

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.004

轻质环氧树脂微孔发泡材料的力学及隔热性能^{*}

王毅^{1,2}, 胡瑞生^{1,2}, 黄斌^{1,2}, 蒋团辉², 王醴均², 何力^{1,2}

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014)

摘要: 通过添加不同含量的化学发泡剂, 制备了较小密度 ($<0.5 \text{ g/cm}^3$) 的环氧树脂基微孔发泡材料, 研究了发泡剂含量 (0.25%~2%) 对环氧复合发泡材料发泡行为的影响, 并讨论了材料的力学性能及隔热性能的变化规律。结果表明, 随着发泡剂含量的增加, 材料的表观密度不断降低, 但泡孔尺寸不断增大, 泡孔密度则不断降低。力学性能及隔热性能测试表明, 随发泡剂含量的增加, 材料的压缩屈服强度和压缩弹性模量不断降低, 但是材料的隔热性能不断提高。

关键词: 环氧树脂; 微孔发泡; 力学性能; 隔热性能

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)10-0017-05

Mechanical Property and Thermal Insulation Property of Light-Weight Epoxy Microcellular Foam

Wang Yi^{1,2}, Hu Ruisheng^{1,2}, Huang Bin^{1,2}, Jiang Tuanhui², Wang Lijun², He Li^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Material Engineering and Technology Innovation Center of Guizhou, Guiyang 550014, China)

Abstracts : The microcellular epoxy foams with lower density less than 0.5 g/cm^3 were prepared by using a chemical foaming agent. The effect of the blowing agents (0.25wt%-2wt%) on the cell morphology of the epoxy foam was investigated. The mechanical and thermal insulation properties of the epoxy foam were discussed. The results show that as the content of foaming agents increase, the density of the epoxy foam declines, whereas the cell size increases and the cell density decreases. The tests of the mechanical and thermal insulation show that as the content of the foaming agents increases, the compression yield strength and modulus of the epoxy foam decrease whereas the thermal insulation improves.

Keywords : epoxy ; microcellular foam ; mechanical property ; thermal insulation property

环氧树脂发泡材料具有耐热性好, 比强度高, 吸湿率低, 耐化学腐蚀等众多优点, 可用作特殊场合的保温隔热材料、轻质高强复合夹芯板、深海浮筒等, 在建筑、交通、工业及国防等领域具有广阔的应用前景^[1-4]。目前, 热固性环氧树脂发泡材料的制备方法主要有空心微球填充法、物理发泡法和化学发泡法。空心微球填充法只适用于制备高密度 ($>0.5 \text{ g/cm}^3$) 的环氧树脂发泡材料, 物理发泡法和化学发泡法可适用于制备低密度和中密度的环氧树脂发泡材料^[5]。近年来, 采用超临界物理发泡法 (釜压法) 制备微孔发泡环氧树脂已有多次报道, 然而釜压法制备的样品小, 工艺周期长, 难以运用到实际生产中^[6-7]。化学发泡法由于具有成本低, 可以制备大尺寸复杂结构件等优点而受到广泛的关注。目前, 国内外利用化学发泡法制备环氧树脂发泡材料, 其制备过程可以分为“一步法”和“两步法”两种。“一步法”由于反应初期树脂黏度低, 得到的泡孔尺寸一般较大 ($>100 \mu\text{m}$), 且泡孔尺寸分布较宽, 因

而力学性能较差^[8]。“两步法”则是先使环氧树脂在较低温度下预固化反应达到一定的黏度后, 再在较高的温度下发泡。O. Takiguchi等^[9]采用“两步法”制备了环氧树脂发泡材料, 发现随着预固化时间的延长, 泡孔尺寸变小, 泡孔分布变窄, 最终得到泡孔尺寸小于 $100 \mu\text{m}$ 的发泡材料, 但此时材料的泡孔较少, 难以达到微孔材料的要求。通过引入纳米二氧化硅 (nano-SiO₂) 作为成核剂, 能够制备出泡孔小于 $100 \mu\text{m}$ 的环氧树脂发泡材料, 但其泡孔尺寸存在双峰分布现象, 有待进一步改善^[10]。

