的第二次升温曲线,其 DSC 数据列于表 2. PA56 具有最高的熔融温度,为 257.4℃;最低的则是 PA510,为 219.8℃. 聚酰胺易结晶,在 DSC 升温曲线中不能观察到明显的玻璃化转变过程,故采用 DMA 进一步表征聚酰胺的 T_g. 不同聚酰胺的损耗因子 (tanδ) 随温度变化如图 4 所示. 在 50 ~ 90℃ 范围

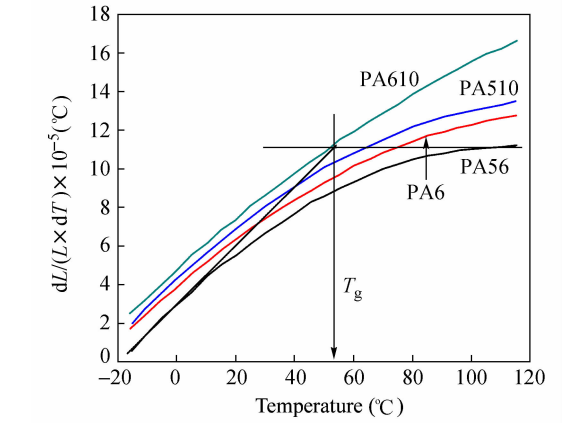


Fig. 2 Derivative linear expansion curves for different types of polyamides

内损耗因子峰对应的温度为聚酰胺的 T_g , 其结果列于表 2. 可以发现 PA56 具有最高的 T_g (80℃), 其次是 PA6 和 PA510, 最小的则是 PA610.

聚酰胺在 T_g 之前的 CLTE 与之后的 CLTE 存在显著的差异, 根据 T_g 前后的 CLTE 随温度变化的斜率交叉点可以得到其 T_g (如图 2 所示), 测得的 4 种聚酰胺的 T_g 数据列于表 2, 其中 PA6 和 PA610 的玻璃化转变温度与文献报道是基本一致的. DMA 测试的 T_g 明显高于热膨胀测试的数值, 这是由于 DMA 测试是在一定频率下测试的, 从而导致较高的 T_g .

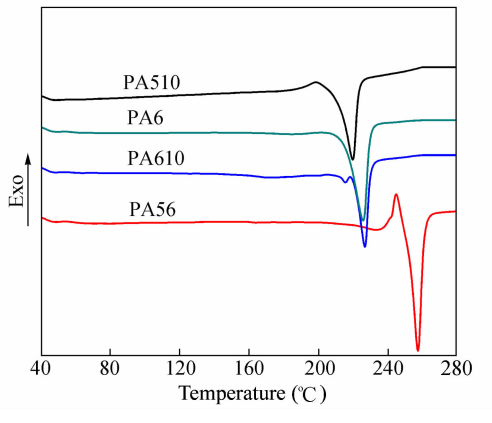


Fig. 3 Second heating curves for pure polyamides

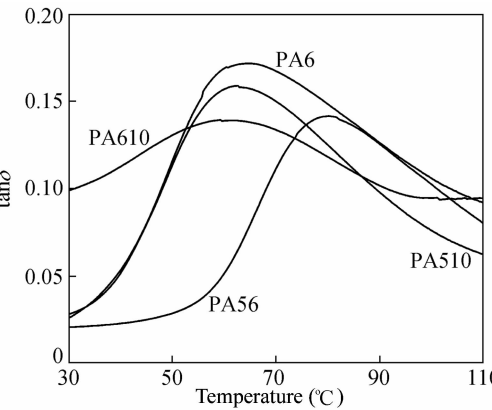


Fig. 4 The influences of temperature on the loss factors ($\tan\delta$) of different polyamides

Sample	T_g (°C)		T_m (°C)		Crystallinity X_c (%)	
	Thermal expansion	DMA	DSC	DSC	XRD	
PA56	54	80.0	257.4	—	28.4	
PA6	50	62.4	225.7	37.7	32.5	
PA510	48	60.4	219.8	—	18.9	
PA610	44	59.8	226.7	22.5	26.9	
PA1010	43 ^[13]		204 ^[12]	—	—	
PA11	42 ^[12]		186 ^[12]	—	—	

聚酰胺的 CLTE 计算的温度范围分为 3 个区间分别为 $-20 \sim 30^\circ\text{C}$, $30 \sim 90^\circ\text{C}$ 和 $90 \sim 120^\circ\text{C}$, 依次对应其玻璃化转变前的区域, 玻璃化转变区域以及玻璃化转变后的区域, CLTE 的计算结果列于表 3. 在 $-20 \sim 30^\circ\text{C}$ 区间内的 CLTE, 其次是在 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ 区间, 最大的则是 $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 区间.

