

某些形状记忆热收缩材料的研究进展

蒲 侠 周彦豪 张兴华 童速玲

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510643)

摘要 综述了交联聚乙烯、(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物、(乙烯/丙烯酸乙酯)共聚物、含氟聚合物、反式1,4-聚异戊二烯等具有形状记忆功能的热收缩材料的研究现状,分析了其形状记忆机理,介绍了这些热收缩材料在包装材料、电线电缆、电子器件和医疗器材等领域的应用。

关键词 形状记忆 热收缩材料 聚合物

形状记忆聚合物是一种新型功能高分子材料,自 20 世纪 80 年代以来引起了人们的极大兴趣,并得到了迅速发展。依据其实现记忆功能的条件不同,可分为感温型、感光型和感酸碱型等多种。感温型形状记忆聚合物一般是指将已赋形的交联或具有多相结构的高分子材料加热到一定的温度,并施加外力使其变形,在变形状态下冷却、冻结应力,当再加热到一定温度时,材料的应力释放并自动恢复到原来的赋形状态的高分子材料。目前,研究最多并投入使用的主要是这类形状记忆高分子材料,也叫热收缩材料。具有形状记忆功能的热敏性高分子材料主要有聚烯烃、聚氨酯(PUR)^[1,2]、聚酯^[3,4]等。关于 PUR 类热收缩材料已有较多报道,而且封严等^[5]已对近几年具有形状记忆功能的 PUR 材料的研究进展作了详细总结,在此不再赘述。

1 形状记忆的机理及其过程^[6,7]

经对已发现的形状记忆聚合物的结构进行分析发现, 这些聚合物都具有两相结构, 即由记忆起始形状的固定相和随温度变化而可逆地固化、软化的可逆相组成。固定相一般为具有交联 (如辐射交联) 结构的无定形区; 也可以是熔点 (T_m) 或玻璃化转变温度 (T_g) 较高的一相在较低温度时形成的分子缠绕。这类形状记忆聚合物有高分子量聚降冰片烯、聚己内酯等。它们的形状记忆过程可表示为:

$$\begin{array}{c}
 L \quad T > T_{\text{g}} \text{ 或 } T > T_{\text{m}} \quad L + \Delta L \quad T < T_{\text{g}} \text{ 或 } T < T_{\text{m}} \quad L + \\
 \text{固定形变} \\
 \Delta L \quad T > T_{\text{g}} \text{ 或 } T > T_{\text{m}} \quad L \\
 \text{形变回复}
 \end{array}$$

聚乙烯 (PE)、聚氯乙烯 (PVC) 等聚合物具有柔软的长链结构, 所以易于互相缠结, 而且长短不一。这种结构特点决定了它们的宏观结构是结晶与无定形两种结构共存体系。聚合物未经交联时, 一旦加热则表现为暂时的流动性质, 观察不出记忆特性; 而交联后原来的线性结构转变成三维网状结构, 加热到其熔点以上时不再熔化, 而且在很宽的温度范围内表现出弹性体的性质, 在 T_g 以下链段冻结, 表现不出记忆特性; 在 T_g 以上时运动单元得以解冻、开始运动。受力时链段伸展开来, 外力除去后又可恢复原状, 此种现象称之为高弹形变。由链段运动所产生的高弹形变是聚合物具有形状记忆功能的先决条件。此外, 高弹形变是靠大分子构象的

改变来实现的,当构象的改变跟不上应力的速度时,则将出现滞后现象。这种形变变化落后与应力变化的滞后现象也是具有形状记忆功能的一个条件。当将一种已赋形的高分子材料加热到高弹态并施加应力以产生形变,然后快速冷却使其高分子链冻结至玻璃态,这时尚未完成的可逆形变必然以内应力的形式被冻结在大分子链中。如果再将高分子材料加热至高弹形变,那么未完成的可逆形变将在内应力的驱使下完成,在宏观上就导致材料自动恢复到原来的状态,这就是形状记忆功能的本质。