采用化学发泡法制备出密度较小的泡孔结构均匀的环氧树脂微孔发泡材料尚未见报道。笔者通过化学发泡法制备了一种轻质的环氧树脂基微孔发泡材料, 并研究了材料的力学性能及隔热性能。

^{*} 贵州省国际科技合作计划项目 (黔科合外 G 字 [2014]7016 号), 贵州省科学技术基金项目 (黔科合外 J 字 [2015]2077 号)

联系人: 王醴均, 硕士, 主要从事环氧微孔发泡材料的研究

收稿日期: 2016-07-15

1 实验部分

1.1 主要原材料

固体环氧粉末:自制;

H 发泡剂:东莞市本华塑胶原料有限公司。

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。

1.3 试样的制备

将环氧粉末与发泡剂按一定比例(质量比分别为 100 : 0.25, 100 : 0.5, 100 : 0.75, 100 : 1, 100 : 2)混合均匀,然后取 0.75 g 共混物,利用压片机压制成片,放入烘箱中 110℃ 下自由发泡,制成片状样品。

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,对断面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 SEM 照片进行统计,每次所统计的泡孔个数大于 100 个,通过计算得到泡孔平均尺寸、泡孔尺寸分布和泡孔密度数据。按式(1)、式(2)计算^[11]。

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n D_i \quad (1)$$

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

式中: n ——统计面积中泡孔个数,个;

D ——泡孔的平均直径, μm ;

D_i ——单个泡孔直径, μm ;

N_c ——泡孔密度,个/ cm^3 ;

ρ_0 ——密度为 1.2 g/cm^3 ;

ρ_1 ——发泡聚合物密度, g/cm^3 。

(2) 力学性能测试。

压缩性能按照 GB/T 1041-2008 测试,测试速度为 1 mm/min ,每组测试 5 个样品,样品尺寸为 10 $\text{mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$,测试结果取其平均值。

(3) 隔热性能测试。

隔热性能在加热平台上测试,加热平台直径为 16 mm ,将直径 16 mm ,厚度为 4 mm 的样品放在恒定温度的平台上,利用测温仪测试样品上表面温度,记录温度随时间的变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 泡孔参数

(1) 密度与孔隙率。

不同发泡剂含量下环氧树脂的发泡材料表观密度和孔隙率如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着发泡剂含量的不断增加,复合材料的表观密度不断降低,而孔隙率则不断上升,但其变化趋势逐渐平缓;当发泡剂含量为 0.25% 时,样品表观密度为 0.474 g/cm^3 ,孔隙率为 60.5%;当发泡剂含量为 2% 时,表观密度降至最低为 0.169 g/cm^3 ,而孔隙率达到最高为 85.9%。在发泡的过程中,发泡剂分解的同时,树脂基体也在不断的固化从而形成交联网络结构,当树脂基体达到一定的强度时,泡孔不再生长,从而形成稳定的发泡材料^[12]。当发泡剂含量较低时,气体内部压力较低,难以挣脱树脂交联网络结构的束缚,随着发泡剂含量不断增加,材料中产生的气体越来越多,使得复合材料表观密度不断降低,孔隙率不断增加;当发泡剂含量增加到一定量时,此时产气量较多,气体内部压力较大,使得部分气体挣脱树脂的束缚而逸散,从而表观密度的下降趋势与孔隙率的上升趋势趋于平缓。

