

中空玻璃微球/碳酸钙/玻璃纤维毡/硅树脂 多相复合材料的导热及力学性能研究

王 亮 盛维琛* 张 侃 朱脉勇 李松军

(江苏大学材料科学与工程学院高分子材料研究所,镇江 212013)

摘 要 以中空玻璃微球、碳酸钙和玻璃纤维毡为原料,采用模压成型的方法制得中空玻璃微球/碳酸钙/玻璃纤维毡复合材料。用稳态法测试复合材料的热导率。通过一系列静态压缩、拉伸和弯曲实验,研究了中空玻璃微球填充量对复合材料强度的影响,并分析了影响原因。研究表明:在添加 5.0%(wt,质量分数,下同)中空玻璃微球和 40.0%碳酸钙条件下,制得的复合材料的密度达到 $1.434\text{g}/\text{cm}^3$,热导率达到 $0.145\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$,拉伸强度达到 17.10MPa、弯曲强度达到 2.33MPa、压缩强度达到 87.28MPa。碳酸钙填充量越多,复合材料密度越大,热导率越大,力学性能也增强。

关键词 模压成型,中空玻璃微球,碳酸钙,玻璃纤维毡,硅树脂,热导率,力学性能

Study on thermal conductivity and mechanism of hollow glass microsphere/calcium carbonate/glass felt mat/silicone resin composite

Wang Liang Sheng Weichen Zhang Kan Zhu Maiyong Li Songjun

(Institute of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering,
Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

Abstract Hollow glass microspheres, calcium carbonate and glass fiber mat as raw materials, hollow glass microspheres/calcium carbonate/glass fiber mat composite was formed by using the press molding method. Steady state method was used to measure the thermal conductivity of composite. Through a series of static compression, tensile and bending experiments, the effect of the content of hollow glass microspheres on the composite strength was studied and analyzed the reasons. The results showed that when added 5.0wt% hollow glass microspheres and 40.0wt% calcium carbonate, the density of composite was $1.434\text{g}/\text{cm}^3$, the thermal conductivity reached $0.145\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$, the tensile strength reached 17.10MPa, the flexural strength of 2.33MPa, and the compressive strength of 87.28MPa. The more calcium carbonate filling, the greater the composite density, the greater the thermal conductivity, and the mechanical properties were also enhanced.

Key words compression moulding, hollow glass microsphere, calcium carbonate, glass fiber mat, silicone resin, thermal conductivity, mechanism

低密高强聚合物复合材料在航空航天材料、深海浮力材料、风机叶片和隔热材料等领域应用广泛,是现代先进复合材料^[1-3]的一个重要研究方向。降低密度的有效解决办法之一就是使用具有低密度、高强度、高分散性、不吸收树脂和防水隔热耐磨的中空玻璃微球进行复合。李慧剑等^[4]制备了不同配合比改性中空玻璃微球填充环氧树脂复合材料,对复合材料进行了准静态拉、压、简支冲击、应力松弛和

动态力学行为等的研究,发现随着中空玻璃微球用量增加,材料的弹性模量、拉压强度均呈明显降低趋势;而冲击韧度、应力松弛率则有明显增强趋势;中空玻璃微球用量 10%(wt,质量分数,下同)左右环氧树脂复合材料的耐热性最佳。Li 等^[5]对苯乙烯(PBS)/中空玻璃微球复合材料的力学性能和热稳定性进行研究表明,随着中空玻璃微球含量从 5%增加到 20%,复合材料的密度下降,但弹性模量从

基金项目:国家自然科学基金(21403091);江苏省自然科学基金(BK20160515);2015 江苏省双创团队项目(1721222091)

作者简介:王亮(1990-),男,硕士,研究方向为轻质低传热复合材料。

联系人:盛维琛,副教授。

330MPa 增加到 470MPa,中空玻璃微球在改善 PBS 的性质中起重要作用。惠雪梅等^[6]研究了中空玻璃微球用量对环氧树脂/纳米 SiO₂/中空玻璃微球复合材料拉伸、冲击和耐热性等性能的影响,当中空玻璃微球用量为 10%、纳米 SiO₂ 用量为 3%时,复合材料的综合性能最佳,其中冲击强度达到 37.9kJ/m²,弯曲强度达到 192.8MPa。添加纤维材料能够提高聚合物材料拉伸强度的目的。崔峰波等^[7]对玻璃纤维增强聚丙烯(PP)的性能进行了研究,结果表明,在相同玻璃纤维含量下,长玻璃纤维增强 PP 的弯曲性能与热变形温度均高于短纤维。Dimchev 等^[8]研究了碳纳米纤维的存在对中空玻璃微球填充复合材料的拉伸和压缩性能的影响,发现与不含碳纳米纤维的复合材料相比,当添加 0.25% 的碳纳米纤维时,可提高复合材料的拉伸模量和强度。

