

降低热塑性塑料热膨胀系数的研究进展

吴银财, 郑嘉玮, 宁冲冲, 崔益华

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 综述了国内外关于降低热塑性塑料热膨胀系数的主要方法,按添加物的种类分为:一般颗粒材料填充改性、空心玻璃微珠填充改性、负热膨胀系数材料填充改性、稀土氧化物填充改性、高热稳定性材料填充改性、橡胶共混改性、多种材料混杂复合改性等。对未来降低热塑性塑料热膨胀系数的发展方向进行了展望。

关键词: 热塑性塑料; 热膨胀系数; 填充改性; 研究进展

中图分类号: TQ325.14

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)12-0112-04

Research Progress of Lowing Thermal Expansion Coefficient of Thermoplastic Plastics

Wu Yincui, Zheng Jiawei, Ning Chongchong, Cui Yihua

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract : Main methods of lowing the thermal expansion coefficient of thermoplastic plastics at home and abroad were summarized. According to the types of additives the methods could be divided into the following categories : general granular materials filling modification, hollow glass bead filling modification, materials with negative thermal expansion coefficient filling modification, rare earth oxide filling modification, high thermal stability materials filling modification, rubber blending modification, a variety of materials hybrid mixing modification and so on. The future development trend of lowing the thermal expansion coefficient of thermoplastic plastics was prospected.

Keywords : thermoplastic plastic ; thermal expansion coefficient ; filling modification ; research progress

热塑性塑料是一类应用最广的塑料,是以热塑性树脂为主要成分,并添加各种助剂配制而成。在一定的温度条件下,它能软化或熔融成任意形状,冷却后形状不变,这种状态可多次反复而始终具有可塑性,且这种反复只是一种物理变化,实际应用方便。它已经被广泛应用于工业、农业、国防及人们日常生活的各个领域,在某些方面已经取代了金属材料。但由于热塑性塑料具有成型收缩率、热膨胀系数大等缺点,限制了其在某些方面的应用。降低热塑性塑料的热膨胀系数,提高其尺寸稳定性,一方面可减少与其它装配件的错配及装配间隙,美化装配效果;另一方面可减少热膨胀所带来的装配件之间的机械应力,从而减少因机械应力所产生的微裂纹,提高制品的安全性及使用寿命。因此,关于降低热塑性塑料热膨胀系数的研究有着极其重要的意义。

1 降低热塑性塑料热膨胀系数的方法

热塑性塑料的热膨胀系数一般远高于无机材料,通常可采用热膨胀系数较低的无机材料来填充改性,以降低其热膨胀系数。目前国内外关于降低热塑性塑料热膨胀系数的方法按添加物的种类分为一般颗粒材料填充改性、空心玻璃微珠填充改性、负热膨胀系数材料填充改性、稀土氧化物填充改性、高热稳定性材料填充改性、橡胶共混改性、多种材料

混杂复合改性等。此外,外界因素对热塑性塑料的热膨胀系数也有一定的影响。

1.1 一般颗粒材料填充改性

一般颗粒材料填充改性是指在热塑性树脂中加入一定量的无机材料、有机材料来提高其刚性、耐热性及尺寸稳定性等,不仅可以降低成本,而且大大扩展了热塑性塑料的应用范围。填充热塑性树脂常用的无机材料有有机蒙脱土(OMMT)、云母、滑石粉、陶瓷颗粒等;常用的有机材料有木粉、稻壳粉、花生壳粉等。

赵若飞等^[1]研究了云母和玻璃纤维(GF)复合增强聚丙烯(PP)复合材料。结果表明,PP复合材料的强度和模量与云母的含量有密切关系,而且云母填充PP后降低了PP的热膨胀系数。

陈宇等^[2]研究了层状OMMT填充PP无规共聚物(PP-R),当填充量为10%时,PP-R/OMMT的热膨胀系数由 $1.58 \times 10^{-4} / \text{K}$ 下降到 $1.01 \times 10^{-4} / \text{K}$,降低约50%。彭少贤等^[3]在PP-R中加入50%的层状OMMT,PP-R的热膨胀系

