

特约专栏

空心玻璃微珠填充固体浮力材料的制备及性能研究

孟凡明¹, 王 鹏², 李 瑞², 谢 众², 魏 浩², 刘连河^{2,3}

(1. 海军驻葫芦岛 431 厂军事代表室, 辽宁 葫芦岛 125004)

(2. 哈尔滨工程大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(3. 青岛海洋新材料科技有限公司, 山东 青岛 266101)

摘 要: 以双酚 A 环氧树脂 E51 为基质原料, 甲基四氢苯酐为固化剂, K25 空心玻璃微珠为轻质填充物, 采用模压成型的方法制备了空心玻璃微珠填充固体浮力材料。研究了玻璃微珠的填充率对体系粘度、浮力材料的密度、抗压强度及耐静水压性能的影响。结果表明, 低密度空心微珠的引入, 有效降低了固体浮力材料的密度, 并且随着玻璃微珠填充量的增大, 材料的理论计算密度与实际密度的偏差逐渐变大; 浮力材料的单轴压缩强度和耐静水压强度随着空心玻璃微珠填充量的增大而降低, 当玻璃微珠填充量超过 18% 时, 材料性能下降幅度增大。

关键词: 空心玻璃微珠; 环氧树脂; 固体浮力材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)09-0608-06

Research on Preparation and Properties of Solid Buoyancy Materials Filled with Hollow Glass Microspheres

MENG Fanming¹, WANG Peng², LI Rui², XIE Zhong², WEI Hao², LIU Lianhe^{2,3}

(1. Military Representative Office of Naval in 431 Factory, Huludao 125004, China)

(2. Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

(3. Qingdao Advanced Marine Material Technology Co., Ltd., Qingdao 266101, China)

Abstract: Solid buoyancy materials with different content of hollow glass microspheres was synthesized by molded forming, with bisphenolepoxy resin E51 as bulk material, methyl tetrahydrophthalic anhydride as the curing agent, hollow glass microspheres named K25 as lightweight filler. The influence of the content of glass microspheres on density, uniaxial compressive strength and resistance to hydrostatic pressure of solid buoyancy material was studied. The results showed that the introduction of microspheres with lower density could reduce the density of solid buoyancymaterial effectively. With the increasing of hollow glass microsphere content, the deviation between theoretical density and actual density increased, and the uniaxial compressive strength and resistance to hydrostatic pressure of solid buoyancy material decreased. Especially, when the content of hollow glass microsphere exceeded 18%, the decrease amplitude of the uniaxial compressive strength and resistance to hydrostatic pressure increased.

Key words: hollow glass microspheres; epoxy resin; solid buoyancy materials

1 前 言

固体浮力材料是一种低密度、高强度、具有耐静水外压、耐海水腐蚀、低吸水率等特性的复合泡沫材料,

是现代海洋深潜技术必不可少的基础性材料^[1-3]。随着潜水深度增加, 压力急剧增大、环境条件恶化, 对固体浮力材料性能的要求急剧加大, 尤其是在耐压强度方面。通常, 泡沫材料耐压强度的提高往往造成密度的增大。但对浮力材料而言, 密度是一个非常重要的性能指标, 它直接影响到材料的浮力, 即有效载荷能力。密度的增大意味着浮力的降低, 增大过多甚至会丧失浮力。因此, 先进固体浮力材料应该既轻且强, 即在密度较低的前提下, 保持较高的耐压强度^[4]。

空心玻璃微珠是一种轻质非金属多功能材料, 具有

收稿日期: 2014-08-10

基金项目: 科技部国际科技合作专项项目(2011DFR50770)

第一作者: 孟凡明, 男, 1971 年生, 高级工程师

通讯作者: 魏 浩, 男, 1975 年生, 教授, Email: weihao@hrbeu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.09.10