本研究采用中空玻璃微球和连续玻璃纤维毡共同改性耐热的有机硅树脂,制备低密高强复合材料^[9-11],研究了中空玻璃微球和碳酸钙粉体对力学性能和热传导的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原料

中空玻璃微球(H60,采用硅烷偶联剂进行表面改性处理),中钢集团马鞍山矿山研究院有限公司;玻璃纤维毡(采用硅烷偶联剂进行表面改性处理),秦皇岛玻璃微珠有限公司;甲基苯基硅树脂(固含量 55%),上海绿宝树脂有限公司;轻质碳酸钙(1000 目),石家庄市新秀林化工有限公司。

1.2 样品制备

将经过表面改性处理的玻璃纤维毡裁出 30cm×30cm×10mm 浸渍在采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)将甲基苯基硅树脂与填料中空玻璃微球搅拌均匀的液体中,浸渍后采用电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9123A 型,上海精宏实验设备有限公司)90℃干燥 30min,把烘干后的浸渍玻璃纤维毡铺设在模具中,然后将模具采用平板硫化机(XLB 型,常州市第一橡胶设备厂)按设定程序模压固化 10h,即制得中空玻璃微球/碳酸钙/玻璃纤维毡/硅树脂多相复合材料(以下简称复合材料)。

1.3 样品测试

按照 GB/T 1463—2005 测试复合材料的密度。采用导热仪(DRH-Ⅲ 型,湘潭市仪器仪表有限公司)测试(稳态法)复合材料的热导率,常温条件下。

采用万能拉伸试验机(CMT-5305 型,美特斯工业系统有限公司)分别按照 GB/T 1040.2—2006、GB/T 1040—2008 和 GB/T 9341—2008 对样品进行拉伸、压缩和弯曲性能测试。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的密度分析

复合材料的密度见表 1。从表 1 可以看出,随着中空玻璃微球填充量的不断增加,复合材料的密度由 1.221g/cm³ 降低到 1.056g/cm³,下降了 13.5%;中空玻璃微球密度为 0.59g/cm³,要比基体材料的密度低,因此填充中空玻璃微球导致复合材料的密度降低;而碳酸钙的密度为 2.93g/cm³,中空玻璃微球/碳酸钙混合填充时,碳酸钙填充量越多,复合材料密度越大,当填充 7.5% 中空玻璃微球和 37.5% 碳酸钙时,复合材料的密度达到 1.434g/cm³。

表 1 复合材料的密度

填料用量	0%	5%	10%	15%	12.5%中空	5.0%中空
	中空	中空	中空	中空	玻璃微球+	玻璃微球+
	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	12.5%	40.0%
	微球	微球	微球	微球	碳酸钙	碳酸钙
密度/(g·cm ⁻³)	1.221	1.120	1.098	1.056	1.245	1.434

2.2 复合材料的导热性分析

中空玻璃微球含量对复合材料热导率的影响见图 1。从图可以看出,硅树脂/玻璃纤维毡复合材料的热导率为 0.242W/(m·℃),复合材料的热导率随中空玻璃微球填充量的增加而降低,当中空玻璃微球填充量为 10%时,复合材料的热导率降低到 0.131W/(m·℃),热导率下降约 44%。这是因为填充中空玻璃微球后,使得复合材料中有更多封闭的、不流动的气体,而密封气体的热导率远低于中空玻璃微球壁壳的热导率,这就使得复合材料对热传递具有较多的低传导区域,因而在复合材料内部形成较大的热阻,从而降低了复合材料的热导率;中空玻

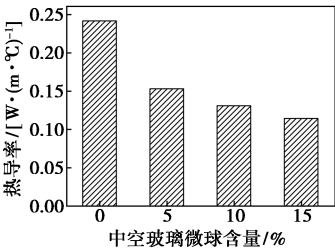


图 1 中空玻璃微球含量对复合材料热导率的影响

璃微球填充量越多,低热导率的中空玻璃微球的作用就越显著,复合材料对热流的阻隔效果就越好,热导率降低就越多;中空玻璃微球填充量达到15%时,复合材料的热导率降低到 $0.114\text{W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ 。

保持填料的体积不变,中空玻璃微球、碳酸钙含量对复合材料热导率的影响见图2。从图可以看出,填充5.0%中空玻璃微球和40.0%碳酸钙条件下,复合材料的热导率达到 $0.145\text{W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$ 。对填充型复合材料来说,其导热性能在很大程度上取决于基体与导热填料的导热性能,以及与填料的种类、用量等有密切关系。碳酸钙热导率远大于中空玻璃微球,因而有碳酸钙混合填充时,复合材料热导率^[12-13]会稍微增大一些。