联系人: 崔益华,教授,博士生导师,主要从事高分子复合材料的研究

收稿日期: 2012-09-17

数可由 $1.5 \times 10^{-4} / \text{K}$ 下降到 $0.5 \times 10^{-5} / \text{K}$, 降低了 67%。

T. Joseph 等^[4] 在聚四氟乙烯 (PTFE) 中添加 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, 当 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ 的体积分数为 0.5% 时, PTFE 的热膨胀系数可由 $11 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 下降到 $3.8 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$, 降低了 65%。G. Subodh 等^[5] 也在 PTFE 中添加 $\text{Sr}_2\text{Ce}_2\text{Ti}_5\text{O}_{16}$, 当 $\text{Sr}_2\text{Ce}_2\text{Ti}_5\text{O}_{16}$ 的体积分数为 0.6% 时, PTFE 的热膨胀系数可由 $9.93 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 下降到 $3.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$, 降低了 65%。

I. A. Polec 等^[6] 在 PP 中填充木粉制成木塑复合材料。研究表明, 当木粉的质量分数为 40% 时, PP 木塑复合材料的热膨胀系数可由 $80 \times 10^{-6} / \text{K}$ 下降到 $5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。

但采用热膨胀系数小的无机材料、有机材料填充热膨胀系数大的塑料时, 由于组分间热膨胀系数不匹配, 会产生以下几种效应^[7]:

(1) 从加工成型温度或固化温度冷却时, 由于树脂基体收缩量大, 填充材料受到挤压作用, 树脂基体与填充材料紧紧地贴在一起, 虽然界面粘结强度较差, 但只要没有很大的外力作用或外力作用时间不长, 填充改性塑料的弹性模量变化不大;

(2) 填充材料表面附近的树脂基体可能受到切线方向较大的拉力, 模量可能要比预计值小, 相对模量 G_c / G_m 将随温度升高而变大; 如果树脂基体受到的这种收缩应力过大, 可能会使树脂基体产生裂纹, 导致填充改性塑料强度下降;

(3) 填充改性塑料的热膨胀系数比相应纯基体树脂的小得多, 可以使成型收缩率降低, 提高制品的尺寸稳定性;

(4) 对于长径比大的填充材料, 在填充改性塑料中通常呈一定形式、一定程度的取向, 这样沿取向方向和垂直于取向方向的热膨胀系数就会有差异, 随温度变化易出现“挠曲”现象, 制品的尺寸稳定性因此而变差;

针对以上几个效应, 在填充改性热塑性塑料时, 应要控制好填料的填充量、形状、大小等因素。

近年来, 利用纳米材料填充热塑性塑料, 开发具有特定功能的复合材料, 已经成为热塑性塑料填充改性的新方向。纳米粒子是指尺寸介于 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的固体颗粒。填充粒子的粒径越小, 比表面积越大, 与热塑性塑料基体树脂的界面结合力越强, 可得到性能越优异的复合材料。与传统的热塑性塑料填充共混相比, 纳米增强热塑性复合材料具有更好的刚性, 并且保持了良好的低温冲击性。研究表明, 填充质量分数 5% 的纳米材料与填充质量分数 25% 的滑石粉所得复合材料的刚性相当, 而且热塑性纳米复合材料还具有较好的尺寸稳定性和较低的线膨胀系数^[8]。D. Olmos 等^[9] 在低密度聚乙烯 (PE-LD) 中添加纳米二氧化硅 (n-SiO_2), 制成薄膜样品, 研究表明, 随 n-SiO_2 含量的增加 PE-LD 的热膨胀系数逐渐下降, 当其质量分数为 20% 时, PE-LD 的热膨胀系

数下降了 40%。

1.2 空心玻璃微珠填充改性

空心玻璃微珠是由钠硼硅酸盐材料经特殊工艺制成的薄壁、封闭小球, 具有低密度、低导热、耐高温、热稳定性好、热膨胀系数低等特点, 可作为一种新型填充材料应用于塑料工业中。因为玻璃微珠的热膨胀系数小且分散性好, 所以用其填充热塑性塑料可制得力学性能优良和低热膨胀系数的聚合物基复合材料^[10]。

