

空心玻璃微珠填充环氧复合泡沫材料的制备及性能表征^{*}

韦璇，朱晓君

(洛阳船舶材料研究所, 河南 洛阳 471039)

摘要：通过优化试验, 以大量空心玻璃微珠填充环氧树脂体系制备出了密度低、强度高的复合泡沫材料, 并对其密度和水下声学性能进行了表征。结果表明, 所研制的轻质高强复合泡沫材料密度在 $0.3\sim0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间, 且在高静水压下具有良好声学性能。

关键词： 环氧树脂; 空心玻璃微珠; 泡沫材料; 水下声学性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2007)增刊-3846-03

1 引言

复合泡沫塑料是由空心微球或其它空心颗粒填充聚合物基体(粘结料)而制成的复合材料。传统的泡沫塑料的密度容易达到 $0.01\sim0.10\text{g}/\text{cm}^3$, 但存在强度差, 且化学发泡成型过程难以控制等缺陷^[1,2]。然而复合泡沫塑料与传统的泡沫塑料相比其强度较高, 且工艺性良好, 容易控制。制备复合泡沫塑料的空心微球一般为聚合物空心微球和玻璃空心微珠(HGM)。聚合物空心微球机械性能比较差, 据报道^[3], 它们不能承受超过 2.5MPa 的静水压力, 而玻璃空心微球能承受高达 12MPa 的静水压力。目前复合泡沫塑料广泛应用于各种工业制品, 如车辆、船舶、建筑用夹层复合板、运动器材、模型、深水浮体等。

早在 1971 年 SPI 年会上就有一篇研究论文中介绍道^[4], 在环氧树脂中加入空心玻璃微珠得到了较高质量的泡沫, 并且密度降低了 $20\%\sim30\%$ 。泡沫密度为 $0.66\text{g}/\text{cm}^3$ 时静压强度为 113.6MPa 。Resuick 等^[5]首先合成了玻璃空心微球填充环氧树脂的复合泡沫塑料, HGM 的真实密度 $<0.45\text{g}/\text{cm}^3$, 在复合泡沫塑料中, HGM 的质量分数为 $30\%\sim50\%$ 。在美国, 环氧/玻璃微珠合成泡沫已经成功的应用到船舵中。近年来, 国内^[6-13]于玻璃空心微球填充环氧树脂的研究工作开展较多, 但多集中在力学性能、热性能和微观结构方面以及玻璃微珠作为第三组分对复合材料的流变性和表面质量影响等其它方面的研究, 而且制备的复合泡沫塑料的密度在 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

本文以空心玻璃微珠填充环氧树脂制备了复合泡沫材料, 密度可达 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下, 并对其密度和声学性能进行了表征。

2 实验

2.1 原材料

环氧树脂 DER331, 工业级, 美国陶氏化学; 环氧树脂 DER732, 工业级, 美国陶氏化学; 环氧树脂 6002, 工业级, 上海树脂厂有限公司; 环氧树脂 6350, 工业级, 上海树脂厂有限公司; 环氧树脂 618, 工业级, 上海新华树脂厂; 固化剂 5506, 工业级, 上海树脂厂有限公司; 固化剂 5784, 工业级, 上海树脂厂有限公司; 固化剂 T-31, 工业级, 上海树脂厂有限公司; 玻璃微珠, 工业级, 3M 中国有限公司; 硅烷偶联剂, 南京曙光集团公司。

2.2 试样制备

树脂基体浇注试样: 环氧树脂、固化剂加入到反应烧瓶中, 机械搅拌使混合均匀, 然后将上述物料浇注到模具中加压室温固化。

复合泡沫材料试样: 环氧树脂、固化剂加入到反应烧瓶中, 机械搅拌使混合均匀, 滴入硅烷偶联剂, 分批加入玻璃微珠, 搅拌使均匀, 然后将上述物料浇注到模具中加压室温固化, 24h 后取出对试样进行后处理 ($60^\circ\text{C}\times6\text{h}$)。

2.3 性能测试

按 GB/T2569-1995 标准, 用 QT/25 电子拉力试验机测定树脂浇注体的压缩强度和压缩弹性模量; 根据物体排开水重量等于浮力的原理用 GT-XS-125A 比重直读天平来测试试样的密度; 按 GB/T14369-1993 标准, 用脉冲声管测试系统测定材料的声学性能。

3 结果与讨论

3.1 环氧基体选择及配方设计

基体树脂的性能对复合泡沫塑料的最终性能有着重要的影响。基体树脂须具有较低的密度、优秀的机械性能。从复合材料的制备工艺方面要求基体树脂具有良好的加工性能: 基体树脂应具备固化时放热效应小及收缩率小的特点, 此外, 还应该容易控制凝胶时间。经过调研对比, 选择 3 种环氧树脂体系来开展研究。表 1 所示为环氧树脂体系的固化, 图 1、2 为 $1\sim8^*$ 配方的压缩强度和压缩模量。