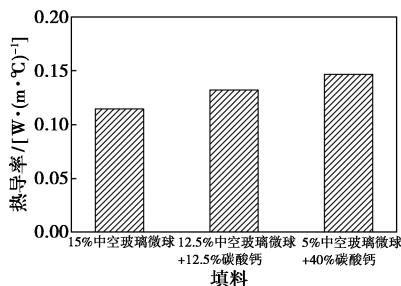


图2 中空玻璃微球、碳酸钙含量对复合材料热导率的影响

2.3 复合材料的力学性能分析

2.3.1 拉伸强度分析

不同含量中空玻璃微球复合材料的拉伸强度曲线见图3。从图可以看出,在没有添加中空玻璃微球的复合材料树脂板断裂时,其应变可达28%,但添加中空玻璃微球后,其断裂应变值在减小,且中空玻璃微球填充量越大,其断裂应变值越小,其原因是经过表面处理的玻璃纤维毡与硅树脂两者紧密结合在一起,当添加微小的中空玻璃微球后,中空玻璃微球分散到玻璃纤维毡和硅树脂中,使原本紧密结合的两者变成了玻璃纤维毡、中空玻璃微球和硅树脂的三者结合,形成了一个新的复合体,从而导致复合材料的断裂应变减小^[14-15];在中空玻璃微球填充量不断增加时,复合材料的拉伸强度随中空玻璃微球填充量的增加而降低,当中空玻璃微球填充量达到10%时,比未添加中空玻璃微球复合材料的拉伸强度下降了34%;保持填料的体积不变,中空玻璃微球/碳酸钙混合填充时,碳酸钙填充量变多时,复合材料拉伸强度变大,当填充5.0%中空玻璃微球和40.0%碳酸钙混合时,复合材料的拉伸强度达到17.10MPa。

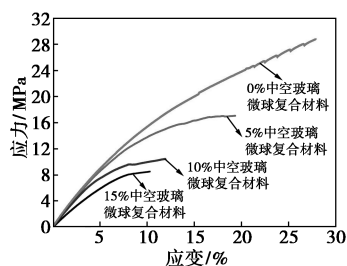


图3 不同含量中空玻璃微球复合材料的拉伸强度曲线图

2.3.2 弯曲强度分析

不同含量中空玻璃微球复合材料的弯曲强度曲线见图4。从图可以看出,当中空玻璃微球的填充量为10%时,复合材料的弯曲强度下降到2.094MPa,与未添加中空玻璃微球的复合材料的数值比较下降17.4%;当中空玻璃微球的填充量高于10%时,材料的弯曲强度下降程度更加明显,这说明添加中空玻璃微球含量过多时,材料的弯曲强度会大大降低;保持填料的体积不变,填充中空玻璃微球和碳酸钙时,复合材料的弯曲强度变大,当填充5.0%中空玻璃微球和40.0%碳酸钙混合时,复合材料的弯曲强度达到2.33MPa。由于中空玻璃微球填充量不断增加,基体材料的黏稠度也相应增加,在一定程度上使得中空玻璃微球在基体内部的分散性和均匀性越来越差,出现团聚现象,这对复合材料的弯曲强度产生很大的影响,材料的力学性能对材料内部存在的这些缺陷非常敏感,当施加载荷时,裂纹会从缺陷处产生并快速延伸,当中空玻璃微球填充量比较大时,材料的弯曲强度会降低很多;由于碳酸钙体积比中空玻璃微球的体积小,当它们混合填充时,在中空玻璃微球之间有碳酸钙填充,增加了中空玻璃微球在树脂中的分散性和均匀性,从而使复合材料拉伸和弯曲强度变大。

