

# 热膨胀毡的热膨胀效应

胡道雄, 段斌嘉

(浙江博菲电气股份有限公司, 浙江 海宁 314400)

**摘要:**为探究热膨胀毡的设计要点,以不同单纤维直径的两种玻璃纤维短切毡和PA热熔胶膜制备了热膨胀毡,通过改变单纤维直径、树脂含量和密度来制备热膨胀毡试样,并测试试样的热膨胀率,对热膨胀毡的热膨胀效应的特点进行了研究。结果表明:热膨胀毡的热膨胀效应由其内部纤维的弹性势能和熔融树脂的黏性阻力共同决定。在组成和密度相同的条件下,热膨胀毡的热膨胀率随单纤维直径的增大而增大。热膨胀毡有临界树脂含量,当其树脂含量在临界值以下时,热膨胀率随着树脂含量的增加而增大,树脂含量在临界值以上时,热膨胀率随着树脂含量的增加而减小;临界树脂含量随着单纤维直径的增大而减小。在单纤维直径和树脂含量一定的条件下,热膨胀毡的密度越高,热膨胀率越大。

**关键词:**热膨胀毡;热膨胀效应;单纤维直径;树脂含量;密度

中图分类号:TM215.6;TQ171.77 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)02-0101-06

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.02.017

## Thermal Expansion Effect of Thermo-Expandable Glass Mat Reinforced Thermoplastics

HU Daoxiong, DUAN Binjia

(Zhejiang Bofay Electric Co., Ltd., Haining 314400, China)

**Abstract:** To investigate the key factors of design for thermo-expandable sheets, we made thermo-expandable sheets from two types of glass mat with different fiber diameter and PA thermoplastic film. Different thermo-expandable sheets were prepared by changing the fiber diameter, resin content and density, and their thermal expansion rate and effect were studied. The results show that the thermal expansion effect of thermo-expandable sheets is codetermined by the elastic potential energy of fiber and the viscous resistance of melting resin. Under the same composition and density condition, the thermal expansion rate of thermo-expandable sheets increases with the increase of fiber diameter. There is a critical resin content for thermo-expandable sheets. When the resin content is below the critical value, the thermal expansion rate increases with the increases of resin content. When the resin content is above the critical value, the thermal expansion rate decreases with the increase of resin content. The critical resin content decreases with the increase of fiber diameter. When the single fiber diameter and resin content is unchanged, the higher the density of thermo-expandable sheets, the greater the thermal expansion rate.

**Key words:** thermo-expandable sheet; thermal expansion effect; fiber diameter; resin content; density

## 0 引言

以短切玻璃纤维毡与热塑性树脂复合而成的片材(glass mat reinforced thermoplastics, GMT)具备成型性好、保存期长、密度小、制品冲击强度高等特点,在汽车行业得到了广泛应用<sup>[1-2]</sup>。当GMT片材

被加热到树脂的熔点以上时,被压缩的Z向纤维会试图挣脱树脂的束缚,在基体中伸展,致使片材尺寸在厚度方向增长<sup>[3]</sup>。Azdel Inc、Owens-Corning 等公司利用该原理通过在模具内对GMT加热、冷却定型制造了轻质热塑性复合板材<sup>[4]</sup>,其厚度一般在4.0~6.5 mm,可经冲压加工制成板材。刘研等<sup>[5]</sup>对以PP为基体的GMT片材制备汽车衬顶时的膨化温度、加热时间和模具温度进行了研究。D M BIGG

收稿日期:2020-04-20 修回日期:2020-06-15

作者简介:胡道雄(1977-),男(汉族),湖北监利人,工程师,主要从事新型绝缘材料的研究。

等<sup>[6]</sup>研究了不同基体树脂的GMT片材可热冲压加工的温度范围。

GMT片材的热膨胀效应可以作为一种绝缘技术用于电机制造,例如将GMT片材加工成窄条安装在定子线圈的槽内,或切割成垫块用于绕组端部之间的隔离<sup>[7-8]</sup>。在结构预烘过程中GMT片材受热膨胀,把间隙填实,膨胀后的GMT又能与绝缘树脂形成刚性复合材料。在绝缘材料行业,该类GMT材料被称为热膨胀毡。

