

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.021

可膨胀微球与中空玻璃微球填充核壳粒子增韧环氧树脂泡沫材料的结构与性能

宋俞钢, 郑宇, 郭少云

(四川大学高分子研究所, 先进高分子材料全国重点实验室, 橡塑材料复合成型技术四川省工程研究中心, 成都 610065)

摘要: 本文以核壳粒子增韧环氧树脂体系为基体, 分别采用可膨胀微球(EMP)物理发泡法与中空玻璃微球(HGB)填充发泡法制备环氧树脂泡沫材料, 系统对比两种发泡方式的工艺特征, 以及所得泡沫在微观形貌、密度、力学性能、热稳定性与隔热性能方面的差异。流变学测试表明, 该增韧改性环氧体系在90℃下的凝胶时间为42 min, 为EMP发泡提供了充足可行的操作窗口。研究发现, 延长预固化时间可有效抑制EMP泡孔的过度生长。当预固化时间达25 min时, 泡孔尺寸由120~180 μm降至100 μm以下, 孔径分布显著变窄, 但泡沫整体力学性能大幅降低。相比之下, HGB可在较宽的添加量范围(20~60 phr)内均匀分散于环氧基体中。随HGB含量增加, 泡沫密度逐渐降低, 力学性能相应下降, 而热稳定性和隔热性能则显著提升。其中, S38HS型HGB因其更窄的粒度分布和更高的抗压强度, 综合性能优于S38型。两种发泡方式的核心差异在于, EMP发泡依赖微球的热膨胀作用, 属于过程调控型工艺, 对基体黏度敏感, 减重效果显著但力学损失较大; HGB填充发泡直接引入刚性空心微球构筑闭孔结构, 属于材料本征轻质化成型工艺, 工艺稳定性优异, 在实现轻量化的同时能够更好地兼顾力学性能与热性能。总体而言, HGB填充发泡是适用于该核壳粒子增韧环氧树脂体系的更优发泡方式。

关键词: 环氧树脂泡沫; 核壳粒子增韧; 可膨胀微球; 中空玻璃微球; 力学性能

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0187-10

Preparation and properties of core-shell particle toughened epoxy foam materials filled with expandable microspheres and hollow glass microspheres

SONG Yugang, ZHENG Yu, GUO Shaoyun

(Polymer Research Institute of Sichuan University, State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan Provincial Engineering Research Center of Plastic/Rubber Complex Processing Technology, Chengdu 610065, China)

Abstract: In this work, a core-shell particle-toughened epoxy matrix was adopted to fabricate epoxy foams via two foaming strategies: physical foaming using expandable microspheres (EMP) and hollow glass beads (HGB) filling. The two foaming methods were systematically compared in terms of processability, alongside the microstructure, density, mechanical properties, thermal stability and thermal insulation of the resulting foams. Rheological measurements show that the toughened resin system has a gel time of 42 min at 90 °C, which allows a suitable processing window for EMP foaming. The results reveal that extending the pre-curing time can effectively restrain excessive cell expansion during EMP foaming. At a pre-curing duration of 25 min, cell size is reduced from 120–180 μm to less than 100 μm with narrower size distribution; nevertheless, the mechanical properties of foams deteriorate drastically. By contrast, HGB can disperse homogeneously within the matrix across a broad loading range of 20–60 phr. As HGB loading rises, foam density decreases gradually and mechanical properties decline accordingly, whereas thermal stability and thermal insulation capacity are greatly improved. Between the two types of HGB fillers, S38HS delivers better comprehensive performance than

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52373046), 成都市科技计划资助项目(2025-YF05-00337-SN)

通信作者: 郑宇, 博士, 副研究员, 研究方向为高分子材料成型与加工

收稿日期: 2026-07-03

引用格式: 宋俞钢, 郑宇, 郭少云. 可膨胀微球与中空玻璃微球填充核壳粒子增韧环氧树脂泡沫材料的结构与性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(9): 187–196.

SONG Yugang, ZHENG Yu, GUO Shaoyun. Preparation and properties of core-shell particle toughened epoxy foam materials filled with expandable microspheres and hollow glass microspheres[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 187–196.

S38 due to its narrower particle size distribution and higher compressive strength. The core difference between the two foaming techniques lies in their different foaming mechanisms. EMP foaming depends on the thermal expansion of microspheres. As a process-controlled route highly sensitive to matrix viscosity, it enables remarkable weight reduction yet sacrifices considerable mechanical properties. In comparison, HGB filling foaming involves the direct addition of rigid hollow microspheres, representing a material-dominated foaming strategy. This method possesses outstanding processing stability and can retain favorable mechanical and thermal properties while realizing lightweight design. Overall, HGB filling foaming is proven to be the optimal fabrication route for this core-shell particle-toughened epoxy system.

Keywords: epoxy foam ; core-shell particle toughening ; expandable microsphere ; hollow glass bead ; mechanical property

环氧树脂泡沫兼具力学强度高、固化收缩率低、尺寸稳定性优异等优势,已在航空航天、深海浮力构件、风电叶片、柔性智能穿戴等领域得到广泛应用^[1-3]。相较于聚氨酯、聚苯乙烯等传统泡沫材料,环氧树脂泡沫比强度更高、热稳定性与耐化学腐蚀性更优,在严苛工况环境下的应用优势更为显著^[4]。但纯环氧树脂固化后形成高密度交联三维网络,本征脆性大、抗冲击韧性差,大幅限制其在动态载荷工况下的规模化应用^[5]。

目前,环氧泡沫主流制备工艺分为化学发泡、物理发泡、空心微球填充发泡三类^[6-9]。可膨胀微球(EMP)是一类新型物理发泡助剂,外壳为热塑性高分子,内部包覆低沸点烷烃发泡剂。受热后壳层软化、内部发泡剂汽化增压,微球体积急剧膨胀,可在树脂基体内部构建完整闭孔结构^[10-12]。EMP发泡倍率可控、泡孔尺寸均匀,现已成功用于硅橡胶、聚丙烯体系,可制得微孔均匀的泡沫材料。Marl等^[13]将EMP与注射成型工艺结合,通过调控体系交联程度,制备出孔径小于100 μm、孔径分布均匀的硅橡胶泡沫。然而,EMP发泡过程对基体黏度高度敏感。黏度过低易诱发气体逸散及泡孔合并,而黏度过高则会阻碍微球的充分膨胀,故需对体系的预固化程度实施精确调控。空心微球填充发泡无需原位发泡反应,仅通过向基体掺混中空微球即可构筑稳定闭孔结构以实现轻量化,工艺稳定性更优。中空玻璃微球(HGB)是低密度(0.1~0.6 g/cm³)、高抗压、高热稳定性的无机功能填料,现已广泛用于轻质复合材料的制备^[14]。将HGB填充至树脂基体中,可通过低密度微球替代高密度树脂基体实现减重,同时内部连续闭孔网络赋予材料优良的隔热、隔声性能^[15]。与EMP物理发泡方式相比,HGB填充不受树脂固化速率、黏度窗口制约,制备过程稳定可控,可同时实现材料轻量化与刚性增强改性。

