

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.029

树脂 / 空心玻璃微珠复合泡沫塑料研究进展

梁小杰^{1,2}, 梁宁宁³, 梁忠旭^{1,2}, 周媛^{1,2}, 汪杰^{1,2}, 王庆颖^{1,2}, 陈先^{1,2}

(1. 海洋化工研究院有限公司, 青岛 266071; 2. 海洋涂料国家重点实验室, 青岛 266071; 3. 烟台工程职业技术学院, 烟台 264006)

摘要: 介绍了树脂 / 空心玻璃微珠复合泡沫塑料国内外研究现状, 概述了其力学性能、介电性能、热性能和吸水性能等主要性能, 对其在浮力材料、航空航天用材料、隔热材料、雷达天线罩等方面的应用进行了总结, 在此基础上展望了树脂 / 空心玻璃微珠复合泡沫塑料的发展方向。

关键词: 树脂基复合泡沫塑料; 空心玻璃微珠; 性能; 应用

中图分类号: TQ328.0 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)02-0121-04

Development of Resin / Hollow Glass Microsphere Syntactic Foams

Liang Xiaojie^{1,2}, Liang Ningning³, Liang Zhongxu^{1,2}, Zhou Yuan^{1,2}, Wang Jie^{1,2}, Wang Qingying^{1,2}, Chen Xian^{1,2}

(1. Marine Chemical Research Institute Co. Ltd., Qingdao 266071, China; 2. State Key Laboratory of Marine Coatings, Qingdao 266071, China; 3. Yantai Engineering & Technology College, Yantai 264006, China)

Abstract : The research situation of resin / hollow glass microspheres syntactic foams both at home and abroad was introduced. The mechanical properties, dielectric properties, thermal properties, water absorption performance were summarized, and applications as buoyancy materials, aerospace materials, insulation materials, radar antenna mask materials, et al were summarized. On the basis, the development trend of resin / hollow glass microspheres syntactic foam was prospected.

Keywords : resin matrix syntactic foam; hollow glass microsphere; property; application

复合泡沫塑料出现于 20 世纪 60 年代, 因空心微球在基体中的增强作用而被人们熟知。由于空心微球在材料中的填充而导致材料出现泡孔, 树脂基体不产生化学发泡, 因此复合泡沫塑料属于物理泡沫材料, 复合泡沫塑料的密度范围跨度比较大。复合泡沫塑料的基体可以是聚合物、金属或陶瓷, 笔者主要介绍了聚合物基复合泡沫塑料中的树脂 / 空心玻璃微珠复合泡沫塑料, 其凭借优异的力学性能、热性能、电性能等在海洋、航空等领域中发挥着巨大作用。笔者对国内外树脂 / 空心玻璃微珠复合泡沫塑料性能和应用进行了系统的总结。

1 树脂 / 空心玻璃微珠复合泡沫塑料的研究现状

空心玻璃微珠填充基体树脂制得的复合泡沫塑料属于闭孔结构, 相比于开孔结构, 具有更好的强度和更低的吸水率。采用的基体树脂密度分布在 $1.0 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 之间, 而填充的空心玻璃微珠密度较低, 一般为 $0.1 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$, 对复合泡沫塑料的密度起着决定性的作用, 但是复合泡沫塑料密度的降低会对材料的强度产生不利影响, 因此需要控制空心玻璃微珠的填充量, 以平衡材料的密度和强度。

1969 年 I. Resuick 等^[1] 首先用空心玻璃微珠填充双酚 A 型环氧树脂制备了复合泡沫塑料, 研究了固化剂用量对材料压缩性能的影响。M. Palumbo 等^[2] 研究了空心玻璃微珠的含量对材料压缩性能的影响, 并且对材料的压缩弹性

模量进行了建模分析。J. R. M. Almerda 等^[3] 对空心玻璃微珠的粒径进行筛分, 研究了其粒径对材料压缩性能的影响, 发现空心玻璃微珠粒径越小, 微珠和材料的强度就越大。L. J. Gibson 等^[4] 对复合泡沫塑料的制备技术、性能测试进行详细研究, 并研究了材料的力学性能、热性能、电性能和声学性能等。E. M. Wouterson 等^[5] 采用环氧树脂为基体, 3M 的 K15, K46 空心微球和 Phenoset BJO-093 酚醛树脂微球为填充物制备了密度为 0.8 g/cm^3 , 耐压强度为 54 MPa 的复合泡沫塑料, 发现随着微珠体积分数从 0% 增大到 50% 时, 复合泡沫塑料的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量都降低, 并研究了泡沫塑料的微观结构对性能的影响。N. Gupta 等^[6] 采用空心玻璃微珠填充乙烯基酯基体制得复合泡沫塑料, 经拉伸和压缩试验发现, 材料的模量和强度与纯基体相当, 但是复合泡沫塑料的比强度和比模量要高于纯基体。R. Poveda 等^[7] 研究了微珠壁厚和体积分数对材料泊松比的影响, 发现复合泡沫塑料的泊松比要低于乙烯基酯基体。F. Grosjean 等^[8] 采用密度为 0.38 g/cm^3 的空心玻璃微珠 (体积分数为 55%) 增强环氧树脂得到环氧复合泡沫塑料, 进行了 80℃ 条件下去离子水、海水以及 90% 湿度环境的老化试