图 5 所示为不同聚酰胺的 T_g 与不同温度区间的 CLTE 的关系. 随着聚合物 T_g 的提高, 其 CLTE 随之明显下降, 并且呈现良好的线性关系. 在高温区间 $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 的 CLTE 随 T_g 升高而下降的较快, 其次是 $30 \sim 90^\circ\text{C}$, 最小的是在 $-20 \sim$

30°C 区间. 此外, 尽管 DMA 测试的各聚酰胺 T_g 与 CLTE 并不呈现明显的线性关系, 但随着 T_g 的提高, 聚酰胺的 CLTE 有了明显的降低.

2.3 结晶行为对 CLTE 的影响

为进一步确定不同聚酰胺的晶型及结晶度, 其 WAXD 曲线如图 6 所示. 对于 PA6, 2θ 为 20° 和 23.7° 为其的 (200) 和 (002/202) α 晶面衍射峰, 2θ 为 21.5° 的衍射峰为 $\gamma(001)$ 晶面衍射峰, 说明该体系同时存在 α 晶型和 γ 晶型. 对于 PA610 聚

Table 3 The structure and the coefficients of linear thermal expansion (CLTE) of various polyamides in different temperature regions

Sample	Structure	N = CH ₂ /CONH	CLTE (10 ⁻⁵ /℃)		
			- 20 ~ 30℃	30 ~ 90℃	90 ~ 120℃
PA56	[(CH ₂) ₅ —NHCO—(CH ₂) ₄ —CONH]	4.5	3.9	9.5	10.8
PA6	[(CH ₂) ₅ —NHCO]	5	4.6	10.1	13.1
PA510	[(CH ₂) ₅ —NHCO—(CH ₂) ₈ —CONH]	6.5	5.5	10.9	14.0
PA610	[(CH ₂) ₆ —NHCO—(CH ₂) ₈ —CONH]	7	5.7	11.7	16.1
PA1010	[(CH ₂) ₁₀ —NHCO—(CH ₂) ₈ —CONH]	9	—	13.0 ^[12]	—
PA11	[(CH ₂) ₁₀ —NHCO]	10	—	15.0 ^[12]	—

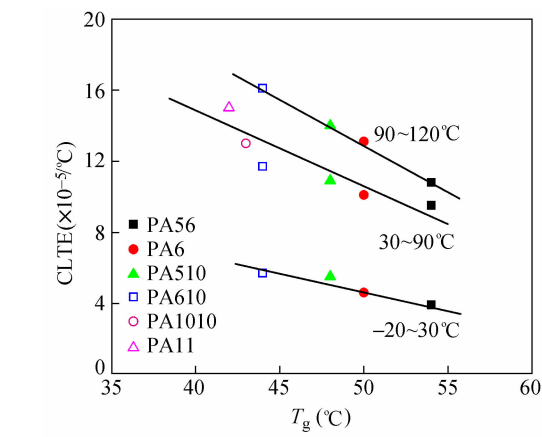


Fig. 5 The influences of the glass transition temperature (T_g) on the CLTE of the aliphatic polyamides in different temperature regions

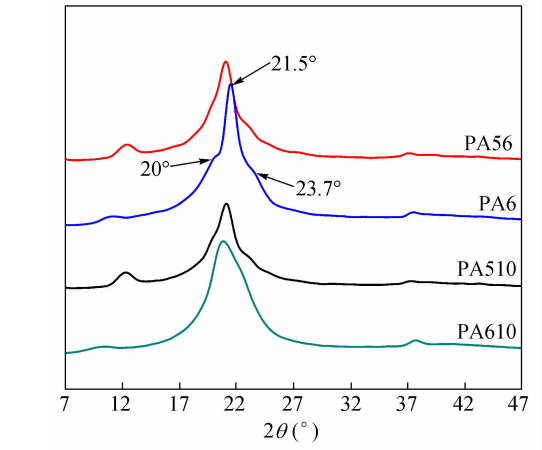


Fig. 6 WAXD patterns of different types of polyamides

合物 2θ 为 20.9° 是其 (100) α 晶面衍射峰,说明 PA610 以 α 晶型为主. PA56 和 PA510 均在 21.1° 附近存在强烈的 (020) α 晶面衍射峰,说明此两种聚酰胺也以 α 晶型为主^[14, 15]. 通过 XRD 分峰,计算得到 PA56, PA6, PA510 和 PA610 的结晶度及 DSC 法测得的 T_m 结果列于表 2. 其中 PA56 具有较高的熔融温度 (257.4°C), 最低的为 PA11 为 186°C . 脂肪族聚酰胺的熔融温度与其晶体结构以