抗压强度高、密度小、热收缩系数小等独特的特点,它是发展潜艇和水下机器人等潜器、加强国防建设、进行深海资源勘探和开采的新型材料,被誉为“空间时代新材料”^[5-6]。为获得低密度固体浮力材料,提高其浮力,空心玻璃微珠的含量都较高。但是,微珠用量越多,制备的材料密度和强度均会受到很大影响。

鉴于此,本文通过制备不同空心玻璃微珠用量的固

体浮力材料,研究微珠填充率对材料密度、强度和吸水率的影响,以期能对固体浮力材料的发展提供有益的参考。

2 实验

2.1 固体浮力材料制备

试剂 制备固体浮力材料的试剂列于表1。

表1 制备固体浮力材料的试剂
Table 1 Reagents used to process solid buoyancy materials

| No | Solvent | Grade | Manufacturer |
|----|---------------------------------------|------------------|---|
| 1 | Bisphenol-A epoxy resin(E51) | Industrial grade | Nantong Xingchen Synthetic Material Co., Ltd. |
| 2 | Tetrahydromethyl-1,3-isobenzofuranone | Industrial grade | PuyangHuicheng Electronic Material Co., Ltd. |
| 3 | benzyl glycidyl ether(692) | Industrial grade | Wuxi Pinghua Chemical Co., Ltd. |
| 4 | Tertiary amine catalyst(DMP-30) | Industrial grade | Wuxi Pinghua Chemical Co., Ltd. |
| 5 | Organic silicon defoamer(BYK530) | Industrial grade | BYK |
| 6 | Hollow glass microspheres(K25) | Industrial grade | 3M |

制备方法 称取一定量的环氧树脂 E51、稀释剂 692、固化剂 Me-THPA、催化剂 DMP-30 和脱泡剂 BYK530,在常温下搅拌均匀后置于真空烘箱中真空脱气,然后按照比例分批次添加空心玻璃微珠 K25,缓慢

搅拌使微珠与树脂基体初步混合,接着置于真空捏合机中低速真空捏合,捏合均匀后浇注到自制模具中,利用平板硫化机模压固化,固化完全后脱模取得样品。具体制备工艺流程如图1所示。

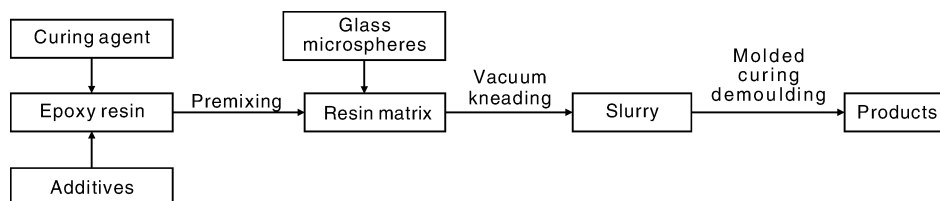


图1 固体浮力材料制备工艺流程

Fig. 1 Preparation process flowsheet of solid buoyancy materials

2.2 性能测试

粘度 采用 Brookfield DV-C 旋转数字粘度计测量体系的粘度变化,单一试样进行5次测量,粘度结果取5次测试结果的平均值。

密度 参照 GB/T1033.1-2008 采用浸渍法测量固体浮力材料的密度^[7],具体测量步骤如下:①在空气中称量由金属丝悬挂的试样质量 m_0 。②取下试样,将砝码悬挂在固定支架上,浸渍于去离子水(密度为 ρ_0)中,注意不要使其接触到容器内壁,记录下砝码在水中的表观质量 m_1 。③将试样与砝码一起浸渍在水中,记录其表观质量为 m_2 。

浮力材料密度 ρ 按式(1)计算。对于每个试样的密度,测量3次,取平均值为测量结果。

$$\rho = \frac{m_0 \rho_0}{m_0 + m_1 - m_2} \quad (1)$$

式中:

ρ ——浮力材料密度,%

ρ_0 ——去离子水密度, g/cm^3 ;

m_0 ——金属丝悬挂的试样质量, g;

m_1 ——砝码在水中的表观质量, g;

m_2 ——试样和砝码在水中的表观质量, g。

单轴压缩强度 固体浮力材料的单轴压缩强度压缩试验参照 GB/T1041-2008^[8] 测试。样片形状为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$,压缩速度为 $5\text{ mm}/\text{min}$ 进行测试,同一试样测试5个试样,结果取其平均值。

吸水率测试 材料吸水率试验参照 GB/T1034-2008^[9] 进行测试。利用电锯将材料切割成 $100\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 的方块,每组3个试样。将切割好的样块进行称重 m_0 ,然后置于压力罐中进行保压实验,保压结束后取出样块迅速用滤纸擦拭掉表面水分,迅速称重 m_1 。样块的吸水率按照式(2)进行计算。

$$\eta = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

η ——浮力材料吸水率, %;

m_t ——吸水后浮力材料质量, g;

m_0 ——吸水前浮力材料质量, g。

耐静水压强 采用图 2 中的深海模拟设备测试耐静水压强, 在一定静水压下对样块进行 24 h 保压实验, 规定吸水率达到 2% 时的静水压力为耐静水压强。

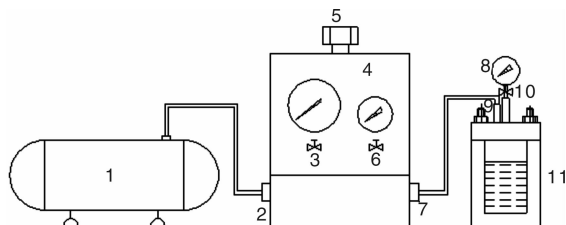


图 2 深海模拟设备照片: (1)空压机, (2)进气阀, (3)气源压力表, (4)空气动力单元, (5)水箱进水口, (6)泄压阀, (7)出水口, (8)工作压力表, (9)进水口, (10)针型阀, (11)压力罐

Fig. 2 Photo of deep sea simulation equipment: (1) air compressor, (2) air inlet valve, (3) air pressure gauge, (4) air power unit, (5) tank inlet, (6) decompression valve, (7) outlet, (8) work pressure gauge, (9) water inlet, (10) needle valve, and (11) pressure tank

SEM 观测 采用日本 JEOL 公司生产的 6480A 型扫描电子显微镜对浮力材料中空玻璃微珠的分布以及材料的微观形貌进行观察, 加速电压为 5.0 kV, 分辨率为 3 nm。样品粘在导电胶带上预先进行喷金处理。

3 结果与讨论

3.1 粘度

图 3 为体系粘度与玻璃微珠用量的关系曲线。从图中可以明显看出, 随着微珠用量的增加, 体系粘度逐渐增大。开始阶段, 体系粘度增加幅度较小, 填充量大于

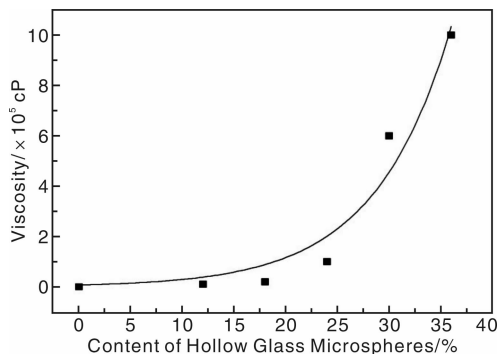


图 3 空心玻璃微珠填充量对体系粘度的影响

Fig. 3 Effect of content of hollow glass microsphere on viscosity

18% 时, 体系粘度迅速增大, 当填充量达到 36% 时, 体系粘度达到 10×10^6 cP。在实验过程中发现, 当空心玻璃微珠填充量为 38% 时, 空心玻璃微珠难以被树脂基体完全浸润, 失去应用价值, 因此可以 36% 为最大填充量。