团队前期研究通过添加核壳粒子实现了环氧树脂的增韧改性,复合材料冲击强度可达36.4 kJ/m²,

同时保持优异的刚性与耐热性^[16]。基于该高韧性树脂基体开展发泡改性研究,有望制备兼具高韧性、轻量化特征的高性能环氧泡沫。为此,本文以核壳粒子增韧环氧树脂为基体,分别采用EMP物理发泡和HGB填充发泡两种工艺制备环氧基泡沫材料,系统对比两种发泡方式的工艺特征,以及所得泡沫的微观形貌、密度、力学性能、热稳定性与隔热性能,以期开发高性能环氧泡沫。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚A型环氧树脂:E-51,南亚电子材料(昆山)有限公司;

甲基四氢邻苯二甲酸酐(MeTHPA):纯度99%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

叔胺2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30):纯度≥80%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

核壳粒子预分散环氧树脂E-51共混物:MX-156,核壳粒子质量分数25%,粒子以聚丁二烯橡胶(PBR)为核、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为壳,核壳质量比约为75:25,日本钟渊化学工业株式会社;

EMP:LA-4003F,平均粒径20~30 μm,广州奥致德化工科技有限公司;

HGB:S38和S38HS,美国3M公司,物性参数见表1。

表1 HGB的物性参数

Tab. 1 Physical properties of HGB

Grade	Compressive strength/MPa	True density/(g·cm ⁻³)	Particle size distribution/ μm		
			D_{10}	D_{50}	D_{90}
S38	27.58	0.38	15	40	75
S38HS	37.92	0.38	19	44	70

Notes: D_{10} , D_{50} , and D_{90} denote the particle sizes corresponding to cumulative volume fractions of 10%, 50%, and 90%, respectively.

1.2 仪器及设备

行星式重力搅拌机:VM2000D,绵阳世诺科技有限公司;

数显电动搅拌器:JJ-1,郑州科文仪器设备有限公司;

旋转流变仪:MCR 302,奥地利安东帕股份有限公司;

固体密度测试仪:GH-120M,中国 MatsuHaku 公司;

数控万能制样机:WZY-4030,中国承德金和仪器制造有限公司;

万能材料试验机:68TM-10,美国英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJUD,中国承德金和仪器制造有限公司;

扫描电子显微镜(SEM)配能谱仪(EDS):Quanta 250 FEG,美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

热重(TG)分析仪:TG 209 F1 Libra[®],德国耐驰(上海)机械仪器有限公司;

红外热像仪:T620,美国 FLIR 公司。

1.3 试样制备

本研究在前期优选的PBR/PMMA核壳粒子(粒子含量15 phr)增韧环氧树脂体系基础上,分别采用EMP发泡法和HGB填充法制备泡沫材料。

1.3.1 未发泡环氧树脂的制备

(1)准确称量MX-156型核壳粒子预分散环氧树脂E-51共混料、纯环氧树脂E-51、固化剂MeTHPA与促进剂DMP-30,分别为60.0、55.0、84.8、1.0 g。随后,采用数显电动搅拌器对所有原料进行预混。

(2)将预混液转移至行星式重力搅拌机,于转速800 r/min下真空搅拌10 min,随后将混合物料置于真空干燥箱,在105℃预固化1 h后升温至135℃固化2 h,再升温至155℃固化0.5 h,获得未发泡环氧树脂,命名为Unfoamed。

1.3.2 EMP/环氧树脂泡沫材料的制备

(1)准确称量MX-156型核壳粒子预分散环氧树脂E-51共混料、纯环氧树脂E-51、EMP、固化剂MeTHPA与促进剂DMP-30,分别为60.0、55.0、5.0、84.8、1.0 g。随后,采用数显电动搅拌器对所有原料进行预混。

(2)将预混液转移至行星式重力搅拌机,于转速800 r/min下真空搅拌10 min,随后将混合物料置于90℃油浴环境,使用搅拌器分别搅拌10、15、20、25 min,制备不同预固化程度的树脂前驱液。

(3)将预固化后的混合体系放入真空干燥箱,在真空度-0.08 MPa条件下脱泡20 min,随后浇注至

已预热的模具内,移入鼓风干燥箱分段升温发泡固化:105℃保温1 h完成预固化,升温至135℃保温2 h发泡固化,最后升温至155℃保温0.5 h,得到经不同预固化时间处理的EMP/环氧泡沫材料。其中,搅拌预固化25 min的样品命名为EMP-25。

1.3.3 HGB/环氧树脂泡沫的制备

(1)按表2配方,准确称取MX-156型核壳粒子预分散环氧树脂E-51共混物、纯环氧树脂E-51、固化剂MeTHPA、促进剂DMP-30,以及S38和S38HS型HGB。随后,采用数显电动搅拌器对所有原料进行预混。

表2 HGB/环氧树脂泡沫的配方

Tab. 2 Formulations of HGB/epoxy foams

Samples	MX-156	E-51	HGB		MeTHPA	DMP-30
			S38	S38HS		
S38-20	60	55	20		84.8	1.0
S38-40	60	55	40		84.8	1.0
S38-60	60	55	60		84.8	1.0
S38HS-20	60	55		20	84.8	1.0
S38HS-40	60	55		40	84.8	1.0
S38HS-60	60	55		60	84.8	1.0

(2)将预混液置于90℃油浴环境中,使用搅拌器搅拌预固化20 min,提升体系黏度,防止固化阶段密度更低的HGB发生分层上浮。随后,将混合物料转移至行星式重力搅拌机,于转速800 r/min下真空搅拌脱泡10 min。

(3)将脱泡后的环氧树脂共混物浇注至已预热的模具内,移入鼓风干燥箱分段升温发泡固化:于105℃保温1 h完成预发泡固化,升温至135℃保温2 h发泡固化,最后升温至155℃保温0.5 h,得到不同密度和类型的HGB/环氧树脂泡沫。

1.4 测试与表征

流变性能测试:采用旋转流变仪,按GB/T 2794-2022测试环氧树脂共混体系的流变行为。采用动态震荡剪切模式,将样品置于直径25 mm的平行铝制夹具间,夹具间隙1 mm,测试频率1 Hz,测试温度范围60~120℃,升温速率2℃/min,观察样品在升温过程中的黏度变化。

