

综述与专论

环氧树脂基复合轻质高强泡沫材料的研究进展

刘方涛 刘 欢 尹伟涛 李昌诚*

(中国海洋大学化学化工学院, 青岛 266100)

摘 要 环氧树脂基复合泡沫材料具有密度低、比强度高和热稳定性优异等优点,近年来受到越来越广泛的关注。目前研究领域内的核心问题是在提高材料强度的基础上降低其自身密度,而轻质材料的填充可有效降低密度和改善材料的性能。综述了不同轻质填充料类型复合泡沫材料的研究进展,介绍了复合泡沫材料在不同领域的应用,展望了复合泡沫材料的发展方向和前景。

关键词 复合泡沫材料, 轻质高强, 填充料

Research progress of light-weight epoxy-based syntactic foam

Liu Fangtao Liu Huan Yin Weitao Li Changcheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100)

Abstract In recent years, epoxy-based syntactic foams have received increasing attention due to its intrinsic advantages of low density, high specific strength and thermal stability. The main challenge is to reduce the density without sacrificing primary strength of materials, which may be overcome by filling with lightweight materials. Hence, we not only reviewed the research progress and applications, but also exhibited the prospect of composite lightweight foam materials.

Key words syntactic foam material, light-weight and high-strength, filling material

自 21 世纪以来,海洋的持续发展成为了举世瞩目的焦点,引起了各个国家的高度重视和持续关注^[1]。实现由海洋大国向海洋强国的历史跨越是时代的召唤,也是中国走向繁荣昌盛的必由之路。当前,海洋项目的开发方向主要以深潜器、水下机器人等深潜海洋勘探工具为媒介,进行深海考察、勘探和测量等水下作业^[2]。轻质高强的复合泡沫材料是这一技术实现的决定性因素,它确保了深潜器的浮力性能,还对增大深潜器载荷有着至关重要的意义^[3]。

复合轻质高强泡沫材料是一种由基体和轻质填充料经混合、固化、成型而得到的新型复合材料。这种材料兼具质轻耐压的特性,全面突破了传统复合材料密度大、强度低的局限性,通过配方设计以及加工工艺优化可以获得较低密度的轻质高强材料,运用到海洋、航空航天等重要领域。环氧树脂具有良好的粘结强度和耐腐蚀性,并且热稳定性强、吸水率低、加工性能稳定,因此是复合轻质泡沫材料基体的

首选对象。再通过填充各种轻质材料可以得到性能优异的复合泡沫材料。

1 不同轻质填充物体系复合泡沫材料的制备和研究

1.1 空心玻璃微珠体系

空心玻璃微珠是一种中空腔体的微小圆球状粉末,其粒径为数微米到数百微米。它具有导热系数低,抗压强度高,分散性、流动性和稳定性好的优点;另外,还具有绝缘、自润滑、耐火、耐腐蚀、防辐射、无毒等优异性能,因此被誉为 21 世纪的“空间时代材料”。所以,目前在环氧树脂基复合轻质高强泡沫材料中使用比较多的填充料就是空心玻璃微珠。

Wouterson 等^[4]以美国 3M 公司的 K15、K46 两种空心玻璃微珠与环氧树脂基体制备复合泡沫材料,并进行了多项性能对比实验,发现 K15 体系复合材料的抗压能力为 2MPa,而 K46 体系的抗压能

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(201562026 和 201762029)

作者简介:刘方涛(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为海洋防护材料。

联系人:李昌诚(1964-),男,教授级高级工程师,硕士研究生导师,主要研究方向为环境友好型海洋防污材料及其关键技术。

力为 28MPa。后续数据表明 K15 体系的复合材料压缩模量和强度都随着玻璃微珠填充量的增加而急速下降,而 K46 体系的复合材料降幅则明显较低,甚至在比压缩强度上还出现略微上升的趋势。

Gupta 等^[5]分别采用 3M 公司的 5 种空心微珠(K37、K46、S22、S32、S38)进行研究,实验发现:以环氧树脂为基体,填充体积和填充量都相同的情况下,复合材料的压缩强度和压缩模量都随着微珠强度的增大而升高。