2 某些形状记忆热收缩材料的研究现状

早在上世纪五六十年代,人们热衷于金属记忆功能的研究,而对聚合物也有的记忆功能并未给予足够的重视。直至70年代,美国国家航天总局考虑到聚合物材料在航空领域的潜在应用价值才对不同牌号的PE辐射交联后的记忆特性进行了仔细的研究,证实了辐射交联PE的形状记忆功能,这才引起人们的关注。此后,美国一公司相继将交联聚烯烃类形状记忆聚合物商品化,使其得到广泛应用。我国中科院长春应用化学研究所、西北核技术研究所等单位于80年代后期对这种形状记忆聚合物也有研究和生产。近年来又先后发现了聚降冰片烯^[8]、反式1,4-聚异戊二烯、(苯乙烯/丁二烯)共聚物^[9]、PVC、(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)及一些酯类也具有明显的形状记忆功能,并有许多潜在的应用市场。

2.1 交联聚乙烯类

PE 类多为结晶性聚合物, 利用物理法(如辐射)或化学法(如过氧化物)交联后被加热到熔点以上时不再熔融而呈高弹态, 因而可施加外力作用使其变形, 在其变形的状态下, 快速冷却结晶, 未恢复的形变以内应力的形式存在于聚合物内, 当再加热至熔点以上时, 应力得以释放, 材料恢复原形状, 完成一个记忆循环。国内外对 PE 类聚合物的交联技术已有很多研究。物理交联主要采用辐射方法^[10], 以电子加速器或放射性元素⁶⁰Co 作能源对高分子材料进行照射达到交联的目的。化学交联主要是以过氧化物作为交联剂或采用硅烷交联技术^[11]。

交联 PE 热收缩材料^[12]除了具有形状记忆功能外,还具有优良的电气绝缘、物理力学性能和耐化学药品性。这种热收缩材料的长期使用温度在 $-40 \sim 125^{\circ}\text{C}$, 短期使用温度可达 150°C , 起始收缩温度为 60°C , 110°C 左右很快收缩到原状态。但在某些情况下,由纯 PE 制备的热收缩材料的性能可能满足不了工程技术的要求,而选用其它形状记忆聚合物的成本又太高或根本不合适,这时可考虑以 PE 为基体,通过 PE 与其它聚合物或功能性填料的共混来达到目的。朱光明等^[13]将 PE 与(乙烯/丙烯)共聚物(E/P)共混,经辐射交联制备了柔软、耐老化的热收缩材料,测得了 E/P 含量和不同辐射剂用量下的共混物的力学性能和凝胶含量,确定了共混物辐射交联的合适剂量。他们^[14]还将 PE、氯化聚乙烯(PE-C)与 BaTiO_3 共混,并经辐射交联制备了 BaTiO_3 填充交联聚烯烃热收缩材料,此材料可以满足电缆终端对电应力控制的要求。目前研究较多的是阻燃型热收缩聚烯烃材料。朱光明等^[15]总结了以 PE-C 为基体,加入 PE 等共混制备阻燃热收缩材料的研制过程,该材料的收缩温度一般在 120°C 以上。尽管如此,在某些特殊的场合还需收缩温度低于 100°C 的阻燃型热收缩材料。为了满足这一需求,国内外有关厂家相继开发出低温阻燃热收缩材料。比如,长春热缩股份有限公司的 LRS-1 型低温热收缩材料,美国 Raychem 公司和韩国的多家公司相继推出的收缩温度为 90°C 左右的聚烯烃热收缩材料。这些材料虽然能达到低温收缩的要求,但是它们均采用含卤阻燃剂,不利于环境保护。为此,张聪^[16]研究了使用无卤阻燃剂和采用辐射交联制备低烟无卤阻燃低温收缩聚烯烃热收缩材料的配方及辐射加工工艺,所用聚烯烃材料为 PE、E/VAC 和 E/P 等。经测试,其收缩温度为 90°C , 卤化氢含量符合国际电气技术委员会(IEC) 754-1 的要求,大大减轻了对环境的污染。此材料已申请了国家专利。