密度测试:采用固体密度测试仪,依据排水法原理测试环氧树脂泡沫密度,每组试样平行测试3次,取算术平均值。

力学性能测试:采用万能材料试验机,按GB/T 2567-2021测试泡沫的拉伸与弯曲性能,拉伸试样为哑铃型,平行段长60 mm、宽10 mm、厚4 mm,拉

伸标距 50 mm;弯曲试样尺寸 90 mm×15 mm×4 mm,跨距为 64 mm。拉伸和弯曲速度均为 10 mm/min。采用悬臂梁冲击试验机,按 GB/T 1843-2008 测试泡沫的无缺口冲击性能,试样尺寸 80 mm×10 mm×4 mm,冲击速度为 3.5 m/s。

断面形貌与元素分析:取环氧树脂泡沫脆断样品和冲击断裂样品,断面喷金处理后,采用 SEM 观察其微观形貌,并利用 EDS 对断面进行化学元素种类及其含量分析。

TG分析:采用 TG 分析仪,氮气气氛下以 10 °C/min 从 30 °C 升温至 600 °C,测试泡沫的热稳定性。

隔热性能测试:将环氧树脂泡沫制成 Ø25 mm×6 mm 圆片,置于 80 °C 恒温加热台上,采用红外热像仪记录样品表面中心温度随时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 流变性能

图 1 为 MX-156 型核壳粒子增韧环氧树脂共混体系的流变曲线。由图 1a 的黏度-温度曲线可知,共混体系的黏度变化呈现出三个阶段:初始阶段,黏度随温度升高而下降,属于物理稀释过程;平稳阶段,升温所致的降黏效应与交联反应所致的增黏效应相互抵消,体系黏度基本维持恒定,该温度区间(85~95 °C)适宜作为预固化温度窗口;加速阶段,体系黏度急剧升高并达到凝胶点,此时体系完全丧失流动性。由图 1b 的黏度-时间曲线可见,预固化温度越高,凝胶时间越短:85 °C 时为 58.5 min,90 °C 时为 42 min,95 °C 时仅为 30.8 min。为兼顾操作窗口与固化效率,选取 90 °C 作为预固化温度,并确定其预固化时间窗口为 10~25 min。

2.2 泡沫密度

图 2 对比了两种不同发泡方式制备的环氧树脂泡沫的密度差异。由图 2a 可见,EMP/环氧树脂泡沫的密度随预固化时间的延长而持续增大。当预固化时间为 10 min 时,泡沫密度为 0.639 g/cm³;预固化时间延长至 25 min 后,泡沫密度提升至 0.716 g/cm³。究其原因,预固化时间延长会显著提升树脂体系的黏度,抑制 EMP 的发泡膨胀行为,降低体积膨胀率,使泡沫密度升高。由图 2b 可知,HGB/环氧树脂泡沫的密度随 HGB 添加量的增加而下降。当 S38 型 HGB 添加量为 20 phr 时,泡沫密度为 0.918 g/cm³,添加量提升至 60 phr 时,泡沫密度降至 0.782 g/cm³。在相同添加量条件下,S38 型 HGB 填充泡沫的密度略低于 S38HS 型 HGB 填充泡沫。结合表 1 数据,

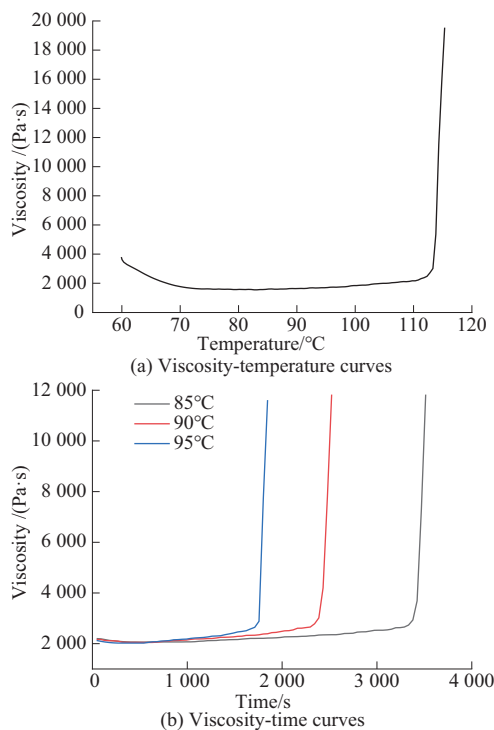


图 1 核壳粒子增韧环氧树脂的黏度-温度和黏度-时间曲线
Fig. 1 Viscosity-temperature and viscosity-time curves of core-shell particle toughened epoxy

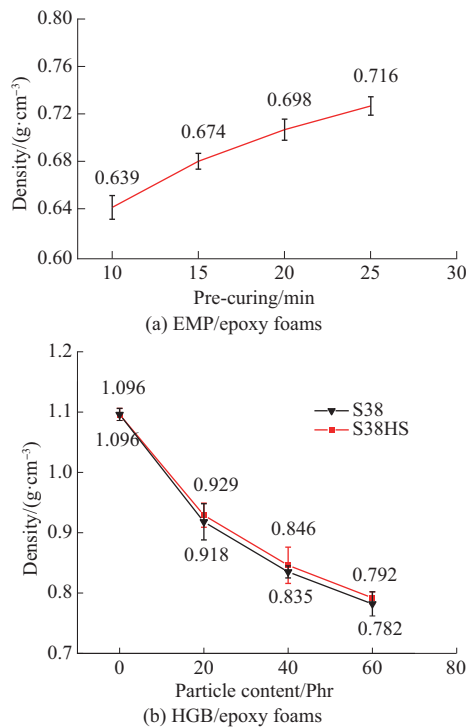


图 2 不同发泡方式的环氧树脂泡沫的密度
Fig. 2 Density of epoxy foams via different foaming methods

S38 与 S38HS 两种型号 HGB 的真密度均为 0.38 g/cm³,但 S38 型 HGB 具有更宽的粒度分布($D_{10}=15 \mu\text{m}$, $D_{90}=75 \mu\text{m}$)。较宽的粒径分布可使微球在基体

中实现更紧密的堆积填充,有效降低体系空隙率,同等填充量下减重效果更显著,这也是S38型HGB/环氧树脂泡沫密度更低的原因。

2.3 微观形貌

图3为不同预固化时间制备的EMP/环氧树脂泡沫的断面SEM形貌。为定量表征预固化时间对泡孔结构的调控作用,采用Nano Measurer统计各组泡沫孔径尺寸与分布,统计结果见图4。预固化10 min时,体系中存在大量直径120~180 μm 的大尺寸泡孔,且孔径分布较宽,泡孔均匀性差。随着预固化时间延长,泡孔生长受到抑制,泡孔分布愈发密集,孔径尺寸显著减小且均匀性大幅提升。当预固化时间为25 min时,泡孔尺寸集中分布于40~100 μm 区间,孔径分布区间显著收窄,大尺寸泡孔基本消除,泡孔排布均匀致密,该微观演变规律与泡沫密度随预固化时间升高的宏观测试结果一致。上述结果表明,适当延长预固化时间可有效抑制泡孔过度生长与泡孔合并现象,实现泡孔细化与均化调控,有利于提高泡沫密度。

