

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.10.010

发泡工艺对环氧微孔发泡材料压缩性能的影响

王毅,朱明燕,李梦萱,刘见祥,刘洪波,郭光平

(贵州省冶金化工研究所,贵阳 550014)

摘要:利用化学发泡法与空心玻璃微球填充法,制备出具有不同泡孔结构的环氧树脂基微孔发泡材料,研究了发泡工艺对发泡行为的影响,以及不同工艺下泡孔结构对材料压缩性能的影响。结果表明,两种方法制备出来的发泡材料泡孔形态都保持规则的圆形;泡孔尺寸相差较小;无机玻璃壁的强度大于树脂组成的泡孔壁,导致空心玻璃微球填充环氧(EP-HGM)发泡材料的压缩强度、压缩弹性模量、比强度和比模量比化学发泡环氧(EP-CFA)发泡材料大。当密度较低时,EP-HGM 发泡材料出现大量玻璃微球破裂导致的裂纹产生并扩展,使得材料破坏失效,最终导致其应力-应变曲线在平台区终止;而 EP-CFA 发泡材料的泡孔被压缩,树脂基体变形,没有裂纹产生,应力-应变曲线始终保持完整的“三阶段”。

关键词:化学发泡法;空心玻璃微球填充法;环氧树脂;泡孔壁;压缩性能

中图分类号:TQ323.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2019)10-0053-06

Effect of Foaming Process on Compression Properties of Epoxy Microcellular Foamed Materials

Wang Yi, Zhu Mingyan, Li Mengxuan, Liu Jianxiang, Liu Hongbo, Guo Guangping

(Guizhou Metallurgical and Chemical Research Institute, Guiyang 550014, China)

Abstract : Epoxy microcellular foamed materials with different foam structures were prepared by chemical foaming method and hollow glass microsphere filling method. The influence of foaming process on foaming behavior and the influence of foam pore structure on material compression property under different process were studied. The results show that the morphology of foams prepared by the two methods is round and regular. The bubble size difference is small ; the strength of the inorganic glass wall is greater than that of the foam wall composed of resin, resulting in higher compression strength, compression modulus, specific strength and specific modulus of EP-HGM foaming material than EP-CFA foaming material. When the density is low , a large number of glass microbeads in EP-HGM foamed material break, leading to the generation and expansion of cracks, resulting in the failure of the material and the termination of its stress-strain curve in the platform area. However, EP-CFA foam material has its bubbles compressed, the resin matrix is deformed, and no cracks are generated, and the stress-strain curve is always maintained in the "three stages".

Keywords : chemical foaming method ; hollow glass microsphere filling method ; epoxy ; bubble wall ; compression performance

环氧微孔发泡材料的制备方法主要有化学发泡法^[1-5]、物理发泡法^[6-9]和空心微球填充法^[10-12]三种,物理发泡法适用于制备低密度和中低密度的发泡材料,高密度的发泡材料主要通过添加空心微球进行填充制备,化学发泡法则可以制备不同密度的环氧发泡材料。传统的物理发泡法由于环境问题

而逐渐被淘汰,超临界 CO₂ 发泡由于制品尺寸较小,工艺周期长,难以工业化生产。因此,化学发泡法和空心玻璃微珠填充法制备环氧发泡材料成为近年来研究的热点。

化学发泡法与空心玻璃微珠填充法都可以制备高密度、高强度的环氧发泡材料^[13-15],但由于两

基金项目:贵州省国际科技合作计划项目(黔科合外 G 字[2015]2077 号)

通讯作者:郭光平,主要研究方向为材料学 E-mail: kornwujian@163.com

收稿日期:2019-08-10

引用格式:王毅,朱明燕,李梦萱,等. 发泡工艺对环氧微孔发泡材料压缩性能的影响[J]. 工程塑料应用,2019,47(10):53-58.

Wang Yi, Zhu Mingyan, Li Mengxuan, et al. Effect of foaming process on compression properties of epoxy microcellular foamed materials[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):53-58.