Li Fengkui 等^[17]利用过氧化苯甲酰(BPO)作交联剂制备了轻度交联 PE,研究了交联剂用量与形状记忆功能之间的关系。结果表明,该材料具有较好的形状固定性和形状记忆效果,但与辐射交联 PE 相比,它的形状记忆行为不很稳定。

2.2 E/VAC 与(乙烯/丙烯酸乙酯)共聚物(E/EAK)

E/VAC 是高分子量的热塑性聚合物,其结晶度比 PE 低,它的结构特点决定了它具有形状记忆功能,但 E/VAC 的耐热性较差,长期使用温度不超过 60°C , 室温时的蠕变可使其形状记忆特性有所损失,所以要制得厚壁的热收缩材料,必须先进行化学交联或辐射交联后再进行扩张。

最早研究 E/VAC 形状记忆功能的是日本的松本友三^[18],他在 E/VAC 中加入约 1% 的过氧化物交联剂,制得 E/VAC 热收缩薄膜,并提出 E/VAC 热收缩薄膜的形状记忆原理同交联 PE 一样主要依靠它的应力松弛行为。近几年来我国对 E/VAC 的形状记忆功能进行了许多探讨。王诗任等^[19,20]用过氧化二异丙苯(DCP)对 E/VAC 进行适度交联,通过控制二者的组分配比来控制 E/VAC 的交联程度,可使

其具有优异的形状记忆能力,如形状恢复率和形状固定率均可达 95% 以上。他们还对 E/VAC 的交联程度进行了微观分析。结果表明,它的形状记忆功能主要取决于交联点间的分子量,其交联程度与 E/VAC 的形状记忆功能存在着某种内在的联系,而且 E/VAC 的交联点间的分子量随 DCP 用量的增加而降低。他们通过差热分析(DTA)等分析技术发现这种形状记忆材料的形状固定性与室温模量和高温模量之比呈线性关系,并初步揭示了其形状记忆机理。Li Fengkui 等^[21]也对 E/VAC 的形状记忆功能进行了研究,他们通过二步法制成了热收缩材料,其中 VAC 含量为 28%。他们首先将交联剂均匀分散于 E/VAC 中,然后在室温下使之交联,并用索格利特抽提器抽提后分析它的动态力学性能。结果表明,所有试样在室温下是结晶的,化学交联对 E/VAC 中 PE 链段结晶的影响不大;同时发现只有那些高交联的链段才显示典型的形状记忆功能、大的形变恢复率和高形的形变恢复速度,即交联程度受到引发剂用量、反应时间和反应温度的影响。其形变响应温度为 $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$, 这与材料的熔点有关。

E/EAK 的性能与 E/VAC 十分相似,也是一种柔软的结晶性聚合物。同样,E/EAK 用作形状记忆材料时也必须交联。吕智等^[22]以 DCP 为交联剂制得交联 E/EAK,发现 DCP 的用量对形状恢复率、形状固定率、恢复响应温度、拉伸强度和断裂伸长率均有很大的影响,并由此确定了当 DCP 用量为 0.5% 时,E/EAK 具有优良的形状记忆功能;此外,通过对材料动态力学性能的测试,发现随着 DCP 用量的增加,室温模量逐渐降低,而高温模量逐步提高,同时还揭示了形状记忆聚合物的高弹平台特性。

2.3 含氟聚合物

聚四氟乙烯(PTFE)及其共聚物等含氟聚合物除了具有耐热、耐腐蚀、耐摩擦等性能外,还表现出明显的热收缩特性,链段运动所产生的高弹形变是含氟聚合物具有形状记忆功能的先决条件。含氟聚合物中,目前研究最多的是 PTFE 和聚全氟(乙烯/丙烯)共聚物(PFEP)。