及分子链间的相互作用有关. 聚酰胺易形成氢键,分子间的相互作用很强,但大量的研究表明在熔融温度以上,傅立叶红外仍然检测到大量氢键的存在,因此氢键对其熔融温度的影响不够明确^[16]. 此外,从表 2 和表 3 中可以发现聚酰胺的 T_m 和结晶度对 CLTE 影响不是很明确. 如 PA56 在不同温度均具有较低的 CLTE,但其结晶度却低于 PA6. PA610 具有较高的熔融温度,但其 CLTE 却比 PA6 和 PA510 都要高,这可能是由于聚酰胺的晶体结构差异不同所导致的.

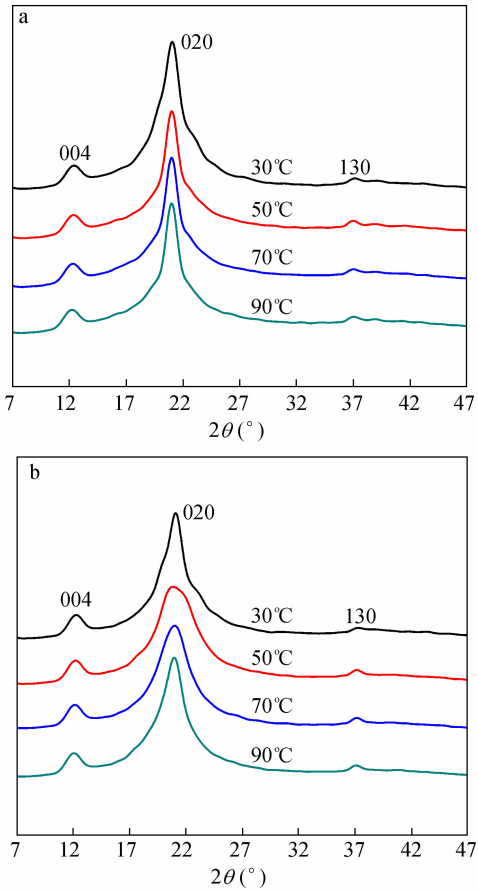


Fig. 7 WAXD patterns of different polyamides at various temperatures: (a) PA56 and (b) PA510

图 7 是 PA56 和 PA510 在不同温度下的

WAXD 谱图. PA56 和 PA510 的 α 晶型在 $2\theta \approx 12.6^\circ$, 21.1° 和 37.2° 分别对应于 (004), (020) 和 (130) 晶面衍射峰. 根据 WAXD 曲线分析和聚酰胺单斜晶系的晶面间距公式^[17]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{L^2}{c^2} - \frac{2HL\cos\beta}{ac} \right)$$

(1)

其中, a, b, c 为聚酰胺各晶轴, H, K, L 为晶面指数, d 为晶面间距, 并假定 PA56 和 PA510 α 晶型的 β 角在常温下时分别为 125.7° , 127.7° ^[14, 15]. 由此, 可以分别计算出不同温度下 a 轴, b 轴和 c 轴的晶胞参数, 并分别测算出室温下 PA56 的 3 个晶胞参数 ($a = 0.589 \text{ nm}$, $b = 0.842 \text{ nm}$ 和 $c = 3.458 \text{ nm}$) 和 PA510 ($a = 0.594 \text{ nm}$, $b = 0.842 \text{ nm}$ 和 $c = 3.579 \text{ nm}$), 该结果与文献报道是基本一致的^[14, 15]. 通过计算可分别获得 PA56 和 PA510 的晶胞 a 轴, b 轴和 c 轴的 CLTE 列于表 4. 对于半结晶聚合物, 其 CLTE 与聚合物的无定形部分和结晶部分有关, 假定聚合物的结晶部分在聚合物基体中呈现各向同性, Choy 提出其 CLTE 满足如下公式^[2]:

$$\alpha_{\text{iso}} = (1 - X)\alpha_{\text{am}} + \frac{X(2\alpha_{\text{cr}}^\perp + \alpha_{\text{cr}}^\parallel)}{3}$$

(2)

其中 α_{iso} , α_{am} 和 α_{cr} 分别为半结晶聚合物的 CLTE, 无定形部分的 CLTE 以及结晶部分的 CLTE, $\alpha_{\text{cr}}^\perp$ 和 $\alpha_{\text{cr}}^\parallel$ 分别为聚合物结晶部分垂直于和平行于分子链取向方向的 CLTE, X 为半结晶聚合物的结晶度.