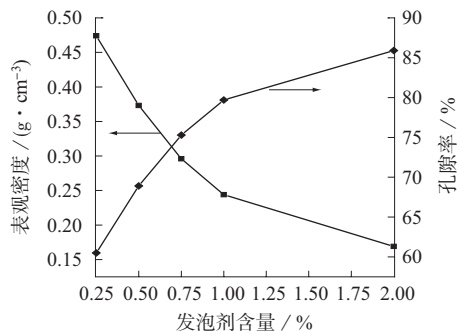
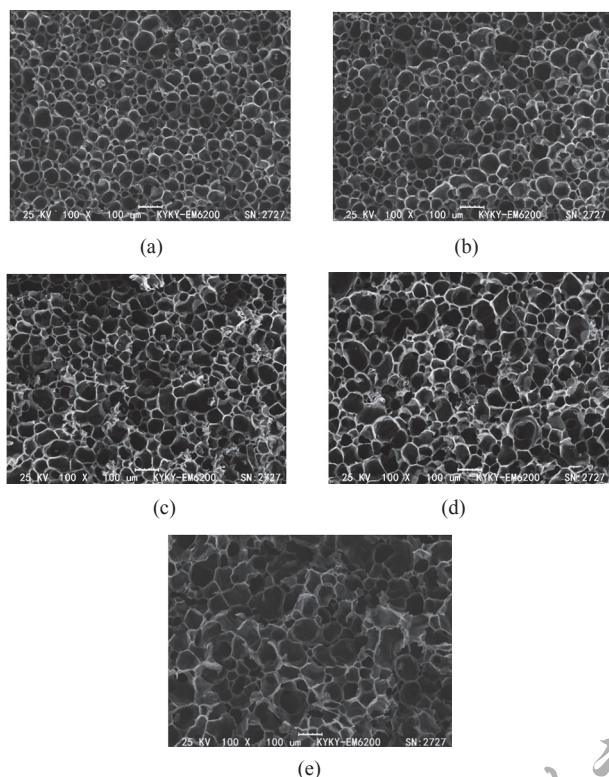


图 1 不同发泡剂含量下环氧树脂发泡材料的密度与孔隙率

(2) 发泡剂含量对环氧树脂微孔发泡材料发泡行为的影响。

环氧树脂发泡材料在不同发泡剂含量下的泡孔形态如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着发泡剂含量的增加,泡孔尺寸不断增大,泡孔密度不断降低,并泡现象越来越明显;当发泡剂含量在 0.25%~0.75% 之间时,泡孔尺寸较小,泡孔大部分呈现规则球状;当发泡剂含量超过 0.75% 以后,泡孔尺寸变



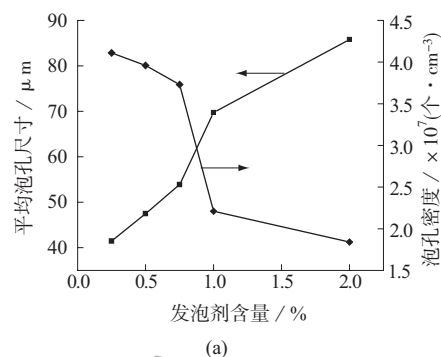
发泡剂含量: a—0.25%; b—0.5%; c—0.75%; d—1%; e—2%

图2 不同发泡剂含量下的环氧树脂发泡材料泡孔形态

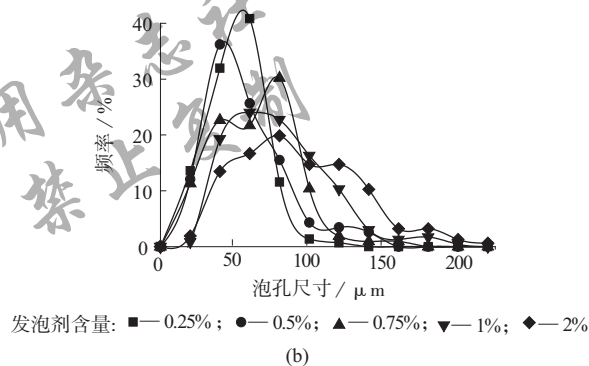
大,泡孔形状变得不规则,并泡现象开始出现。

图3为不同发泡剂含量下环氧树脂发泡材料的发泡行为。由图3a可以看出,发泡剂含量由0.25%增加到0.75%时,平均泡孔尺寸由 $41.45\ \mu\text{m}$ 上升到 $53.87\ \mu\text{m}$,而泡孔密度由 $4.1 \times 10^7\ \text{个}/\text{cm}^3$ 下降到 $3.73 \times 10^7\ \text{个}/\text{cm}^3$;当发泡剂含量由0.75%增加到1%时,平均泡孔尺寸快速上升到 $69.73\ \mu\text{m}$,而泡孔密度则急速下降到 $2.21 \times 10^7\ \text{个}/\text{cm}^3$;当发泡剂含量提高到2%时,平均泡孔尺寸升高到 $85.51\ \mu\text{m}$;泡孔密度则下降到 $1.84 \times 10^7\ \text{个}/\text{cm}^3$,两者的变化趋势逐渐平缓。图3b为不同发泡剂含量下的泡孔尺寸的分布图,从图中可以看出,随着发泡剂含量的不断增加,泡孔尺寸分布曲线逐渐变宽,意味着泡孔分布变差^[13]。当发泡剂含量在0.25%~0.75%之间时,发泡剂分解的气体含量较低,气体内部压力较小,此时,气泡包缚在树脂基体中,泡孔尺寸较小,泡孔密度较高;当发泡剂含量增加到1%时,发泡剂分解出来的气体含量较高,使得气体内部压力较大,此时,树脂基体难以包缚住气体,出现并泡现象,并有部分气体逃逸,所以,泡孔尺寸急速升高,而泡孔密度急速降低,泡孔形状开始变得不规则。当发泡剂含量由1%增加到2%时,此时,树脂

