

中空玻璃微球填充环氧树脂复合材料的性质研究

刘羽熙^{*} 黄加强 刘成祥 仝新方 彬董杰
(滁州学院材料与化学工程学院 安徽滁州 239012)

摘要: 环氧树脂在生产生活中应用广泛, 具有很高的优良性能和实用价值。利用中空玻璃微球填充环氧树脂制得的材料, 不仅轻巧而且强度高, 在航天隔热与深海浮力材料方面有很大的应用范围, 是当今研究的热门领域。本实验将硅烷偶联剂改性的中空玻璃微球添加到环氧树脂中, 再加入胺类固化剂, 采用浇注成型制备复合材料, 通过密度测试、压缩性能测试、热重分析以及扫描电子显微镜观察, 探究中空玻璃微球含量对复合材料结构与性能的影响。

关键词: 中空玻璃微球; 环氧树脂; 复合材料

中图分类号: TQ322.4 文献标识码: A

Study on Properties of Epoxy Resin Composites Filled with Hollow Glass Microspheres

LIU Yu-xi*, HUANG Jia-qiang, LIU Cheng-xiang, TONG Xin, FANG Bin, DONG Jie
(School of Material Science and Chemical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou 239012, China)

Abstract: Epoxy resin is widely used in daily life and production, which has excellent performance and practical value. The epoxy resin composites filled with hollow glass microspheres are not only light, but also have high strength. They have a wide range of applications in aerospace insulation and deep sea buoyancy materials, and are now a hot research field. In this experiment, the hollow glass microspheres modified by silane coupling agent were added to the epoxy resin, and then an amine curing agent was added for curing. Through density test, compression performance test, thermogravimetric analysis and SEM observation, the effects of microsphere contents on the structure and properties of composites were studied.

Key words: Hollow glass microsphere; Epoxy resin; Composite material

面对陆地上每天的能源利用, 消耗问题, 同时为了更好地将海洋资源服务于人类, 人类逐步加大了对海洋的研究和探索, 但是海洋中开采的油田深度在几百米左右, 对于深海中的资源难以获得, 不能满足人类的需求, 因此为了配合水下开采设备能够更好地进行有效作业, 如何为这些设备提供浮力材料成为了科学工作者的研究课题。另外, 水下机器人, 深潜器和舰艇水下设备的深海探测, 观察, 测量和取样等步骤也离不开浮力材料来作业。这种材料就是国内外在热门研究的深海固体浮力材料^[1], 它的特点是密度较低, 可有效维持设备净浮力, 强度高, 在受到外力时不会开裂破碎, 吸水率小, 不会因为吸水导致性能下降。对于这种深海固体浮力材料的研究, 我国落后于一些国家, 凭着坚持不懈的努力研发和国家的扶持, 我国在这一方面取得了一些进展和成绩, 但有关原材料和核心技术还处在卡脖子阶段, 未来我国在研究深海高强度固体材料方面还要下大功夫。

利用中空玻璃微球 (HGM) 填充环氧树脂制得的复合材料, 不仅轻巧而且强度高, 在航天隔热方面与深海浮力材料方面有很大的应用范围^[2,3], 主要是利用 HGM 密度小、抗压强度高、填充率高和稳定性好的优点。这种材料可应用于海洋上的石油开采比如立管浮

筒, 用来保护输油管道和提供浮力, 还可用于水下机器人上提供浮力, 以便更好地进行探索、测试、取样等研究实验, 另外也可用于航天保温使用的绝热片。环氧树脂是热塑性化合物, 它本身不会固化, 需要加入固化剂反应才有更好的使用价值。环氧树脂种类繁多, 可用于与之反应的固化剂也较多, 固化后性能优异, 因此在能源、电子和航天等方面得到广泛应用^[4]。HGM 是直径在几微米到几百微米之间的特别轻的微小球形, 这种无机材料开始发展于 1950 年到 1960 年, 它具有密度小、膨胀系数小、抗压强度高和分散性好的特点, 并且还具备其他无机材料没有的优点, 如耐火, 无毒和易改性等^[5]。HGM 可由多种成型方法制得, 比如喷气封入法, 芯材被覆法等。用 HGM 填充的树脂复合材料, 可在深海设备中得到应用, 也可用于航天使用的绝热片。

