

环氧树脂复合泡沫材料的制备研究

魏海博 陈一民

何斌 杨勇 马晓雄

(国防科技大学航天与材料工程学院,长沙 410073) (湖南省塑料研究所,长沙 410001)

摘要 以缩水甘油酯环氧树脂(EP)、酸酐固化剂和空心玻璃微珠为主要原料,通过添加一定的活性稀释剂,高温固化制备了EP复合泡沫材料。研究了空心玻璃微珠的表面改性对复合泡沫材料性能的影响。结果表明,复合泡沫材料性能与空心玻璃微珠的表面性能密切相关,当EP/固化剂/稀释剂的质量比为100/120/15、KH-560改性的空心玻璃微珠用量为30份时,所制备的复合泡沫材料密度为 0.826 g/cm^3 ,压缩强度达115.8 MPa,比强度为140.2。

关键词 复合泡沫 环氧树脂 空心玻璃微珠 表面改性

复合泡沫材料是指以空心玻璃微珠或其它中空微珠与基体树脂经混合、成型、固化而得到的一种泡沫材料^[1]。复合泡沫材料具有密度低、强度和模量高的优点,尤以压缩性能优异、加工性能优良及隔热隔音性能和电性能优越等特性而具有广阔的应用前景,如作为深海探测、海底探矿和海洋开发等装备用固体浮力材料以提供浮力和保护装备安全,以及作为复合材料的夹芯材料等^[1-3]。

基体树脂可采用不饱和树脂和环氧树脂(EP)等,基体树脂的性质对提高复合泡沫材料的性能十分重要。树脂在复合泡沫材料中起到两种作用:一是把空心玻璃微珠粘接而成为整体的作用;二是树脂固化物的强度高于空心玻璃微珠从而起到保护空心玻璃微珠的作用。同时,基体树脂的黏度等对复合泡沫材料的制备工艺也有很大的影响。基体树脂的选择十分重要,在选择基体树脂时,一方面要考虑基体树脂固化后固化物的强度和基体树脂对空心玻璃微珠的粘结性能,另一方面要考虑到大量的空心玻璃微珠加入会大幅度降低体系的流动性能,以及树脂黏度的增加对制备工艺的影响等。

由于EP具有粘结强度高,粘结面广,固化收缩率低,固化物吸水率低和力学强度高特点而在复合泡沫材料中得到广泛应用。目前研究复合泡沫材料时,主要采用双酚A型EP(如E51)作为基体树脂较多,但E51 EP黏度大,笔者以低黏度的EP为基体树脂,采用经表面改性的空心玻璃微珠为填料,经混合、成型、固化制备了高强度的复合泡沫材料,并研究了空心玻璃微珠的表面性能对复合泡沫材料压缩强度的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

低黏度EP/酸酐固化剂体系:自制;

空心玻璃微珠:密度 0.46 g/cm^3 ,市售;

乙二醇缩水甘油醚活性稀释剂:岳阳化工总厂;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560):南京曙光化工厂。

1.2 主要设备、仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nexus670型,美国Nicolet公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-300N/H型,日本日立公司;

光学显微镜:KH-1300型,日本浩视公司;

电子万能试验机:AG-10TA型,日本岛津公司。

1.3 试样制备

采用不同的硅烷偶联剂溶液对空心玻璃微珠进行表面改性,改性工艺流程图如图1所示。

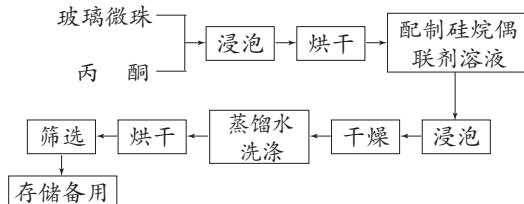


图1 空心玻璃微珠表面改性工艺流程图

以复合自配的低黏度EP/酸酐固化剂和空心玻璃微珠为主要原料,乙二醇缩水甘油醚为活性稀释剂,经混合脱泡浇注于涂覆脱模剂的模具中,并在 80°C 固化5 h和 150°C 后固化3 h,冷却后脱模得到复合泡沫材料试样,其工艺流程图如图2所示。

1.4 性能测试

压缩性能按GB/T 1448-1983测试;