基体更难以包缚气体,从而出现了大量并泡现象,气体逃逸严重,使得泡孔明显恶化,但是气体逸散使得泡孔尺寸和泡孔密度的变化趋势逐渐变缓。但无论如何,所制备的环氧树脂发泡材料的平均泡孔尺寸都在 $100\ \mu\text{m}$ 以下,泡孔密度都在 10^7 数量级以上,因此,仍是微孔发泡材料。



(a)



a—泡孔尺寸以及密度; b—不同泡孔尺寸的分布频率

图3 不同发泡剂含量下环氧树脂发泡材料的发泡行为

2.2 压缩性能

图4为环氧树脂发泡材料的压缩性能随发泡剂含量的变化趋势。结果表明,随着发泡剂含量的增加,压缩强度及压缩弹性模量都逐渐降低,但降低幅度趋于平缓。发泡剂含量为0.25%时,压缩强度和压缩弹性模量最高,分别为 $11.07\ \text{MPa}$ 和 $232.94\ \text{MPa}$;当发泡剂含量为2%时,压缩强度下降到最低的 $1.46\ \text{MPa}$;而压缩弹性模量下降到最低的 $23.71\ \text{MPa}$ 。

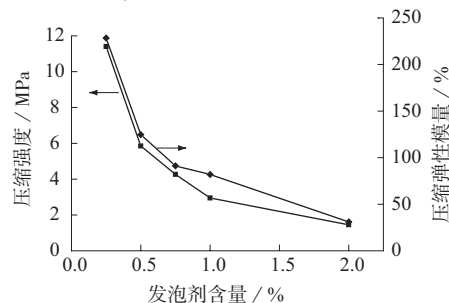


图4 不同发泡剂含量下的环氧树脂发泡材料的压缩性能

国内外文献对于环氧树脂发泡材料的压缩性能研究相对较多。一般来说,压缩过程可以分为3个阶段,第1阶段为弹性阶段,当受到应力作用时,应力与应变呈线性增加;第2阶段为压缩屈服阶段,随着应力的增加,泡孔开始被挤压破裂,应变增加缓慢,呈现一个平台区;第3阶段为压实阶段,此时,泡孔全部破裂、压实,随着压力的进一步增大,使得发泡材料致密化^[14],此时,应变随应力的增加而线性增大。随着发泡剂含量的增加,压缩强度与压缩弹性模量不断降低,一方面是由于泡孔尺寸不断增大,而大泡孔的强度较小,在受到压缩应力作用时,泡孔容易破裂;另一方面,是由于随着发泡剂含量的增加,样品表观密度不断下降,使得压缩截面上的树脂含量降低,泡孔壁变薄,当受到应力作用时,泡孔壁所能承受的应力不断减小,当较低应力由泡孔传递到泡孔壁时,泡孔壁开始断裂,使得复合发泡材料的压缩强度与压缩弹性模量不断降低。