乔英杰等^[6]测试了不同配比的空心玻璃微珠复合泡沫材料的单轴压缩性能,并观察了材料断裂面的微观形态。结果发现,空心玻璃微珠的填充量越高,相对的材料抗压能力越低,并且复合材料发生失效性破坏的根本原因就是玻璃微珠的破损。

林碧兰等^[7]以环氧树脂为基体,将空心玻璃微珠经过硅烷活化剂处理后作为填充物,用以制备复合泡沫材料。研究发现:复合材料的吸水率小于环氧树脂,且随空心玻璃微珠含量增多而降低。

魏海博等^[8]也对空心玻璃微珠进行了表面改性,制备出了密度为 $0.83\text{g}/\text{cm}^3$,压缩强度高达 115.8MPa,比强度为 140.2 的复合泡沫材料。

1.2 中空有机聚合物微球体系

中空聚合物微球是一类尺寸在纳米至微米之间的具有特殊中空结构的功能聚合物填料,其中空部分可以是气体、可挥发的小分子物质,外层为有机聚合物壳。由于这类材料具有密度低、比表面积大、稳定性好等性能,使它作为低密度添加剂、隔热材料和吸音材料的添加剂等应用功能性填料,广泛用于复合材料、化妆品、涂料和造纸工业等领域。

目前国外市场上的中空有机聚合物微球有:环氧空心微球、酚醛树脂空心微球、赛纶空心微球、偏二氯乙烯/丙烯腈空心微球、脲甲醛空心微球、密胺空心微球、聚乙烯/聚苯乙烯空心微球等^[9-10]。用于复合泡沫材料填充料时,中空有机聚合物微球能够提高材料韧性,增强材料的抗冲击能力与抗开裂性,并且可以大大降低材料的密度,所以其在作为复合泡沫材料轻质填料方面也具有比较高的实用价值和发展前景。

另外,还有一种可膨胀的有机聚合物空心微球^[11],微球的空腔内是具有挥发性的膨胀剂,这种微球一般是由聚偏二氯乙烯或偏二氯乙烯和丙烯腈等聚合而成。Hong 等^[12]设计并开发了微波膨胀工艺来生产含有热塑性聚合物微球的热固性复合泡沫材料,机械特性测试表明,复合泡沫材料的特定弯曲

强度和模量与纯环氧树脂相当。该聚合物微球还可有效降低复合泡沫材料的密度,并且能够防止裂纹扩展。

1.3 空心陶瓷微球体系

空心陶瓷微球是一种尺寸 $50\sim 350\mu\text{m}$ 的中空微球,其主要由 SiO_2 氧化铝陶瓷和碱金属硅酸盐陶瓷组成。其密度比空心玻璃微珠和中空有机聚合物微球大得多,但是由于陶瓷微球的壁较厚,强度要更高一些。陶瓷微球在所有球形材料中强度最高,且装填密度高;由于滚珠效应,可以改善流动性质。此外,还可以降低复合泡沫材料的介电常数、热变性、收缩性,以及改善有斑瑕复合材料的抗裂性。

目前,空心陶瓷微球的研制和生产技术大都被美国等发达国家所掌握,微米以下的小尺寸低密度空心陶瓷微球已经批量生产并迅速占领市场。比如美国 3M 公司生产的密度为 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$,球径分布为 $20\sim 200\mu\text{m}$ 的氧化硅铝中空陶瓷微球,其抗压强度超过 13MPa;而 $500\mu\text{m}$ 以上的大尺寸空心陶瓷微球也已经能够批量生产,并且其生产工艺已经十分完善,不仅可以调节生产出任意组分的空心陶瓷微球,而且可以精确地控制微球的外径与壁厚^[13]。

王剑^[14]以低密度聚乙烯和环氧树脂的聚合物为基体,填充中空玻璃微珠和空心陶瓷微球,通过热压及浇筑的方法制备复合轻质泡沫材料。结果表明:空心陶瓷微球的加入,不仅改善了复合材料的导热性能,而且对材料的介电性能也有着显著影响;随着填充料含量的增加,复合材料的热导率与介电常数逐渐升高。

