

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.007

环氧树脂 / 空心玻璃微珠泡沫材料性能研究 *

李想, 李仙会, 马颖琦

(上海市工程材料应用评价重点实验室, 上海材料研究所, 上海 200437)

摘要: 以高强度环氧树脂为基体, 表面改性处理的空心玻璃微珠 (HGB) 为填料, 经高温固化制备了环氧树脂 / HGB 泡沫材料, 并研究了 HGB 类型、HGB 含量和固化剂用量对泡沫材料压缩性能的影响。研究发现, 随着 HGB 填充量的增大, 泡沫材料的密度和压缩强度均下降。当固化剂与环氧树脂物质的量比为 0.85 时, 泡沫材料的抗压性能最好, 压缩强度为 40.19 MPa。偶联剂改性 HGB 可以有效改善 HGB 和基体树脂的粘合效果。当改性 HGB 质量分数为 80% 时, 与未改性环氧树脂相比, 环氧树脂 / 改性 HGB 泡沫材料压缩强度提高了 5.0%, 吸水率下降 40.6%。

关键词: 环氧树脂; 空心玻璃微珠; 复合泡沫材料; 压缩性能; 固化剂用量

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)04-0031-04

Research on Properties of Epoxy Resin / Hollow Glass Microspheres Foam Materials

Li Xiang, Li Xianhui, Ma Yingqi

(Shanghai Key Laboratory of Engineering Materials Application and Evaluation, Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437, China)

Abstract : The composite foam was prepared at high curing temperature by mixing surface modified hollow glass beads (HGB) with epoxy resin. The effects of the species, the content of HGB and the amount of the curing agent on properties of the composite foam were researched. The results show that with the increase of HGB quality, the density and compressive strength of composites foam decrease. The compressive stress is 40.19 MPa when the molar ratio of curing agent / epoxy resin is 0.85. After HGB modified with coupling agent, HGB is more effectively adhered to matrix resin. When the mass fraction of modified HGB is 80%, compared with unmodified epoxy resin, the compressive strength of epoxy resin / HGB composite foam increase 5% and water absorption decrease 40.6%.

Keywords : epoxy resin ; hollow glass bead ; composite foam ; compression performance ; stoichiometric ratio of curing agent

固体浮力材料作为现代深潜技术的重要组成部分, 在国防安全和海洋资源开发领域发挥着越来越重大的作用, 已成为各国竞争的科技制高点。在深海领域, 由于下潜深, 环境压力大, 对深潜设备的耐压性及结构稳定性都有较高的要求。而对于传统浮力材料, 如耐压浮力球和浮力筒, 因其低密度和低强度的性能特点, 已不能满足深海领域的技术要求。因此, 研发轻质高强的固体浮力材料, 对保证深潜设备的浮力, 提高深潜器的有效载荷, 具有重大而现实的意义^[1-2]。

复合泡沫材料作为一种低密度高强度的轻质耐压浮力材料, 已成功地应用于深海载人潜水器的结构部件中。它通常由高强度树脂和浮力调节材料复合而成, 其中空心玻璃微珠 (HGB) 是主要的浮力调节材料。特别是应用于深海领域时, 为了保证浮力材料具有较高的抗压强度和安全可靠性, 常采用 HGB 填充高强度树脂来制备复合泡沫材料。随着科学技术的发展和海洋资源开发的需求, 复合泡沫

材料在深海探测、资源调查与开发等领域将发挥越来越重大的作用^[3-4]。

笔者以改性后的 HGB 填充环氧树脂, 制备了环氧树脂 / HGB 泡沫材料, 并研究了环氧树脂 / HGB 泡沫材料的 HGB 种类、配比对泡沫材料压缩性能及吸水率的影响, 并对 HGB 的表面进行了分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚 A 型环氧树脂: E-54, 工业级, 南通星辰合成材料有限公司;

二氨基二苯基甲烷 (DDM): 化学纯, 上海馨晟化工科技有限公司;

* 科技部等中央单位与上海市共同推进重大任务科研专项 (15DZ1203300)

联系人: 马颖琦, 高级工程师, 主要从事特种功能高分子材料制备与性能研究

收稿日期: 2016-01-27

丁基缩水甘油醚 (BGE): 分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂: KH-550, 分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司;