2.3 不同发泡剂含量下环氧树脂微孔发泡材料隔热性能

图5为环氧树脂发泡材料在低温(50℃)和高温(180℃)下的导热性能随发泡剂含量变化的关系图。

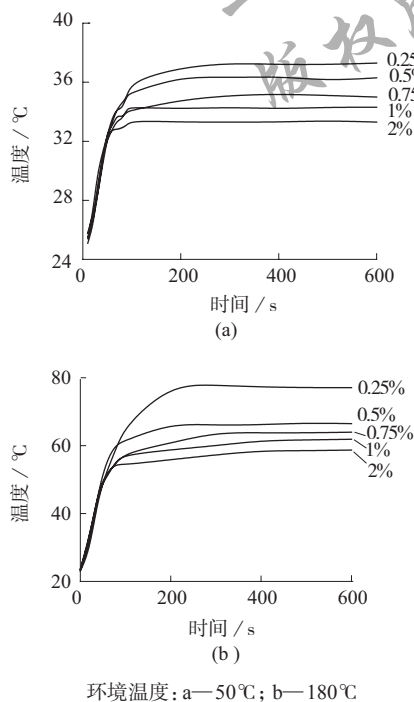


图5 不同发泡剂含量下的环氧发泡材料上的表面温度曲线

从图5可以得知,环氧树脂发泡材料的隔热性能较好,在低温(50℃)和高温(180℃)下的表面温度变化趋势一致,都呈现出样品表面温度随着发泡

剂含量的增加而逐渐降低的趋势;上表面的温度越低,表明样品的隔热效果最好^[15]。在低温(50℃)下,发泡剂含量由0.25%增加到2%时,环氧树脂微孔发泡材料表面温度由38℃降低至33℃。在高温(180℃)下,发泡剂含量由0.25%增加到2%时,环氧树脂微孔发泡材料表面温度由77℃降低至59℃左右。

热量在介质中传导的方式主要有3种:热传导、热对流、热辐射。微孔发泡材料的平均孔径很小($<100\ \mu\text{m}$),所以气泡中的气体的热对流可以忽略不计,在常温下辐射传热相对于热传导也是可以忽略的,所以在常温下,多孔材料内部的传热方式主要以热传导为主^[16]。当热量由下表面传递到上表面过程中,热量通过树脂基体进行传递,在遇到泡孔时,热量的传递路线分为两条,一条依然通过树脂基体传递,但其传热方向发生了变化,能量顺着泡孔壁绕过泡孔继续传递,其总的传递路线变长,从而使热量的传递速度减缓。另一条路线是通过气泡内部的气体进行传递,但由于气体的热导率非常低,大大低于树脂体系的热导率,所以热量通过气泡传递的阻力较大,导致热量的传递速度极大的减缓。因此,随着发泡剂含量的增加,孔隙率不断增加,树脂基体的体积分数不断减少,从而总的热量的传递速度也不断降低,说明材料的导热性能不断降低,而隔热性能则不断增加,发泡使得复合发泡材料上表面的温度不断降低。

3 结论

发泡剂含量对环氧树脂发泡材料的泡孔结构具有重要的影响,进而也影响了发泡材料力学性能及隔热性能。随着发泡剂含量的增加,试样的表观密度不断下降,最低可降至 $0.169\ \text{g}/\text{cm}^3$,但是泡孔尺寸不断增大,泡孔密度不断降低,当发泡剂含量大于0.75%时,泡孔开始恶化,但平均泡孔尺寸都小于 $100\ \mu\text{m}$,泡孔密度都在 10^7 数量级以上,仍为环氧树脂微孔发泡材料。随着发泡剂含量的增加,复合发泡材料的压缩强度和压缩弹性模量不断降低,但降低趋势逐渐平缓;而材料的导热性能不断降低,隔热性能不断升高。

参考文献

- [1] 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 Huangqing, Zheng Shuirong, Sun Manling. The research and application of the epoxy foaming[J]. Adhesion, 2009,30(2):71-75.