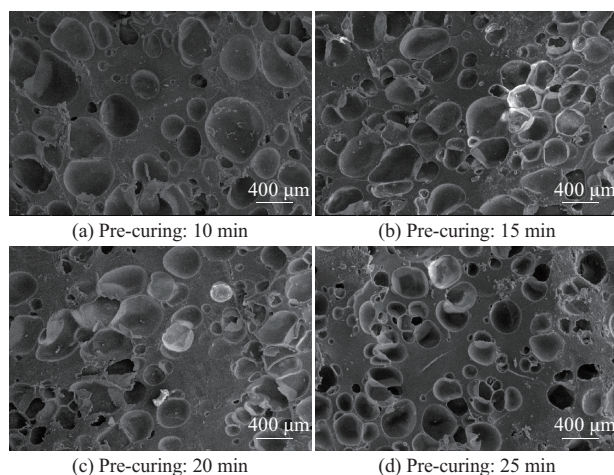


图3 EMP/环氧树脂泡沫的断面SEM照片

Fig. 3 SEM photos of the brittle fracture surfaces of EMP/epoxy foams

图5为不同类型、不同含量的HGB填充环氧树脂泡沫的断面SEM照片。观察发现,随HGB含量的增加,其在基体中的分布更加密集,泡沫的多孔结构愈发明显。在同等添加量下,相较于S38型HGB填充泡沫,S38HS型HGB填充泡沫的泡孔结构更均匀,树脂基体的连续性更强。图6为60 phr高填充量下两种HGB/环氧树脂泡沫断面的EDS元素分布图谱。元素分析结果表明,两种泡沫材料均由C、Si、O三种元素组成;其中HGB特征元素Si在基体中呈均匀弥散分布,证实60 phr高添加量条件下,S38与S38HS型HGB均可在环氧树脂基体中实

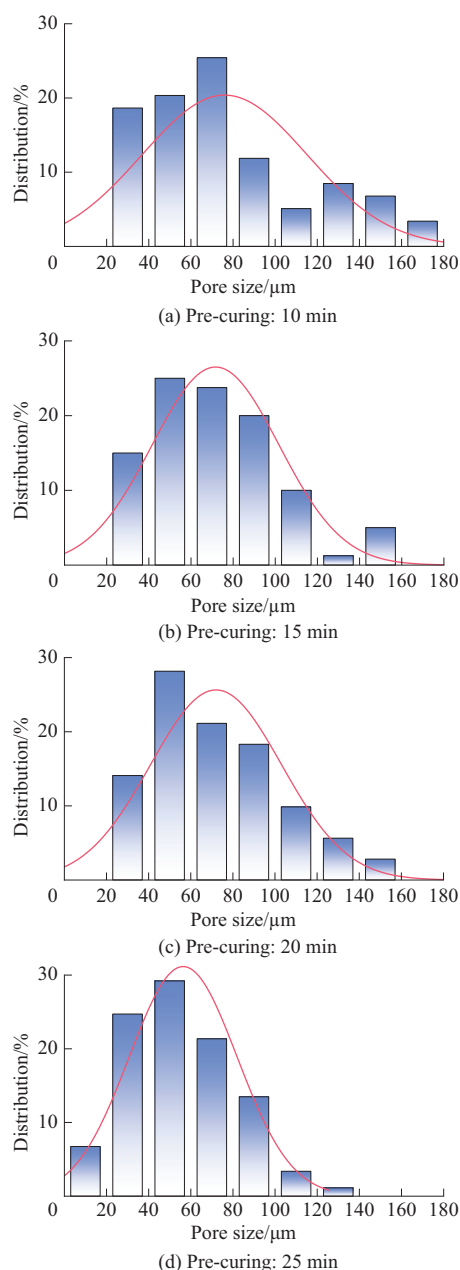


图4 EMP/环氧树脂泡沫的泡孔尺寸分布

Fig. 4 Cell size distribution of EMP/epoxy foams

现均匀分散,无明显团聚现象。

2.4 力学性能

为了研究不同发泡方式对核壳粒子增韧环氧树脂泡沫力学性能的影响,对泡孔结构最佳的EMP/环氧树脂泡沫(EMP-25)以及不同类型、不同含量的HGB/环氧树脂泡沫进行了拉伸性能、弯曲性能以及冲击性能的测试。