者发泡方式的不同,导致其泡孔结构也有所差别,主要体现在泡孔壁之间的差异。化学发泡法是通过向环氧树脂中加入化学发泡剂来制备发泡材料,发泡剂在树脂中受热分解产生气体,气体在树脂中扩散并形核长大形成泡孔,其泡孔壁是环氧树脂基体。空心玻璃微珠填充法制备环氧发泡材料,通过将空心玻璃微珠均匀分散在树脂基体中,其泡孔是分散在树脂基体中的空心玻璃微珠,泡孔壁为无机玻璃。目前,对于两种发泡工艺下,泡孔壁对材料发泡行为及压缩性能的影响研究较少。笔者采用这两种方法,通过调控发泡工艺,分别制备了空心玻璃微珠填充环氧(EP-HGM)微孔发泡材料与化学发泡环氧(EP-CFA)微孔发泡材料,通过比较两种发泡材料的压缩性能差异,研究不同发泡工艺下泡孔组成对材料压缩断裂机理的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

环氧树脂:双酚A型,上海树脂厂有限公司;

N,N-二亚硝基五亚甲基四胺(H发泡剂):东莞市本华塑胶原料有限公司;

空心玻璃微珠:明尼苏达矿业及机器制造公司;

纳米SiO₂:宜城晶瑞新材料有限公司;

丙烯酸缩水甘油醚:上海树脂厂有限公司;

间苯二胺固化剂:上海树脂厂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

压片机:FW-4型,天津市天光光学仪器有限公司;

精密恒温工作台控制仪:KER3100-08S型,南京凯尔仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:WGLL-65BE型,天津市泰斯特仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机:CMT6104型,美斯特工业系统(中国)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):KYKY-EM6200型,北京中科科仪股份有限公司;

超声波加热器:KQ3200E型,昆山市超声仪器有限公司;

电子天平:XS-205型,梅特勒-托利多公司。

1.3 试样制备

(1) EP-CFA微孔发泡材料。

将环氧树脂预先经过固化,待其具有一定黏度后进行冷却,将冷却后的环氧混合物研制成粉末,与

H发泡剂按一定比例混合,放入搅拌机中搅拌均匀,然后取一定量的共混物,利用压片机压制成片,放入电热鼓风干燥箱中进行发泡,得到片状发泡样品。

(2) EP-HGM微孔发泡材料。

将环氧树脂与固化剂,丙烯酸缩水甘油醚以及纳米SiO₂按一定量混合,将混合均匀的溶液放在油浴锅中进行加热,并用搅拌桨持续搅拌,待溶液具有一定黏度时加入空心玻璃微珠,继续搅拌一段时间。随后,取出环氧树脂混合物快速浇入模具中,放在恒温环境中发泡固化成型。

1.4 性能测试与结构表征

(1) 泡孔结构表征。

将试样切开断面,对断口表面进行喷金处理后,在SEM下观察断面泡孔结构形态,利用image-pro图像分析软件对泡孔结构的电镜照片进行统计,每次所统计的泡孔个数大于100个,按式(1)、式(2)计算得到泡孔平均尺寸、泡孔尺寸分布和泡孔密度数据^[16]。

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n D_i \quad (1)$$

$$N_c = 10^{12} \times \frac{\rho_0 / \rho_1 - 1}{\pi D^3 / 6} \quad (2)$$

式中:D——泡孔平均直径,μm;

n——统计面积中泡孔个数,个;

D_i——单个泡孔直径,μm;

N_c——泡孔密度,个/cm³;

ρ₀——未发泡聚合物密度,1.2 g/cm³;