章刚等^[11] 在热塑性聚酰亚胺 (PI-T) 中加入空心玻璃微珠, 当其质量分数为 30% 时, PI-T 的热膨胀系数由 $5.5 \times 10^{-5} / \text{K}$ 降低到 $4.4 \times 10^{-5} / \text{K}$, 下降了 20%。

胡福田^[12] 在 PTFE 中加入空心玻璃微珠, 当其质量分数为 0.43% 时, PTFE 的热膨胀系数由 $11 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 降低到 $6.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, 下降了 40.9%。

1.3 负热膨胀系数材料填充改性

采用负热膨胀系数材料填充改性, 通过共混可制得低热膨胀系数的热塑性塑料。常用的负热膨胀系数的无机粒子有 ZrW_2O_8 , HfW_2O_8 , PbTiO_3 , ZrV_2O_7 , $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 等。将具有负热膨胀的无机粒子添加到热塑性塑料中, 能在一定程度上降低其热膨胀系数且可大大增强材料的抗热冲击性能。例如将 ZrW_2O_8 与聚合物复合制成 ZrW_2O_8 填充聚合物基复合材料, 该新型材料因具有低热膨胀性而有效弥补了聚合物材料因热膨胀系数大而带来的缺陷^[13]。

L. M. Sullivan 等^[14] 研究聚对苯二甲酸乙二酸酯 (PET) / ZrW_2O_8 复合材料。结果表明, 当 ZrW_2O_8 体积分数为 30% 时, PET 的热膨胀系数由 $9.4 \times 10^{-6} / \text{K}$ 降低到 $5.6 \times 10^{-6} / \text{K}$, 下降了 40.4%。

A. Chandra 等^[15] 在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中加入 PbTiO_3 , 制成 PMMA / PbTiO_3 薄膜。结果表明, 当加入质量分数 20% 的 PbTiO_3 时, PMMA 的热膨胀系数由 $3.8 \times 10^{-4} / \text{K}$ 降低到 $1.1 \times 10^{-4} / \text{K}$, 下降了 71%。

1.4 稀土氧化物填充改性

在有机高分子材料领域, 稀土氧化物常作为高分子材料的催化剂, 而稀土氧化物作为填料用于改善高分子材料的热膨胀系数较少为人们所关注, 某些稀土氧化物可以有效地改善热塑性塑料的热膨胀系数。

王增林等^[16] 在 PP 中添加稀土氧化物, 结果表明, 加入质量分数 1% 氧化钕 (Nd_2O_3) 后, 在 $80 \sim 140 ^\circ\text{C}$ 温度范围内 PP 的热膨胀系数由 $1.3 \times 10^{-4} / \text{K}$ 降低到 $1 \times 10^{-7} / \text{K}$ 。加入质量分数 1% 氧化钬 (Ho_2O_3) 后, 在 $30 \sim 70 ^\circ\text{C}$ 温度范围内 PP 的热膨胀系数由 $1.3 \times 10^{-4} / \text{K}$ 降低到 $1.4 \times 10^{-5} / \text{K}$ 。

1.5 高热稳定性材料填充改性

高热稳定性材料是指其本身具有较低的热膨胀系数或

在某一方向上具有较低的热膨胀系数及良好的尺寸稳定性。结果表明,降低热塑性塑料的热膨胀系数并不是各方向均衡的,某些方向的热膨胀系数下降而其它方向的热膨胀系数可能反而上升。例如纤维材料受热时在轴向上产生松弛,由原来的绷紧状态变成松弛状态,从而使轴向呈负热膨胀特性而垂直于轴向却稍有膨胀。再如,石墨受热时,由于碳原子的热运动,使得原本平整的石墨片层结构呈凹凸的片层结构,结果使得石墨沿片层方向呈负热膨胀,而垂直于片层方向却稍有膨胀。因此,这种高热稳定性的材料可以用于设计某一方向具有低热膨胀特性的材料。