2.4.1 拉伸性能

图7a和图7b展示了核壳粒子增韧环氧树脂固化物及其两类泡沫材料的拉伸应力应变曲线。由测

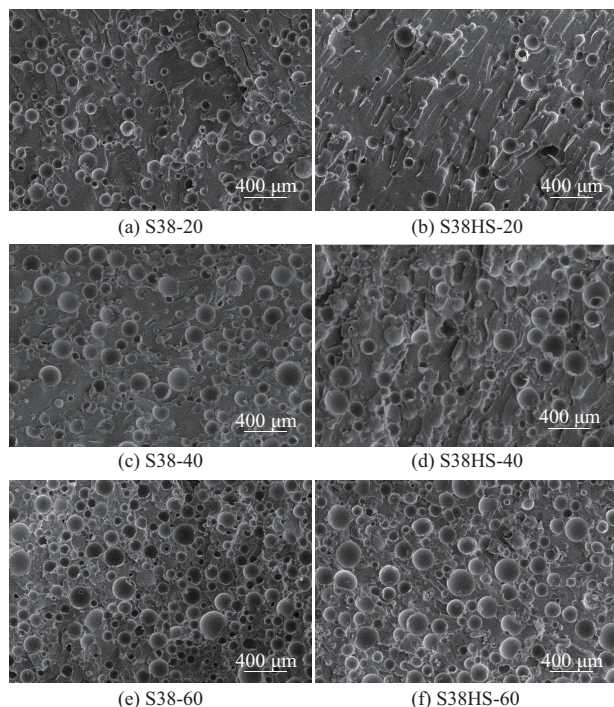


图5 HGB/环氧树脂泡沫的断面SEM照片

Fig. 5 SEM photos of the brittle fracture surfaces of HGB/epoxy foams

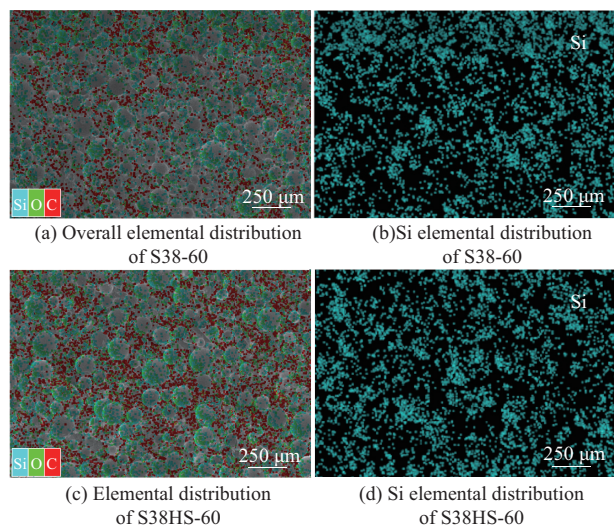
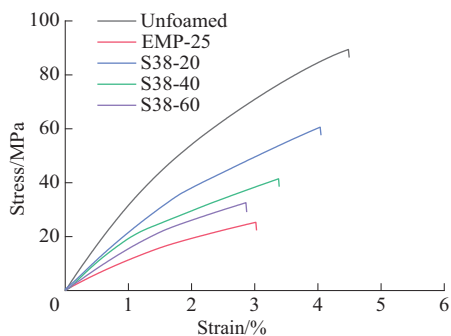


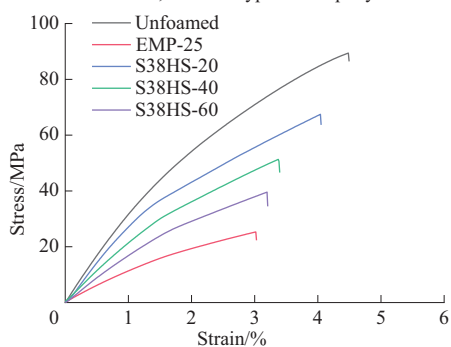
图6 HGB/环氧树脂泡沫的EDS面分析

Fig. 6 EDS mapping of HGB/epoxy foams

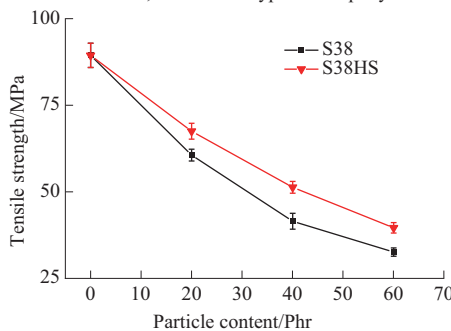
试曲线可知,未发泡固化物的拉伸强度为89.4 MPa,拉伸模量为2.35 GPa,断裂伸长率为4.5%,三项力学性能指标在发泡后都大幅劣化。其中,EMP-25泡沫拉伸性能整体最低,拉伸强度仅25.3 MPa、模量0.81 GPa、断裂伸长率3.0%。这主要是因为EMP-25密度最低,且EMP不具备刚性壳体结构,受拉伸载荷时泡孔壳体易发生形变、坍塌,材料整体易失效断裂。图7c和图7d为不同类型、不同含量的HGB填充环氧树脂泡沫拉伸强度和拉伸模量的对比。对



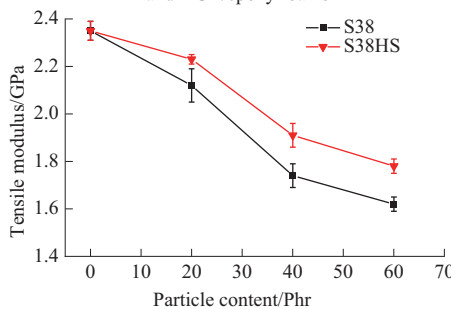
(a) Tensile stress-strain curves of core-shell particle toughened epoxy, EMP-25 foam, and S38-type HGB/epoxy foams



(b) Tensile stress-strain curves of core-shell particle toughened epoxy, EMP-25 foam, and S38HS-type HGB/epoxy foams



(c) Tensile strength of core-shell particle toughened epoxy and HGB/epoxy foams



(d) Tensile modulus of core-shell particle toughened epoxy and HGB/epoxy foams

图7 核壳粒子增韧环氧树脂及其两类泡沫的拉伸性能

Fig. 7 Tensile properties of core-shell particle toughened epoxy and its two kinds of foams

于HGB/环氧树脂泡沫,随HGB含量从20 phr增至60 phr,上述三项力学性能指标均呈下降趋势。S38型泡沫的拉伸强度从60.6 MPa降至32.6 MPa,拉伸模量从2.12 GPa降至1.62 GPa,断裂伸长率从4.0%

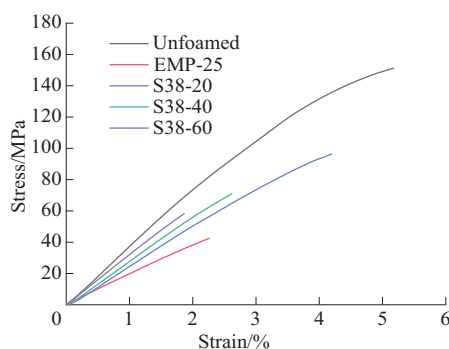
降至2.9%;S38HS型泡沫的拉伸强度从67.5 MPa降至39.6 MPa,拉伸模量从2.23 GPa降至1.78 GPa,断裂伸长率从4.0%降至3.2%。这是由于高填充量下微球间距大幅缩小,割裂树脂基体连续相,在外力作用下易产生应力集中点。相同添加量下,S38HS型泡沫的拉伸强度和拉伸模量均高于S38型,两者的断裂伸长率相当,这归因于S38HS具有更高的抗压强度和更窄的粒度分布,有利于保持基体的结构连续性。

2.4.2 弯曲性能

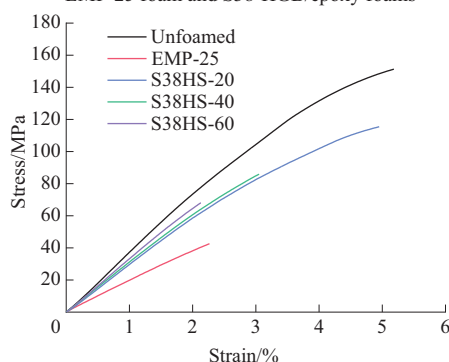
图8a和图8b展示了核壳粒子增韧环氧树脂固化物及其两类泡沫材料的弯曲应力应变曲线。由测试曲线可知,未发泡固化物的弯曲强度为151.3 MPa,弯曲模量为2.88 GPa,断裂弯曲应变为5.2%,三项弯曲性能指标在发泡后都大幅劣化。其中,EMP-25泡沫的弯曲强度为42.6 MPa,弯曲模量为1.92 GPa,断裂弯曲应变为2.3%,为所有样品中最低。这是因为EMP的壳体不具备刚性,在弯曲载荷下极易变形甚至塌陷,无法有效承载和传递应力,从而引发基体过早开裂破坏。图8c和图8d为不同类型、不同含量的HGB填充环氧树脂泡沫弯曲强度和弯曲模量的对比。对于HGB/环氧树脂泡沫,随HGB含量从20 phr增至60 phr,弯曲强度和断裂弯曲应变呈下降趋势,但弯曲模量呈上升趋势。S38型泡沫的弯曲强度从96.5 MPa降至58.4 MPa,断裂弯曲应变从4.2%降至1.9%,弯曲模量从2.13 GPa升至2.66 GPa;S38HS型泡沫的弯曲强度从115.5 MPa降至68.1 MPa,断裂弯曲应变从5.0%降至2.1%,弯曲模量从2.31 GPa升至2.72 GPa。这归因于高含量下微球间距显著减小、接近密堆积状态时,高密度玻璃微球相互搭接形成高模量刚性传递网络,这与SEM观察结果一致。S38HS型泡沫的三项弯曲力学指标均高于S38型。总体而言,两类泡沫弯曲性能的变化趋势与拉伸性能保持一致。