本实验将硅烷偶联剂改性的 HGM 添加到环氧树脂中, 再加入胺类固化剂, 采用浇注成型制备复合材料, 通过密度测试、压缩性能测试、热重分析以及扫描电子显微镜观察, 探究 HGM 含量对复合材料结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和实验仪器

环氧树脂, 型号 GE-7118A, 惠柏新材料有限公司; 固化剂, 型号 LT-7114B, 惠柏新材料有限公司; 中空玻璃微球, 型号 S38HS, 美国 3M 公司; 硅烷偶联剂, 型号 KH-550, 南京创世化工助剂有限公司。微机控制电子万能试验机, 型号 CMT-4304, 美特斯工业系统(中国)有限公司; 全自动固体密度计, 型号 JHY-300AR, 厦门金河源科技有限公司; 扫描电子显微镜(SEM), 型号 JSM-6510Lv, 日本电子株式会社; 同步热分析仪, 型号 Q600, 美国 TA 仪器公司。

1.2 样品制备

环氧树脂和固化剂的质量比为 100:30, 硅烷偶联剂用量=(环氧树脂质量+HGM 质量)×2%, 分别制作 HGM 占比 10%, 15%, 20%, 25%的比例。称取一定量的固化剂, 迅速倒入环氧树脂中, 随后加入一定质量的硅烷偶联剂 KH550。再称取一定质量的 HGM, 倒入上述混合溶液中, 用玻璃棒搅拌 3 min, 使其充分混合。将上述混合物放入 25 °C, 负压 0.06 MPa 条件下的真空干燥箱内, 放置 15 min, 以除去搅拌过程中混入的气体。取出抽真空后的混合液, 倒入模具中, 再将模具放入真空干燥箱中, 在 60 °C, 负压 0.06 MPa 的条件下, 放置 1.5 h。待上述高温加热固化反应结束后, 将固化试样从模具中取出。

1.3 中空玻璃微球填充环氧树脂复合材料的性能检测

1) 利用全自动固体密度计对复合材料进行测试, 测量密度之前, 对要测量的复合材料样品提前在真空干燥箱 80 °C 的条件下烘干 2 h, 每种试样测量两个样品取平均值。

2) 使用微机控制电子万能试验机对圆柱体标准试样进行压缩性能测试, 压缩速度设置为 2 mm/min。测试前用细砂纸打磨去除样条飞边和多余树脂, 使样条表面光滑、直径均匀。

3) 利用美国 TA 仪器公司的同步热分析仪测试复合材料的热失重性能, 测试条件如下: 从室温升温至 500 °C, 升温速率为 10 °C/min, 空气氛围。

4) 使用日本电子株式会社的扫描电子显微镜对复合材料压缩断面进行形貌观察, 观察环氧树脂与 HGM 的结合情况。将样品用导电胶固定于一圆形样品台上, 待观察的断面朝上, 经喷金处理 20 min 后对试样的断面形貌进行观察, 工作电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 密度分析

复合材料的密度是由环氧树脂的密度、HGM 的密度以及 HGM 的含量共同决定的。由图 1 可知, 复合材料的密度随着 HGM 的含量增加而减小, 其中 HGM 含量为 25% 的时候整体密度最低为 0.666 g/cm³, 说明 HGM 的含量对复合材料密度的影响起决定作用。随着 HGM 含量的增加, 堆积效应越明显, 当达到最大堆积的时候, 复合材料密度的降低会达到理论最小值。

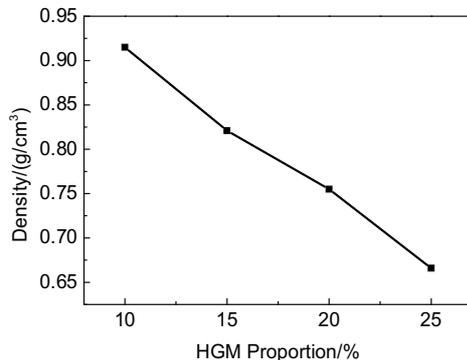


图 1 HGM 占比与密度的关系

2.2 压缩性能分析

对浇注成型的圆柱形样块进行平板压缩测试, 由图 2 可以看出, 复合材料的压缩强度随着 HGM 填充量的增加而降低, 当 HGM 含量从 20% 增加到 25% 的时候, 强度降幅明显, 达到 9.01 MPa。这是因为环氧树脂体系的压缩强度远远大于选用的 HGM 压缩强度, HGM 的添加量的增加破坏了环氧树脂体系的连续性, 环氧树脂体系对整体复合材料的支撑载荷减小, 复合材料的抗压强度下降。当 HGM 含量增加到 20% 的时候, 复合材料体系的抗压载荷主要由玻璃微球来承担, 当复合材料受到压缩载荷的时候, 大量的 HGM 受到挤压、破坏, 强度下降表现明显。