K.Kalaitzidou等^[17]在PP中加入质量分数3%的膨胀石墨薄片(xGnP),使PP/xGnP的热膨胀系数在流动方向、横向方向降低20%~25%,在厚度方向却稍有膨胀。这是由于当PP/xGnP受热时,xGnP层结构由于碳原子的热振动呈现凹凸的片层结构,所以其在平面二维方向有所收缩而在厚度方向稍有膨胀,才使得PP/xGnP的热膨胀系数在流动方向、横向方向降低,在厚度方向却稍有膨胀。

来育梅等^[18]在PI-T中加入GF、碳纤维(CF)等高强度、高热稳定性的填料。当加入质量分数30%的GF时,PI-T热膨胀系数由 5.699×10^{-5} /K降低到 4.998×10^{-5} /K。当加入质量分数30%的CF时,PI-T热膨胀系数由 5.699×10^{-5} /K降低到 4.496×10^{-5} /K。这是由于GF、CF具有高的强度、刚性、良好的尺寸稳定性及较低的热膨胀系数。在PI-T中加入纤维时,纤维与基体材料之间具有较强的粘附力,在复合材料内部高分子链与纤维互穿混合,聚合物除了要克服相邻链段之间的内聚力还要克服与纤维之间的摩擦力,聚合物分子的热运动在一定程度上受到了抑制,从而降低了热膨胀系数。Xi Z.等^[19]在PTFE中填充GF,结果表明,在流动方向上PTFE的热膨胀系数随GF填充量的增加而降低,当填充量为20%时,其热膨胀系数降低约40%。

1.6 橡胶共混改性

橡胶共混改性是指将橡胶与热塑性塑料共混,以改善热塑性塑料的性能。最近,吴国章^[20]提出“橡胶填充法制备低膨胀高分子合金”的设计思路。基本原理是利用橡胶的高膨胀、低模量特性,通过精密控制塑料与橡胶共混体系的层状共连续结构形态,促使材料的热膨胀集中在厚度方向上,从而大幅度降低材料的面向热膨胀系数。研究发现,当橡胶质量分数超过20%时,这些增韧体系就有可能形成层状共连续结构,沿流动方向的线性热膨胀系数显著降低。

吴国章等^[20]研究了不同配比的PP/乙丙橡胶(EPR)共混合金。结果表明当EPR含量小于20%时,PP共混体系的热膨胀系数缓慢上升,但超过20%后急剧下降,这个过程一直持续到EPR含量达到70%,PP的线性膨胀系数由

13.5×10^{-5} /℃降低到 4.3×10^{-5} /℃,下降了67.4%,在这个过程中未添加任何无机填料。此外,吴国章等^[21]还研究了尼龙(PA)/氢化(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)共聚物(SEBS),研究结果跟PP/乙丙橡胶(EPR)的变化规律一样,当SEBS质量分数为40%时,PA6的热膨胀系数由 12×10^{-5} /℃降低到 8.0×10^{-5} /℃,降低了33.3%。

M.Ono等^[22]研究了PP/(乙烯-辛烯)共聚物(POE)共混体系,研究发现当橡胶质量分数达到30%时,体系沿流动方向的热膨胀系数降低到 6×10^{-5} /K。此外,M.Ono等^[23]还研究了PP/环氧树脂(EP)、PP/乙烯丁烯聚合物(EB)、PP/POE的热膨胀系数,研究结果发现EP、EB、POE改性PP的热膨胀系数和方向有关,在横向方向、流动方向的热膨胀系数低但是在法线方向的热膨胀系数却增加了。江建第等^[24]研究了PP/POE体系,通过采用调控黏度比和改变成型加工方法制备了相同组分下热膨胀系数各异的PP/POE合金,研究结果表明随着橡胶相的加入,模压成型的PP/POE合金的热膨胀系数较纯PP高,但注射成型的PP/POE合金的热膨胀系数则显著降低。通过对不同熔体黏度的PP与POE组合,结果表明,PP/POE合金的热膨胀系数最低可达到 4.37×10^{-5} /℃,相对于纯PP热膨胀系数(10×10^{-5} /℃)降低了56.3%。这是由于橡胶相的热膨胀系数大且体系为海岛结构,在注塑试样中,体系从海岛结构向层状共连续结构转变,体系沿流动方向的热膨胀系数有明显降低,并随黏度比的减小而下降。从分析可知,可以通过调控体系黏度比的方法使之形成稳定而不易破裂的层状结构,最终达到减小热膨胀系数的目的。