2.4.3 冲击性能

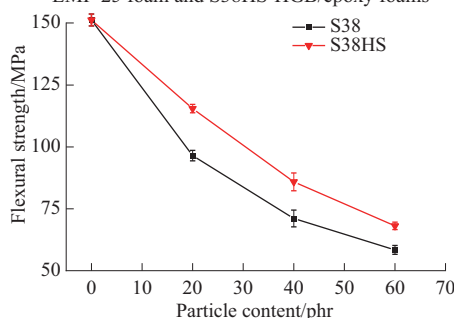
图9对比了核壳粒子增韧环氧树脂固化物及其两类泡沫材料的冲击强度。可以看出,未发泡固化物的冲击强度为36.4 kJ/m²,该性能指标在发泡后大幅劣化。其中,EMP-25泡沫的冲击强度仅为4.7 kJ/m²,为所有样品中最低。这是因为EMP形成的薄壁空泡受冲击时极易成为应力集中源,诱发裂纹快速扩展;同时有机微球壳体与环氧基体界面结合力弱,无法有效耗散冲击能。HGB/环氧树脂泡沫的冲击



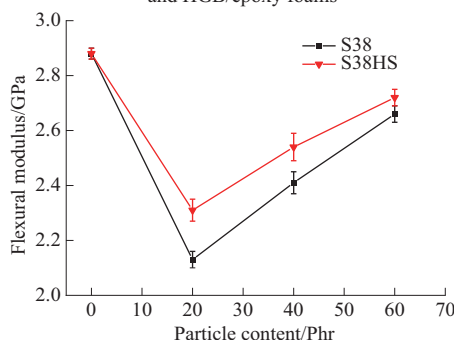
(a) Flexural stress-strain curves of core-shell particle toughened epoxy, EMP-25 foam and S38-HGB/epoxy foams



(b) Flexural stress-strain curves of core-shell particle toughened epoxy, EMP-25 foam and S38HS-HGB/epoxy foams



(c) Flexural strength of core-shell particle toughened epoxy and HGB/epoxy foams



(d) Flexural modulus of core-shell particle toughened epoxy and HGB/epoxy foams

图8 核壳粒子增韧环氧树脂及其两类泡沫的弯曲性能

Fig. 8 Flexural properties of core-shell particle toughened epoxy and its two kinds of foams

强度随HGB含量的增加呈下降趋势。随HGB含量从20 phr增至60 phr,S38型泡沫的冲击强度从12.9 kJ/m²降至6.5 kJ/m²,S38HS型泡沫的冲击强度

从 15 kJ/m^2 降至 9.8 kJ/m^2 。相同添加量下, S38HS 型泡沫的冲击强度均优于 S38 型泡沫。图 10 为 HGB/环氧树脂泡沫冲击断面的 SEM 照片。可见, 冲击断裂过程中核壳粒子会发生“脱黏—空洞化”, 该过程诱导基体产生塑性变形和剪切带, 同时引发裂纹偏转与分叉, 从而有效提升泡沫的冲击韧性。相比之下, S38HS 型泡沫断面应力发白区域数量更多、分布更广, 说明该体系塑性耗散能量能力更强, 增韧效果更优。

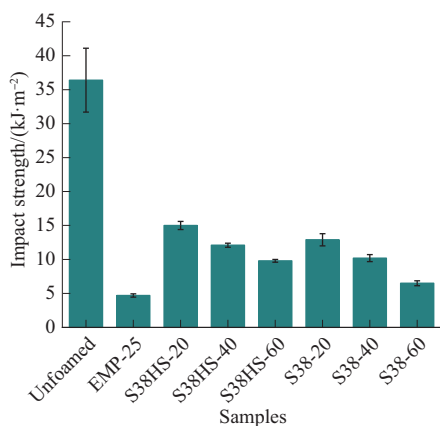
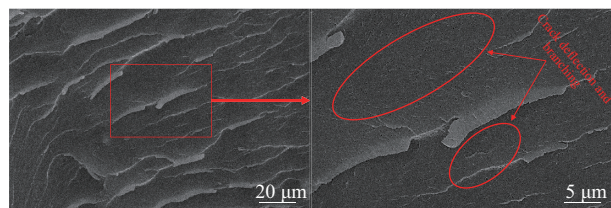
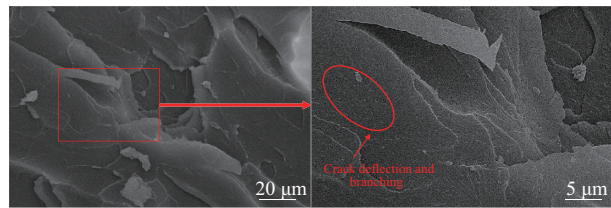


图9 核壳粒子增韧环氧树脂及其两类泡沫的冲击强度

Fig. 9 Impact strength of core-shell particle toughened epoxy and its two kinds of foams



(a) S38HS-60



(b) S38-60

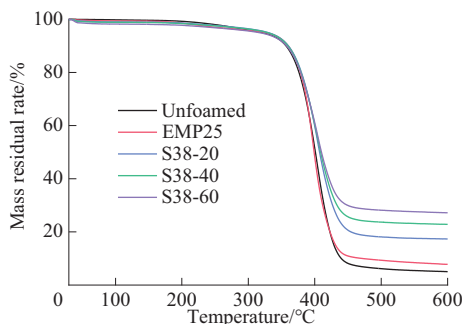
图10 HGB/环氧树脂泡沫冲击断面的SEM照片

Fig. 10 SEM photos of impact fracture surfaces of HGB/epoxy foams

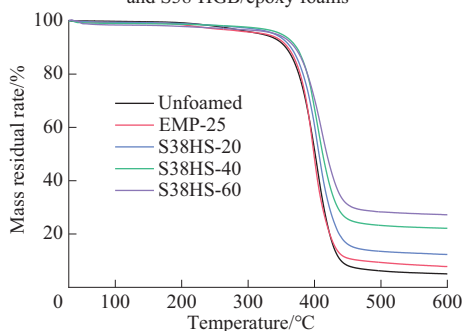
综上所述, EMP/环氧树脂泡沫因其缺乏刚性壳体结构, 对力学性能的损失最大, 但对泡沫密度降低的效果最好; 而 HGB 通过刚性外壳的支撑作用, 可以减少力学性能的损失, 但较高的添加量会削弱基体树脂结构的连续性, 易形成应力集中区, 不可避免地导致力学性能下降。