1.4 中空碳微球体系

碳微球自被发现以来,一直备受关注。20 世纪 70 年代 Yamada 和 Hond 在沥青母体中发现并分离出了中间相小球,并将其命名为中间相碳微球^[15]。1978 年, Lewis^[16]又在热台显微镜下发现了中间相的可溶热变特征及规律,从而确定中间相可以包括溶剂不溶的高分子量组分和溶剂可溶的低分子量组分。伴随着科学技术的进步和人类文明的发展,关于中空碳微球的认知和实践应用也越来越全面和系统化,中空碳微球相关的新技术和新设备必将促进中空碳微球相关产业朝着低成本、形貌可控和多形貌特征的方向发展^[17]。

中空碳微球比表面积比较大,相对密度较小。表面上富含多种官能团,更易将催化剂、功能小分子等负载到表面上,在催化剂载体和功能材料添加剂等方面有着不可比拟的优势^[18]。在锂离子电池与

超级电容器电极材料、燃料电池催化剂、高强度的碳材料、吸附材料、储氢材料和功能泡沫材料的添加剂等诸多方面有了广泛的应用。

Zhang 等^[19]报道了含有 30% (体积分数) 中空碳微球(10~50 μm)的环氧复合泡沫材料的力学性能,其弯曲强度和压缩屈服强度与使用聚多巴胺涂覆的中空碳微球的环氧树脂复合泡沫材料相当。

Li 等^[20]在环氧树脂中加入微米和纳米尺寸的中空碳微球制备复合轻质高强泡沫材料,并测试其力学性能和热稳定性:随着微米级中空碳微球含量的增加,环氧树脂复合泡沫材料的密度逐渐下降,同时抗压强度和屈服强度降低,但是压缩模量和弯曲模量得到增强;在添加一定比例的纳米级中空碳微球之后,复合材料的压缩强度几乎相当于纯的环氧树脂样品,并且纳米级碳微球的复合材料在热稳定性以及导电性等方面具有明显优势。

1.5 碳纳米管/碳纳米纤维

碳纳米管自 1991 年被发现以来,一直备受关注。碳纳米管是当前可制得的最高比强度的高分子材料。抗拉强度达到 50~200GPa,是钢材的 100 倍^[21],并且具有非常好的力学性能和导电性能。碳纳米管和基体树脂制成的复合材料,表现出了良好的性能,强度、弹性、各向同性和抗疲劳性等都有极大提高^[22-24]。

作为由碳元素组成的纳米增强纤维,碳纳米纤维中碳含量一般高于 90%,使得碳纳米纤维具有许多独特的性能:抗拉强度高、密度低,碳纳米纤维在有机溶剂、酸、碱等溶液中不溶胀,具有极好的耐腐蚀性能。目前碳纳米纤维已经广泛应用于复合材料、航空航天、体育器械、纺织、化工机械及医学等重要领域。

Yang 等^[25]以环氧树脂为基体,用石墨烯/碳纳米管做辅助增强材料制备环氧树脂基复合泡沫材料,碳纳米管和石墨烯的协同作用使得复合材料的机械性能和热力学性能得到了极大提高。

Colloca 等^[26]研究了碳纳米纤维增强环氧树脂复合泡沫材料的力学性能。拉伸测试结果表明:与未增强的复合泡沫材料相比,碳纳米纤维增强的复合泡沫材料的拉伸强度和模量值都有增加。碳纳米纤维的加入不仅改变了复合材料的力学性能,更使得复合材料的孔隙率有所降低。

2 环氧树脂基复合轻质高强泡沫材料的应用

环氧树脂基复合泡沫材料将低密度和高强度特

性有机结合在一起,使其在海洋技术、航空航天、汽车工业、化工和机械制造等领域的应用中显示出无可比拟的优越性。它们为多功能化、结构化和结构功能一体化等多种新型材料的开发应用奠定了坚实的基础,同时也为复合材料的广泛应用提供了更为广阔的空间^[27]。

2.1 海洋技术

目前,传统的深潜材料已经被复合泡沫材料所取代,并被广泛应用于各种深海潜水设备,包括各种水下机器人、深潜器、潜标系统、海洋石油勘探隔水管、深水浮体和浮球等^[28]。比如,美国的“阿尔文号”、法国的“鹦鹉螺号”、俄罗斯的“和平号”载人深潜器已经可以实现 6500m 的深潜深度^[29];美国伍兹霍尔海洋研究所已经研制成功“海神号”机器人潜艇^[30],在太平洋的深潜深度达到了 11000m;目前我国自主研发的“蛟龙号”深潜器最大下潜深度已突破 7000m^[31],其使用的复合泡沫材料进口于美国。