- [2] 王启锋,杜竹玮,陈先,等. 环氧树脂固体浮力材料研制及表征[J]. 精细化工,2005,20(3):174-176.
Wang Qifeng, Du Zhuwei, Chen Xian, et al. Preparation and characterization of solid buoyancy material epoxy resin[J]. Fine Chemicals, 2005, 20(3):174-176.
- [3] 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(12):14-20.
Lu Haijun, Xing Liying, Zhang Baoyan. The progress thermosetting epoxy foam[J]. Materials Review, 2009, 23(12):14-20.
- [4] Stefani P M, Barchi A T, Sabugal J, et al. Characterization of epoxy foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90 : 2 992-2 996.
- [5] 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(2):71-75.
Chen Huanqing, Zheng Shuirong, Sun Manling. Research and application of epoxy foam[J]. Adhesion, 2009(2):71-75.
- [6] Lto A, Semba T, Taki K, et al. Effect of the molecular weight between crosslinks of thermally cured epoxy resins on the CO₂-bubble nucleation in a batch physical foaming process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(12):222-224.
- [7] Park I, Pinnavaia T. Mesocellular silica foam as an epoxy polymer reinforcing agent[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(17):2 835-2 841.
- [8] Wan Hamad W N F, Peileng T, Keat Y C. Effect of acetic acid as catalyst on the properties of epoxy foam[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2013, 52(8):754-760.
- [9] Takiguchi O, Ishikawa D, Sugimoto M. Effect of rheological behavior of epoxy during precuring on foaming[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110:657-662.
- [10] Chen Keping, Tian Chunrong, Lu Ai. Effect of SiO₂ on rheology, morphology, thermal, and mechanical properties of high thermal stable epoxy foam[J]. Journal of Applied Polymer, doi:10.1002 / app.40068.
- [11] 高萍,王禮均,蒋团辉,等. EP 含量对 PP/PP-g-MAH/EP 微孔发泡复合材料发泡行为及力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(1):58-62.
Gao Ping, Wang Lijun, Jiang Tuanhui, et al. The effect of the EP contents on the cell morphology and mechanical property of the PP / PP-g-MAH / EP microcellular composite foaming[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(1):58-62.
- [12] 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.
- [13] Wang Lijun, Yang Xu, Jiang Tuanhui, et al. Cell morphology, bubbles migration, and flexural properties of non-uniform epoxy foams using chemical foaming agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(23):205-212.
- [14] Huang Chi, Huang Zhixiong, Lyu Xuesong. Mechanical and dynamic mechanical properties of epoxy syntactic foam reinforced by short carbon fiber[J]. Polymer Composites, 2015, 18(15):2 118-2 134.
- [15] Ding S, Feng J, Hao J, et al. A study on the fire resistance performance and thermal degradation behavior of a new intumescent flame retardant fluoroelastomer[J]. Journal of Fire Sciences, 2014, 32(4):362-373.
- [16] 王慧利,邓建国,舒远杰. 多孔隔热材料的研究现状与进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(12) : 18-21.
Wang Huili, Deng Jianguo, Shu Yuanjie. The status and progress of porous insulating material[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(12) : 18-21.

日本 NEC 开发出拥有漆器质感的生物塑料

日本 NEC 公司宣布,已研发出拥有高级漆器质感的黑色生物塑料。这种塑料以植物为原料,可采用常规的塑料加工方法将其加工成各种各样的形状,另外,由于材料本身美观且易于设计,不需要在表面喷漆装饰。

生物塑料源自植物和微生物,有利于环保,但生产成本较高,成为有待解决的课题。研发小组对其加以设计,制作

成可提高新材料价值的漆器。NEC 力争将其用于高档车的内饰、家电和室内装潢用品等。

这种塑料在以树木和草等非食用植物资源制成的纤维素树脂中,加入了着色成分和调整光反射的成分。据悉,京都工艺纤维大学和漆艺家下出祐太郎在开发中给予了大力合作,再现了漆特有的浓艳、深邃而温润的黑色。

(工程塑料网)

(上接第 11 页)

然而目前市场上的管道或容器、钢瓶的抗压能力大多很低,在电子显微镜下可以看出玻纤跟树脂的结合不是很好,中间有缝隙,这样就容易造成一些高压风险。而欧文斯科宁在这方面具备过硬的技术,我们是最早开发出适用于高压钢瓶缠绕铜丝用玻纤的企业。

第四,建筑方面。建筑方面应用比较宽广,不仅仅限于民用住宅或者商用建筑,比如说我国现在基建项目发展快,高铁、地铁上已用到很多复合材料。而欧文斯科宁已经将玻

纤应用到一些比较新的领域,比如地铁里发生事故时疏散人员的逃生通道,以及门窗、钢筋替代结构件等。

上述是我们目前几个主攻的应用发展领域,在其它一些对性能要求相对低些的领域如普通管道运输,我们也有应用。

总之,凡是对材料性能有更高要求的领域,如要求比传统材料钢铁、铝材、木材等更轻、寿命更长、耐腐蚀性更高、更环保,我们都会着力开发相应的新产品。

(《工程塑料应用》杂志社)