HGB: S38HS, 密度为 0.38 g/cm^3 ; K46, 密度为 0.46 g/cm^3 , 美国 3M 公司。

1.2 主要设备及仪器

智能玻璃恒温水浴槽: SYP 型, 巩义市予华仪器有限责任公司;

数显电子式万能试验机: WDS-10 型, 上海申联试验机厂;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM): VEGA3 SBU 型, 捷克 TESCAN 公司。

1.3 试样制备

将 HGB 放入烧瓶内, 经浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液、蒸馏水和无水乙醇清洗处理, 干燥后倒入一定浓度 (95%) 的乙醇溶液中, 同时加入占 HGB 质量分数为 2% 的 KH-550 硅烷偶联剂, 于 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 中缓慢搅拌 $1 \sim 2 \text{ h}$, 使乙醇溶液从体系中挥发; 而后将混合物放于烘箱干燥, 在 120°C 条件下干燥 2 h , 即可得到改性 HGB。

环氧树脂准确称量后, 先于 110°C 真空脱水 1 h , 待冷却至室温后, 加入准确称量的 DDM 和质量分数为 15% 的 BGE, 于 60°C 缓慢搅拌 30 min , 同时真空脱泡, 至混合液澄清透明。加入适量的改性 HGB 并均匀搅拌, 制成预混料。最后将预混料注入涂覆脱模剂的模具, 放入烘箱并按 $80^\circ\text{C} \times 2\text{h} + 130^\circ\text{C} \times 2\text{h} + 150^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ 固化工艺固化成型。待固化结束, 使模具冷却至室温, 脱模并取得制品。

1.4 性能测试

单轴静态压缩性能按照 GB/T 1041-2008 进行测试, 采用数显电子式万能试验机, 试样尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$, 测试速率为 0.5 mm/min ;

吸水性能按照 GB/T 1034-2008 进行测试, 试样尺寸为 $\varnothing 50 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$;

采用 FSEM 对 HGB 和复合泡沫材料的表面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 HGB 规格对泡沫材料压缩性能的影响

HGB 作为复合泡沫材料的填料, 对材料的性能起到至关重要的作用。HGB 外观为白色粉状颗

粒, 流动性好, 粒径为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 。不同规格的 HGB, 其密度和压缩强度是不同的, 所得到的复合泡沫材料制品也具有不同的性能。笔者采用 3M 公司生产的 S38HS 和 K46 两种规格的 HGB, 密度分别为 0.38 g/cm^3 和 0.46 g/cm^3 , 压缩强度分别为 37.90 MPa 和 41.34 MPa , 制备不同规格的复合泡沫材料制品。泡沫材料以 E-54 为基体树脂, DDM 作为固化剂, 两种不同规格 HGB 的填充量为 70%, 测试数据见表 1。从表 1 的测试数据可知, 填充密度较大的 K46 填充复合泡沫材料的抗压性能较高, 但材料制品密度偏大, 故泡沫材料制品可应用于潜深在 6500 m 级别的深海探测应用; 而填充 S38HS 所制备的泡沫制品密度较小, 适用于 4000 m 以内的深潜应用, 下潜深度覆盖全球大部分深海海域^[5]。故采用 S38HS 作为体系填料进行相关性能的测试和表征。

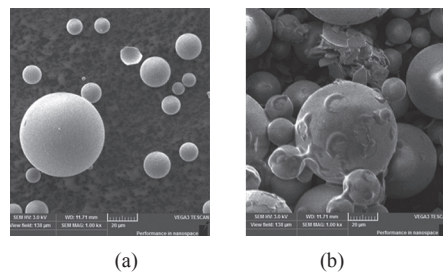
表 1 两种不同规格 HGB 填充泡沫材料的性能

规格	密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	压缩强度 / MPa
S38HS	0.52	40.94
K46	0.65	65.13

2.2 HGB 改性对材料密度及压缩性能的影响

复合泡沫材料的力学性能与聚合物基体和 HGB 的粘合密切相关。而在制备复合泡沫材料过程中, 通常需要对 HGB 的表面进行改性以改善 HGB 与环氧树脂的粘合效果。通过添加偶联剂对 HGB 进行改性处理是最常用的方法。这是因为偶联剂分子包含两种化学性质不同的基团, 可使无机填料和有机聚合物基体之间牢牢粘合^[6-8], 改性效果明显, 进而提高复合泡沫材料的力学性能。

