

# EP/纳米 SiO<sub>2</sub>/空心微珠复合材料的性能研究

惠雪梅 张 炜 王晓洁

魏 平

(中国航天科技集团公司第四研究院 43 所, 西安 710025) (第二炮兵工程学院 101 教研室, 西安 710025)

**摘要** 选用微米级空心微珠和纳米 SiO<sub>2</sub> 作为填料, 制备环氧树脂 (EP)/纳米 SiO<sub>2</sub>/空心微珠复合材料, 研究空心微珠用量对复合材料的拉伸性能和冲击性能的影响, 采用扫描电镜 (SEM) 研究复合材料的断裂模式, 初步讨论了复合材料的隔热性能。结果表明, 纳米 SiO<sub>2</sub> 和空心微珠的加入可以提高复合材料的拉伸强度和冲击强度, 并且当空心微珠用量为 10%、纳米 SiO<sub>2</sub> 用量为 3% 时, 复合材料的各项力学性能最佳。随着空心微珠含量的继续增加, 复合材料的拉伸强度和冲击强度均有不同程度的降低, 拉伸弹性模量却有提高趋势。此外, 空心微珠的加入使复合材料的脆性提高、韧性降低, 隔热性能却有所改善。

**关键词** 纳米 SiO<sub>2</sub> 空心微珠 环氧树脂 复合材料 断裂模式 隔热性能

空心微珠是一种球形、空心、内含 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气体的细小玻璃体, 主要成分是 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 粒径为 10 ~30 μm, 壁厚 1 ~4 μm。与其它材料相比, 空心微珠特殊的薄壁和中空结构使其具有相对密度低、压缩强度高、耐火温度高 (大于 1 500 ℃)、耐腐蚀、热导率低 [0.05 ~0.1 W/(m·K)] 和线胀系数小等优点, 成为材料领域引人注目的研究方向之一。例如, 空心微珠的核层折光指数远低于壳层的折光指数, 有可能对微波电磁场形成“黑洞”, 可望获得高性能的雷达隐身材料<sup>[1]</sup>; 空心微珠特殊的力学、热学性质和良好的流动性使其作为轻质的隔热、保温、阻燃材料使用<sup>[2]</sup>, 可使隔热材料的密度和热导率大幅度降低, 因而成为目前比较理想的轻质填充材料, 被誉为“空间时代材料”。此外, 空心微珠对树脂基体粘度和流动性的影响很小<sup>[3]</sup>, 可以降低对设备的磨损, 改善材料的制备工艺。

笔者研究了不同用量空心微珠的加入对环氧树脂 (EP)/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料力学性能和热物理常数的影响, 通过 SEM 观察和分析树脂基体的断裂模式, 初步讨论了空心微珠用量对 EP 基复合材料隔热性能的影响, 为将来制备高性能隔热材料奠定了一定的理论基础和实践经验。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

EP: E-51, 无锡树脂厂;

环氧稀释剂: 6360, 上海新华树脂厂;

4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM): 化学纯, 上海试剂三厂;

纳米 SiO<sub>2</sub>: 平均粒径 20 nm, 浙江舟山明日纳米材料有限公司;

空心微珠: 平均粒径 10 μm, 北京航空航天大学粉体技术实验室。

### 1.2 仪器和设备

超声波清洗器: CQ250 型, 上海超声仪器厂;

高剪切乳化机: BME100L 型, 上海威宇机电公司;

万能试验机: Instron 4505 型, 英国 Instron 公司;

三常数测试仪: TC-3000 型, 日本真空理工公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-2700 型, 日本日立公司。

### 1.3 试样制备

按树脂 固化剂 = 100 : 40 的质量比配制树脂胶液, 真空脱泡后浇入涂有脱模剂并预热好的钢模具中, 按照 70 ℃/2 h + 90 ℃/2 h + 115 ℃/2 h + 150 ℃/4 h 的固化工艺进行固化, 冷却脱模后进行力学性能测试。隔热试样尺寸为 10 mm × 1.5 mm。

### 1.4 性能测试

(1) 拉伸性能按 GB/T 2568-1995 测试; 冲击性能按 GB/T 2571-1995 测试。

(2) 试样断面进行喷金处理后, 采用 SEM 观察其断面形貌。

(3) 热物理常数按 GJB 1201.1-1991 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 树脂基体的力学性能