* 收到稿件日期: 2007-07-30

通讯作者: 韦璇

作者简介: 韦璇 (1979—), 女, 湖北人, 硕士, 主要研究舰船用声学阻尼材料。

表 1 环氧树脂体系的固化情况

Table 1 Solidifying circumstances of epoxy resin

配方编号	成份	凝胶时间 (min)	固化时间 (min)	现象描述
1#	6002+5506	25	35	发热, 易搅拌
2#		37	260	发热, 易搅拌
3#		40	360	发热, 易搅拌
4#	331+5784	235	320	热量小, 易搅拌
5#	331+732+5784	360	1340	不发热, 易搅拌
6#	618+6350+T31	45	210	发热, 较难搅拌
7#		80	240	发热, 难搅拌
8#		115	270	发热, 难搅拌

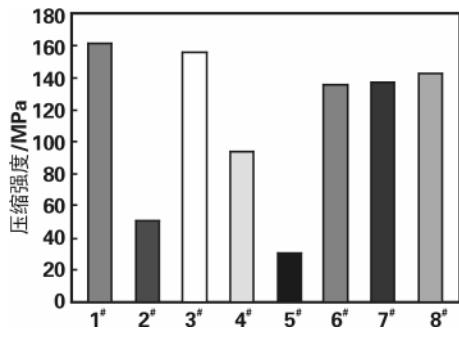


图 1 1~8#配方压缩强度

Fig 1 Compressive strength of 1~8# sample

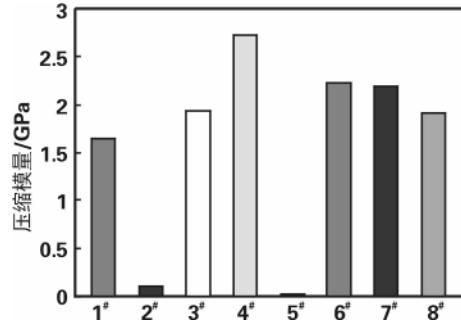


图 2 1~8#配方压缩模量

Fig 2 Compressive modulus of 1~8# sample

对比配方 1~8# 的压缩强度与压缩模量的情况可以看出, 618+6350+T31 的树脂体系其压缩强度与压缩模量相对是最高的, 6002+5506 的树脂体系次之, 331+5784+732 的树脂体系最小, 但当不加入 732 时的强度很高。

从压缩断裂情况来看, 618+6350+T31 的树脂体系较脆, 6002+5506 的树脂体系与 331+5784+732 的树脂体系都具有较好的韧性。

从固化时间来看, 618+6350+T31 的树脂体系与 6002+5506 的树脂体系相近, 331+5784+732 的树脂体系相对较慢。

综合考虑 3 种树脂体系的压缩强度与压缩模量的情况、黏度、压缩断裂、固化时间, 选择 3 和 4# 配方作为下一步试验的树脂体系。

3.2 密度比较

以 3、4# 环氧树脂配方体系, 填充玻璃微珠, 在保

证成型的条件下, 尽量增加玻璃微珠的填充量以降低复合泡沫材料的密度。为提高材料韧性、玻璃微珠与树脂的黏合程度, 在制作过程中添加了少量的偶联剂和增韧剂。

复合泡沫材料的理论密度可用下式计算:

$$\rho_{c,\text{the}} = \rho_m (1 - V_f) + \rho_f V_f \quad (1)$$

$\rho_{c,\text{the}}$ 是复合材料密度计算值, ρ_f 是微球真实密度, $\rho_f = 0.125 \text{ g/cm}^3$, ρ_m 是基体树脂密度, $\rho_m = 1.09 \text{ g/cm}^3$, V_f 是微球实际填充的体积分数。图 3 为 4# 环氧树脂配方体系试样理论计算密度与实测密度比较。

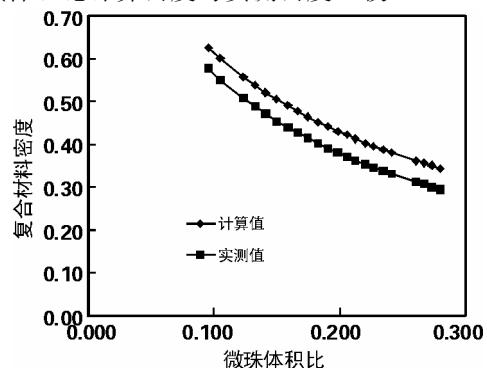


图 3 复合泡沫材料的理论密度与实测密度比较

Fig 3 Comparison of theoretical density and experimental density of composites

由图 3 看出, 随着玻璃微珠体积分数的增大, 材料的密度近似呈直线下降趋势, 材料的实际密度值与理论密度值有偏差, 实际密度比理论计算密度偏小。

由文献报道可知, 由空心微球填充的环氧树脂复合泡沫材料可能得到两种不同的结构, 一是两相结构, 即材料中只含有空心微球和树脂基体, 两者结合紧密, 中间不存在气泡; 一是三相结构, 即除了空心微球和树脂基体之外, 材料中还会含有部分的空气泡。分析可能由于部分空气泡的存在导致了实际密度比理论计算密度偏小。