笔者通过添加 KH-550 硅烷偶联剂对 HGB 进行表面改性处理, 制得改性 HGB。并通过 FSEM 观测 HGB 的改性效果和泡沫材料的界面结合情况。

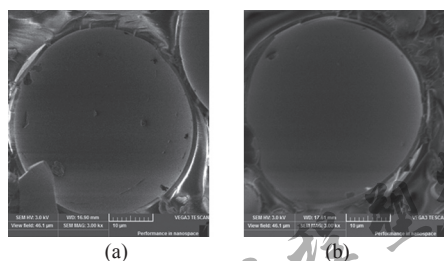


a—改性前; b—改性后

图 1 经偶联剂改性前后 HGB 表面形貌

从图 1 可以看出, 经过清洗后的 HGB 表面基本光滑, 杂质基本去除。而经过偶联改性处理的 HGB, 表面有偶联剂分子附着, 包覆微球并使微球

之间相互粘接。而采用偶联剂改性的 HGB 填充环氧树脂,通过 HGB 表面化学键合作用搭接的偶联剂的有机基团和环氧树脂的活性基团反应,生成化学键,将大大改善基体和填充材料的粘合效果,使 HGB 包覆更加均匀完善,从而提高基体和填料之间的结合力,见图 2。从图 2 可以看出,未改性的 HGB 填充环氧树脂后,因 HGB 表面含有少量杂质,导致泡沫材料的界面有许多因杂质而不相容产生的缺陷,包覆效果较差。改性的 HGB 填充基体树脂,界面包覆均匀,包覆效果良好,有利于提高二者的粘合效果,从而提高泡沫材料的使用性能。表 2 为改性和未改性 HGB (含量为 80%) 填充泡沫材料性能对比。由表 2 可知,改性 HGB 与未改性 HGB 填充泡沫材料相比,其压缩强度提高 5.0%,吸水率则下降 40.6%。



a—改性前; b—改性后

图 2 经偶联剂改性前后泡沫材料界面形貌

表 2 改性和未改性 HGB 填充泡沫材料性能对比

HGB 规格	压缩强度 / MPa	吸水率 / %
未改性	32.61	1.55
改性	34.24	0.92

2.3 HGB 填充量对材料密度及压缩性能的影响

在复合泡沫材料应用中,材料的密度和压缩强度是评价材料性能的关键指标。材料的密度决定了材料自身所能提供净浮力的大小,压缩强度直接反映了极限条件下材料承受载荷的状况。为能使材料在较低的密度下具有较高的压缩强度,研究 HGB 填充量对浮力材料体系密度和压缩性能的影响是十分必要的。对于不含空气泡的纯复合泡沫材料(两相复合泡沫材料),其材料密度可由公式(1)计算得出理论密度:

$$\rho_c = \rho_R(1 - V_m) + \rho_m V_m \quad (1)$$

式中, ρ_c 为泡沫材料理论密度, ρ_R 为基体树脂密度, ρ_m 为 HGB 密度, V_m 为 HGB 的填充体积分数。

也可对式(1)进行变形,则有

$$\rho_c = \rho_R \frac{m_R/\rho_R}{m_R/\rho_R + m_m/\rho_m} + \rho_m \frac{m_m/\rho_m}{m_R/\rho_R + m_m/\rho_m} \quad (2)$$

式中, m_R 和 m_m 分别为基体树脂和 HGB 添加量,进而可依据 m_R , m_m 和 ρ_R , ρ_m 计算泡沫材料的理论密度。

通过填充 S38HS 规格 HGB 质量分数分别为 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 制备出相应的复合泡沫制品,并对所得制品进行密度和抗压性能测试,测试结果见表 3。图 3 为填充不同质量分数的 HGB 对泡沫材料密度的影响。从图 3 可以看出,泡沫材料体系中有空气泡的存在。每一个填充比例的实验值均比理论值要小,而且随着 HGB 填充量的增加,实验值与理论值之间的差距随之增大,这表明填充 HGB 时气泡不可避免地引入到体系中。在填充量较少时, HGB 能被基体树脂充分浸润包覆,空气泡含量较低,理论密度和实测密度较为接近。当填充量较大时, HGB 被树脂包裹,气泡较为密集地出现在复合泡沫材料内部,呈现黑暗的气穴,如图 4 所示。正是由于气泡的存在,复合泡沫材料理论密度和实际密度出现较为显著的差异。