关于复合材料在基体树脂玻璃化转变温度以下的热膨胀系数的预测,已经形成了比较系统的理论,根据各组分的物理性能预测复合材料的物理性能<sup>[9]</sup>,用纤维和树脂的热膨胀系数、弹性模量、泊松比、体积分数来预测复合材料的热膨胀系数。常用的方法有SHAPERY R A方法<sup>[10]</sup>、FISCHER G和EYERER P方法<sup>[11]</sup>、ROSEN B W和HASHIN Z方法<sup>[12]</sup>、细观力学有限元方法<sup>[13]</sup>等,不同的方法对材料性能的预测与实际情况的匹配程度受到复合材料结构的影响,实践中可以结合实验验证进行修正<sup>[14-17]</sup>。经典层板理论对复合材料厚度方向应变能的计算方法为:单层应变为应力-应变和温度变化产生的应变之和,通过把单层应力的力矩沿层板厚度积分得到与外力矩平衡的层板内力矩<sup>[18]</sup>。上述对复合材料热膨胀系数的研究成果使得在工程中有效控制复合材料的热变形成为可能,以避免结构失效<sup>[19]</sup>。

玻璃纤维毡的制造工艺主要为熔融浸渍法和造纸法两种<sup>[20-21]</sup>。由于纤维无规则取向,当树脂处于熔融态时,纤维应力释放产生的形变在平面内无法累积,引起平面尺寸变化,主要是边沿纤维的形变;而纤维形变引起玻璃毡在厚度方向的尺寸变化值则可能是厚度的数倍。

本文通过实验对热膨胀毡的热膨胀率与单纤维直径、树脂含量和密度之间的关系进行研究,并对其热膨胀效应的动力和阻力进行探究,以期对推广热膨胀毡的应用有所帮助。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

粉剂型无碱玻璃纤维短切毡EMC200(巨石集团有限公司):①G1:表面质量为200 g/m<sup>2</sup>,纤维长度为50 mm,单纤维直径为9 μm;②G2:表面质量为200 g/m<sup>2</sup>,纤维长度为50 mm,单纤维直径为12 μm。热熔胶膜(苏州惠洋热熔胶有限公司):PA热熔胶

膜,表面质量为8 g/m<sup>2</sup>,DSC测试熔化温度为120℃。

### 1.2 主要设备与仪器

300T平板硫化机(湖州双力机械有限公司);SC101-2B型恒温烘箱(嘉兴市新塍镇东兴电热仪器厂);Q2000型DSC测试仪(TA仪器有限公司);AI-GO GE-5型数码观测显微镜(深圳市汉普检测仪器有限公司);FA2004型分析天平,感量为0.1 mg(上海平衡仪器仪表厂);SX2-4-10型马弗炉(嘉兴新塍镇冯乐烘箱电炉厂);坩埚,直尺,游标卡尺。

### 1.3 热膨胀毡的制备

把玻璃纤维短切毡(G1、G2)与PA热熔胶膜切成300 mm×300 mm的尺寸,将G1/PA和G2/PA按照不同的比例和总数交替层叠,在平板硫化机上进行热压。热压温度为130℃,压力为2~5 MPa,保温2 h后维持压力冷却(水冷)到50℃,再保持压力10 min后开模取出片材。

### 1.4 性能测试

#### 1.4.1 热膨胀率的测试

热膨胀率表征热膨胀毡在受热膨胀后,厚度方向的尺寸变化程度,计算公式如式(1)所示。

$$\text{热膨胀率} = \frac{\text{试样膨胀后的厚度} - \text{试样膨胀前的厚度}}{\text{试样膨胀前的厚度}} \times 100\% \quad (1)$$