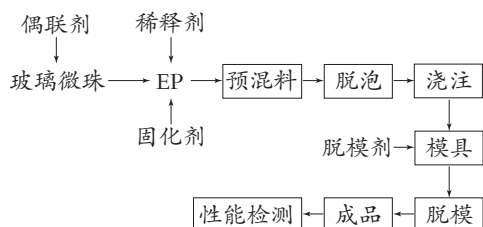


图2 复合泡沫材料制备工艺流程图

密度采用改进液体静力天平法测试^[4];

利用 FTIR 仪对试样进行红外光谱吸收测试;

将试样断面喷金,然后利用 SEM 观察并拍照;

利用光学显微镜观察空心玻璃微珠在 EP 中的分散分布情况。

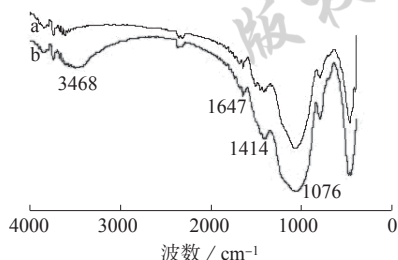
2 结果与讨论

2.1 空心玻璃微珠表面改性

空心玻璃微珠的主要成分是二氧化硅,其表面有大量的硅羟基,分别用 KH-550 和 KH-560 对空心玻璃微珠进行表面改性,可在玻璃微珠表面分别接上氨基和环氧基。

氨基的引入可增加空心玻璃微珠与 EP 之间的相容性,增加两者界面间的结合力;而环氧基的引入可使空心玻璃微珠成为“环氧空心玻璃微珠”,可在固化时参与整个固化反应过程,使空心玻璃微珠与 EP 有机地结合在一起。

图3是空心玻璃微珠经过 KH-550 改性前后的 FTIR 谱图。

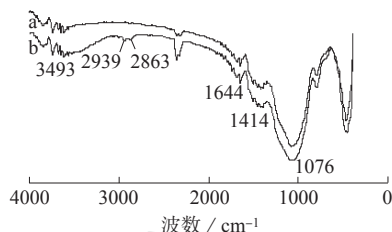


a—未改性空心玻璃微珠; b—KH-550 表面改性的空心玻璃微珠

图3 空心玻璃微珠经过 KH-550 改性前后的 FTIR 谱图

由图3可以看出,曲线 a 在 3700 cm^{-1} 处为空心玻璃微珠表面硅羟基的—OH 振动峰。对比曲线 a 和 b 可知,曲线 b 在 3468 cm^{-1} 处出现明显的吸收,属于—NH 伸缩振动峰,这是空心玻璃微珠表面存在氨基的特征峰。 3468 、 1647 、 1414 cm^{-1} 处分别为羟基的伸缩振动峰、弯曲振动峰和变角振动峰,同时 1647 cm^{-1} 处出现的峰为—NHR 的弯曲振动峰, 1076 cm^{-1} 处则为—Si—O—Si—键的特征峰。FTIR 分析表明,经过 KH-550 表面改性的空心玻璃微珠表面仍存在硅羟基,但已成功地接上了氨基。

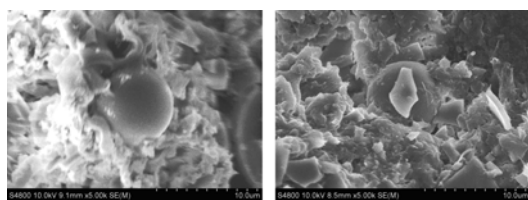
图4是空心玻璃微珠经过 KH-560 改性前后的 FTIR 谱图。由图4可以看出,曲线 a 在 3700 cm^{-1} 处为空心玻璃微珠表面硅羟基的—OH 振动峰。对比曲线 a 和曲线 b 可知,曲线 b 在 3493 、 1644 、 1414 cm^{-1} 处分别为羟基的伸缩振动峰、弯曲振动峰和变角振动峰;同时,在 2939 cm^{-1} 处有弱峰,这是环氧基的特征峰; 1076 cm^{-1} 处则为—Si—O—Si—键的特征峰。FTIR 分析表明,在经过 KH-560 改性后的空心玻璃微珠,其表面已经成功接上了环氧基。