表 1 为纯 EP 及 EP/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的力学性能。

由表 1 可见, 纳米 SiO<sub>2</sub> 的加入提高了 EP 的拉

表 1 纯 EP 及 EP/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的力学性能

| 项目                       | 纯 EP  | EP/纳米 SiO <sub>2</sub> |
|--------------------------|-------|------------------------|
| 拉伸强度 /MPa                | 90.74 | 117.8                  |
| 拉伸弹性模量 /GPa              | 4.38  | 4.89                   |
| 断裂伸长率 /%                 | 2.8   | 4.1                    |
| 冲击强度 /kJ·m <sup>-2</sup> | 24.0  | 37.8                   |

伸强度和冲击强度。这是因为比表面积大、表面能高的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子成为体系化学反应与物理吸附的活性点,使得聚合物长链与纳米活性点以化学键或物理吸附的方式建立起牢固的粘接界面。这些均匀分散的粘接界面彼此互连,最终在整个体系中形成三维网络框架,而超细粒子则嵌布于三维网络结构的网眼中,起到了传递应力和吸收外界应力能的双重作用,从而提高了复合材料的强度和韧性。

2.2 空心微珠用量对 EP/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料力学性能的影响

空心微珠用量对 EP/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料拉伸性能的影响如图 1。由图 1 可见,复合材料的拉伸强度与空心微珠用量大致呈线性关系,并且随着空心微珠用量的增加呈降低趋势。当空心微珠用量增至 15% 时,复合材料拉伸强度降低了 24.5%,这表明空心微珠的存在对复合材料的拉伸强度有一定的削弱作用,但作为复合材料使用仍具有较好的力学性能。在空心微珠填充 EP/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料中,空心微珠是作为分散相被分割在 EP 构成的连续相中的,如同水中的岛屿。当受到外界拉伸应力时,基体树脂会从空心微珠颗粒表面被拉开<sup>[4]</sup>,由于承受外力的总面积减小,故填充体系的拉伸强度较未填充体系有所降低。此外,固化时收缩率的差异也可能造成材料内部微裂纹增多,最终导致复合材料的拉伸强度降低。

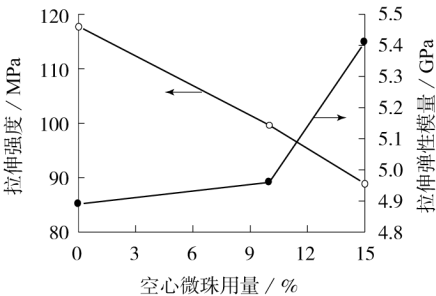


图 1 空心微珠用量对 EP/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料拉伸性能的影响

由图 1 还可见,复合材料的拉伸弹性模量随空心微珠用量的增加而提高,这主要是由于空心微珠的弹性模量比 EP 的弹性模量大许多倍的缘故。在颗粒增强复合材料中,载荷是由基体和颗粒共同承

担的,颗粒以力学约束的方式限制基体变形,从而产生强化<sup>[5]</sup>。一般而言,固体颗粒的束缚作用程度与颗粒间隙、颗粒性能及基体的性能有关。实际上,如果固体颗粒的弹性模量比基体的弹性模量高得多,不管颗粒是分散的还是连续的,即使填料与基体之间没有强烈的相互作用,含有刚性颗粒的聚合物的弹性模量一般也会提高。

空心微珠用量对 EP/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料断裂伸长率及冲击强度的影响如图 2。由图 2 可见,随着空心微珠用量的增加,复合材料的冲击强度和断裂伸长率都呈降低趋势,而且冲击强度降低的幅度比断裂伸长率大些。当空心微珠用量达到 15% 时,复合材料的冲击强度和断裂伸长率分别降低了 62.3% 和 54.1%。由于空心微珠是刚性无机填料,在外力作用下不变形,所以导致复合材料的断裂伸长率随填料用量的增加而降低。其次,空心微珠在 EP 基体中起着应力集中点的作用,既不能在受力时变形,也不能终止裂纹或产生银纹吸收冲击能,引起材料的脆性增加,最终导致材料的冲击强度降低。

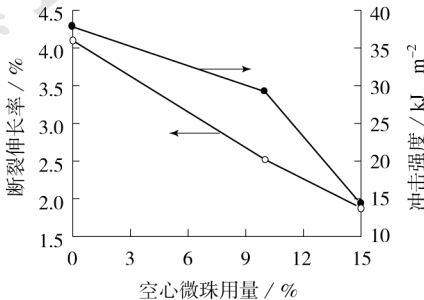


图 2 空心微珠用量对 EP/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料断裂伸长率及冲击强度的影响