ρ₁——发泡聚合物密度,g/cm³。

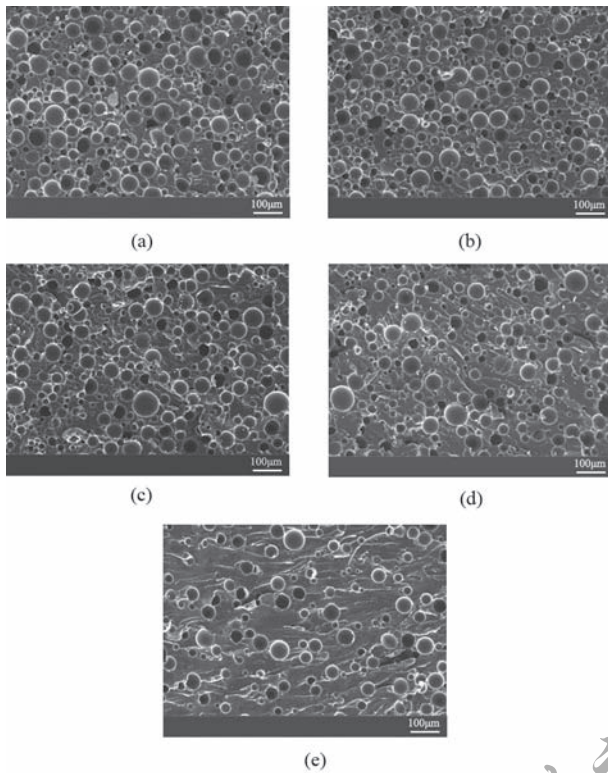
(2) 压缩性能测试。

压缩性能按GB 8813-2008利用微机控制万能试验机进行测试,将试样置于试验机二平行板中,一块固定,一块以恒定速度移动,对试样施加压力,该力的中心线与试样中心线重合,以测得环氧泡沫塑料的压缩强度。样条尺寸10 mm×10 mm×4 mm,压缩速度1 mm/min。

2 结果与讨论

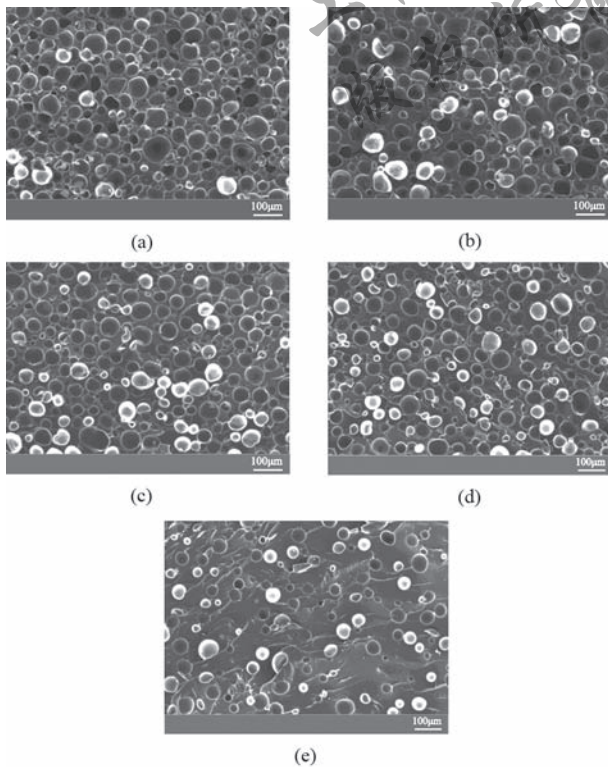
2.1 泡孔结构及参数

图1和图2分别为空心玻璃微珠填充法与化学发泡法制备出的环氧微孔发泡材料SEM照片。两种方法制备出来的环氧微孔发泡材料随着表观密度的增大,泡孔数量明显减少;泡孔在树脂基体中分散性较好,泡孔形态基本都保持规则的圆形。