热膨胀率测试样品的尺寸为30 mm×30 mm。将试样在自由状态下水平放在恒温烘箱中,在130℃下加热20 min,取出样品测试膨胀后的厚度。

#### 1.4.2 密度的测试

密度表征热膨胀毡的压实程度,其计算公式如式(2)所示。

$$\text{密度} = \frac{\text{试样质量}}{\text{试样的长度} \times \text{宽度} \times \text{厚度}} \quad (2)$$

用于密度测试的试样尺寸为30 mm×30 mm;试样的质量用分析天平称量,长度、宽度用直尺测量,厚度用游标卡尺测量。

#### 1.4.3 树脂含量的测试

树脂含量表征热膨胀毡中热熔性树脂的质量分数,按照GB/T 1446—2005《纤维增强塑料实验方法总则》进行测试<sup>[22]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验温度的选择

图1为短切毡G1的升温DSC曲线,可以看出其胶黏剂的熔程在45~55℃,对G2试样进行升温DSC测试得到相同的结果。图2为热熔胶膜的升温DSC曲线,可以看出,PA热熔胶膜的升温DSC曲线

有两个熔融峰,高温峰在 100~120℃,所以本研究选择 130℃为热膨胀毡的成型温度和热膨胀温度。

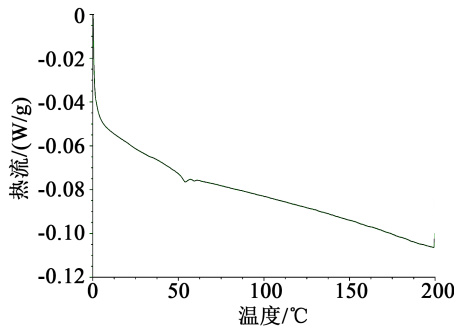


图1 玻璃纤维短切毡 G1 试样的升温 DSC 曲线  
Fig.1 DSC curve of glass mat G1

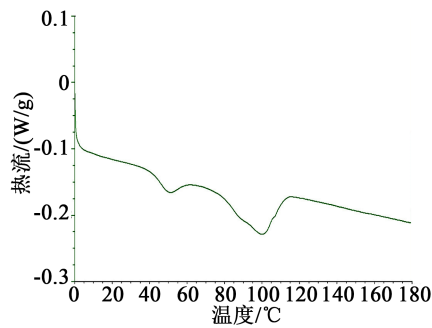


图2 PA 热熔胶膜的升温 DSC 曲线  
Fig.2 DSC curve of PA hot-melt film

### 2.2 热膨胀率与单纤维直径的关系

表 1 和表 2 记录了不同单纤维直径和相同短切毡层数的两组热膨胀毡的热膨胀率。从表 1 和表 2 可以看出,在不同树脂含量下,单纤维直径为 12 μm 的热膨胀毡整体比单纤维直径为 9 μm 的热膨胀毡有更大的热膨胀率。

热膨胀毡的热膨胀效应动力是其内部纤维的弹性势能。造成不同单纤维直径的两种热膨胀毡热膨胀率不同的原因是两种热膨胀毡内部纤维的弹性势能不相等,所以在树脂熔化后纤维弹性势能做的功也不相等,宏观表现为热膨胀毡在厚度方向的运动距离不相等。

根据最小势能原理<sup>[23-24]</sup>,处于平衡态的弹性体在外力作用下产生形变,假定弹性体在受力过程中始终保持平衡,因而没有动能的改变,则一定体积的弹性体的形变势能计算公式如式(3)所示。

$$U = \iiint \frac{1}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} dx dy dz \quad (3)$$