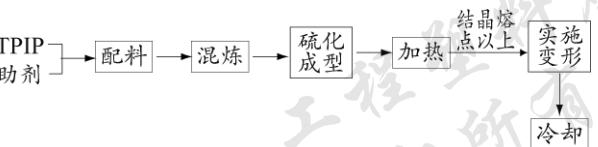
由于 PTFE 在高温时表现出高弹态,可以进行拉伸,拉伸时形变滞后于应力,因此冷却后可以冻结应力,再加热时发生应力松弛,促使材料恢复到原来尺寸。将挤出烧结的管材进行横向扩张,可以制成热收缩管材。国内已有采用吹胀法和糊膏法挤出成型 PTFE 热收缩管类制品^[23],但其壁厚一般都小于 0.5 mm,使应用受到了限制。蔡之桂^[24]利用该材料室温下断裂伸长率较大(200% 以上)、拉伸屈服强度相对较小和具有较好的延展性等特点,进行了冷拉伸 PTFE 热收缩制品的研制。他在室温状态下用拉伸法使 PTFE 制品变形,并对变形后的制品进行热定型处理,便可得到所需的制品。这种方法可制取厚壁(0.5 ~ 5 mm)热收缩 PTFE 制品。采用未交联的含氟聚合物制成的热收缩材料,因应力的冻结实际上是依靠大分子链的缠绕实现的,因此该材料在放置过程中会丧失形状记忆功能,最好的改进方法是对含氟聚合物

进行辐射处理^[25],使其形成交联结构。这样可制备收缩速率快、收缩比率大、冷流倾向小的 PTFE 热收缩材料,同时也可以延长贮存时间。

PFEP 的分子链中含有打开六氟丙烯双键后形成的单元,其分子结构相当于 PTFE 分子链上的一部分氟原子被三氟甲基取代后的结构。由于无规共聚与—CF₃的影响,其结晶度比 PTFE 的小得多,这些结构特点使 PFEP 很适合制备热收缩材料。戴寅出^[26]采用挤出与吹胀相结合的方法制得 PFEP 热收缩管材,并对加工性能、热收缩的相关因素进行了探讨。结果发现 PFEP 收缩管材的吹胀率可达 100%,在 100℃ 就可以收缩,热风温度最好控制在 160 ~180℃,材料本身具有较高的力学强度,可长期在 -260 ~205℃ 范围内使用。

2.4 反式 1,4-聚异戊二烯(TPIP)

未经交联的 TPIP 为结晶性热塑性聚合物,可作为塑料使用,不具备形状记忆功能,但其分子链中所含有的双键结构可以像天然橡胶那样对其进行配混和硫化。低度交联 TPIP 是一种交联度可控制在一定范围、室温下结晶、加热后富有弹性而具有形状记忆功能的高分子材料。一般形状记忆 TPIP 的制备工艺如下:



TPIP 的硫化条件为^[27]:在 100℃ 硫化 5 min,然后在 145℃ 硫化 30 min。对硫化后的 TPIP 实施变形的加热介质用 70 ~80℃ 的热水即可。宋景社等^[28]研究了 DCP 硫化体系及填料对交联 TPIP 力学性能、形状记忆特性的影响,并与硫黄硫化体系进行了对比。结果发现,DCP 硫化的形状记忆 TPIP 比硫黄硫化的 TPIP 具有更高的硬度、拉伸强度,更低的恢复率和恢复响应温度,适合于制作电绝缘性能要求较高的制品;形状记忆 TPIP 的形状恢复温度可以通过增减轻质 CaCO₃等无机填料的添加量来加以调节;通过添加顺式异戊二烯或白油可以控制形状记忆材料的加热恢复温度、柔韧性和硬度,但添加量必须控制在 TPIP 结晶范围内。

低度交联 TPIP 作为一种形状记忆材料具有形变大、形变速度快和形变恢复率高等优点,但存在恢复响应温度偏低(30 ~50℃),应用成本偏高等缺点,而交联 PE 作为形状记忆材料存在恢复响应温度偏高(110℃ 以上)、形变量小、成型工艺及设备复杂等缺点^[29]。因此,将 TPIP 与 PE 共混并采用合适的工艺及配方可获得恢复响应温度合适、成本较低的形状记忆材料。宋景社等^[30]分别采用动态全硫化法和静态硫化法在共混温度 150℃ 下制备了 TPIP 与 HDPE 共混型形状记忆材料。研究结果表明,用动态全硫化法所制材料的恢复响应温度为 50 ~110℃,提高了 TPIP 作为形状记忆材料的使用温度;采用静态硫化法可制得恢复响应温度为 50 ~60℃、力学性能优良的形状记忆材料。