表 3 不同 HGB 质量分数时泡沫材料的性能

试样编号	质量分数 / %	体积分数 / %	测试密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	理论密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	压缩强度 / MPa
1 [#]	40	55.8	0.72	0.74	70.60
2 [#]	50	61.2	0.68	0.70	65.36
3 [#]	60	65.5	0.63	0.66	54.71
4 [#]	70	68.9	0.53	0.64	39.49
5 [#]	80	71.6	0.50	0.61	34.24

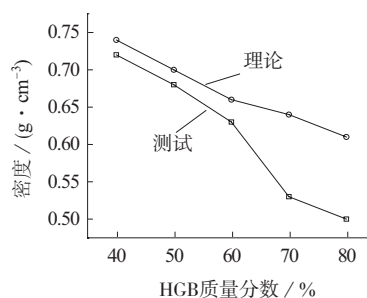
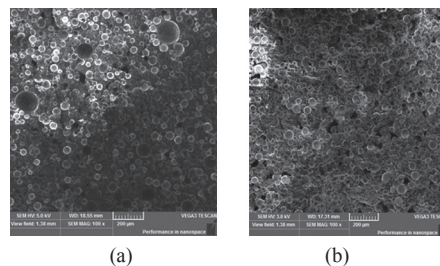


图 3 HGB 含量对泡沫材料密度的影响



a—填充 40%; b—填充 80%

图 4 HGB 填充量不同时泡沫材料表面的 FESEM 图

图 5 为 HGB 含量对泡沫材料压缩强度的影响。从图 5 可以看出,泡沫材料的压缩强度随微珠填充

质量分数的增加而下降。特别是填充比例为 80% 的复合泡沫材料体系,其压缩强度为填充比例为 40% 的材料强度的一半。而从图 4 可以看出,微珠填充比例为 80% 的复合泡沫材料体系内部出现较为密集的气泡,气泡所在区域呈现黑暗的气穴。气泡作为材料内部的缺陷,其附近的区域易成为材料受到外加载荷时应力集中的区域,会削弱材料的抗变形能力。图 4 中,填充比例为 80% 的泡沫材料体系,其气泡的含量明显多于填充比例为 40% 的泡沫材料体系,且气泡分布分散,容易形成大范围的应力集中区域,从而使泡沫材料的抗压性能剧烈下降。

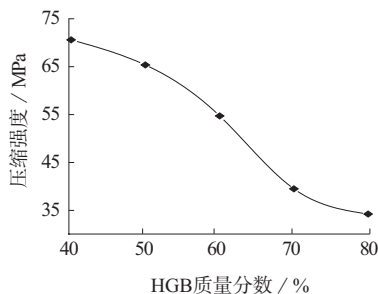


图 5 HGB 含量对泡沫材料压缩强度的影响

2.4 固化剂用量对材料压缩性能的影响

在环氧树脂的应用中,固化剂占有十分重要的地位。只有加入固化剂,组成配方树脂,并在一定条件下进行固化反应,生成立体网状的交联产物,才会成为真正具有使用价值的环氧材料^[9]。对于环氧树脂固化物,多元胺类和酸酐类固化产物的性能与固化剂的种类和用量密切相关。固化剂用量的选取,对固化产物的性能有重大的影响。

采取芳香胺类固化剂 DDM 不同的用量,即 r 值(每摩尔环氧树脂加入固化剂 DDM 的摩尔数)分别为 0.85, 1 和 1.15,在加入稀释剂和填充一定量的空心玻璃微珠 S38HS 后,制备出相应的试样,测试其对泡沫材料压缩性能的影响。