3.3 声学性能

对以 3、4# 环氧树脂体系, 填充玻璃微珠的一系列配方试样进行了声学性能测试, 本文仅列出密度分别为 0.46 g/cm^3 和 0.39 g/cm^3 两个配方试样的情况, 配方编号为 9 和 10#。

测试了 9 和 10# 配方试样加压下的透声性能, 3~6MPa 下透声性能见图 4 和 5。可以看出, 在测试频段, 9 和 10# 试样的透射系数随静水压力的增加而增大。其中, 9# 配方在各压力点下透射系数随频率变化幅度较大, 而 10# 配方在各压力点下透射系数随频率变化趋势基本一致。综合比较, 10# 配方的平均透射系数比 9# 配方大, 可作为深水透声材料使用。

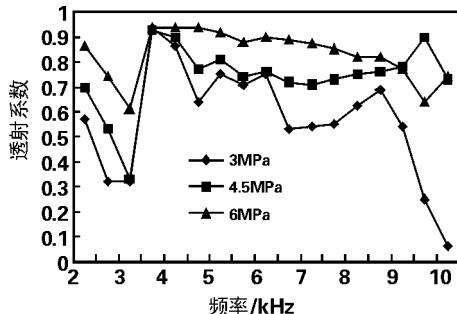


图 4 9# 配方透射系数

Fig 4 Sound transmission coefficient of 9# sample

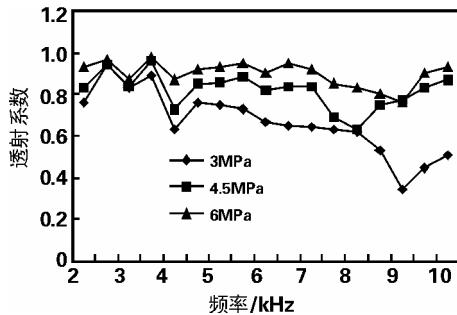


图 5 10# 配方透射系数

Fig 5 Sound transmission coefficient of 10# sample
9 和 10# 配方试样在常压下的反声性能见表 2。

表 2 9 和 10# 配方反射系数

频率 (kHz)	Table 2 Sound reflection coefficient of 9 and 10# sample	
	9#	10#
2	0.48	0.46
3	0.67	0.47
4	0.46	0.49
5	0.85	0.84

从表 2 的结果可以看出, 材料在低频段 4kHz 以下反声性能较差, 在 5kHz 以上平均反射系数 >0.88 , 在常压可以作为反声材料使用。

Preparation and characterization of epoxy syntactic foam reinforced with hollow glass micro-spheres

WEI Xuan, ZHU Xiao-jun

(Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471039, China)

Abstract: Through the systematic optimization on all the facts affecting the actual performance, the syntactic foam material with low density as well as high intensity is made by filling great mount of hollow glass micro-spheres in base material epoxy resin. The density and hydro-acoustic properties of the syntactic foam are studied. Results show that the density of the composite is between 0.3 and $0.5\text{g}/\text{cm}^3$. Furthermore, the syntactic foam material has favorable hydro-acoustic properties in the condition of high hydrostatic pressure.

Key words: epoxy resin; hollow glass micro-spheres; foam; hydro-acoustic properties

4 结语

采用玻璃微珠填充环氧树脂基体制备复合泡沫材料, 通过对基体配方进行优选, 制备工艺的合理设计以及改性剂的恰当使用, 研制出了轻质高强复合泡沫材料, 并对其密度和声学性能进行了表征。该材料具有以下特点:

(1) 材料密度在 $0.3\sim0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间; 在高静水压下透声性能良好, 常压下具有反声性能。

(2) 可在对密度、强度和声学性能都有要求的场合应用。

参考文献:

- [1] 刘铁民, 张广成, 等. [J]. 工程塑料应用, 2006, 34(1): 63-65.
- [2] 陈平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.415-420.
- [3] 黄文霖. 聚合物空心微球填充环氧轻质复合材料的制备与表征[D]. 浙江大学硕士学位论文, 2006.9-11.
- [4] 王贵军, 樊洪斌, 等. [J]. 纤维复合材料, 2001, (3):11-12.
- [5] 潘鹏举. 深海用聚合物基浮力材料制备及性能表征[D]. 浙江大学硕士学位论文, 2005.9-11.
- [6] 孙春宝, 汪群慧, 等. [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, 38(11):2000-2002.
- [7] 杨伟, 史炜, 等. [J]. 高分子通报, 2004, (5):1-9.
- [8] 孙春宝, 邢奕, 等. [J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(6): 554-558.
- [9] 张德志. [J]. 声学与电子工程, 2003, (3):45-47.
- [10] 李鹏, 刘德安, 等. [J]. 玻璃钢/复合材料, 2000, (7):21-24.
- [11] 卢子兴, 石上路, 等. [J]. 复合材料学报, 2005, 22(4):17-22.
- [12] 王启峰, 杜竹玮, 等. [J]. 精细化工, 2005, 22(3):174-176.
- [13] 沈大理, 吴良义. [J]. 热固性树脂, 2001, 16(5):37-41.