a—0.68 g/cm³; b—0.74 g/cm³; c—0.82 g/cm³;
d—0.90 g/cm³; e—1.04 g/cm³

图1 不同表观密度 EP-HGM 微孔发泡材料的 SEM 照片



a—0.65 g/cm³; b—0.74 g/cm³; c—0.83 g/cm³;
d—0.91 g/cm³; e—1.09 g/cm³

图2 不同表观密度 EP-CFA 微孔发泡材料 SEM 照片

经过对泡孔参数的统计,采用不同发泡方法制备、具有不同表观密度的环氧发泡材料的泡孔参数见表1和表2。由于空心玻璃微珠的尺寸基本保持不变,在EP-HGM体系中,其泡孔尺寸约为42 μm;随着表观密度的增大,泡孔密度不断降低,当表观密度由0.68 g/cm³增加到1.04 g/cm³时,发泡材料的泡孔密度由 1.09×10^7 个/cm³降低到 1.68×10^6 个/cm³,降低了一个数量级。化学发泡法制备出来的环氧发泡材料,泡孔尺寸和泡孔密度都随着表观密度的增加而逐渐降低。当发泡材料的表观密度为0.65 g/cm³时,泡孔尺寸和泡孔密度分别为58.81 μm和 7.54×10^6 个/cm³,当表观密度升高至1.09 g/cm³时,泡孔尺寸和泡孔密度降低至最低,分别为45.62 μm和 1.5×10^6 个/cm³。两种发泡方法制备出的环氧微孔发泡材料,泡孔尺寸与泡孔密度相差不大。

表1 不同表观密度 EP-HGM 体系的泡孔参数统计

项目	表观密度/(g·cm ⁻³)				
	0.68	0.74	0.82	0.90	1.04
泡孔密度/($\times 10^6$ 个·cm ⁻³)	10.9	9.16	7.83	4.74	1.68
平均泡孔尺寸/μm	42				

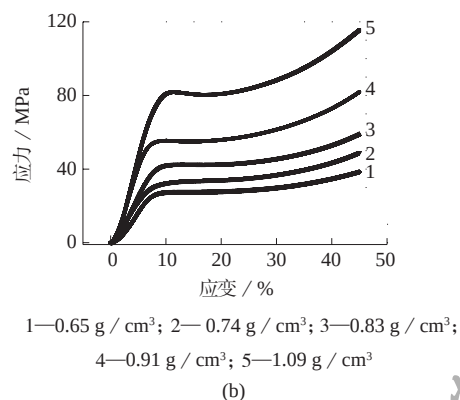
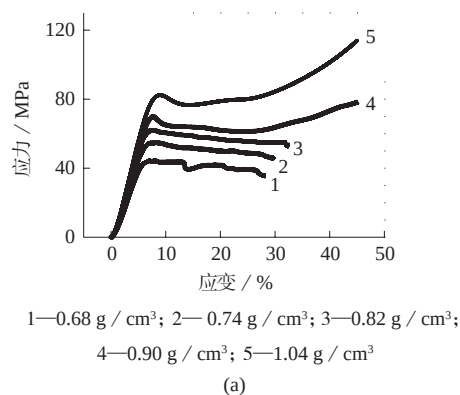
表2 不同表观密度 EP-CFA 体系的泡孔参数统计

项目	表观密度/(g·cm ⁻³)				
	0.65	0.74	0.83	0.91	1.09
泡孔密度/($\times 10^6$ 个·cm ⁻³)	7.54	5.84	5.20	4.22	1.50
平均泡孔尺寸/μm	58.81	54.68	51.95	49.6	45.62

2.2 压缩性能

图3为不同表观密度下环氧发泡材料的应力-应变曲线。可以看出,两种发泡材料的压缩强度和压缩弹性模量都随着表观密度的增加不断增大。在EP-HGM体系中,随着表观密度降低,其应力-应变曲线由典型的“三阶段”模型变成“两阶段”模型,压缩曲线不平滑;即当表观密度低于0.90 g/cm³时,材料的应力-应变曲线在平台区终止,表明材料在平台区产生破坏失效,不再出现材料致密化阶段;并且随着表观密度的继续降低,材料失效时的应变逐渐变小。化学发泡法则保持完整的、平滑的“三阶段”模型。