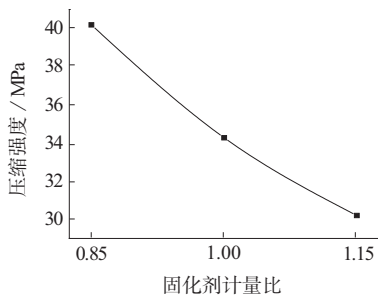


图 6 固化剂计量比对泡沫材料压缩强度的影响

由图 6 可知,环氧泡沫材料体系压缩强度最大值出现在 r 值为 0.85 的时候,为 40.19 MPa; 而且随着 r 值的增加,泡沫材料的压缩性能呈现下降的

趋势。很多研究结果发现,环氧树脂固化产物的强度和弹性模量最大值都出现在环氧树脂用量过剩的情况下,即固化剂用量低于等当量的体系^[10-12]。对于芳胺固化剂,其用量低于等当量条件时,伯胺与环氧基开环生成仲胺;仲胺再与环氧基反应生成叔胺,形成较密集的立体网状结构。同时固化体系中未反应的环氧基与胺基-环氧基开环形成的羟基发生烷基醚化反应,生成醚键,提高了固化体系中环氧基团的反应率,从而使固化体系具有较高的交联密度。而固化剂用量在等当量条件和大于等当量条件时,体系发生交联反应的同时,会有固化剂分子剩余,使固化剂反应效率降低,导致固化体系交联密度下降。同时过多的固化剂组分存在,固化体系最终得到的是固化剂和固化产物的混合物,并影响固化物的性能。鉴于环氧成环的复杂性,为获得较为理想的固化产物交联结构,提高制品的性能,其 DDM 用量应低于等当量条件。

3 结论

(1) 制备了填充两种不同规格 HGB 的复合泡沫材料。规格 K46 添加量为 70% 时,复合泡沫材料密度为 0.65 g/cm³,压缩强度为 65.13 MPa。规格 S38HS 添加量为 70% 时,复合泡沫材料密度为 0.52 g/cm³,压缩强度为 40.94 MPa。

(2) 泡沫材料的密度与空心玻璃微珠的填充量密切相关。HGB 填充量较少时,理论密度和实际密度相差不大,气泡含量较低。随着 HGB 填充量增大,泡沫材料内部气泡含量增大,理论密度和实际密度差异明显,抗压性能随之下降。

(3) 固化剂用量对泡沫材料的性能有显著影响。DDM 添加量 r 值为 0.85 时,泡沫材料的压缩强度最高,为 40.19 MPa。

(4) 偶联剂可有效改善基体树脂和 HGB 的粘合效果,改善泡沫材料的使用性能。当其填充量为 80% 时,填充改性 HGB 较未改性 HGB 相比,压缩强度提高 5%,吸水率下降 40.6%。

参考文献

- [1] 汪杰,陈先,周媛,等. 浮力材料用国内外高性能空心玻璃微珠比较[J]. 化工新型材料,2011,39(10):4-10.
Wang Jie, Chen Xian, Zhou Yuan, et al. Comparison of buoyancy materials with high-performance glass microspheres in domestic and foreign[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(10):4-10.
- [2] 孙春宝,邢奕,王啟鋒. 空心玻璃微珠填充聚合物合成深海高强浮力材料[J]. 北京科技大学学报,2006,28(6):554-558.

- [6] Jiang B, Zhou S, Ji H, et al. Dispersion and rheological properties of ceramic suspensions using linear polyacrylate copolymers with carboxylic groups as superplasticizer[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 396:310-316.
- [7] Yamada K, Takahashi T, Hanehara S. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(2):197-207.
- [8] Frank W, Stefan B, Joachi P. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems[J]. Cement and Concrete Composites, 2007, 29(4):251-262.
- [9] Zingg A, Winnfel F, Holzer L. Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential and microstructure of various cement and hydrate phases[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 323(2):301-312.
- [10] Plank, Zhimin D, Andres P R. Preparation and characterization of new Ca-Al-polycarboxylate layered double hydroxides[J]. Materials Letters, 2006, 60(29):3 614-3 617.