2.5 热性能

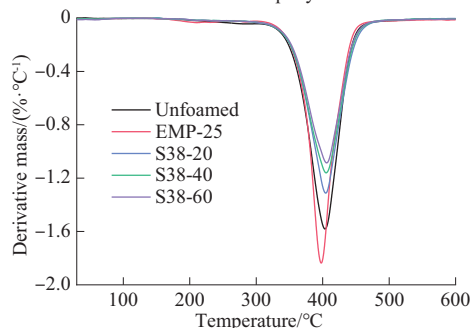
图 11 为氮气气氛下不同环氧树脂泡沫的热失重(TG)与微分热失重(DTG)曲线。由曲线可知, 所有泡沫的热分解过程均呈现单一失重阶段, 热失重



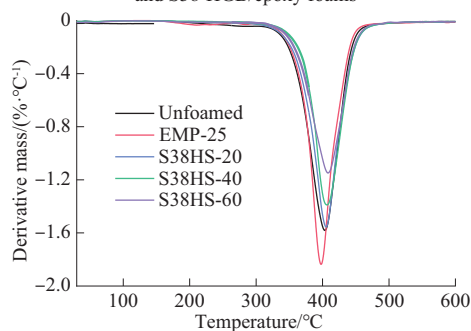
(a) TG curves of core-shell particle toughened epoxy, EMP-25 foam and S38-HGB/epoxy foams



(b) TG curves of core-shell particle toughened epoxy, EMP-25 foam and S38HS-HGB/epoxy foams



(c) DTG curves of core-shell particle toughened epoxy, EMP-25 foam and S38-HGB/epoxy foams



(d) DTG curves of core-shell particle toughened epoxy, EMP-25 foam and S38HS-HGB/epoxy foams

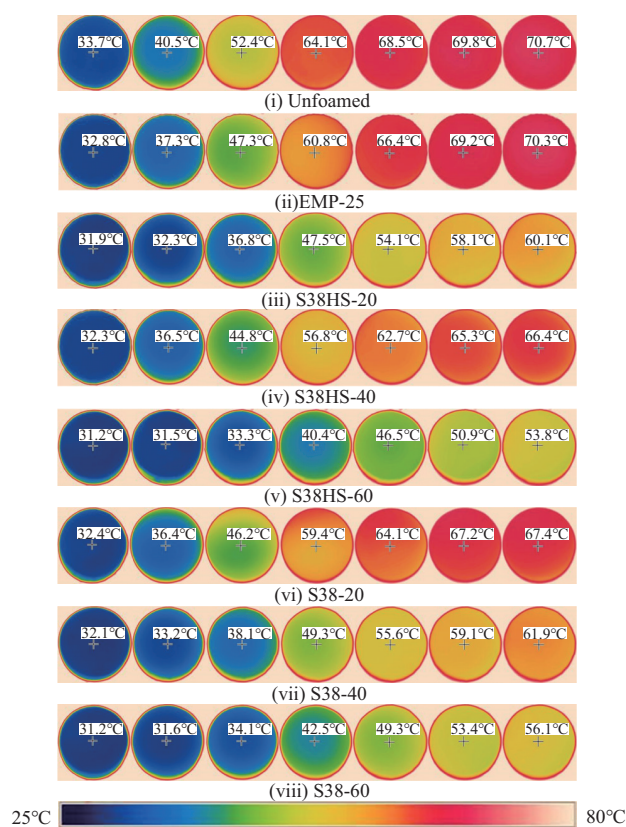
图11 核壳粒子增韧环氧树脂及其两类泡沫的热性能

Fig. 11 Thermal performances of core-shell particle toughened epoxy and its two kinds of foams

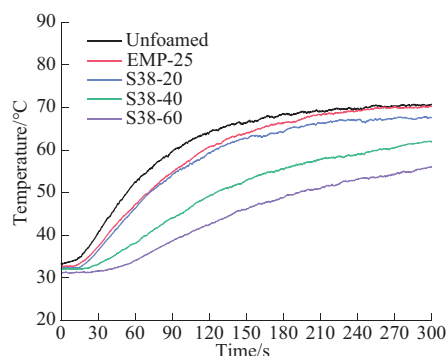
主要集中在 300~500 °C。EMP-25 泡沫的热分解起始温度与未发泡树脂接近,热稳定性能无改善。另一方面,随着 HGB 添加量由 20 phr 增至 60 phr, HGB/环氧树脂泡沫的起始热分解温度逐步升高,且相同添加量下 S38HS 型泡沫的热起始分解温度始终高于 S38 型,热稳定性更优。由于 HGB 在测试温区不发生热分解,因此 HGB 填充泡沫高温残炭率远高于 EMP-25 泡沫与未发泡基体树脂。由 DTG 曲线进一步分析可知,增大 HGB 添加量可有效降低泡沫的最大热失重速率,同等添加量下 S38HS 型泡沫的最大热失重速率低于 S38 型;而 EMP-25 泡沫的最大热失重速率高于未发泡固化物,热分解速率更快,热稳定性更差。