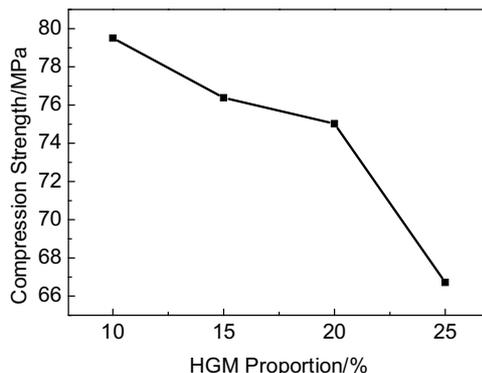


图 2 HGM 占比与压缩强度的关系

2.3 热失重分析

从图 3 中可以看出, 温度大于 100 °C 时复合材料各体系出现一定的质量损失, 是因为样品吸附的水分子气化的结果。对于 HGM 含量 10% 的体系, 当温度达到 336.54 °C 时, 质量减少量迅速增加, 主要是环氧树脂的分子链段发生断裂、裂解, 在 400 °C 左右的时候, 质量损失率下降, 说明环氧树脂体系几乎完全分解, 因为 SiO₂ 的分解温度为 2476 °C 左右, 因此可以判断剩余相为 HGM。同时发现随着 HGM 含量的增加, 复合材料体系的分解温度有明显提高, 含量 25% 的体系比含量 10% 体系热分解温度提高了 18.21 °C, 这是因为环氧树脂受热后, 首先是分子链发生相对滑移, 随着温度的继续升高, 再发生分子链的断裂, 当添加 HGM 粒子后, 阻挡了环氧树脂大分子链的相对运动, 再加上 SiO₂ 优异的耐温性能, 因此提高了复合材料的热分解温度, 同时降低了复合材料的分解速率, 提高了复合材料的热性能。

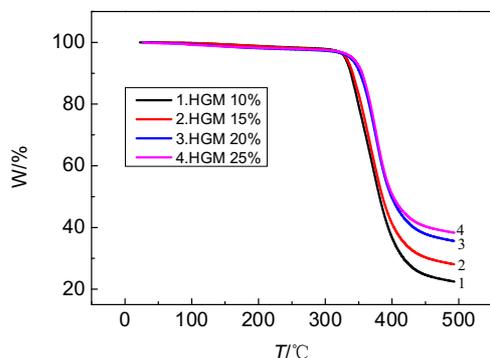
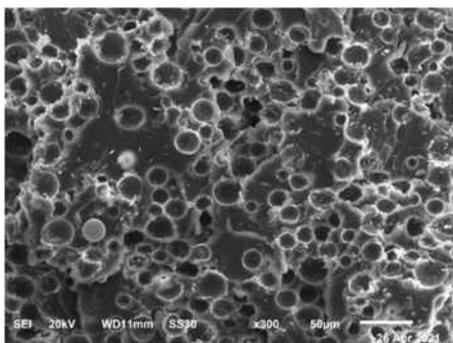