2.3 EP/纳米 SiO<sub>2</sub>/空心微珠复合材料断面形貌的 SEM 分析

复合材料是一种非均质多相材料,其断裂过程要比均质的各向同性材料复杂得多。由于存在各向异性和微观不均匀性,因此材料受力后的应力和应变存在明显的不均匀性,就可能在应力大、强度低或最薄弱的环节发生局部破坏。因此,复合材料的宏观力学与微观断裂机制是密切相关的。

图 3 是 EP/纳米 SiO<sub>2</sub>/空心微珠复合材料的断面形貌 SEM 照片。由图 3 可以看出,复合材料的断面有许多颗粒状的凸起和凹坑。在空心微珠增强 EP 复合材料中,EP 是连续相,空心微珠是分散相。当材料受到外界作用力时,材料内部会产生裂纹。当裂纹在其中扩展遇到固体颗粒时,它不是“长驱直入”地将空心微珠劈开,而是“迂回曲折”地通过

破坏空心微珠与 EP 之间的界面向前扩展<sup>[6]</sup>, 其结果必然是在裂纹扩展的断面上留下微珠颗粒和凹坑, 而在另一断面的相应位置则留下凹坑和微珠颗粒, 这一点不论是在拉伸断面还是在冲击断面都能清楚地看到。其次, 断面出现的层状结构和台阶花样呈现出脆性断裂的特征。此外, 复合材料断面出现的少量韧窝和应力发白现象又呈现出韧性断裂的特征。因此, 当空心微珠用量过大时, EP/纳米 SiO<sub>2</sub>/空心微珠复合材料的断裂模式呈现以脆性断裂为主、兼有少量韧性断裂的综合断裂模式。由此可见, 合理地控制空心微珠用量是获得复合材料理想性能的重要因素之一。

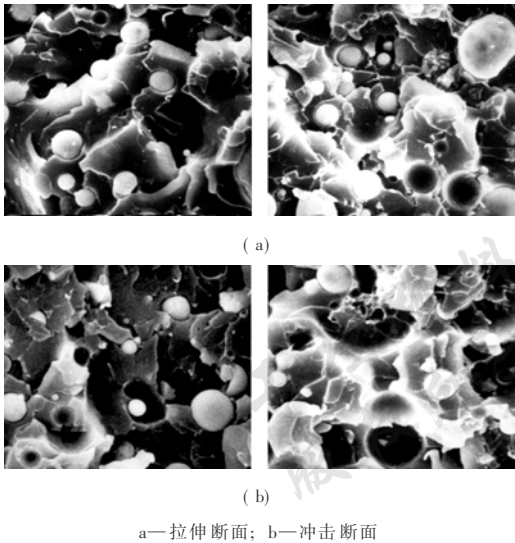


图3 EP/纳米 SiO<sub>2</sub>/空心微珠复合材料的断面形貌 SEM 照片

2.4 EP/纳米 SiO<sub>2</sub>/空心微珠复合材料的热物理性能

一般而言, 在相同条件下, 隔热材料的单位面积质量与材料的  $\rho \cdot \lambda / C_p$  值成正比。其中,  $\rho$  为材料密度,  $\lambda$  为热导率,  $C_p$  为比热容。由于各种材料的比热容  $C_p$  和密度  $\rho$  的变化不太大, 因此材料隔热性能的好坏主要取决于材料的热导率, 热导率越小, 其隔热性能也越好。

表 2 是 EP/纳米 SiO<sub>2</sub>/空心微珠复合材料的热物理性能。由表 2 可以看出, 随着温度的升高, 复合材料的热导率  $\lambda$  和比热容  $C_p$  都呈提高趋势, 而热扩散率  $\alpha$  则呈降低趋势。对于树脂基体而言, 空心微珠用量越大, 其热导率越小, 相应地材料的隔热性能越好。由于空心微珠具有超微细且致密的多孔结构, 很难发生气体的流动, 因而能够保持极低的热导率。纳米 SiO<sub>2</sub> 自身的热导率也很小, 加上是纳米单

位的超细颗粒, 能够通过热量的颗粒断面积和接触面积非常小<sup>[7]</sup>, 所以热传导的能力很低。因此, 当热量遇到固体颗粒时, 由于它们的热导率都很小, 因此只有小部分热量通过颗粒进行传导, 大部分热量则绕过颗粒沿着颗粒的外壁进行传导, 使得复合材料中的传热路径变长并且复杂化, 最终导致复合材料的传热性能下降<sup>[8]</sup>。