联系人: 梁小杰, 硕士, 主要从事固体浮力材料的研究工作

收稿日期: 2014-12-03

验,并对压缩性能进行了研究。

与欧洲国家、美国、日本等国相比,我国树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料研制工作开始较晚,20世纪80年代哈尔滨船舶工程学院用环氧树脂和空心玻璃微珠成功研制出密度为 0.6 g/cm^3 复合泡沫塑料,压缩强度为 5 MPa 左右。周秋明等^[9]对空心玻璃微珠复合聚氨酯泡沫塑料的泡孔结构、压缩性能以及阻尼性能进行研究。孙春宝等^[10]以环氧树脂为基体,填充大量空心玻璃微珠制备了密度为 $0.61\sim 0.75\text{ g/cm}^3$,压缩强度 $40.0\sim 68.96\text{ MPa}$ 的环氧复合泡沫塑料,对塑料的压缩性能、吸水性能及屈服破坏机理进行研究分析。卢子兴等^[11]针对不同空心玻璃微珠填充比的聚氨酯复合材料进行了宏观和细观压缩试验,讨论了微珠与基体粘接界面质量及微珠内外径比对材料性能的影响,研究了材料的变形和失效状况。何斌等^[12]以液态不饱和聚酯树脂为基体、空心微珠为填料制备了密度为 $0.52\sim 0.75\text{ g/cm}^3$ 、耐静水压为 $25\sim 65\text{ MPa}$ 的复合泡沫塑料,研究了材料密度与空心玻璃微珠填充量及静水压性能的关系。魏海博等^[13]经高温固化制备了环氧树脂复合泡沫塑料,研究了空心玻璃微珠表面改性对材料性能的影响。海洋化工研究院有限公司从20世纪90年代中期开始研制树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料,现已制备出密度为 $0.68\sim 0.70\text{ g/cm}^3$,耐静水压强度为 112 MPa ,极限破坏强度为 140 MPa 的材料。

2 树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料的性能

2.1 力学性能

相比于化学发泡法制备的泡沫塑料,树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料具有质轻、力学性能优异的优势,其力学性能主要体现在高压压缩强度和模量、高剪切强度和模量、不变形等。目前国内外对树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料的力学性能研究很多,对其已有了较为充分的认识和应用。E. Barber等^[14]于20世纪70年代率先开展了三相复合泡沫塑料的力学性能研究,将空心玻璃微珠填充到氨基硬质泡沫塑料中,研究了复合材料的压缩强度和压缩弹性模量、弯曲强度和弯曲弹性模量、冲击强度等力学性能。M. Narkis等^[15]对两相及三相复合泡沫塑料的力学行为进行了一系列的研究,为复合材料的制备提供了基础。N. Gupta等^[16-18]研究了玻璃微珠的内径、体积比对填充树脂基体复合泡沫塑料的密度、弹性模量、强度等力学性能的影响,研究了材料压缩失效机理与剪切失效机理等。A.V. Plastinin等^[19]研究了空心玻璃微珠泡沫塑料的动态和静态力学性能,发现材料的动态失效主要为基体的破坏,而静态失效主要为空心玻璃微珠的破坏。卢子兴等^[20-22]对复合泡沫塑料的力学性能从试验到模拟进行了较为系统的研究。辛美娟等^[23]、陈卓等^[24]利用

有限元方法对复合泡沫塑料进行了模拟和性能的预测。

2.2 介电性能

树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料的介电常数低,可用于雷达罩等电性能优异的轻质材料。刘艳妮等^[25]在 $600\sim 9000\text{ MHz}$ 频率条件下,对环氧树脂/低密度空心玻璃微珠复合材料进行电性能的测试,发现其具有低介电、低介电损耗角正切特性,且介电性能不随频率而变化。K.C. Yung^[26]等制备了空心玻璃微珠填充树脂的复合材料,发现玻璃微珠的体积分数从 0% 增加到 51.3% 时,复合材料的介电常数和介电损耗同时降低,这对于制备性能优异的高频率设备是非常关键的。