不同聚酰胺晶胞 a 轴, b 轴和 c 轴的 CLTE 分别列于表 4. 假定晶胞在聚合物中分散呈现各向同性, 因此其线性热膨胀系数 α_{cr} 为 $1/3(\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c)$, 其中 α_a , α_b 和 α_c 分别为晶胞沿 a 轴, b 轴和 c 轴的热膨胀系数. 例如对于 PA610, 其结晶部分晶胞的热膨胀系数 α_{cr} 经计算为 $11.3 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$, PA610 的线性热膨胀系数为 $11.7 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$, 结晶度为 26.9%, 故其无定形部分平均的热膨胀系数 α_{am} 为 $11.9 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$. 对于其他聚酰胺, 也发现类似的现象. 通过对比不同的聚酰胺的无定形部分的 CLTE 和结晶部分的 CLTE, 我们发现在不同聚酰胺中, α_{cr} 比 α_a 略小, 但差别不是很大.

Table 4 CLTE of polyamide crystallographic axes

Sample	CLTE ($\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$) (30 ~ 90 $^\circ\text{C}$)				
	<i>a</i> -axis	<i>b</i> -axis	<i>c</i> -axis	α_{cr}	α_{am}
PA56	4.2	0	23.6	9.3	9.6
PA6 ^[10, 18]	7.0	-5.8	25.8	9.0	10.6
PA510	5.4	0	27.1	10.8	10.9
PA610 ^[19, 20]	7.1	30.7	-3.9	11.3	11.9

在聚酰胺的晶胞中与分子链平行方向的轴是靠原子间以化学键结合, 其它两个方向则分别靠氢键或分子间的范德华力结合. 对于 PA6 来说, 氢键结合的 a 轴热膨胀较小, 而范德华力结合的 c 轴热膨胀较大, 而以较强化学键结合的 b 轴沿分子链方向为负膨胀. 对于其他聚酰胺也发现同样的现象, 随着温度的升高, 与分子链平行的晶轴方向都产生明显的负膨胀或零膨胀. 因此, 聚合物分子链间的相互作用的不同会对其热膨胀行为会产生重要的影响.

2.4 氢键对 CLTE 的影响

在前面的讨论中, 我们发现聚酰胺的 CLTE 随着玻璃化转变温度的提高而明显的降低. 聚酰胺的玻璃化转变温度主要受其分子链间的氢键控制, 而氢键强度主要与聚合物本身中酰胺基含量有关. 聚酰胺中酰胺基所占的体积比可能也会对其 CLTE 产生重要影响. 对于上面所讨论的脂肪

族聚酰胺, 其分子链主要由亚甲基 (CH_2) 和酰胺基 (CONH) 组成, 因此我们可以把聚酰胺简化为 A_xB_y 结构, 其中 A 为亚甲基, 而 B 为酰胺基, x 和 y 分别为其体积分数. 随着 CH_2/CONH 比值的增大, 亚甲基所占的体积分数也随之提高. 不同脂肪族聚酰胺的结构如表 2 所示, 我们发现在 PA56 中 CH_2/CONH 比值最小, 而 PA11 的比值最大. 因此, 聚合物中酰胺基所占含量大, 则聚酰胺分子间形成的氢键密度较大, 导致其分子链柔顺性下降, T_g 提高.

图 8 所示为脂肪族聚酰胺中 CH_2/CONH 的比值对其不同温度区间 CLTE 的影响, 同样发现随着 CH_2/CONH 比值的下降, 聚酰胺的 CLTE 也随之降低. 在脂肪族聚酰胺中, 聚酰胺在不同温度区间的 CLTE 均与其分子链中 CH_2/CONH 的比值呈现良好的线性关系. 为了验证这个关系, 对先前文献报道中的数据进行整理获得 PA1010 和

PA11 的 CLTE 分别为 $13.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}^{[12]}$ 和 $15.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}^{[12]}$, 也较好的符合这个线性关系. 相对于其它聚酰胺, PA56 由于其亚甲基含量低, 而酰胺基含量大, T_g 较高, 导致其 CLTE 较低.