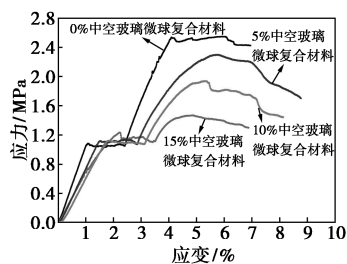


图4 不同含量中空玻璃微球复合材料的弯曲强度曲线图

2.3.3 压缩强度分析

不同含量中空玻璃微球复合材料的压缩强度曲线见图5。从图可以看出,随着中空玻璃微球填充

量的增加,复合材料的压缩强度降低,当填充量大于 10% 时,压缩强度下降更多,这是由于中空玻璃微球在复合材料内部发生滑移,从而导致复合材料压缩强度下降;随着中空玻璃微球填充量的增大,中空玻璃微球的密度远小于硅树脂,中空玻璃微球在复合材料中占有较大的体积分数,从而过多的颗粒增加了复合材料的界面缺陷,降低了基体的连续性,使支撑负荷的基体减少,也使材料的压缩强度降低;填充中空玻璃微球和碳酸钙时,随着碳酸钙填充量增加,复合材料压缩强度呈增大趋势,当填充 5.0% 中空玻璃微球和 40.0% 碳酸钙时,复合材料的压缩强度达到 87.28MPa,这是因为碳酸钙体积比中空玻璃微球的体积小,当它们混合填充时,中空玻璃微球之间有碳酸钙填充,对滑移起到阻碍作用,因此复合材料压缩强度变大。

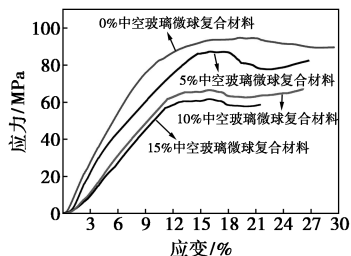


图 5 不同含量中空玻璃微球复合材料的压缩强度曲线图

3 结论

采用模压成型的方法,成功制得中空玻璃微球/碳酸钙/玻璃纤维毡复合材料。碳酸钙填充量越多,复合材料密度越大,热导率越大,力学性能也增大,在添加 5.0% 中空玻璃微球和 40.0% 碳酸钙条件下,复合材料的密度达到 $1.434\text{g}/\text{cm}^3$,热导率达到 $0.145\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$,拉伸强度达到 17.10MPa、弯曲强度达到 2.33MPa、压缩强度达到 87.28MPa。由于中空玻璃微球是较好的填料,添加后复合材料的热性能和力学性能都得到提高。

参考文献

[1] 邱军,陈典兵.碳纳米管及碳纤维增强环氧树脂复合材料研究

进展[J].高分子通报,2012(2):9-15.

- [2] 刘元军,赵晓明,拓晓.石墨/碳化硅/铁氧体涂层复合材料性能研究[J].材料科学与工艺,2016,24(1):90-96.
- [3] 梁小杰,梁宁宁,梁忠旭,等.树脂/中空玻璃微珠复合泡沫塑料研究进展[J].工程塑料应用,2015,43(2):121-124.
- [4] 李慧剑,梁希,何长军,等.中空玻璃微球填充环氧树脂复合材料力学性能试验研究[J].燕山大学学报,2011,35(1):46-51.
- [5] Li Jiwei, Luo Xuegang, Lin Xiaoyan. Preparation and characterization of hollow glass microsphere reinforced poly (butylene succinate) composites[J]. Materials and Design, 2013, 46 (3):902-909.
- [6] 惠雪梅,张炜,王晓洁,等. EP/纳米 SiO_2 /空心微珠复合材料的性能研究[J].工程塑料应用,2005,33(7):16-19.
- [7] 崔峰波,曹国荣.玻璃纤维增强聚丙烯的性能研究[J].玻璃纤维,2011(1):9-11.
- [8] Dimchev M, Caeti R, Gupta N. Effect of carbon nanofibers on tensile and compressive characteristics of hollow particle filled composites[J]. Materials and Design, 2010, 31(3):1332-1337.
- [9] 刘爽.中空玻璃微球及纤维增强环氧树脂复合材料力学性能研究[D].秦皇岛:燕山大学,2014.
- [10] 余为,刘爽,李慧剑,等.玻璃纤维增强中空玻璃微珠/环氧树脂复合泡沫材料弹性常数分析[J].机械强度,2016,38(2):295-301.
- [11] Ferreira J A M, Capela C, Costa J D. A study of the mechanical behaviour on fibre reinforced hollow microspheres hybrid composites[J]. Composites Part A, Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(3):345-352.
- [12] 周文英,王子君,董丽娜,等.聚合物/BN 导热复合材料研究进展[J].合成树脂及塑料,2015,32(2):80-84.
- [13] 杨建明,吴会军,钟支葵,等.石英玻璃纤维/气凝胶复合材料的热导率计算及优化[J].材料导报,2016,30(10):139-143, 147.
- [14] Han Yuwang, Lv Sumin, Hao Chanxi, et al. Thermal conductivity enhancement of BN/silicone composites cured under electric field: stacking of shape, thermal conductivity, and particle packing structure anisotropies[J]. Thermochimica Acta, 2012, 529(1):68-73.
- [15] 马明明,张彦.玻璃纤维及其复合材料的应用进展[J].化工新型材料,2016,44(2):38-40.

收稿日期:2016-12-12

修稿日期:2018-02-01