式(3)中: $\sigma_{ij}$ 为应力场在体积元处的二阶分量; $\epsilon_{ij}$ 为

表 1 单纤维直径为 9 μm 的热膨胀毡热膨胀率与树脂含量的关系

Tab.1 Thermal expansion ratio of thermo-expandable sheets with 9 μm of fiber diameter

实验编号	树脂含量/%	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	热膨胀率/%
1#	8.18	1.33	122.00
2#	9.83	1.35	136.00
3#	10.18	1.42	177.00
4#	11.42	1.45	184.00
5#	12.62	1.39	138.00
6#	12.69	1.37	140.00
7#	13.27	1.44	124.00
8#	14.76	1.37	105.00
9#	18.35	1.45	98.00

表 2 单纤维直径为 12 μm 的热膨胀毡热膨胀率与树脂含量的关系

Tab.2 Thermal expansion ratio of thermo-expandable sheets with 12 μm of fiber diameter

实验编号	树脂含量/%	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	热膨胀率/%
1#	5.00	1.33	189.00
2#	8.00	1.36	200.00
3#	8.75	1.31	204.00
4#	9.47	1.36	239.00
5#	9.60	1.33	191.00
6#	10.66	1.43	187.50
7#	10.99	1.41	183.30
8#	11.58	1.43	180.00
9#	13.08	1.46	175.00
10#	14.22	1.56	170.83

应变场在体积元处的二阶分量。

假设不同单纤维直径的两类短切毡中纤维的分布相同,相同密度的热膨胀毡内部纤维的弯曲程度也相同,并且忽略树脂对纤维运动的影响,则热膨胀毡内部的弹性势能可由体积元形变能的积分转换为单纤维弹性势能的和,如式(4)所示。

$$U = \sum_{k=1}^n u_k \quad (4)$$

式(4)中: $u_k$ 为单纤维的弹性势能; $n$ 为单纤维的数量。 $u_k$ 可以近似为单纤维受到的弯矩,计算公式如式(5)所示。

$$u_k = \frac{\pi D^3}{32} E \varepsilon_k \quad (5)$$

式(5)中: $\varepsilon_k$ 为单纤维受到的最大弯曲应变; $E$ 为单纤维的弹性模量; $D$ 为单纤维的纤维直径; $\frac{\pi D^3}{32}$ 为单纤维截面的弯曲惯性矩。则式(4)转变为式(6)。

$$U = \sum_{k=1}^n \frac{\pi D^3}{32} E \varepsilon_k \quad (6)$$

由于热膨胀毡内单纤维的数量 $n$ 与其截面积成反比,即 $n$ 与 $D^2$ 成反比,所以热膨胀毡的弹性势能与单纤维的直径成正比。

### 2.3 热膨胀率与树脂含量的关系

表1和表2的热膨胀率与树脂含量的关系表明,在一定的密度范围内,热膨胀毡的热膨胀率随着树脂含量的增加呈先增大后减小的趋势。如果把树脂含量的拐点(如图3所示)称为临界树脂含量,则单纤维直径为 $9\mu\text{m}$ 和 $12\mu\text{m}$ 的热膨胀毡的临界树脂含量分别约为11.42%和9.47%。单纤维直径小的热膨胀毡具有更高的临界树脂含量,是由于纤维的比表面积较大,吸附树脂的能力更强。

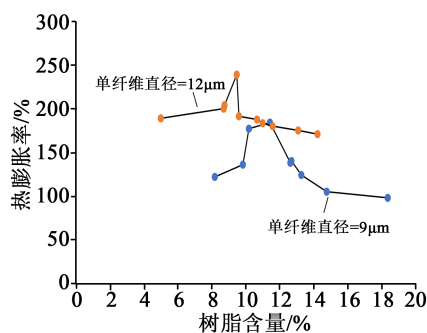


图3 不同单纤维直径热膨胀毡的树脂含量拐点

Fig.3 Inflection point of resin content of thermal expandable sheets with different fiber diameter