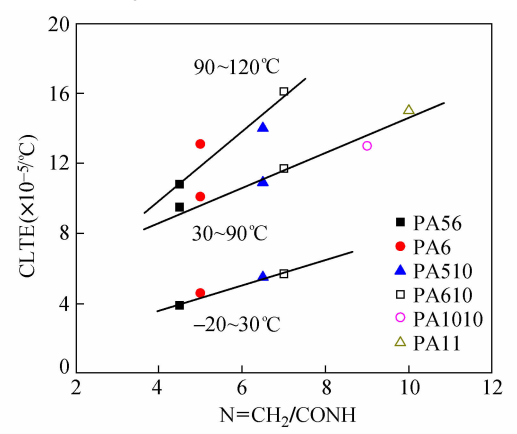


Fig. 8 The influences of structure unit ratio ($N = \text{CH}_2/\text{CONH}$) on the CLTE of the aliphatic polyamides in different temperature regions

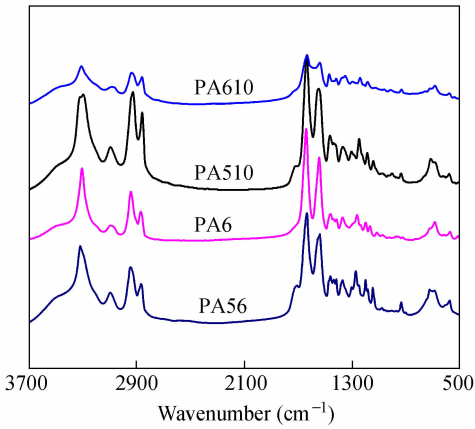


Fig. 9 FTIR spectroscopy of aliphatic polyamide at room temperature

为进一步研究聚酰胺在不同温度下氢键强度的变化, 不同温度下的红外光谱如图 9 和图 10 所示. 图 9 所示为不同脂肪族聚酰胺的常温下的红外光谱, 在 PA510 聚合物中, 在酰胺 A 带存在两个较为明显的吸收峰分别为 3293 和 3320 cm^{-1}

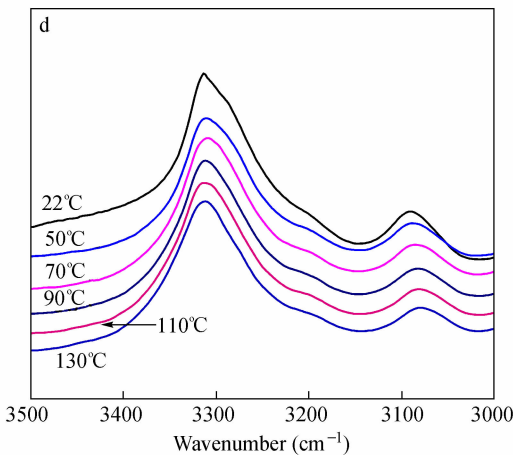
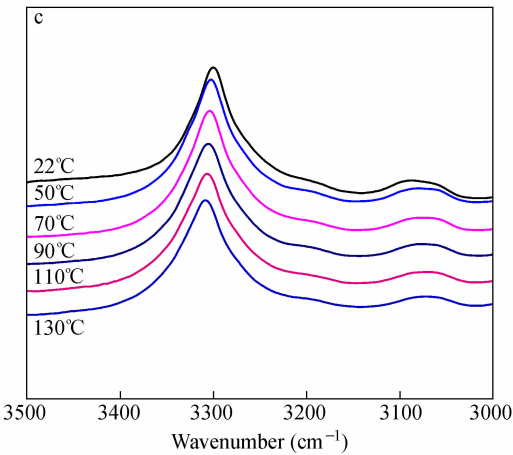
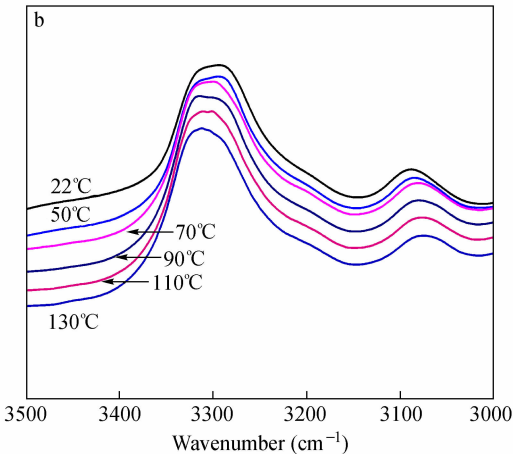
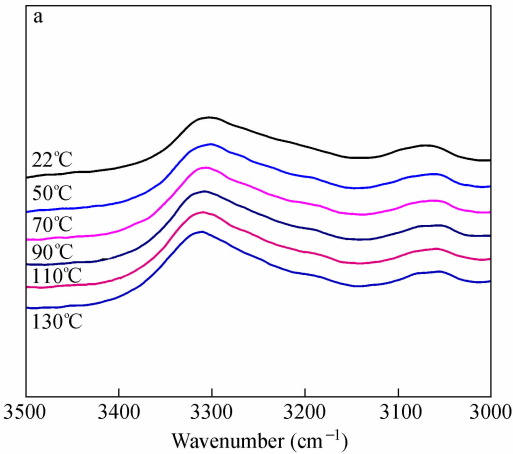