a—未改性空心玻璃微珠; b—KH-560 表面改性的空心玻璃微珠

图4 空心玻璃微珠经过 KH-560 改性前后的 FTIR 谱图

图5为含未改性空心玻璃微珠和经 KH-560 表面改性的空心玻璃微珠的复合泡沫材料 SEM 照片。从图5可以看出,未改性空心玻璃微珠表面非常光滑,且大部分裸露在树脂基体外面,而经偶联剂 KH-560 改性的空心玻璃微珠表面明显有 EP 基体,且大部分被基体树脂所包裹,这说明经 KH-560 表面改性的空心玻璃微珠与 EP 基体有更好的相容性,两者之间有着较强的界面结合。



(a)

(b)

a—未改性空心玻璃微珠; b—经 KH-560 改性的空心玻璃微珠

图5 空心玻璃微珠经 KH-560 表面改性前后的复合泡沫材料 SEM 照片

2.2 复合泡沫材料的压缩性能

复合泡沫材料常用作固体浮力材料,因而复合泡沫材料的压缩性能是其关键性能指标。目前,国内多家单位开展了固体浮力材料的研究,但与国外相比有较大的差距^[5-7],国外如美国、日本和俄罗斯等应用于 $6000\sim 8000\text{ m}$ 深海的固体浮力材料已形成了系列产品,并正在向 10000 m 以下深海延伸。 10000 m 水下的压强达到 100 MPa ,相应水下应用固体浮力材料的压缩强度必须超过 100 MPa ,而这

方面国内研究还刚刚起步^[8-10]。

EP 体系的低黏度十分有利于复合泡沫材料的制备, 如脱泡和浇注成型等。笔者采用的低黏度 EP 体系包括低黏度缩水甘油酯 EP、酸酐固化剂和二乙二醇缩水甘油醚活性稀释剂, 低黏度 EP 体系中各组分质量比为 100/120/15, 分别在 100 份低黏度 EP 体系中加入 30 份未改性及分别采用 KH-550 和 KH-560 改性的空心玻璃微珠, 测试了制得的复合泡沫材料的密度和压缩性能, 如表 1 所示。

表 1 复合泡沫材料的密度和压缩性能

试样编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]
低黏度 EP 体系用量/份	100	100	100
空心玻璃微珠用量/份	30		
KH-550 改性的空心玻璃微珠用量/份		30	
KH-560 改性的空心玻璃微珠用量/份			30
密度/g·cm ⁻³	0.801	0.843	0.826
压缩强度/MPa	100.0	108.6	115.8
比强度 ¹⁾	124.8	128.8	140.2

注: 1) 比强度 = 压缩强度与密度的比值。

由表 1 可知, 空心玻璃微珠的表面性能对复合泡沫材料的压缩强度有较大的影响。在空心玻璃微珠用量均为 30 份的情况下, 未经表面改性的空心玻璃微珠填充的复合泡沫材料的压缩强度最小, 为 100.0 MPa, 比强度为 124.8; 而经 KH-550 表面改性的空心玻璃微珠填充的复合泡沫材料的压缩强度有所增加, 达到 108.6 MPa, 比强度为 128.8, 表明空心玻璃微珠表面氨基的引入增加了其与 EP 之间的结合力, 但也增加了材料的密度, 使复合泡沫材料的比强度提高不大; 采用 KH-560 表面改性后, 由于在空心玻璃微珠表面引入了环氧基, 而环氧基可参与 EP 体系的固化反应, 从而使空心玻璃微珠与 EP 基体通过共价键结合在一起, 空心玻璃微珠与树脂之间的结合力有了进一步的提高, 而材料密度的增幅较 KH-550 小。因此在 3 个试样中, 3[#] 试样的压缩强度和比强度最大, 分别为 115.8 MPa 和 140.2。

2.3 空心玻璃微珠在 EP 中的分散分布

图 6 所示为 KH-560 改性空心玻璃微珠增强的复合泡沫材料光学显微镜照片。从图 6 可以看出, 空心玻璃微珠在 EP 基体中的分散较为均匀。复合泡沫材料中空心玻璃微珠数目多, 空心玻璃微珠的非单一粒径分布, 使得较大粒径空心玻璃微珠间隙中可填充较小粒径的空心玻璃微珠, 有利于空心玻璃微珠填充率的提高, 有利于制备低密度的复合泡沫材料。