表 2 EP/纳米 SiO<sub>2</sub>/空心微珠复合材料的热物理性能

| 项 目                                      | 温度   | EP/纳米 SiO <sub>2</sub> |               |
|------------------------------------------|------|------------------------|---------------|
|                                          |      | 加 10%<br>空心微珠          | 加 15%<br>空心微珠 |
| 热 导 率 /<br>$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$    | 20℃  | 0.326                  | 0.276         |
|                                          | 100℃ | 0.404                  | 0.345         |
|                                          | 150℃ | 0.466                  | 0.410         |
| 热 扩 散 率 /<br>$10^{-3} cm^2 \cdot s^{-1}$ | 20℃  | 1.77                   | 1.60          |
|                                          | 100℃ | 1.52                   | 1.37          |
|                                          | 150℃ | 1.29                   | 1.19          |
| 比 热 容 /<br>$kJ \cdot (kg \cdot K)^{-1}$  | 20℃  | 1.394                  | 1.263         |
|                                          | 100℃ | 2.013                  | 1.839         |
|                                          | 150℃ | 2.737                  | 2.528         |

3 结 论

(1) 在用量适中的情况下, 空心微珠和纳米 SiO<sub>2</sub> 填料的加入, 能够有效地提高 EP 基体的拉伸强度和冲击韧性。

(2) 空心微珠的加入使得 EP/纳米 SiO<sub>2</sub>/空心微珠复合材料的拉伸强度和冲击强度降低, 拉伸弹性模量略有增加, 但不会过多地影响材料的隔热性能; 其复合材料呈现以脆性断裂为主、兼有少量韧性断裂的综合断裂模式。

(3) 空心微珠用量越大, 纳米 SiO<sub>2</sub>/空心微珠复合材料的隔热性能越好。

参 考 文 献

1 Caruso F, Shi X Y, Caruso R A. Hollow titania spheres from layered precursor deposition on sacrificial colloidal core. *Adv Mater*, 2001, 13 (10): 740

2 李报厚, 张登君, 张冠东, 等. 氧化钪和氧化铈稳定氧化锆空心球形陶瓷粉末的研制. *功能材料*, 1997, 28(5): 518

3 蔡力锋, 杨俊, 林志勇. 玻璃微珠填充聚合物复合材料界面. *工程塑料应用*, 2003, 31(3): 66

4 刘英俊, 刘伯元. 塑料填充改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.

5 乔生儒. 复合材料细观力学性能. 西安: 西北工业大学出版社, 1997.

6 蓝立文, 过梅丽, 雷渭媛. 高分子物理. 西安: 西北工业大学出版社, 1993.

7 桂明玺, 译. MICROTHERM 型高性能隔热材料. *国外耐火材料*, 2004, 29(2): 21

8 梁基照, 李峰华. 中空微球填充 PP 复合材料传热的有限元分析. *合成树脂及塑料*, 2003, 20(5): 1

STUDY ON PROPERTIES OF EPOXY/NANO-SiO<sub>2</sub>/HOLLOW MICRO-SPHERES COMPOSITES

Hui Xuemei, Zhang Wei, Wang Xiaojie

(The 43rd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xi'an 710025, China)

Wei Ping

(Room 101 of the Second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China)

**ABSTRACT** Epoxy (EP) /nano-SiO<sub>2</sub>/hollow-microsphere composites were prepared with micron hollow micro-sphere and nano-SiO<sub>2</sub> as fillers. The influence of hollow micro-sphere content on the tensile properties and impact properties of composites were studied, and the fracture model of composites was observed by SEM. Meanwhile, the heat-shielding performance of composites was discussed. The results showed that the addition of nano-SiO<sub>2</sub> and hollow micro-sphere could increase the tensile strength and impact strength. When the content of nano-SiO<sub>2</sub> was 3% and hollow micro-sphere was 10%, the mechanical properties of composites was optimal. When the content of hollow micro-sphere rose continuously, the tensile strength and impact strength of composites would decrease in some degree while modulus of elasticity in tension would increase slightly. Furthermore, the addition of hollow micro-sphere made brittleness increase and toughness decrease, but the heat shielding performance improved.