2.3 热性能

树脂基/空心玻璃微珠复合泡沫塑料的热性能主要由基体决定,但是填料的类型也会产生一定的影响,用玻璃微珠取代酚醛树脂微球可以提高塑料的热氧化稳定性,特别是在 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 条件下。相对于其它化学发泡法制备的泡沫塑料,复合泡沫塑料阻燃性好,N. V. Sirotinkin^[27]采用钠硼硅基空心玻璃微珠填充聚氨酯,研究了复合材料的力学性能和阻燃性能,探索了在阻燃隔热领域的应用。D. Mishra^[28]研究了玻璃微珠体积分数对复合材料的热导率的影响,当玻璃微珠的体积分数为 1.4% 时,相比于纯环氧树脂,复合材料的热导率降低了 19.283% ,玻璃微珠的体积分数为 17.9% ,降低了 36.914% ,这对于材料的阻燃起到一定作用。

2.4 吸水性能

在海洋领域,树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料吸水性能是一个非常重要的因素。复合泡沫塑料由于中为闭孔结构,相比于开孔结构的泡沫塑料具有更低的吸水率。吸水性受很多因素的影响,主要为树脂-微珠界面以及微珠的用量、大小和强度。填料和树脂的化学物理特性也是影响吸水率的决定性因素。有研究报道^[29],微珠体积分数低于 67% 时,吸水率主要由复合泡沫塑料的密度决定;高于 67% 时,吸水率会因为包裹在玻璃微珠表面的树脂壁的变薄和孔隙的存在迅速升高;在静水压为破坏压力的 75% 条件下,复合泡沫塑料的吸水率依然很低。上海交通大学对高强度空心玻璃微珠复合材料进行了一定的研究^[30],发现随着材料密度的升高,吸水率降低,且吸水率要远低于其它发泡材料;但是当静水压由 111 MPa 上升为 121 MPa 时复合材料吸水率增加 1 倍,这说明静水压力超过一定值后复合泡沫塑料吸水率会迅速增加。

3 复合泡沫塑料的应用

与传统的泡沫材料相比,树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料因其具有密度跨度比较大,易成型,可加工成各种需要的形状,力学性能优异等,因此复合泡沫塑料应用广泛,贵

重物品的包装材料、汽车、航空航天、深海设备等都可应用。

3.1 浮力材料

树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料因其具有密度低、强度高、吸水率低的优点,主要作为浮力材料用于深潜装备中,目前浮力材料的年均生产量可达千吨,用于无人水下机器人(AUV)、载人水下机器人(HOV)、遥控机器人(ROV)浮标、潜标、深海探测设备等。平时所见到的浮力材料都是由很多形状规则的浮力块粘接之后经机加工而成。国外的Trelleborg公司已经研制出不同等级的浮力材料,可以满足不同深海设备的需求。

国内浮力材料的研究起步比较晚,从20世纪90年代开始至今经过二十多年的发展,现已具备了批量化生产的能力,海洋化工研究院有限公司已形成全海深的浮力材料产品生产能力,可满足使用深度从海平面到海拔万米的需求。目前已成功应用于3500 m“海龙号”、4500 m“海马号”ROV上,以及各种浮标、声拖、AUV等。

3.2 航空航天用材料

树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料同时具备高转变温度和低介电常数的特性,符合航空航天工业领域用材料的要求,并且用量日益增加。复合泡沫塑料作为一种非常好的灌注材料,已经在航空工业中作为填料用于填充蜂窝结构中的孔洞。现已开发出用于航天飞机固体火箭推进器的环氧基复合材料的机头盖帽,这是由复合基材及环氧基复合泡沫塑料芯材组成,复合基材提高强度,复合泡沫塑料芯材起到热屏障作用。研究发现,三明治结构、喷涂Hypalon油漆的机头盖帽可以很好地替代航天飞机固体火箭推进器目前采用的铝制机头盖帽。

3.3 隔热材料

海洋石油和天然气的勘探开发过程中,石油钻井设备管道需具备隔热保温特性,若管道温度过低,原油中的高沸点组分会固化成蜡状物质,天然气形成水合物,这两种情况都会堵塞管道,因此应用在深海中的管道必须能够承受深海中的高压,同时具有隔热保温特性。由于空心玻璃微珠中存在绝缘气体,可以降低管道的热损耗,因此目前树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料被认为是最适合作为绝热材料应用于深海装备和管道中。Cuming公司的C-FLOAT浮力材料是目前最高效的钻井设备管道的浮力模块,强度高、吸水少、压缩比小、隔热保温效果好,能够满足深海作业的要求。