2.2 航空航天

环氧树脂基复合泡沫材料因其具有非常优异的热稳定性和隔热性能、比强度和比刚度,还有较低的膨胀系数,在航空航天领域也有重要应用。可用于制造飞机机翼、飞机螺旋桨罩、三明治结构的中心填充材料;航天飞机固体火箭推进器、卫星天线及其支撑结构、大型运载火箭的壳体等,波音公司和美国空军实验室已将新型复合泡沫材料应用于飞机部件的制造^[27]。

2.3 汽车工业

由于复合泡沫材料具有特殊的震动阻尼性,易于整体成型,并且损伤后易于修理,还有减震、降噪、抗疲劳等多方面的功能,可用于汽车的车身和发动机架、受力构件和内部构件等汽车配件的制造^[32]。

2.4 其他领域

由碳纳米纤维增强的环氧树脂基复合泡沫材料具有优良的耐腐蚀性,常应用于各种纺织设备、高速机床、化工生产设备以及精密仪器等。有些环氧树脂复合泡沫材料有着和木材一样的感觉和外观,并且质量轻、强度高,也被开发成为新型的木材替代材料。用这样的环氧树脂复合泡沫材料制成的特种夹层结构板材能够防火防爆,可应用于建筑材料。此外,还因其易于加工等特点,在工业模型设计领域也可广泛应用^[11]。

3 展望

环氧树脂基复合轻质高强泡沫材料以其优异的

材料性能和可加工性能得到国内外材料界的极大关注,市场潜力巨大。复合泡沫材料的核心制备技术被欧美几个发达国家所掌握,应用于各种水下潜器、海洋石油系统、航空航天、风力发电、海洋资源开采以及军事工业等领域已经有 20 多年的历史,取得了非常好的效果和经济、社会、环境效益。而我国在此领域的研究起步较晚,在关键原材料的国产化、主导产品的系列化、推广应用的普及化等方面存在不足。首先,在环氧树脂的质量方面,国外的环氧树脂产品性能质量普遍优于国内产品,主要表现在环氧树脂的色泽好、环氧当量变化范围小、分子量集中、挥发物杂质含量低等方面,国内的环氧树脂产品需要不断改进。其次,国内生产的轻质填充料特别是空心玻璃微珠普遍存在圆度差、易破碎、耐磨性差等缺点,质量和性能都不能满足高性能复合泡沫材料的使用要求,应用范围严重受限,大部分高性能空心玻璃微珠仍需从欧美国家进口。

因此,为了打破欧美发达国家的技术垄断,我们应该一方面在现有基础上加大科研投入,提高科研水平,包括国家有关部门投入经费,科研院所、企业与高校攻关,跨行业之间的合作等,以及通过国际合作共同研究开发,全面提升环氧树脂及轻质填充微球的技术水平;另一方面积极拓展在国内的应用领域,市场需求的扩大必将带动国内复合泡沫材料的迅速发展。相信在众多科研人员的共同努力之下,制备出具有世界先进水平的复合泡沫材料指日可待,这也势必将为我国国民经济和国防建设做出巨大贡献。