3.2 密度

固体浮力材料的密度是由空心玻璃微珠密度、树脂的密度、空心玻璃微珠的体积分数以及微珠的堆积系数共同决定的。本实验中采用密度为 0.25 g/cm^3 的 K25 空心玻璃微珠, 按照无规填充方式进行填充, 根据 Macrae J C 等^[10]研究的堆积系数表, 理论上空心微珠的填充系数为 0.637, 但是由于实际操作等原因会无法避免的引入一些空气, 因此很难达到理论填充系数。按式(3)计算材料理论密度。

$$\rho = \rho_e V_e + \rho_m V_m \quad (3)$$

式中:

ρ ——浮力材料理论密度, g/cm^3 ;

ρ_e ——基体树脂密度, $\rho_e = 1.09 \text{ g/cm}^3$;

ρ_m ——空心玻璃微珠密度, $\rho_m = 0.25 \text{ g/cm}^3$;

V_e ——树脂基体的体积分数, %;

V_m ——玻璃微珠的体积分数, %。

空气气泡的体积分数按照 ASTM D2734 - 2009^[11]计算。

$$V_v = \frac{\rho_{\text{理论}} - \rho_{\text{实际}}}{\rho_{\text{理论}} \times 100\%} \quad (4)$$

式中:

V_v ——空穴体积分数, %;

$\rho_{\text{理论}}$ ——浮力材料理论密度, g/cm^3 ;

$\rho_{\text{实际}}$ ——浮力材料实际密度, g/cm^3 。

根据式(3), (4)计算结果, 得到空心玻璃微珠用量与固体浮力材料密度和气泡空穴体积分数的关系如图 4 所示。由图可以看出, 浮力材料密度随着空心玻璃微珠填充量的增加而逐渐降低, 空穴体积分数逐渐上升。当

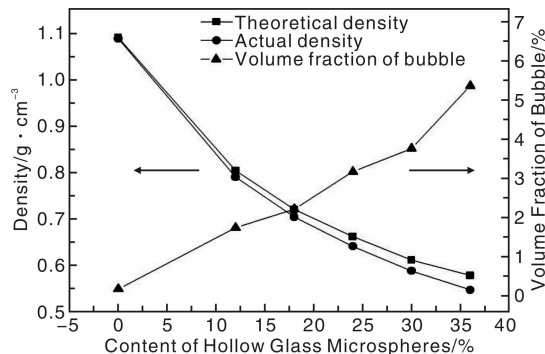


图 4 玻璃微珠填充量对浮力材料密度的影响

Fig. 4 Effect of the content of hollow glass microsphere on density of buoyancy material

玻璃微珠填充量大于 18% 时, 理论计算密度与实际密度开始出现较大偏差, 此时空气空穴体积为 2.22%, 随着填充量的进一步加大, 两者的差距越来越大, 最大时空气空穴体积高达 5.36%。

图 5 是不同填充率的微珠填充固体浮力材料的 SEM 照片。当玻璃微珠填充量较低时, 复合材料内部出现极少量空气空穴, 树脂基体连续性良好(图 5a), 此时材料密度的降低主要是由于环氧树脂量的减少与微珠量增加引起的(12% ~ 18%); 随着玻璃微珠填充

量的增加, 由于微珠是以紧密堆积形式存在的, 成形过程中导致大量的气泡被封闭在材料内部无法排出, 最终在材料内形成孔洞, 这也是实测密度线呈现出比理论密度线变化更为陡峭的原因, 因此此时材料密度的降低是由环氧树脂量的减少、微珠量的增加以及材料内部孔洞三方面原因引起的(18% ~ 36%)^[12]。另外, 从浮力材料断面可以看出, 玻璃微珠-树脂界面处有明显的裂纹现象(图 5d), 说明玻璃微珠与树脂基体有较强的界面连接作用^[13]。