2.5 其它新型热收缩材料

PVC 也有形状记忆功能,不管是未交联的 PVC 还是交联的 PVC 均可制成具有形状记忆功能的热收缩材料。但非交联的 PVC 热收缩材料的收缩比率小,而且由于 PVC 中含有增塑剂,使其分子蠕变加快,不利于形状记忆功能的保持。通过交联可以制成大收缩比率的形状记忆材料,可以长期贮存,也可提高材料的强度等。刘惠清^[31]采用加入多官能团单体,并用高能辐射法制得交联 PVC,可使其使用温度从 65℃ 提高到 105℃ 以上,其它性能也有一定的提高,从而扩大了 PVC 热收缩材料的应用领域。Han Mo Jeong 等^[32]还研究了 PVC/热塑性 PUR(PUR-T) 共混材料的形状记忆功能。此外,他们通过连续聚合法制备了 PP 与 1-十六碳烯的嵌段共聚物,这种材料具有明显的两相熔点,它的形状记忆功能主要由作为可逆相的 1-十六碳烯及作为固定相的 PP 链段共同来实现^[33]。他们还在聚亚甲基-1,3-环戊烷(PMCP)链段中引入柔软且易结晶的 PE 链段,制备了具有高断裂伸长率的热收缩材料,并发现 PE 结晶相可增强 PMCP 固定相对原来形状的记忆功能;PMCP 的 T_g 和 T_m 可作为形状记忆恢复温度^[34]。

最近,Li Fengkui 等^[35]合成出一系列新型油类形状记忆聚合物。目前国内外对这类材料的研究还不多。他们采用阳离子聚合将饱和度不等的大豆油与苯乙烯、二乙烯基苯共聚,用三氯化硼二乙醚作引发剂,在稍高于 T_g 的温度下可表征出此种聚合物的形状记忆特性,它们是典型的感温型形状记忆聚合物,室温下固定形状,加热后形变恢复。此外,他们还发现适宜的 T_g 和稳定的交联网络是此类材料具有形状记忆功能的两个重要因素;通过控制聚合物主链的刚度和交联密度可调整形变恢复率、形变固定率及恢复响应温度。由此类材料制得的热收缩材料价格成本低、形状记忆功能好,有着广泛的应用前景。

3 应用现状

形状记忆聚合物是一种新型的功能高分子材料,其中聚烯烃类聚合物是目前研究最多的形状记忆热收缩材料,其应用也最广泛。聚烯烃类热收缩材料对外界的响应温度依聚合物种类的不同而有很大差异(从 80 到 180℃ 不等),因而具有不同的用途。含氟聚合物类形状记忆材料的响应温度高,可以用于需要耐高温、耐腐蚀的场合。E/VAC 的收缩温度低,可以应用于电子仪表等领域。目前,生产量最大的交联 PE 类形状记忆聚合物已被广泛应用于电线电缆、化工管道的接续与保护,在仪器仪表、家用电器等领域也有广泛的应用。

3.1 包装材料

形状记忆聚合物可容易地制成筒状的包装薄膜,用于产品的紧缩包装等。聚烯烃热收缩薄膜具有加热后发生纵向收缩的特性,当以适当的尺寸套在被包装的产品外表面,然后将其送入热风烘道,在适当的温度下加热,薄膜则在长度和宽度方向急剧收缩,紧紧地包装在产品外表面,形成一