参考文献

- [1] 陈蕾.基于央企组建企业海洋战略联盟方案的风险管理研究[J].现代经济信息,2017,38(9):7-15.
- [2] 潘顺龙,张敬杰,宋广智.深潜用空心玻璃微珠和固体浮力材料的研制及其研究现状[J].热带海洋学报,2009,28(4):17-21.
- [3] 李乐,于良民,李昌诚,等.固体浮力材料及其性能研究现状[J].材料导报,2012,26(17):66-69.
- [4] Wouterson E M,Boey F Y C,Hu X,et al.Specific properties and fracture toughness of syntactic foam:effect of foam microstructures[J].Composites Science & Technology,2005,65(11):1840-1850.
- [5] Gupta N,Ricci W.Comparison of compressive properties of layered syntactic foams having gradient in microballoon volume fraction and wall thickness[J].Materials Science & Engineering A,2006,427(1-2):331-342.
- [6] 乔英杰,韩哲,陈俊英,等.树脂基深水浮力材料压缩性能研究[J].材料科学与工艺,2012,20(3):46-50.
- [7] 林碧兰,路新瀛,陈勤.空心微珠/环氧树脂高强浮力材料的性能及断裂分析[J].复合材料学报,2011,28(3):6-12.
- [8] 魏海博,陈一民,何斌,等.环氧树脂复合泡沫材料的制备研究[J].工程塑料应用,2011,39(9):22-25.
- [9] 班信.环氧乙烯基轻质复合材料制备及其性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2014.
- [10] 潘鹏举.深海用聚合物基浮力材料制备及性能表征[D].杭州:浙江大学,2005.
- [11] 王济远,赵海洲,于良民,等.环氧树脂基复合泡沫材料组成与应用[J].当代化工,2016,45(2):329-331.
- [12] Hong Y F,Fang X D,Yao D G.Microwave processing of syntactic foam from an expandable thermoset/thermoplastic mixture[J].Polymer Engineering & Science,2015,55(8):1818-1828.
- [13] 邓洪斌.低密度和抗高压陶瓷微球制备工艺及性能研究[D].成都:西南石油大学,2013.
- [14] 王剑.填充中空玻璃微球与陶瓷颗粒的高导热低介电聚合物基复合材料的研究[D].武汉:武汉科技大学,2013.
- [15] 詹云凤.新型碳材料的制备及其在锂离子电池负极材料和氧化还原电催化剂中的应用[D].广州:暨南大学,2016.
- [16] Lewis I C.Thermotropic mesophase pitch[J].Carbon,1978,16(6):503-503.
- [17] 周学高.基于 PF/PS 复合物的中空碳微球的制备及性能研究[D].北京:北京化工大学,2011.
- [18] 朱秋荣,侯文生,史晟,等.碳微球的研究进展[J].化工进展,2014,33(7):1780-1785.
- [19] Zhang L Y,Sunanda R,Chen Y,et al.Mussel-inspired polydopamine coated hollow carbon microspheres,a novel versatile filler for fabrication of high performance syntactic foams[J].ACS Appl Mater Interfaces,2014,6(21):18644-52.
- [20] Li X D,Zhu M,et al.Influence of hollow carbon microspheres of micro and nano-scale on the physical and mechanical properties of epoxy syntactic foams[J].Rsc Advances,2015,5(63):50919-50928.
- [21] 李盼盼.含茚二酰亚胺(PDI)s单元的有机半导体材料的合成、表征及其应用[D].上海:上海师范大学,2015.
- [22] 刘曼.修饰型碳纳米管的输运性质研究[D].苏州:苏州大学,2014.
- [23] 韩栋.基于应变梯度有限元的碳纳米管振动研究[D].南京:南京航空航天大学,2012.
- [24] 周笑薇.漫谈碳纳米管和碳微米管[J].内江科技,2014(3):130-131.
- [25] Yang S Y,Lin W N,Huang Y L,et al.Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites[J].Carbon,2011,49(3):793-803.
- [26] Colloca M,Gupta N,Porfiri M.Tensile properties of carbon nanofiber reinforced multiscale syntactic foams[J].Composites Part B,2013,44(1):584-591.
- [27] 王蕊.新型环氧树脂基耐磨复合材料的制备及其性能研究[D].大庆:东北石油大学,2017.
- [28] 刘涛,王璇,王帅,等.深海载人潜水器发展现状及技术进展[J].中国造船,2012(3):233-243.
- [29] 佚名.探海神器水下大比拼[J].少年科普世界,2014(5):22-23.
- [30] 中国科技网.世界第二台能够探索极限海洋环境的无人潜水器内爆[J].黑龙江科技信息,2014(14):17.
- [31] 顾彦.蛟龙号:全球载人潜水器第一梯队[J].中国战略新兴产业,2017(22):49-49.
- [32] 韩佳.基于 Mori-Tanaka 方法的颗粒增强弹塑性基体复合材料力学特性研究[D].重庆:重庆大学,2014.