Fig. 10 The FTIR spectra of various types of polyamides in the frequency region of $3000 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$: (a) PA610, (b) PA510, (c) PA6 and (d) PA56

对应于结晶部分的和无定形部分的 N—H 的伸缩振动^[21, 22]。

图 10 所示为不同脂肪族聚酰胺在不同温度下在波数为 3000 ~ 3500 cm⁻¹ 的红外光谱。随着温度的升高,酰胺 A 带逐渐由低波数向高波数移动。酰胺 A 带的位置与脂肪族聚酰胺分子链间的氢键强度有直接关系,其吸收峰位置的变化反映脂肪族聚酰胺分子内部氢键强度的变化,氢键强度的减弱会导致酰胺 A 带的吸收峰位置向高波数区域移动^[16, 21]。此外,随着温度的升高,并没有发现 N—H 在 3450 cm⁻¹ 波数出现明显的吸收峰,这个峰对应于脂肪族聚酰胺中自由的 N—H 基团的振动吸收峰。这说明在升温的过程中,氢键逐渐变弱,但没有发生氢键的解离,聚酰胺的氢键密度在室温至 130℃ 区间内并没有发生改变。

图 11 所示为不同脂肪族聚酰胺中酰胺 A 带的峰位置不同温度下与常温的差值随温度的变化关系。PA610 和 PA510 随温度的升高,其酰胺 A 带吸收峰的位置从低波数迁移至高波数的速度最大,这表明其氢键强度的衰减程度是最大的,其次是 PA6, PA56 中氢键强度的衰减程度最小。在升温过程中,氢键强度的衰弱程度加剧会导致脂肪族聚酰胺分子链间的相互作用变的更小,CLTE 会变的更大。

3 结论

本文对不同脂肪族聚酰胺的热膨胀行为及其

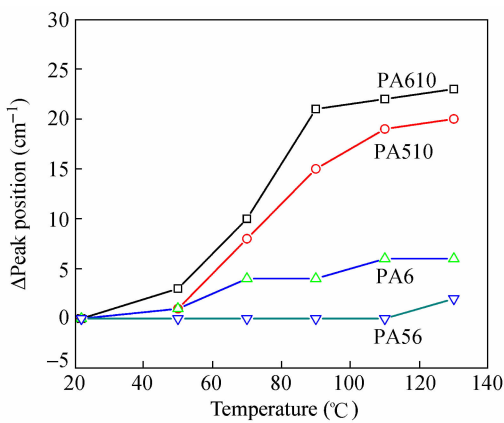


Fig. 11 The shift of peak position of amide A between high temperature and room temperature

影响因素进行了详细的讨论。相比较其它几种聚酰胺,PA56 其具有较低的亚甲基/酰胺基比例和较高的 T_g ,并在各个温度区间都表现出最低的 CLTE。研究发现脂肪族聚酰胺的熔融温度和结晶度对热膨胀系数的影响不是很明确。然而,通过红外光谱研究发现,较高的氢键密度和较弱的氢键强度衰减程度会导致脂肪族聚酰胺较低的 CLTE。此外,对于脂肪族聚酰胺体系,其 CLTE 和 T_g 或亚甲基/酰胺基比例存在线性关系,随着 T_g 的降低或亚甲基/酰胺基比例的升高,CLTE 增大。这种线性关系对脂肪族聚酰胺体系可能具有普遍意义,可以用来指导聚酰胺热膨胀系数的调控。