树脂对纤维形变的固定使得热膨胀毡内部的势能得到储存。Z向纤维在解除树脂约束后的运动方式可能有3种:①以纤维之间的交叉点为支点的旋转;②以纤维一端为支点的回弹;③纤维的伸直。

旋转运动的支点可能是多根纤维的交叉点,也可能是两根纤维的交叉点,纤维交叉越多,支点数也越多;Z向纤维之间的树脂粘接被解除后,纤维的

不同部分会以最近的支点为旋转中心,向着回弹方向旋转;Z向交叉点的数量随着纤维的旋转而减少,进而以纤维一端为支点的回弹运动增加。

树脂能够固定纤维之间的交叉点,在临界树脂含量以下,被粘结的Z向纤维交叉点数量随着树脂含量的增加而增多。当树脂含量超过临界值时,Z向纤维的交叉点数量不再随着树脂含量的增加而增加,而且纤维之间的粘结由点变为面,树脂的黏性使得纤维Z向运动的阻力增加。王洁<sup>[25]</sup>把GMT材料作为黏弹性体,对其应力-应变关系进行了研究,认为吸附了树脂的纤维由于液体承担动态应力,使其应变的反应滞后于应力。

图4为热膨胀毡在膨胀后的Z向截面形貌,分别对应1#、3#、7#试样(单纤维直径为 $12\mu\text{m}$ )。从图4可以看出,随着树脂含量的增加,热膨胀毡的透亮程度增加。膨胀率高的试样(3#),树脂在纤维中的浸透度高而在纤维空隙内的积聚少。可见,树脂熔融后的黏性阻力是热膨胀毡热膨胀效应的阻力。由于树脂也是纤维交叉点粘结力的提供者,树脂含量会影响热膨胀毡内部纤维势能的储存,所以要得到最佳的热膨胀率需要一定的树脂含量。

除了纤维弹性势能的释放,在纤维弯曲段液柱的毛细现象也能促进纤维的伸直。在临界树脂含

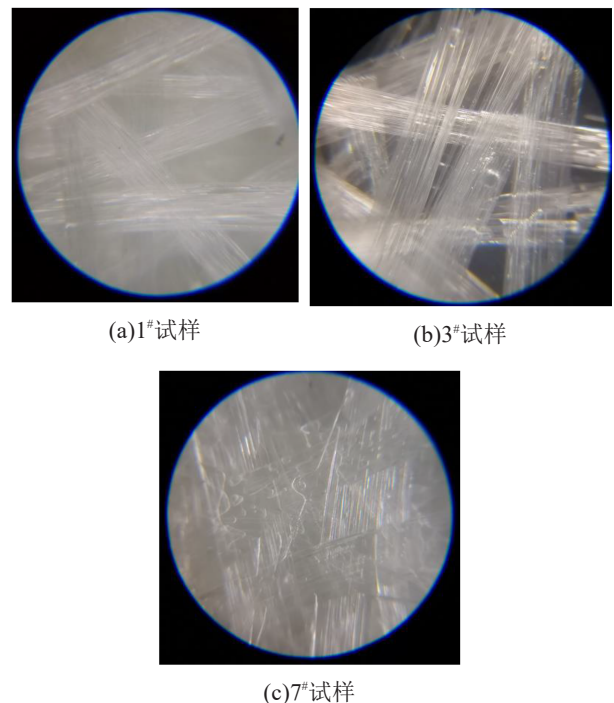


图4 热膨胀毡膨胀后的Z向截面形貌

Fig.4 Photo of Z section of thermo-expandable sheets after expansion

量以下,树脂在受热后流动,纤维孔隙内部出现间断的液体柱,形成间断的液-气界面,并产生毛细现象。根据 Young-Laplace 方程,液-气曲面上液体内外的压力差如式(7)所示。

$$\Delta P_s = \delta \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (7)$$