表3、表4分别为不同表观密度EP-HGM与EP-CFA体系的压缩性能。在EP-HGM体系中,表观密度为0.68 g/cm³时,发泡材料的压缩强度为47.21 MPa,而压缩弹性模量为1028 MPa;当表观密度增大至1.04 g/cm³时,其压缩强度增加至81.02 MPa,增加了72.8%,压缩弹性模量增加



a—EP-HGM ; b—EP-CFA

图3 不同表观密度下环氧发泡材料的压缩应力—应变曲线

表3 不同表观密度 EP-HGM 体系的压缩性能

项目	表观密度 / (g · cm ⁻³)				
	0.68	0.74	0.82	0.90	1.04
压缩强度 / MPa	47.21	54.56	62.80	68.30	81.02
压缩弹性模量 / MPa	1028	1098	1204	1246	1343

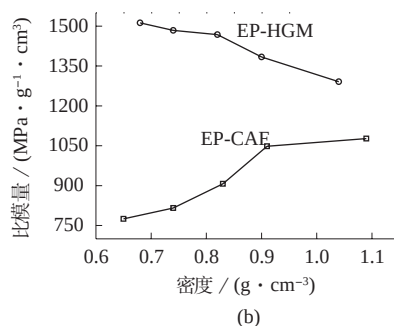
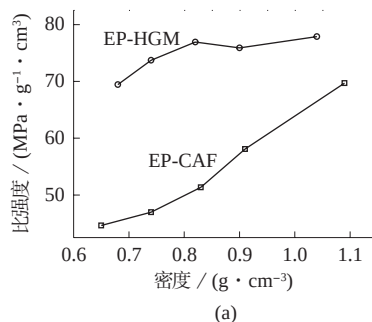
表4 不同表观密度 EP-CFA 体系的压缩性能

项目	表观密度 / (g · cm ⁻³)				
	0.65	0.74	0.83	0.91	1.09
压缩强度 / MPa	29.00	34.76	41.81	52.86	75.78
压缩弹性模量 / MPa	504	604	744	954	1174

到 1343 MPa, 增加了 30.6%。在 CFA-EP 体系中, 表观密度为 0.65 g/cm³ 时, 发泡材料的压缩强度为 29 MPa, 压缩弹性模量为 504 MPa, 当表观密度增大到 1.09 g/cm³ 时, 其压缩强度增大到了 75.78 MPa, 压缩弹性模量也增大到 1174 MPa。泡孔的产生, 占据了树脂的位置, 导致树脂基体由均匀连续相变为非均匀的不连续相, 从而减少了基体有效承载应力的截面积, 导致材料压缩性能降低; 随着密度增大, 泡孔密度逐渐降低, 有效截面积增大, 因此, 压缩性能随表观密度的增大而增加。此外, 从表中还可以看出, 在相同密度条件下, EP-HGM 发泡材料的压缩强度和压缩弹性模量比 EP-CFA 发泡材料大。

2.3 比强度与比模量

发泡材料的表观密度对其压缩性能影响很大, 图4为不同方法制备的环氧发泡材料的比强度和比模量对比。从图4可以看出, 当 EP-CFA 与 EP-HGM 两者的密度分别为 0.65 g/cm³ 和 0.68 g/cm³ 时, EP-CFA 和 EP-HGM 的比强度分别为 44.62 MPa/(g/cm³) 和 69.43 MPa/(g/cm³), 后者是前者的 1.56 倍; 比模量分别为 775 MPa/(g/cm³) 和 1512 MPa/(g/cm³), 后者是前者的近两倍。当表观密度分别为 1.09 g/cm³ 和 1.04 g/cm³ 时, 两者的比强度分别为 69.7 MPa/(g/cm³) 和 77.9 MPa/(g/cm³), 比模量则分别为 1077 MPa/(g/cm³) 和 1291 MPa/(g/cm³)。EP-HGM 的比强度和比模量分别是 EP-CFA 的 1.12 倍和 1.2 倍。这一方面是由于两者泡孔尺寸的差异引起, 化学发泡法制备得到发泡样的泡孔尺寸较大, 为 58.81 μm, 而大的泡孔尺寸往往会导致强度和模量的降低。但更主要的原因是两者泡孔壁组成不同引起的; 由于空心玻璃微珠的泡孔壁为无机玻璃, 其强度和模量比环氧树脂基体大, 因此, EP-HGM 的比强度和比模量要比 EP-CFA 大很多; 当表观密度较小时, EP-HGM 的泡孔壁中玻璃壁的比例较大, 两者比强度与比模量的差异较大; 随着表观密度增大, EP-HGM 中玻璃壁的比例逐渐减少, 两种发泡材料比强度与比模量的差异逐渐减小。