层紧密包装层。包装后的产品密封性和防潮性好, 可用于金属零件及食品的包装。用来制造热收缩薄膜的材料主要有 PE、E/EAK、E/VAC 等。

3.2 电线电缆的接续和电子器件保护等

使用各类热收缩管材时, 将直径不同的金属管插入热收缩管中, 用热水或热风加热套管即收缩紧固。此法广泛用于仪器内线路集合、线路终端的绝缘保护、通讯电缆的接头防水等。采用具有形状记忆特性的热收缩材料来制作电缆附件, 不仅安装方便、快捷, 而且性能可靠、质轻价廉。G. J. Monkman^[36] 对此进行了专门报道。此类热收缩材料主要由具有形状记忆功能的辐射交联 PE 及其共混物制成。PE 系形状记忆聚合物已从当初的单一聚合物发展到目前的多元共混物; 在性能上已从当初的简单包覆、绝缘发展到目前的绝缘、阻燃、柔韧、高强、耐老化等多种综合性能。PE 系热收缩材料在电缆附件上的应用主要包括户内阻燃型热收缩材料、户外型热收缩材料、半导型热收缩材料、应力控制热收缩材料、地下绝缘热收缩材料等。这些材料的要求各异, 配方不同, 但都具有形状记忆功能, 现已广泛应用并有很好的发展前景。

含氟聚合物热收缩管材具有耐高温、耐腐蚀、电绝缘性能好的特点, 目前已被广泛应用于高温有油环境的电子元件及电线的保护, 电阻、电容器、热电偶的绝缘与保护, 以及电线末端接续等。这些应用的场合十分重要, 如飞机、坦克等都有使用, 因此, 含氟聚合物热收缩材料的生产对国防建设具有重要意义。

3.3 医疗器材

具有低温形状记忆功能的 TPMP、聚降冰片烯等可以代替传统的石膏绷带用作骨科创伤部位的固定材料。其方法是将形状记忆聚合物加工成创伤部位形状, 用热水或热风使其软化, 施加外力变形为易于装配形状, 冷却后装配到创伤部位, 再加热便可恢复原状起固定作用, 同样可加热软化后变形取下, 十分方便。

3.4 其它

近年来, 随着形状记忆材料开发技术的不断深入, 还研制出一些耐高温、耐低温的用于特殊场合的热收缩材料, 并已投入使用。比较典型的例子是, 把 BaTiO₃、炭黑等填料填充到 PE 类聚合物中, 可以制成满足电应力控制的热收缩材料。这种材料用于中低压电缆户内外终端及中间头的制作, 性能优良, 运作正常; 采用 LDPE/(E/VAC)/EPDM 三相共混、并经辐射交联可得到成本低廉的耐温 150℃ 的聚烯烃热收缩材料, 此材料已部分取代成本高的含氟聚合物、硅橡胶等应用于航空、航天等领域; 而收缩温度低至 90℃ 的辐射交联低温无卤聚烯烃热收缩材料可用于精密电子元件和医用制品。这种材料虽然尚未大规模生产, 但其前景十分乐观。

4 结语

由于形状记忆聚烯烃具有恢复响应温度低、价格成本低、易加工成型等优点, 因而近年来受到人们的广泛关注, 并

在其开发、应用等方面取得了很大的进展。但尚存在很多不足之处, 比如形状恢复率不高、恢复力小等。聚烯烃类热收缩材料基本上是交联的, 这为材料的回收、利用出了一大难题, 目前有关如何解决热收缩材料的回收、再利用问题尚未见报道; 共混型聚烯烃热收缩材料容易兼顾各种组分的优点, 具有更宽的应用范围, 但这方面的研究还不是很多, 因而对形状记忆聚合物的分子设计、具有形状记忆功能聚合物基复合材料的研究等仍有许多工作要做。在应用开发方面也做得不够, 除了辐射交联 PE 等少数品种的形状记忆聚烯烃类热收缩材料有大批量地生产和使用外, 其它品种应用的仍较少, 有待于进一步开发。笔者坚信随着科技的进步和基础理论研究的进一步深入, 会开发出越来越多的具有形状记忆功能的高分子材料, 它们的性能会不断提高, 成本会不断降低, 形状记忆聚合物必将会作为一种新型的功能材料得到更广泛的应用。