式(7)中: $\delta$ 为树脂的表面张力; $R_1$ 、 $R_2$ 为曲面不同部位的曲率半径。Z向纤维中液体柱两端界面上的压力差可以引起纤维的伸直,树脂含量过低,毛细现象不显著;树脂含量过高,则纤维浸渍在树脂中,毛细现象消失。

如果把纤维内液体柱两端的曲面近似为球面,则 Young-Laplace 方程可以近似为式(8)。

$$\Delta P_s = 2 \frac{\delta}{R} \quad (8)$$

式(8)中, $R$ 为纤维空隙的直径。纤维空隙的直径越小,压力差越大,越利于纤维的伸直。而实验表明,单纤维直径越小,热膨胀毡的热膨胀率越小,所以纤维的伸直只是引起热膨胀毡受热膨胀的次要因素。

### 2.4 热膨胀率与密度的关系

分别以 14 层 G1、9 层 PA 热熔胶膜和 14 层 G2、9 层 PA 热熔胶膜压制热膨胀毡,借助不同厚度的模框制备不同密度的热膨胀毡,并对试样的热膨胀率进行测试,结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,随着热膨胀毡的增大热膨胀率整体上逐渐增大。

表 3 不同密度热膨胀毡的热膨胀率

Tab.3 Thermal expansion rate of thermo-expandable sheets with different density

单纤维直径/ $\mu\text{m}$	密度/( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	树脂含量/%	热膨胀率/%
9	0.90	8.27	98
9	1.00	8.27	105
9	1.10	8.29	122
9	1.20	8.28	131
9	1.35	8.26	140
12	0.90	8.23	118
12	1.00	8.23	139
12	1.10	8.25	160
12	1.20	8.25	180
12	1.35	8.24	191

由式(6)可知,热膨胀毡内部的弹性势能与单纤维的最大弯曲应变成正比,在密度较大的热膨胀毡内,纤维被压缩的程度较大,单纤维的弯曲应变也较大,所以纤维在解除树脂束缚后做功更多,宏观表现为片材的热膨胀率更高。

### 3 产品实例

以浙江博菲电气股份有限公司生产的热膨胀毡 YD2459-2 为例,其主要技术参数如表 4 所示。其中,抗压强度的测试方法为:①将热膨胀毡切成尺寸为 120 mm×10 mm×3 mm 的样条,并加热使其膨胀;②将膨胀后的样条放入工装,在真空条件下浸渍绝缘树脂,并加热使绝缘树脂固化;③将绝缘树脂固化后的样条切成 10 mm×10 mm 的方块,把上、下表面打磨平整;④按照 GB/T 1041—2008 的规定测试方块的压缩强度。绝缘树脂的类型不同,毡块的抗压强度会有所不同,在环氧型绝缘树脂中毡块的抗压强度一般可以达到 350 MPa 以上。

表 4 YD2459-2 热膨胀毡的技术指标

Tab.4 Specification of YD2459-2 thermal expandable sheet

指标	数值
厚度/mm	3±0.3
密度/( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	≥1.15
热膨胀率/%	≥100
膨胀起始温度/ $^{\circ}\text{C}$	70
胶黏剂含量/%	9±2
膨胀并浸渍绝缘树脂,树脂固化后的抗压强度/MPa	≥200

### 4 结论

(1)热膨胀毡的热膨胀效应由纤维的弹性势能和熔融树脂的黏性阻力共同决定。

(2)在组成和密度相同的条件下,热膨胀毡的热膨胀率随单纤维直径的增大而增大。

(3)不同单纤维直径的热膨胀毡有不同的临界树脂含量,当热膨胀毡的树脂含量在临界值以下时,热膨胀率随着树脂含量的增加而增大,树脂含量在临界值以上时,热膨胀率随着树脂含量的增加而减小;临界树脂含量随着单纤维直径的增大而减小。