3.4 雷达天线罩

雷达天线罩的强度、刚度、介电常数和热导性都会受到负荷加载方向的影响,应用树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料可以解决这些问题,复合泡沫塑料的密度和介电常数等都可以根据雷达天线罩的应用要求进行调节。英国航空动力

公司已经用精密的模具研制出复合泡沫塑料工程材料,应用在宽频微波带,如电子作战系统等。

3.5 其它应用

树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料凭借着其优异的性能,还可以用作灌注材料,形状记忆材料,体育用品,水下隔声材料等。

4 结语

随着国内外对海洋探索和开发力度的增大,树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料在海洋中的应用日益增长,尤其是在海洋石油、天然气开采领域,以及深海载人潜器领域,但是目前国内研制的树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料性能还不能完全满足这些领域的应用需求,尚需深入对工艺和结构的研究,制备结构均一、性能优异的材料。另一方面,随着追求航空航天领域材料轻质化,复合泡沫塑料在航空航天中的应用日益增多,但是目前对其电性能、声学性能等方面的研究较少使其应用范围较窄,因此树脂/空心玻璃微珠复合泡沫塑料的研究任务还很艰巨。

参考文献

- [1] Resuick I, et al. Syntactic Foam:US,3477967[P].1969-11-11.
- [2] Palumbo M, et al. Apply Polym Sci,1996,60:47-53.
- [3] Almerda J R M, et al. Compos Sci Tech,1998,58:1593-1598.
- [4] Gibson L J, et al. Cellular solids:Structure and properties-second edition[M]. Cambridge:Cambridge University Press,1999.
- [5] Wouterson E M, et al. Composites Science and Technology,2005,65:1840-1850.
- [6] Gupta N, et al. Composites : Part B,2010,41(21):236-245.
- [7] Poveda R, et al. Materials Letters,2010,64(43):2360-2363.
- [8] Grosjean F, et al. Journal of Materials Science,2009,44(6):1462-1468.
- [9] 周秋明,等. 聚氨酯工业,2002,17(2):13-15.
Zhou Qiuming, et al. Polyurethane Industry,2002,17(2):13-15.
- [10] 孙春宝,等. 哈尔滨工业大学学报,2006,38(11):2000-2002.
Sun Chunbao, et al. Journal of Harbin Institute of Technology,2006,38(11):2000-2002.
- [11] 卢子兴,等. 航空学报,2006,27(5):799-804.
Lu Zixing, et al. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica,2006,27(5):799-804.
- [12] 何斌,等. 中国塑料,2008,22(10):46-50.
He Bin, et al. China Plastic,2008,22(10):46-50.
- [13] 魏海博,等. 工程塑料应用,2013,39(9):22-25.
Wei Haibo, et al. Engineering Plastics Application,2013,39(9):22-25.
- [14] Barber E, et al. J Cell Plast,1977,38:23-29.
- [15] Narkis M, et al. Polym Comp,1984,5(2):159-165.
- [16] Gupta N, et al. Composites Part A,2004,35(1):103-111.
- [17] Gupta N, et al. J Mater Sci,2001,36:4485-4491.

- [18] Gupta N, et al. J Mater Sci, 2002, 37:3 199-3 209.
- [19] Plastinin A V, et al. The effect of strain rate on deformation and fracture of spheroplastic[C] // Proceedings of 2en Int Symp Impact Eng. Beijing: Chinese Journal of Mechanics Press, 1996.
- [20] 卢子兴, 等. 复合材料学报, 2005, 22(4):17-24.
Lu Zixing, et al. Acta Material Composite Sinica, 2005, 22(4):17-24.
- [21] 卢子兴, 等. 北京航空航天大学学报, 2007, 33(7):860-864.
Lu Zixing, et al. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2007, 33(7):860-864.
- [22] 卢子兴, 等. 复合材料学报, 2008, 25(6):175-180.
Lu Zixing, et al. Acta Material Composite Sinica, 2008, 25(6):175-180.
- [23] 辛美娟, 等. 塑料工业, 2011, 39(9):73-76.
Xin Meijuan, et al. China Plastic Industry, 2011, 39(9):73-76.
- [24] 陈卓, 等. 复合材料学报, 2013, 30(2):31-36.
Chen Zhuo, et al. Acta Material Composite Sinica, 2013, 30(2):31-36.
- [25] 刘艳妮, 等. 玻璃钢 / 复合材料, 2012, 11:52-56.
Liu Yanni, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2012, 11:52-56.
- [26] Yung K C, et al. Composites Science and Technology, 2009, 69:260-264.
- [27] Sirotinkin N V, et al. Russian Journal of Applied Chemistry, 2011, 84(2):334-337.
- [28] Mishra D, et al. Effect of filler size and content on thermal conductivity of SGM filled epoxy composites[C] // Proceedings of the International Conference on Mechanical Engineering 2011(ICME2011).Bangladesh:[s.n.], 2011.
- [29] Karthikeyan C S, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2001, 20(11):982-993.
- [30] 颜翬, 等. 上海交通大学学报, 2011, 45(9):1 332-1 335.
Yan Hui, et al. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2011, 45(9):1 332-1 335.