1.7 多种材料混杂复合改性

多种材料混杂复合改性是指由几种刚性无机或有机粒子之间或与橡胶弹性体复合改性来达到降低热塑性塑料热膨胀系数的目的。常用的复合体系有OMMT、SiO₂、TiO₂、CaCO₃等相互混杂复合或与POE、聚烯烃热塑性弹性体(TPO)等相互混杂复合改性。

应继儒等^[25]采用纳米OMMT、云母和滑石粉混杂复合增强体系对PP-R进行改性,结果表明,纳米复合增强体系使PP-R的热膨胀系数由 1.6×10^{-4} /K降低到 0.84×10^{-4} /K,降低近47.5%。若复合增强体系再经过取向后其热膨胀系数由 1.6×10^{-4} /K降低到 0.45×10^{-4} /K,降低近71.8%。

1.8 其它改性方法

除了填充与共混改性可以有效地降低热塑性塑料的热膨胀系数外,外界因素也会影响热塑性塑料的热膨胀系数。张巍巍等^[26]通过变化压力、体积、温度等参数对PP的热膨胀系数进行比较计算,发现压力、体积、温度等参数不同,最终PP的热膨胀系数不同。所以为了获得低热膨胀系数的热

塑性塑料,有必要控制好相应的加工参数及外界因素。

此外,填充粒子的大小及分布也会影响热塑性塑料的热膨胀系数。邓志伟等^[27]用不同粒径大小的滑石粉填充聚氯乙烯(PVC),研究表明,滑石粉的加入能明显降低PVC的热膨胀系数,滑石粉的添加量越多、颗粒越小,降低越明显。当用37 μm 质量分数5%的滑石粉填充PVC时,其热膨胀系数为 $6.57 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$,用37 μm 质量分数30%的滑石粉填充PVC时,其热膨胀系数为 $4.82 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$,而用10 μm 质量分数30%的滑石粉填充PVC时,其热膨胀系数为 $3.62 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$,相对于37 μm 相同质量分数的滑石粉,其热膨胀系数降低了24.9%。

2 结语

热塑性塑料的热膨胀系数是其重要的物理参数,由于热塑性塑料的热膨胀系数大于金属从而阻碍其代替金属材料在机械工业中的应用,降低热塑性塑料的热膨胀系数可拓宽其在某些领域的应用。

随着社会的发展,人们对低热膨胀系数热塑性塑料的需求越来越高。现阶段降低热塑性塑料热膨胀系数的有效方法主要还是填充改性,主要是挖掘有效的填充材料以达到用最少的填料获得最佳的填充效果。此外,应积极开发低热膨胀型热塑性塑料基体,使之更好地服务于现有的应用,并为将来开发超低热膨胀系数的热塑性塑料做好储备。