参考文献

- 1 Toshita Takahashi, et al. J Appl Poly Sci, 1996, 60: 1 061
- 2 Lee B S, et al. Macromolecules, 2001, 34(18) : 6 431
- 3 Chang-Hwang Lee, et al. USP 5 442 037. 1995-08-15
- 4 Tomita Yasahiro, et al. JP 96 616. 2001-04-10
- 5 封严, 等. 化工进展, 2002(2) : 106
- 6 朱光明, 等. 化工新型材料, 2002, 30(2) : 20
- 7 曾跃民. 印染, 2001(1) : 5
- 8 Shizuo Kitahara, et al. JP 535 520. 1984-05-14
- 9 Shizuo Kitahara, et al. USP 5 043 396. 1991-08-27
- 10 罗延龄, 等. 高分子通报, 1999(4) : 88
- 11 左瑞霖, 等. 塑料, 2000, 29(6) : 41
- 12 刘振波, 等. 塑料科技, 1987(1) : 8
- 13 朱光明, 等. 特种橡胶制品, 1994, 15(6) : 1
- 14 朱光明, 等. 中国塑料, 2001, 15(9) : 20
- 15 朱光明, 等. 特种橡胶制品, 1993, 15(5) : 1
- 16 张聪. 塑料加工, 2001, 30(1) : 37
- 17 Li Fengkui, et al. Chinese Journal of Polymer Science(English Edition), 1998, 16(2) : 155
- 18 松本友三, 等. 特开昭 62-212598. 1987-02-26
- 19 王诗任, 等. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(5) : 78
- 20 王诗任, 等. 北京航空航天大学学报, 2000, 26(1) : 1
- 21 Li Fengkui, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71(7) : 1 063
- 22 吕智, 等. 北京航空航天大学学报, 2001, 27(1) : 9
- 23 罗河胜. 塑料材料手册. 广州: 广东科技出版社, 1988. 515
- 24 蔡之桂, 等. 塑料, 2000, 29(2) : 26
- 25 杨仲田. 化工新型材料, 1998, 26(11) : 16
- 26 戴寅出. 塑料科技, 1998(2) : 12
- 27 姚薇, 等. 弹性体, 1995, 5(4) : 1
- 28 宋景社, 等. 弹性体, 1998, 8(1) : 1
- 29 赵成刚. 塑料科技, 1995(5) : 14
- 30 宋景社, 等. 塑料科技, 1998(5) : 4
- 31 刘惠清, 等. 塑料科技, 1991(3) : 35
- 32 Han Mo Jeong, et al. J Mater Sci, 2001, 36(22) : 5 457

- 33 Han Mo Jeong, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84 (9): 1 709
- 34 Han Mo Jeong, et al. Polymer International, 2002, 51(4): 275

- 35 Li Fengkui, et al. Journal of Applied Polymer Science. 2002, 84 (8): 1533
- 36 Monkaman G J. Mechatronics, 2000, 10(4-5): 489

ADVANCE IN THE RESEARCH OF SOME HEAT-SHRINKABLE POLYMERS OF SHAPE-MEMORY EFFECT

Pu Xia, Zhou Yanhao, Zhang Xinghua, Tong Suling

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643, China)

ABSTRACT The advance in the research of some heat-shrinkable polymers which have shape-memory effect, such as crosslinked polyethylene, ethylene/vinylacetate copolymer, ethylene/ethylacrylate copolymer, fluoropolymer and poly(trans-1,4-isoprene), was summarized. At the same time, the mechanism of shape-memory was reviewed. In addition, their applications in some fields, such as packaging material, wire and electric cable, electron device and medical equipments, were also introduced.

KEYWORDS shape-memory, heat-shrinkable material, polymer

高性能汽车刹车片不再依赖进口

我国高性能汽车刹车片长期依赖进口的局面将被打破。据悉,由中国工程院院士、中南大学校长黄伯云领导的课题组经过10多年的努力,不仅研发出具有自主知识产权的环保型汽车刹车片,而且实现了产业化。最近,年产600万片汽车刹车片项目经国家发改委批准,列入2004年高技术产业发展项目计划。

作为汽车零部件中的一种关键性安全部件,长期以来我国只能生产具有致癌性、污染且性能有缺陷的石棉刹车片。随着汽车速度的提高、载重量的不断增大及大众环保意识的日益增强,汽车行业对刹车片的综合性能提出了更高要求,而目前我国环保型高性能刹车片基本依赖进口。随着我国汽车市场的崛起,提升国内摩擦材料行业的整体技术水平显得更为紧迫。