樟木头镇将构筑华南塑料产业总部基地

近日,从樟木头镇经信局获悉,该镇已出台《关于促进樟木头镇塑胶产业优化升级的实施意见》征求意见稿。樟木头镇拟将“亚洲塑胶原料报价中心”升级为“亚洲塑胶原料供应中心”,选址 333 335 m² 土地规划建设塑胶科技产业园,成立“东莞市塑胶产业发展促进会”并拟构筑华南塑料产业总部基地。

【目标】拟打造“中国塑胶重镇”

根据意见稿,樟木头镇将针对多年来塑胶产业发展的现状和存在的问题,把握产业发展规律,通过强化管理和引导,完善产业链,力争用 3~5 年的时间,实现由塑胶商贸重镇向塑胶产业重镇的成功转型。据悉,该镇将形成涵盖塑胶产业研发、制造、商贸与会展、物流、核算、检测、知识产权保护等生产性服务业为一体的“链动式”发展模式,迅速构筑华南塑胶产业总部基地。

依据塑胶行业的发展态势,樟木头镇将通过专家论证向市级提交有关引进制造企业,扩大仓储物流,建立电子商务和信息指数发布平台,建设研发基地,理顺金融服务,净化市场竞争等一系列解决方案和保障措施,凸显樟木头镇作为“中国塑胶重镇”的重要功能和龙头作用。

另外,参照余姚成功做法,拟组建“樟木头镇塑胶产业领导小组”,在领导小组下设立会展物流公司,以商贸为基础,以展览、论坛为载体,以电子商务和网上会展为延伸,铸造商贸、会展、物流、电商“五位一体”的现代服务业模式。

【措施】规划建设塑胶科技产业园

目前,樟木头镇“亚洲塑胶原料报价中心”已有 1 500 多家供应商、5 000 多家下游制品企业参与和使用,日成交量约 2 000~5 000 t,实现了线上提供供求信息、服务预订等功能,交易型号多达 20 000 个、整体现货库存量超过 30 万 t、成交规模月均成交超过 45 万 t、供应范围辐射亚洲各地,并初步

形成了华南(东莞)塑料价格指数和交易指数,已形成初级形态的 O2O 交易平台。

因此,樟木头镇拟将“亚洲塑胶原料报价中心”升级为“亚洲塑胶原料供应中心”,结合现代商业银行成熟的第三方资金的电子监管系统,整合樟木头镇现有的仓储现货资源实盘交易,辅之以现代仓储配送服务系统等,建立起樟木头专业市场商户与东莞市周边 400 km 范围下游制品企业群畅通的贸易渠道。

另外,樟木头镇拟引进像日本可乐丽、韩国三养等有规模、有技术的化工相关科技企业进园。(慧聪塑料网)

塑料帮助雪佛兰沃蓝达实现新目标

通用汽车公司的混合动力汽车雪佛兰沃蓝达(Volt)已经面貌一新。近日于底特律举行的北美国际汽车展上,新款沃蓝达首次亮相,其外观设计极具动感,且强调了空气动力学设计。显然,新设计还包括由塑料制成的可变式进气启闭系统,通过自动开启和关闭来控制进入发动机舱的气流。

可变式进气启闭系统通常由玻纤增强尼龙树脂制成,外壳为玻纤增强 PP。通用汽车并未揭晓其在沃蓝达启闭系统中所用到的特殊材料。

第二代沃蓝达的特征还包括配备了一个轻量化动力传动系统和由 192 个电池单元组成的锂离子电池组,使该车的电动行驶旅程达到 80.5 km 左右。这个长约 1.68 m 的电池组保留了第一代沃蓝达所用电池组的 T 型外形,外壳由玻纤增强聚酯结构复合材料制成。

通用汽车在其底特律汉姆川克组装厂和密歇根州布朗兹镇电池组装厂投资了 4.35 亿美元,用于沃蓝达的生产。通用汽车表示,大概 70% 的沃蓝达配件将在 1 年之内于美国和加拿大完成制造。

据悉 2015 年下半年经销商就可拿到新款沃蓝达。

(中塑在线)