(4)在单纤维直径和树脂含量一定的条件下,

热膨胀毡的密度越高,其热膨胀率越大。

### 参考文献:

- [1] 黄保强. GMT复合材料及其在汽车上的应用[D]. 武汉:武汉大学,2017.
- [2] 杨岭,何华珍,顾海麟,等. 玻璃纤维增强热塑性复合材料及其应用[J]. 汽车工艺与材料,2002(6):28-31.
- [3] 叶鼎铨. GMT片材发展概况[J]. 玻璃钢,2007(4):18-20.
- [4] 龙桑田. 轻质热塑性复合材料成为汽车制造用材的主流[J]. 国外塑料,2006,24(2):42-44.
- [5] 刘研,李宾,孙斌,等. 轻质热塑性复合片材热成型因素分析[J]. 塑料工业,2010,38(4):37-40.
- [6] BIGG D M, PRESTON J R. Stamping of thermoplastics matrix composites[J]. Polymer Composites,1989,4(10):261-268.
- [7] 李存惠. 新型绝缘材料—热膨胀性玻璃毡[J]. 上海科技情报,1999(4):25-27.
- [8] 张平,夏宇,周成,等. 一种热膨胀性玻璃毡的制备方法:CN109183269A [P]. 2019-1-11.
- [9] 郑茂盛,郑修麟. 计算随机复合材料热膨胀系数的形式[J]. 西北工业大学学报,1994,12(3):499-501.
- [10] SHAPERY R A. Thermal expansion coefficients of composite materials based on energy principals[J]. Journal of Composite Materials,1968,2(3):380-404.
- [11] FISCHER G, EYERER P. Measuring spatial orientation of short fiber reinforced thermoplastics by image analysis[J]. Polymer Composite,1988,9(4):297-304.
- [12] ROSEN B W, HASHIN Z. Effective thermal expansion coefficients and specific heats of composite materials[J]. International Journal of Engineering Science,1970,8(2):157-173.
- [13] 张超,许希武,严雪. 纺织复合材料细观力学分析的一般性周期性实现条件及有限元实现[J]. 航空学报,2013,34(7):1636-1645.
- [14] 李建峰,燕瑛. 复合材料热膨胀性能的细观分析模型与预报[J]. 北京航空航天大学学报,2013,39(8):1069-1073,1085.
- [15] 王培吉,范素华. 纤维复合材料的热膨胀系数[J]. 复合材料学报,2002,19(3):124-126.
- [16] 贺建芸,刘亚康. SF-TPU复合材料线性热膨胀性能研究[J]. 北京化工大学学报,2000,27(4):59-62.
- [17] 杨雪峰,杨桂,姚振汉,等. 编织结构复合材料热膨胀特性的实验研究[J]. 复合材料学报,2000,17(4):20.
- [18] 张汝光. 复合材料热膨胀系数的计算[J]. 玻璃钢,1998(4):1-8.
- [19] 刘兵山,燕瑛,田金梅. 纤维增强对称层合复合材料的宏观热膨胀系数研究[J]. 强度与环境,2008,35(5):17-24.
- [20] 张以康. 玻璃纤维毡增强热塑性复合材料(GMT)综述[J]. 玻璃钢,1994(1):26-35.
- [21] 张伟,董升顺,蒋建云,等. 轻质GMT板材制备技术与发展现状[J]. 塑料工业,2011,39(1):50-52.
- [22] 中国国家标准化管理委员会. 纤维增强塑料实验方法总则:GB/T 1446—2005[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [23] 徐杏华. 基于最小势能原理的悬臂梁弯曲研究[J]. 陕西理工大学学报(自然科学版),2009,25(1):12-16.
- [24] 崔海蓉. 基于最小能量原理的机织物理理论模型与方法[J]. 宁波大学学报(理工版),2008,21(1):96-101.
- [25] 王洁. 玻璃纤维毡增强热塑性材料的成形性研究[D]. 秦皇岛:燕山大学,2016.