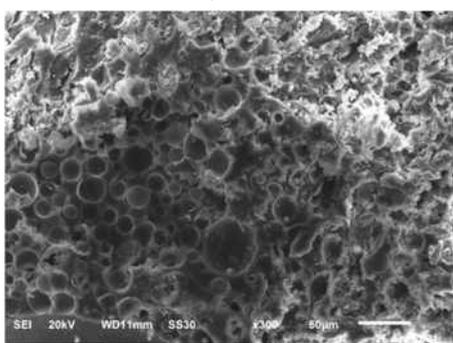
图3 HGM占比10%~25%的复合材料热失重曲线

2.4 形貌分析

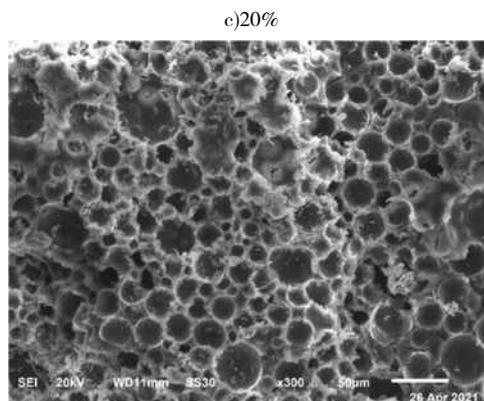
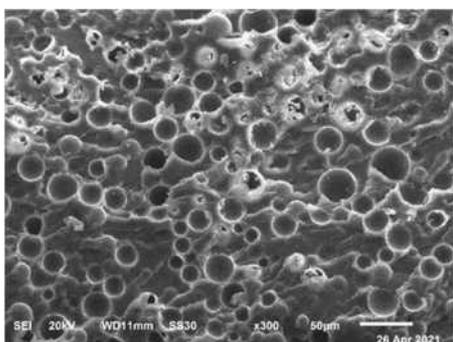
从图4可以看出,当HGM含量为10%时,环氧树脂的连续性保持良好,HGM的分散性也最好。当增加到25%时,复合材料体系空间被HGM占据,出现堆积现象,分散性变差。从复合材料的压缩断面处可以看出,玻璃微球和树脂界面处有银纹产生,说明HGM和环氧树脂基体两者之间有较好的界面连接。



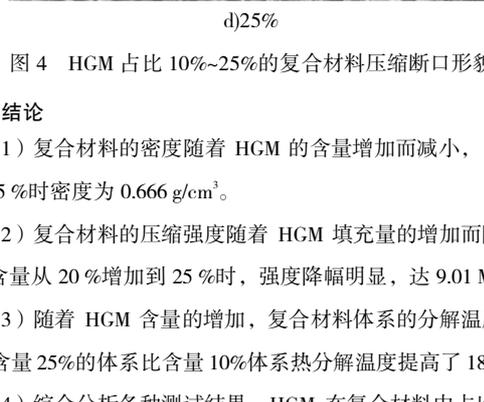
a)10%



b)15%



c)20%



d)25%

图4 HGM占比10%~25%的复合材料压缩断面形貌

3 结论

(1) 复合材料的密度随着HGM的含量增加而减小,HGM含量为25%时密度为 0.666 g/cm^3 。

(2) 复合材料的压缩强度随着HGM填充量的增加而降低,当HGM含量从20%增加到25%时,强度降幅明显,达 9.01 MPa 。

(3) 随着HGM含量的增加,复合材料体系的分解温度有明显提高,含量25%的体系比含量10%体系热分解温度提高了 $18.21 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

(4) 综合分析各种测试结果,HGM在复合材料中占比为20%最佳。

参考文献:

[1] Zhai G J, Ding Y, Wang Y, et al. Experimental investigation of the hydrostatic compression of a hollow glass microspheres/epoxy resin under high-pressure conditions at the full ocean depth[J]. Polymer Composites, 2020, 41(12): 5331-5342.

[2] 苏航, 段正才, 冉安国, 等. 环氧树脂/中空玻璃微珠复合材料研究现状[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(1): 165-169.

[3] 王彩华, 李慧剑, 余为, 等. 空心玻璃微珠增强环氧树脂复合材料的动态力学性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(5): 1105-1113.

[4] 王贵军, 樊洪斌, 宋六九, 等. 玻璃微珠在复合材料中的应用[J]. 纤维复合材料, 2001, 3(9): 11-12.

[5] 蔡耀武, 刘海彪, 赵胜勇, 等. 空心玻璃微珠制备方法及应用研究进展[J]. 河南化工, 2019, 36(11): 11-13.

基金项目: 滁州学院大学生创新创业训练计划资助项目(2023CXXL100); 安徽省重点研究与开发计划项目(202104b11020010); 安徽省高校优秀青年人才支持计划一般项目(gxyq2022099); 企业横向课题(HX2022073, HX2018048-1)