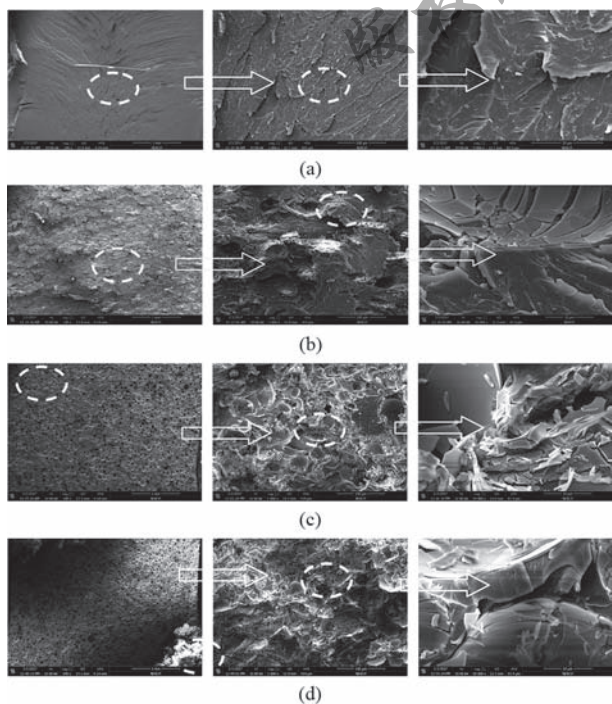


a—EP-HGM ; b—EP-CFA

图4 不同制备方式下环氧发泡材料的比强度和比模量对比

2.4 微观形态

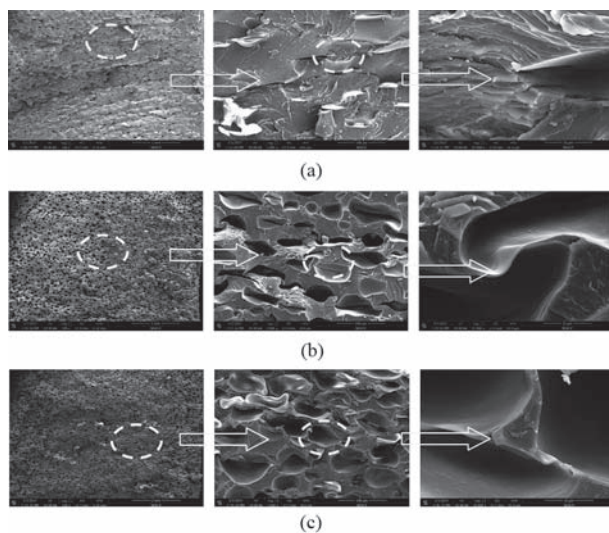
图5为不同密度EP-HGM发泡材料压缩变形后的断面SEM照片。从图5a可以看出,未发泡样上有条状云纹产生,这是剪切带内基体塑性变形的典型特征,表明基体树脂在压缩时呈现一定的韧性。表观密度为 1.04 g/cm^3 时(图5b),材料中心部分被压实,空心玻璃微珠被压缩变形呈长缝状。从对应的高倍照片中可以看到HGM都被挤压破裂并与基体树脂剥离,而剥离形成的泡孔被压缩变形呈长缝状,玻璃碎屑散落在被压缩的泡孔中;此外,微珠周围的基体树脂有明显的台阶形貌,说明基体树脂呈现一定的韧性断裂,且树脂基体总体完整连续,微珠界面处的树脂基体并没有明显的裂纹。这说明高密度下EP-HGM材料的压缩变形主要是以基体树脂的变形为主,HGM被压碎但由于含量较少,材料整体未发生破坏失效,其压缩曲线为完整的“三阶段”模型。当环氧发泡材料的表观密度为 0.82 g/cm^3 时(图5c),可以看出大量HGM被压碎留下的玻璃碎片,且稀薄的树脂基体由于大量微珠的破碎而出现明显的裂纹,大量的裂纹扩展最终形成裂缝而使得材料破坏失效;此时,其压缩曲线在平台区停止。表观密度密度为 0.68 g/cm^3 (图5d)时,其形貌与 0.82 g/cm^3 时类似。