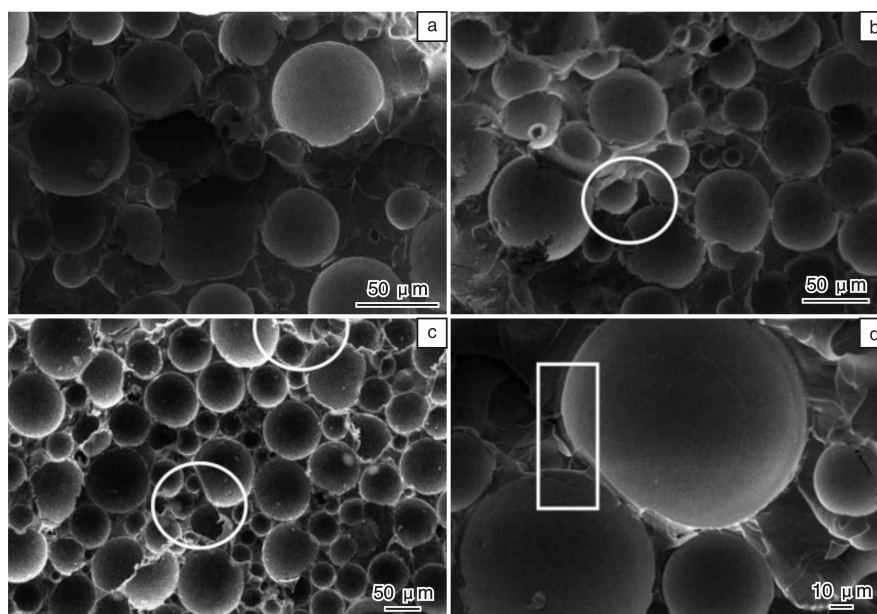


图 5 不同微珠填充率的浮力材料的 SEM 照片: (a)12%, (b)24%, (c)36%, (d)玻璃微珠与树脂界面

Fig. 5 SEM micrographs of buoyancy material with different content of hollow glass microsphere: (a)12%, (b)24%, (c)36%, and (d) interface between glass microsphere and epoxy resin

3.3 单轴压缩强度

对不同微珠填充率的固体浮力材料进行单轴压缩试验, 玻璃微珠含量对单轴压缩强度的影响如图 6 所示。由图可以看出, 浮力材料单轴压缩强度随着玻璃微珠用

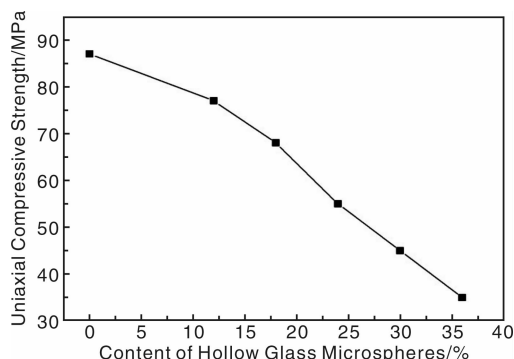


图 6 玻璃微珠填充量对浮力材料单轴压缩强度的影响

Fig. 6 Effect of the content of hollow glass microsphere on uniaxial compressive strength of buoyancy material

量的增加而逐渐降低, 当填充量超过 18%, 材料强度下降幅度进一步加大。这是因为 K25 玻璃微珠压缩强度远远小于环氧树脂基体强度, 空心玻璃微珠填充量越大, 空心玻璃微珠在体系中所占的体积分数越来越大, 使得树脂基体体系连续性变差, 基体支撑负荷降低。因此, 微珠含量增大到一定的程度(18%), 玻璃微珠开始起主要的支撑作用。当受到压缩时, 材料内部玻璃微珠先发生破坏, 导致材料压缩强度降低较大^[14-16]。