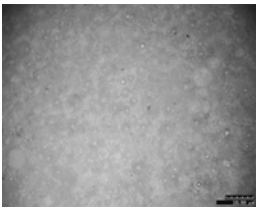


图 6 KH-560 改性空心玻璃微珠填充的复合泡沫材料
光学显微镜照片

3 结论

(1) 利用偶联剂对空心玻璃微珠进行表面改性, 在空心玻璃微珠的表面引入氨基或环氧基团, 可增加空心玻璃微珠表面与 EP 之间的界面结合力, 有利于提高复合泡沫材料的压缩强度。

(2) 与 KH-550 相比, 由 KH-560 偶联剂改性的空心玻璃微珠表面含有环氧基, 可参与 EP 的固化反应, 使空心玻璃微珠与 EP 基体更好地结合, 因而更好地提高了复合泡沫材料的压缩强度。采用 KH-560 后复合泡沫材料的密度增加幅度较小, 材料具有最高的比强度。

(3) 当 EP 体系中 EP/固化剂/稀释剂质量比 = 100/120/15、KH-560 表面改性空心玻璃微珠的用量为 30 份时, 复合泡沫材料的密度为 0.826 g/cm³, 压缩强度高达 115.8 MPa, 比强度为 140.2。

参考文献

[1] 李鹏, 刘德安, 杨学忠. 微球复合泡沫材料的研究和应用[J]. 玻璃钢/复合材料, 2000(7): 21-24.

[2] 卢子兴. 复合泡沫塑料力学行为的研究综述[J]. 力学进展, 2004, 34(3): 341-348.

[3] 刘淑青. 高强度轻质浮力材料研究[J]. 海洋技术, 2007, 26(4): 118-120.

[4] 李兴华. 密度、浓度测量[M]. 北京: 中国计量出版社, 1991: 38-40.

[5] 王啟鋒, 杜竹玮, 陈先, 等. 环氧树脂基固体浮力材料的研制及表征[J]. 精细化工, 2005, 22(3): 174-176.

[6] 程远杰, 徐军, 陈尔凡. 中空玻璃微珠填充环氧树脂复合材料[J]. 沈阳化工学院学报, 1996, 10(2): 92-96.

[7] 潘顺龙, 张敬杰, 宋广智. 深潜用空心玻璃微珠和固体浮力材料的研制及其研究现状[J]. 热带海洋学报, 2009, 28(4): 17-21.

[8] 陈先, 张树华. 新型深潜用固体浮力材料[J]. 化工新型材料, 1999, 27(7): 15-17.

[9] Gupta N, Woldeesenbet E. Hygrothermal studies on syntactic foams and compressive strength determination[J]. Composite Structures, 2003, 61(2): 311-320.

[10] Gupta N, Ricci W. Comparison of compressive properties of layered syntactic foams having gradient in microballoon volume fraction and wall thickness[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 427(2): 331-342.

STUDY ON PREPARATION OF EPOXY RESIN SYNTACTIC FOAM MATERIALS

Wei Haibo, Chen Yimin

(College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

He Bin, Yang Yong, Ma Xiaoxiong

(Hunan Province Research Institute of Plastics, Changsha 410001, China)

ABSTRACT Epoxy resin syntactic foam materials were prepared at high curing temperature by adding active diluents and using glycidyl epoxy resin, tetrahydrophthalic anhydride curing agent and hollow glass beads as main raw materials. The effect of surface modification of hollow glass beads on properties of syntactic foam materials was detailedly investigated. The results showed that the properties of the syntactic foam materials were related with surface properties of hollow glass beads. When the mass ratio of epoxy resin/anhydride/active diluent was equal to 100/120/15 and the content of hollow glass beads modified by KH-560 was 30 phr, the density of syntactic foam material was 0.826 g/cm^3 and the compressive strength of the material was 115.8 MPa, the specific strength was 140.2.