参考文献

- [1] 赵若飞,等.材料研究学报,2002,16(2):141-145.
- [2] 陈宇,等.建筑材料学报,2005,8(4):393-399.
- [3] 彭少贤,等.现代塑料加工应用,2003,15(6):1-3.
- [4] Joseph T, et al. J Mater Sci : Mater Electron, 2011, 22 : 1 000-1 009.
- [5] Subodh G, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108 : 1 716-1 721.
- [6] Poléc I A, et al. Composites Science and Technology, 2012, 72 : 1 436-1 442.
- [7] 杨明山. 聚丙烯改性及配方[M]. 北京: 化学工业出版社. 2009, 124-125.
- [8] 晋日亚,等. 中国塑料, 2001, 15(2): 20-23.
- [9] Olmos D, et al. European Polymer Journal, 2011, 47 : 1 495-1 502.
- [10] 梁基照,等. 现代塑料加工应用, 2005, 17(3): 35-37.
- [11] 章刚,等. 工程塑料应用, 2005, 33(12): 13-15.
- [12] 胡福田. 高性能聚四氟乙烯覆铜板研究[D]. 广东: 华南理工大学, 2005.
- [13] Tani J I, et al. Wiley Interscience, 2007, 10 : 3 343-3 347.
- [14] Sullivan L M, et al. Chem Mater, 2005, 17 : 2 136-2 141.
- [15] Chandra A, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2007, 292 : 295-301.
- [16] 王增林,等. 稀土, 1994, 15(2): 13-17.
- [17] Kalaitzidou K, et al. Carbon, 2007, 45 : 1 446-1 452.
- [18] 来育梅,等. 塑料工业, 2005, 33(10): 41-43.
- [19] Xi Z, et al. Composites : Part A, 2012, 43 : 1 999-2 006.
- [20] Wu Guozhang, et al. Polymer, 2004, 45 : 3 085-3 090.
- [21] Wu Guozhang, et al. Polymer, 2010, 51 : 3 560-3 567.
- [22] Ono M, et al. Polymer, 2005, 46 : 4 899-4 908.
- [23] Ono M, et al. Rohstoffe Und Anwendungen, 2006, 12 : 574-581.
- [24] 江建第,等. 工程塑料应用, 2010, 38(5): 6-9.
- [25] 应继儒,等. 塑料科技, 2004, 161(3): 29-31.
- [26] 张巍巍,等. 应用化学, 2004, 21(8): 757-761.
- [27] 邓志伟,等. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(4): 77-80.

IAC 吹塑发泡技术用于汽车 HVAC 管件

美国国家汽车零部件 IAC 集团近来推出新型吹塑发泡工艺,用于成型采暖、通风及空气调节 HVAC(系统管道部件)。

该项技术源头来自于全球发泡塑料供应商 JSP,目前 IAC 集团已经获得技术许可用于北美客户项目。根据公司官方消息,未来将有整车企业的 2014 款车型应用该技术。

该创新工艺及专利材料尽可能利用了现有吹塑设备,因而将修改需求降至最低。IAC 集团位于肯塔基州 Madisonville 市的制造厂将为该项目提供空气管道零部件,预计年产量将超过 10 万套。

吹塑发泡技术可用于高密度聚乙烯等材料制成的空气管件,最多可减重 50%。总体而言,吹塑发泡技术主要涵盖如下几个优点:

消除了对二次发泡件的需求,减少了典型的吹塑工艺中所需零件的总数,从而降低了制造总成本;

发泡材料可有效吸收 BSR(振动声、摩擦声和敲击声)等各类噪声,当气流经过管件时消除约 30% 的气流噪音,从

而明显提高车辆的 NVH(噪声、振动和声振糙度)特性;

与传统吹塑管件相比,吹塑发泡管件在水汽冷凝比率方面有效缩减了 35%;吹塑发泡材料还改进了热力性能,隔热性能较传统吹塑材料更佳;

吹塑发泡材料制成的 HVAC 系统管件所固有的声学安静特性能够满足当代车舱内饰静音需求,可用于免提通讯设施和声音辨识系统,配备车载导航及信息娱乐系统。

除了 HVAC 系统零部件之外, IAC 未来还准备将吹塑发泡材料应用推广到其它汽车应用,以推动车辆减重降噪的改进。(慧聪网)

帝斯曼推出无卤阻燃聚酰胺

帝斯曼公司针对电子市场近日推出全新的无卤阻燃级别聚酰胺系列 Stanyl SC50 和 Stanyl MC50。该系列产品能够确保生产连接器、插座和电子元件的厂商充分享受 Stanyl 的优点,如良好的韧性、高流动性等。此外,该产品还采用先进技术解决了其它耐高温聚酰胺所面临的问题,如拥有比传统无卤耐高温聚酰胺材料更加出色的高流动性和薄壁强度。

(色母粒)