2.6 隔热性能

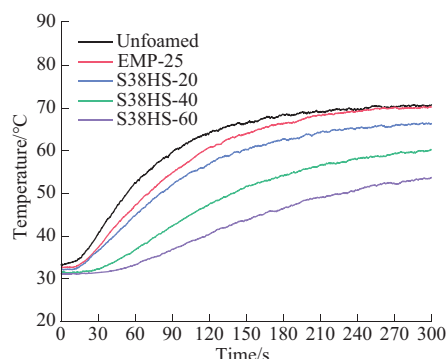
图 12 为不同环氧树脂泡沫样品的隔热性能测试结果。图 12a 为各样品在 0~300 s 加热时间下的红外热成像图,其中每行对应一种样品,每列对应一个加热时间节点。由热成像图谱可知,未发泡环氧树脂固化物与 EMP-25 泡沫加热后表面中心温度上升速率最快,表明两类泡沫隔热性能较差。引入 HGB 后,泡沫隔热性能大幅提升,尤其 60 phr 高添加量的 HGB/环氧树脂泡沫,长时间加热后表面中心区域仍维持低温,隔热效果优异。整体来看, HGB 添加量越高,泡沫隔热性能越好,这得益于 HGB 内部密闭空腔空气导热系数极低,连续分布的微球可显著延长热传导路径,阻隔热量传递。同时,相同添加量下 S38HS 型泡沫的表面温升速率更慢,低温状态保持时间更长,隔热性能优于 S38 型。图 12b、12c 为各样品表面中心温度随加热时间的变化曲线。温升曲线显示,未发泡环氧树脂固化物温升速率最快、终点温度最高,隔热性能最差;EMP-25 泡沫温升曲线略低于未发泡固化物,隔热性能仅有小幅改善。这是因为 EMP 发泡通过微球膨胀在基体中原位造孔,树脂骨架仍保持较强的连续性,固体热传导路径未被有效割裂,热量可沿连续的树脂基体相快速传递。随着 HGB 添加量增加,泡沫温升曲线逐渐平缓,加热终点温度持续降低,证实 HGB 的引入可显著提升环氧树脂泡沫的隔热性能。S38HS 型 HGB 更窄的粒度分布可使泡沫基体连续性更好、泡孔空腔结构更均匀,有效延长热传导路径,弱化热量传递效率,因此具备更优异的隔热性能。



(a) Infrared thermal images of each sample



(b) Center temperature-time curves of core-shell particle toughened epoxy, EMP-25 foam and S38-type HGB/epoxy foams



(c) Center temperature-time curves of core-shell particle toughened epoxy, EMP-25 foam and S38HS-type HGB/epoxy foams

图 12 核壳粒子增韧环氧树脂及其两类泡沫的隔热性能

Fig. 12 Thermal insulation performances of core-shell particle toughened epoxy and its two kinds of foams

3 结论

(1)流变测试结果显示, MX-156型核壳粒子增韧环氧体系适用预固化温度区间为85~95℃,其中在90℃下的凝胶时间为42 min,为EMP发泡提供了可行的操作窗口。

(2)在EMP发泡过程中,延长预固化时间可有效调控泡孔结构。预固化时间延长至25 min可将泡孔尺寸由120~180 μm降至100 μm以下,孔径分布显著收窄,但泡沫密度升高、力学性能大幅衰减。

(3)HGB能够在较宽的添加量范围内均匀分散于核壳粒子增韧环氧树脂基体中。随着HGB含量的增加,泡沫密度逐渐降低,力学性能相应下降,但热稳定性和隔热性能显著提升。在相同添加量下, S38HS型泡沫的综合性能优于S38型。

(4)EMP发泡依靠微球受热膨胀原位造孔,属于工艺敏感型发泡方式,高度依赖基体黏度调控,轻量化效果突出,但力学性能损失严重;HGB填充发泡直接引入刚性空心微球实现轻质化,属于材料本征改性路线,工艺稳定性强,在减重的同时可兼顾优良力学性能与耐热隔热性能。

(5)总体而言,HGB填充发泡体系在实现泡沫轻量化的同时,可兼顾优异的力学与热学性能,是适配本核壳粒子增韧环氧树脂体系的优选发泡方案。

参考文献

- [1] FABRIZIO Q, LOREDANA S, ANNA S E. Shape memory epoxy foams for space applications[J]. *Materials Letters*, 2012, 69:20–23.
- [2] WANG L J, ZHANG C, GONG W, et al. Preparation of microcellular epoxy foams through a limited-foaming process: A contradiction with the time-temperature-transformation cure diagram[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(3). DOI:10.1002/adma.201703992.
- [3] PENG Z Y, SUN Z Y, QIN Y L, et al. Preparation and evaluation of the high-temperature-resistant epoxy resin with thermal expansion properties enables Z-axis reinforcement[J]. *Composites Communications*, 2025, 56. DOI:10.1016/j.coco.2025.102372.
- [4] IRVEN G, CAROLAN D, FERGUSON A, et al. Fracture performance of epoxy foam: Low density to bulk polymer[J]. *Polymer*, 2022, 261. DOI:10.1016/j.polymer.2022.125420.
- [5] CHEN X, YU R C, YUAN X, et al. Toughening epoxy resins: Recent advances in network architectures and rheological behavior[J]. *Polymer*, 2025, 334. DOI:10.1016/j.polymer.2025.128770.
- [6] 鹿海军, 邢丽英, 张宝艳. 热固性环氧泡沫材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2009, 23(23):14–20.
LU Haijun, XING Liying, ZHANG Baoyan. Research progress in thermoset epoxy foam composites[J]. *Materials Review*, 2009, 23(23):14–20.
- [7] XU Z C, SHENG D H, LI Y. Recent advances in epoxy resin foaming methods and improvement of epoxy foam thermal insulation performance[J]. *Journal of Polymer Science*, 2026, 64(6): 1 412–1 430.
- [8] DU U L N, BETHKE C, ALTSTÄDT V, et al. New insights on expandability of pre-cured epoxy using a solid-state CO₂-foaming technique[J]. *Polymers*, 2021, 13(15). DOI: 10.3390/polym13152441.
- [9] ANIRUDH S, JAYALAKSHMI C G, ANAND A, et al. Epoxy/hollow glass microsphere syntactic foams for structural and functional application-a review[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 171. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2022.111163.
- [10] WANG L J, YANG X, ZHANG J, et al. The compressive properties of expandable microspheres/epoxy foams[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2014, 56:724–732.
- [11] HUANG T, UNIVERSITY D, XU P J, et al. High-temperature-resistant organic – inorganic hybrid microspheres with superior thermal expansion properties[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2025, 7(16):10 802–10 811.
- [12] TANG H W, LI Y, ZHU Z Y, et al. Rational design of high-performance epoxy/expandable microsphere foam with outstanding mechanical, thermal, and dielectric properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(24). DOI: 10.1002/app.55502.
- [13] MARL S, GIESEN R U, HEIM H P. Liquid silicone rubber foamed with thermoplastic expandable microspheres[J]. *Materials*, 2022, 15(11). DOI:10.3390/ma15113779.
- [14] COLLOCA M, GUPTA N, PORFIRI M. Tensile properties of carbon nanofiber reinforced multiscale syntactic foams[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2013, 44(1):584–591.
- [15] HU G H, YU D M. Tensile, thermal and dynamic mechanical properties of hollow polymer particle-filled epoxy syntactic foam[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(15): 5 177–5 183.
- [16] 陶月昊, 郑宇, 郭少云. 预分散核壳粒子增韧环氧树脂的结构与性能[J]. *工程塑料应用*, 2026, 54(2):31–37.
TAO Yuehao, ZHENG Yu, GUO Shaoyun. Structure and properties of epoxy resin toughened by pre-dispersed core-shell particles[J]. *Engineering Plastics Application*, 2026, 54(2):31–37.