(上接第 34 页)

- 孙 Chunbao, Xing Yi, Wang Qifeng. High-strength deep-sea buoyancy material made of polymer filled with hollow glass micro-beads[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 28(6):554-558.
- [3] 周金磊, 戴金辉, 吴平伟, 等. 环氧树脂基固体浮力材料的制备及性能研究[J]. 材料开发与应用, 2013, 28(2):59-65.
- Zhou Jinlei, Dai Jinhui, Wu Pingwei, et al. Research on preparation and properties of solid buoyancy materials based on epoxy resins[J]. Development and Application of Materials, 2013, 28(2):59-65.
- [4] Gupta N, Nagorny R. Tensile properties of glass microballoon-epoxy resin syntactic foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2):1 254-1 261.
- [5] 冯忠江. 世界自然地理总论[M]. 北京: 中国环境出版社, 2007.
- Feng Zhongjiang. World physical geography pandect[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007.
- [6] Nikhil G, Eyassu W. Hygrothermal studies on syntactic foams and compressive strength determination[J]. Composite Structures, 2003, 61(4):311-320.
- [7] Swetha C, Kumar R. Quasi-static uni-axial compression behaviour of hollow glass microspheres / epoxy based syntactic foams[J]. Materials and Design, 2011, 32(8): 4 152-4 163.
- [8] Wouterson E, Boey F, Hu X, et al. Specific properties and fracture toughness of syntactic foam: Effect of foam microstructures[J]. Compos Sci Techn, 2005, 65:1 840-1 850.
- [9] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 机械工业出版社, 2002.
- Sun Manling. Application principles and techniques of epoxy resin[M]. Beijing: China Machine Press, 2002.
- [10] 汪澎. 环氧树脂与胺类固化剂当量比对固化物性能的影响[D]. 北京化工大学, 2012.
- Wang Peng. The effect of stoichiometric ratio of epoxy and amine on the mechanical property of epoxy / curing agents fabrication[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [11] Courtney L, Sherman R C, Zeigler N E, et al. Structure-property relationships of controlled epoxy networks with quantified levels of excess epoxy etherification[J]. Polymer, 2008, 49: 1 164-1 172.
- [12] Jung O P, Beom J Y, Mohan S. Effect of chemical structure on the crosslinking behavior of bismaleimides: Rheological study[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2011, 166: 925-931.

我国高性能碳纤维产品有望替代进口产品

碳纤维是新材料界的宠儿,有“黑色黄金”之称,多年来我国高性能碳纤维依赖进口。如今,这一局面被黑龙江省碳纤维复合材料龙头企业、哈尔滨天顺化工科技开发有限公司打破。由该公司承担的黑龙江省科技攻关重大项目“T700级碳纤维碳化中试生产线及工艺研究”,通过了黑龙江省科技厅组织的专家鉴定。

由我国复合材料学会理事长杜善义院士为主任委员的鉴定委员会认为,天顺公司以自主研制生产的碳纤维原丝为原料,经过工艺优化,所研发的具有完全自主知识产权的碳纤维生产工艺及装备技术达到国际先进水平,其产品可替代进口。

该项目经过 5 年艰苦卓绝的创新攻关,终于突破高性能碳纤维生产的关键技术。据该公司总经理孟凡钧介绍,该项目采用独特的纺丝工艺、DMSO 溶剂回收技术、精密的碳化生产技术及先进的废水处理技术,质量稳定,生产成本低,环境污染小,生产中废水排放少,生产成本可控制在 200 元 / kg 以内,接近国际先进企业的生产成本,而当前国内成本大

多在 1 000 ~ 3 000 元 / kg。解决了国产高性能碳纤维生产成本高、质量不稳定这两个关键瓶颈问题,提高了我国碳纤维的国际竞争力。(中塑在线)

美国注塑机新安全标准取消安全杆

美国今年新出台的机械安全标准将取代安全杆(drop bar,用于固定夹具的安全设备,避免其意外关闭),而代之以最先进的控制技术。这项 ANSI/SPI B151.1 标准的改变仅适用于新的注塑机。ANSI 的全称是美国国家标准学会。美国塑料工业协会(SPI)设备委员会下设注塑安全分委员会协调了此次标准更新。该决定旨在取消新生产注塑机的安全杆。所有现有注塑机仍必须保持安全杆。此外,立式夹注成型机仍需安装机械安全杆,这是考虑到重力效应的缘故。

安全标准分委员会主席 Stan Glover 说道:“这是一种用于阻止夹具意外关闭的物理屏障。”这对于工厂来说是一个重大的安全隐患,工人们在打开操作门时必须经过成型区域。SPI 是塑料机械标准的制定团体。SPI 协同美国的 ANSI 编写相关标准,并会同国际标准化组织(ISO)编写全球性标准。(中塑在线)