在国家“863”计划等的支持下,中南大学粉末冶金国家重点实验室采用纤维材料复合替代、多组元润滑等一系列新技术,自行研发成功具有自主知识产权的高性能半金属刹车片,经过中试和用户使用试验证明,刹车灵敏,制动平稳,无制动尖叫声,抗高温热衰退,使用寿命是石棉产品的2~3倍。

(李斌)

高性能液状环氧树脂问世

日本大日本油墨公司日前生产出具有液状低聚型双官能团分子结构的环氧树脂。该树脂具有粘度低、使用方便、柔韧性优良、粘接强度高、硬化收缩率小等特点。

目前市售环氧树脂的缺点是坚硬、易脆。随着电子技术的发展,特别是柔性配线板等方面的技术发展,要求环氧树脂本身具有柔韧性。大日本油墨公司开发的这种环氧树脂适应了市场需求,预计将取代部分传统环氧树脂的市场。

据中国环氧树脂行业协会专家介绍,目前我国市场已有该环氧树脂供应,其主要用于电子技术尖端材料、特殊涂料、粘结剂、碳纤维复合材料等方面。

(奇强)

高阻隔性MXD6尼龙纳米复合材料

三菱瓦斯化学美国公司推出了半芳香族尼龙阻隔性树脂新牌号Imperm 103,该牌号是纳米粘土填充MXD6尼龙复合材料。加入纳米粘土后大幅度提高了MXD6尼龙对

氧、二氧化碳和湿气的阻隔性,同时仍保留MXD6尼龙的透明性,适合用作多层包装的芯层材料(不直接与食品接触)。多层包装包括多层PET啤酒瓶、碳酸类软饮料瓶和其它多层食品包装瓶。纳米粘土由美国Nanocor公司提供,这种纳米复合材料的纳米粘土加入量很小,但比纯MXD6尼龙的阻隔性好得多,如对氧的阻隔性提高5倍,对二氧化碳的阻隔性提高1倍,对湿气的阻隔性是PET的2倍。Imperm 103使用方便,与PET层粘接不需中间粘接层。该公司还计划进一步开发新牌号,用于汽车油箱和其它要求阻隔性的塑料制品。

(唐伟家)

三层共挤吹膜生产线高效节能

广东省巴顿菲尔震雄塑料设备有限公司生产制造的三层共挤吹膜生产线最近顺利试车成功。

该生产线配备三台高效率风冷CONTRACOOOL挤出机,两条长65mm的螺杆和一条长90mm的螺杆。CONTRACOOOL挤出机的精确加热和冷却控制,使塑化温度稳定均匀。这条生产线上的CONTRACOOOL系统还配备了平滑的小筒喂料段和新式改进设计的巴顿菲尔VLB屏障型螺杆。该挤出机的其它优点是节省机械空间、操作生产环境噪音低。三层共挤OPTIFLOW模头减少了模头内物料的充占时间,并可直接改进挤出薄膜的质量。另外,该设计能使采用大范围粘性物质加工更多种类的制品成为可能。此外,来自巴顿菲尔格罗斯特专利的DIGISONIC IBC内冷系统提供了自动膜宽控制,并可使产量提高30%。

(金鹏)

透明PET闪亮VA色拉油包装

近日嘉里粮油公司推出了“金龙鱼AE色拉油抗紫外线PET收缩膜透明包装”,得到广大消费者的好评。

随着人们生活水平的提高,对健康越来越重视,添加VA的食用油受到市场欢迎,但VA食用油怕紫外线,以往一直采用不透明包装而影响顾客观看。这种新型PET包装采用的是抗紫外线收缩膜包装技术,有效地过滤了自然光中的紫外线,保证了VA油的营养性。这种先进技术既解决了VA油的“怕光性”又可采用透明包装形式,实现了VA油的营养与包装美观的统一,为VA油的包装提供了新的解决方法。

(金鑫)