REFERENCES

- 1 Boyer R, Spencer R. J Appl Phys, 1945, 16(10): 594 ~ 6071
- 2 Choy C, Chen F, Ong E. Polymer, 1979, 20(10): 1191 ~ 1198
- 3 Choy C, Chen F, Young K. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1981, 19(2): 335 ~ 352
- 4 Choy C, Leung W, Ong E. Polymer, 1985, 26(6): 884 ~ 888
- 5 Mason P. Polymer, 1964, 5: 625 ~ 635
- 6 Fahmy A, Ragai A. J Appl Phys, 1970, 41(13): 5112 ~ 5115
- 7 Halpin J. J Compos Mater, 1969, 3(4): 732 ~ 734
- 8 Wu G, Nishida K, Takagi K, Sano H, Yui H. Polymer, 2004, 45(9): 3085 ~ 3090
- 9 Zhou Ting(周霆), Wu Guozhang(吴国章). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (9): 893 ~ 898
- 10 Wu G, Xu H, Zhou T. Polymer, 2010, 51(15): 3560 ~ 3567
- 11 Li Z, Xu S, Liu W, He S, Zhu C. J Appl Polym Sci, 2009, 113(5): 2805 ~ 2812
- 12 Jin Guozhen(金国珍). Engineering Plastics(工程塑料). Beijing(北京): Beijing Chemical Industry Press(北京化学工业出版社), 2001. 17 ~ 86
- 13 Zeng H, Gao C, Wang Y, Watts P, Kong H, Cui X, Yan D. Polymer, 2006, 47(1): 113 ~ 122
- 14 Morales L, Soto D, Franco L, Puiggali J. Polymer, 2010, 51(24): 5788 ~ 5798
- 15 Villaseor P, Franco L, Subirana J, Puiggali J. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1999, 37(17): 2383 ~ 2395
- 16 Schroeder L, Cooper S. J Appl Phys, 1976, 47(10): 4310 ~ 4317
- 17 Yin Jinghua(殷敬华), Mo Zhishen(莫志深). Modern Polymer Physics(现代高分子物理学). Beijing(北京): Scientific Press(科学出版

社), 2001. 442 ~ 443

- 18 Warfield R, Kayser E G, Hartmann B. *Die Makromolekulare Chemie*, 1983, 184(9): 1927 ~ 1935
- 19 Itoh T. *Jap. J Appl Phys*, 1976, 15(12): 2295 ~ 2306
- 20 Ramesh C. *Macromolecules*, 1999, 32(11): 3721 ~ 3726
- 21 Skrovanek D J, Painter P C, Coleman M M. *Macromolecules*, 1986, 19(3): 699 ~ 705
- 22 Li L, Yang G. *Polym Int*, 2009, 58(5): 503 ~ 510

THERMAL EXPANSION BEHAVIOR OF ALIPHATIC POLYAMIDES

Jian-di Jiang, Kun Zhang, Chong-yang Liu, Guo-zhang Wu

(*Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science & Technology, Shanghai 200237*)

Abstract The influences of the glass transition temperature, the crystallization behavior and the hydrogen bond strength on the thermal expansion behavior of four types of aliphatic polyamides were studied in details by thermal expansion test, differential scanning calorimetry (DSC), wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). DSC and X-ray diffraction results showed that the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) of crystalline part is lower than that of amorphous part for different types of aliphatic polyamides. However, the influences of the melting temperature and crystallinity of the aliphatic polyamide on CLTE are not clear. Polyamide 56 (PA56) owning a higher glass transition temperature and a lower ratio of methylene/amide groups (CH_2/CONH) shows a much lower CLTE value than other aliphatic polyamides. Further experimental results showed that when all of these specimens were prepared under the same procedure and conditions, a linear relationship between CH_2/CONH ratio or glass transition temperature and CLTE could be obtained for the aliphatic polyamide systems. It was found that a further decrease in CLTE could be achieved either by increasing T_g or by decreasing the CH_2/CONH ratio of the polyamide chains. FTIR results confirmed that the density and strength of hydrogen bonds are the key factors influencing the thermal expansion behavior of aliphatic polyamides.

Keywords Polyamides, Thermal expansion, Hydrogen bond