a— 1.21 g/cm^3 ; b— 1.04 g/cm^3 ; c— 0.82 g/cm^3 ; d— 0.68 g/cm^3

图5 不同表观密度EP-HGM发泡材料压缩断面SEM照片

图6为不同表观密度EP-CFA发泡材料压缩样断面的SEM照片。当密度为 1.09 g/cm^3 时(图6a),中间泡孔都被压实成细缝;而远离中心位置的泡孔,形变量较小,在边缘区域的泡孔基本都是圆形,这种现象与高密度下EP/HGM体系中的泡孔变形类似。其原因是由于在高密度下发泡材料内部的泡孔较少,树脂基体含量较高,材料受到压缩应力时,主要是基体树脂发生剪切变形,而这种变形首先发生在应力最集中的样品的中心区域。高倍照片中可以看出泡孔壁严重变形并有微裂纹产生,但并未扩展长大。当材料表观密度为 0.82 g/cm^3 时(图6b),从低倍照片中可以看出,在试样一侧,发泡样的泡孔变形严重,而在另一侧的泡孔变形不大,样品两端的泡孔基本保持原貌;相较于高密度(1.09 g/cm^3)下的发泡样,泡孔被压缩的程度较小,这是由于低密度下泡孔数目较多,分散了整体变形量。高倍照片下可以看出,泡孔壁发生明显的塑性变形,但泡孔壁并未破裂产生裂纹,即使很薄的泡孔壁,在受到压缩应力时,也仅仅发生弯曲变形。表观密度为 0.65 g/cm^3 的环氧发泡材料(图6c),其微观形貌与 0.82 g/cm^3 下的类似,树脂基体变形,泡孔被压缩,泡孔变形程度相对更小一些。



a— 1.09 g/cm^3 ; b— 0.82 g/cm^3 ; c— 0.65 g/cm^3

图6 不同密度EP-CFA发泡材料压缩断面SEM照片

3 结论

(1) 两种方法制备出来的环氧微孔发泡材料的泡孔在树脂基体中分散性都较好,泡孔形态基本都保持规则的圆形;泡孔尺寸相差不大,泡孔密度都随着表观密度的增大而降低。

(2) 在相同密度条件下, EP-HGM 发泡材料的压缩强度和压缩弹性模量比 EP-CFA 发泡材料大; 当表观密度低于 0.90 g/cm^3 时, EP-HGM 体系的应力-应变曲线在平台区就终止了, EP-CFA 体系的应力-应变曲线依然保持完整、平滑的“三阶段”模型。

(3) 由于无机玻璃的强度大于树脂, 因此, EP-HGM 发泡材料比强度和比模量比 EP-CFA 发泡材料大; 且随着泡孔所占比例的降低, 两种发泡材料的差异逐渐减小。