**KEYWORDS** nano-SiO<sub>2</sub>, hollow micro-sphere, epoxy, composite, fracture model, heat-shielding performance

## 联想和新三思成为战略合作伙伴

2005年6月2日,全球PC领导企业联想集团与国内大型的材料试验机专业制造商新三思公司在深圳五洲宾馆联合举办了主题为“神五”双雄携手共创美好生活的战略合作伙伴签约仪式暨新闻发布会。双方共同宣布,新三思将在其试验机中采用联想商用台式机、笔记本、外设和服务器等IT产品作为设备的基准配置;而联想集团将一如既往地对新三思公司提供高品质产品及服务。双方将以此为基础建立长期合作伙伴关系,在产品、品牌、技术等方面展开多方面的合作。

此次合作标志着IT行业与试验机行业的新合作模式的产生,而且也意味着深圳市高新技术企业间的合作正不断深入,并将不断提升行业的竞争力。

试验机在一个国家的工业体系当中举足轻重,美国长期对中国禁售的关键设备当中就包括试验机,试验机的水平代表着一个国家工业水平,在这个特殊的领域,新三思公司无疑走在了前列。从1997年的“神舟一号”研制开始,新三思公司共向“神舟”飞船的发动机研制单位、飞船主体研制单位、飞船总装单位、太空舱回收研制单位、航空标准件研制单位等多家科研院所和生产厂家提供了十多台、价值数百万的材料试验机。新三思参与了中国的各式卫星、洲际导弹、核潜艇、“飞豹”轰炸机、“枭龙”战斗机、SU30发动机等许多重大知名企业提供了材料试验机产品,许多中外合资企业如法国施耐德、日本雅马哈、德国西门子、美国杜邦等也都大量采用了新三思公司的设备。

由联想集团和原IBM个人电脑事业部组成的新联想是全球个人电脑市场的领导企业,致力于开发、制造及销售最可靠的、安全易用的技术产品及提供优质专业的服务。

业内人士纷纷表示,此次战略合作将提升新三思品牌形象,使其更易获得权威机构和众多用户的信赖,而联想也势必借此契机进一步巩固其在材料试验机领域的市场份额,并通过新三思公司与其竞争对手展开竞争,全力促进国产商用

电脑向高端应用领域的发展,巩固并拓展其在高新技术等安全可靠性高要求应用领域的市场地位。(余明静)

## 青岛顺德塑机公司制成PE塑料护舷生产线

由青岛顺德塑料机械有限公司引进国外先进技术自行开发研制的PE塑料护舷生产线日前取得成功,并推向市场。专家称,该设备的研发符合国家产业政策,属国内首创,各项经济技术指标均达到国际先进水平,完全可替代进口产品,用其生产出的PE塑料护舷可广泛应用于码头用以替代木材,经济实用,使用寿命长。该产品的研制成功为提高顺德塑机在市场上的竞争力再添重要的砝码。

据了解,近年来,特别是我国加入WTO之后,国际贸易越来越活跃,海上运输已成为国际贸易的主要交通枢纽,同时也带动着船舶业的迅猛发展。以大口径PE发泡方棒作塑料护舷,替代码头、船体上用的钢护舷、木护舷来保护船体和码头,这在日本、韩国及澳大利亚等许多国家已得到大量应用。青岛顺德塑机公司组织专业技术力量研制的PE塑料护舷生产线自动化程度高,操作简便,采用先挤棒、后包覆的工艺,比原先的工艺产量提高了2倍,而价格仅为进口设备的1/40,不仅可生产出180mm的棒材,而且通过包覆工艺可生产300×300mm的方形棒材。该塑料护舷具有优良的防腐、抗弯、抗冲击、耐磨、使用寿命长等特点,符合国家化学建材产业实现“以塑代木,以塑代钢”的发展目标,在水中比木材使用寿命长20多倍,达到80年以上,比钢材在水中防腐性长40倍。也可应用在家具领域,其抗冲击、耐腐蚀、耐老化程度都优于木材,具有广阔的市场和发展空间。

(兰桂芝)

## 墨西哥首个PET瓶回收利用工厂将于7月投产

墨西哥最大的饮料集团Fomento Economico Mexicano SA (Femsa)宣布,墨西哥首个PET塑料瓶回收利用工厂将在今年7月份建成投产。该PET瓶回收利用工厂位于墨西哥城中央的托卢卡,是Femsa、可口可乐公司以及其塑料供应商三方投资2000万美元建设的。(庞晓华)