KEYWORDS syntactic foam, epoxy resin, hollow glass beads, surface modification

长春应化所高熔体强度聚丙烯制备技术获突破

在国家科技部“863”计划课题的大力支持下,中科院长春应用化学研究所开展了利用原位热诱导与自由基捕捉技术相结合制备高熔体强度聚丙烯(PP)专用料技术的研究,在高熔体强度聚丙烯专用料生产技术及其发泡工艺技术方面取得重要突破。

该所承担的“863计划”课题“原位热诱导-自由基捕捉反应制备高熔体强度聚丙烯”于2011年7月20日通过科技部组织的专家验收。

普通PP韧性差,熔体强度低,从而大大限制了其在挤出涂敷、吹塑成型和发泡成型领域的应用。为克服这一不足,开发高熔体强度PP专用料技术势在必行。

目前制备高熔体强度PP方法主要分为两大类:一类是PP釜外改性;另一类是PP釜内共聚改性,但核心技术受到国外垄断,我国高熔体强度PP的研究尚处于起步阶段,还没有产业化技术,国内需求现仍依赖进口。

长春应化所科技人员在国家“863计划”课题的支持下,以国内石化企业环管工艺和小本体工艺生产的线性PP作为原料,率先将可控自由基聚合中调控反应活性点的方法应用于PP熔体反应加工过程中,通过高效的自由基捕捉剂的合理筛选和使用,降低了PP分子链的降解和凝胶化副反应的发生几率,促进了长链支化反应的进行,突破了制备高熔体强度PP的技术瓶颈。

在此基础上,设计并建立了高熔体强度PP中试生产线,阐明了物料配比与预混合系统、反应工艺条件、接枝单体种类等对于产品性能的影响规律,解决了试验过程中面临的工程技术问题,实现了多段制备工艺的优化集成,建立了调控PP长链支化结构的方法,开发出具有不同熔体强度的系列高熔体强度PP专用料。该课题承担期间申请发明专利7项,其中4项已授权,在国际核心期刊发表相关论文6篇。

高熔体强度PP制备技术的成功开发及未来大规模产业化将促进我国PP树脂在挤出涂敷、吹塑成型和发泡成型领域的应用,具有重要的社会与经济效益,特别是发泡材料领

域。利用高熔体强度PP制备了发泡PP珠粒及发泡PP片材,这些PP发泡材料具有优异的综合性能,产品附加值高,可以应用于交通工具、保温、高档包装等领域。(中聚网)

宝理塑料将增强中国台湾地区聚合物生产能力

并将在江苏南通设立聚合物制造网点

宝理塑料株式会社将增强工程塑料的生产能力,特别是强化对中国市场的供应体制。

第一,通过追加新生产线,将位于中国台湾高雄的Polyplastics Taiwan Co. Ltd. (PTW)的大发工厂的生产能力提高14000 t/a,将达到35000 t/a。目前,正在进行建设施工,将于2012年1月开始商业运转。该新生产线主要有助于增强PBT(DURANEX)的生产能力。

第二,将在江苏省南通市的宝泰菱工程塑料(南通)有限公司的用地内新设由本公司100%出资的聚合物制造网点。立即开始办理有关设立新公司的各项手续,以2013年秋季开工为目标。计划实施POM(DURACON)、PBT(DURANEX)、PPS(FORTRON)、LCP(VECTRAL)的聚合物生产,计划从9000 t/a的化合物能力开始,再逐步扩大。

根据上述计划,宝理塑料集团的聚合物生产能力将增强23000 t/a,到2013年将达到141000 t/a。

迄今为止,宝理塑料集团在日本(富士)、中国台湾(高雄)、中国大陆(南通)、马来西亚(关丹)中的3个网点拥有本公司的聚合物设备,向亚洲整个地区供应各种特殊品级树脂。

为了应对中国国内的旺盛需求,通过增强PTW的能力和新建的中国聚合物本公司工厂(第4个网点),以谋求缩短准备时间,降低运输成本,从而满足客户的需求。

宝理塑料集团运用迄今为止在日本培育的工程塑料的丰富的经验和知识,在海外也获得了能够供应高级解决方案的供应商的高度评价。运用这些经验和知识,通过在中国上海和中国台湾高雄设立的TSC技术网点,以及各营业网点(上海、广州、深圳、香港、台北),直接向客户提供解决方案,以满足中国客户对高级技术、质量的多种需求。宝理塑料将通过运用这些新配备的聚合物网点,进一步落实这些活动。

(宝理塑料)