(4) 表观密度较高时, 泡孔较少, 树脂基体含量较高, 发泡材料的压缩变形主要以基体树脂变形为主; 当密度较低时, EP-HGM 发泡材料出现大量玻璃微珠破裂导致裂纹的产生与扩展, 使得材料破坏失效; 而 EP-CFA 发泡材料的泡孔被压缩, 树脂基体变形, 没有裂纹产生。

参考文献

- [1] Stefani P M, Barchi A T, Sabugal J, et al. Characterization of epoxy foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(11):2992-2996.
- [2] 王宝春, 郑威, 袁秀梅, 等. 新型环氧树脂泡沫塑料制备及其性能研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(4):30-32.
Wang Baochun, Zheng Wei, Yuan Xiumei, et al. Preparation and properties of new epoxy resin foam[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(4):30-32.
- [3] Wan Hamad W N F, Teh P L, Yeoh C K. Effect of acetic acid as catalyst on the properties of epoxy foam[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2013, 52(8):754-760.
- [4] Takiguchi O, Ishikawa D, Sugimoto M, et al. Effect of rheological behavior of epoxy during precuring on foaming[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 110(2):657-662.
- [5] 洪海江, 张纯, 于杰, 等. 黏度对环氧树脂基复合微发泡材料结构的影响研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(1):85-87.
Hong Haijiang, Zhang Chun, Yu Jie, et al. Effect of viscosity on structure of epoxy resin matrix composite microfoam materials[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(1):85-87.
- [6] 陈欢庆, 郑水蓉, 孙曼灵. 环氧泡沫塑料的研究与应用[J]. 粘接, 2009, 30(2):71-75.
Chen Huanqing, Zheng Shuirong, Sun Manling. Research and application of epoxy foam[J]. Adhesion, 2009(2):71-75.
- [7] Ito A, Semba T, Taki K, et al. Effect of the molecular weight between crosslinks of thermally cured epoxy resins on the CO_2 - bubble nucleation in a batch physical foaming process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(12):doi:10.1002/app.40407.
- [8] Li J, Zhang G, Shang Z, et al. Enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical properties of foamed epoxy nanocomposites containing carbon nanofiber treated with silicone surfactant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018. doi:10.1002/APP.46833.
- [9] Li J, Zhang G, Zhang H, et al. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of epoxy nanocomposite foams containing functionalized multi-wall carbon nanotubes[J]. Applied Surface Science, 2017. doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.234.
- [10] Zeng H B, Pattofatto S, Zhao H, et al. Impact behaviour of hollow sphere agglomerates with density gradient[J]. International Journal of Mechanical Science, 2010, 52(5):680-688.
- [11] Wang L, Yang X, Zhang J, et al. The compressive properties of expandable microspheres / epoxy foams[J]. Composites Part B Engineering, 2014, 56(1):724-732.
- [12] 张兆峰, 柯贤朝. 空心陶瓷微珠对环氧泡沫塑料力学性能的影响[J]. 理化检验: 物理分册, 2013, 49(9):585-588.
Zhang Zhaofeng, Ke Xianchao. Effect of hollow ceramic beads on mechanical properties of epoxy foams[J]. Physical and Chemical Testing: physical Journal, 2013, 49(9):585-588.
- [13] Debasmitha Mishra A S. Development of theoretical model for effective thermal conductivity of glass microsphere filled polymer composites[J]. Plastic & Polymer Technology, 2013, 2(2):39-47.
- [14] Kulesa A T, Robinson M J. Analytical study of structural thermal insulating syntactic foams[J]. Composite Structures, 2015, 119:551-558.
- [15] Zeng H B, Pattofatto S, Zhao H, et al. Impact behaviour of hollow sphere agglomerates with density gradient[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2010, 52(5):680-688.
- [16] 龚维. 微孔发泡聚烯烃及其复合材料发泡行为和力学行为的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
Gong Wei. Research on foaming behavior and mechanical behavior of microcellular foamed polyolefin and its composites[D]. Chongqing: Chongqing University, 2011.