3.4 耐静水压强度

浮力材料在使用过程中主要承受海水的静水压作用, 因此耐静水压强度是其最重要的指标之一。在静水压下保压 24 h 后材料吸水率大于 2%, 此时的静水压强度为材料最大耐静水压强度。本实验中采用 100 mm × 50 mm × 50 mm 块样进行静水压测试, 测试结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 浮力材料最大耐静水压强度随着玻璃微珠填充量的增加而逐渐降低, 当填充量超过

18% 后, 强度下降程度增加。这是因为随着微珠填充量的增加, 体系中产生了更多的界面和气泡空穴, 使得水分子更加容易进入材料, 因此材料在低静水压强度时吸水率达到了 2%。

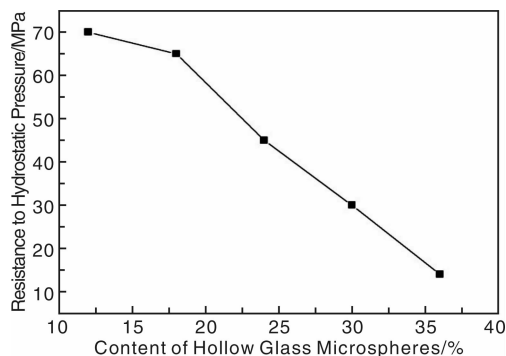


图 7 玻璃微珠填充量对浮力材料耐静水压强度的影响

Fig. 7 Effect of content of hollow glass microsphere on resistance to hydrostatic pressure of buoyancy material

为了分析玻璃微珠填充率导致材料静水压强度下降的原因, 采用 SEM 对 36% 微珠填充率的浮力材料经 15 MPa 静水压下保压 24 h 处理前后的微观形貌进行了观察, 图 8 是浮力材料显微组织的 SEM 照片。从图 8 中可以看出玻璃微珠在树脂体系中呈现较高的填充效果, 微珠分布均匀且无任何破损, 同时发现材料内部含有少许空气气泡(图 8a)。经静水压处理之后发现, 部分玻璃微珠出现了破碎情况, 并且空气泡体积增大(图 8b)。

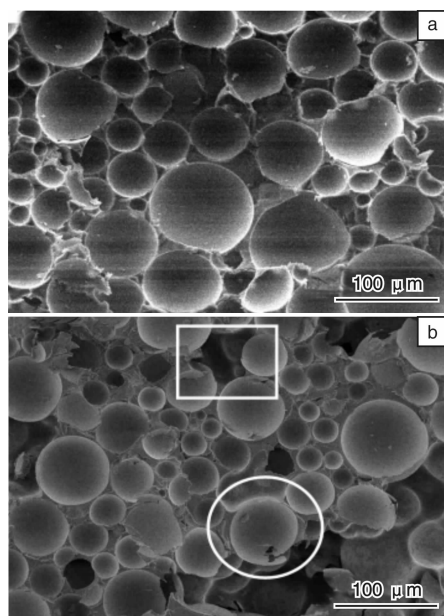


图 8 静水压处理前(a)与处理后(b)浮力材料的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of buoyancy material before treatment by hydrostatic pressure (a) and after treatment by hydrostatic pressure (b)

这是因为玻璃微珠高填充率的浮力材料中树脂基体连续性变差支撑作用减弱, 微珠成为主要支撑骨架, 而微珠的强度明显弱于树脂基体, 在静水压作用下会导致部分微珠发生破损, 水分子会进入这些破损的微珠中, 同时, 水分子的大量进入会使得树脂基体-空气气泡和玻璃微珠-空气气泡界面破坏, 导致空气气泡体积增大, 从而使材料吸水率进一步增加。因此, 微珠破坏是导致高填充率浮力材料强度的下降的一个重要原因。

4 结 论

(1) 随着玻璃微珠填充量的增加, 浮力材料密度逐渐降低。当玻璃微珠填充量大于 18% 时, 理论计算密度与实际密度开始出现较大偏差, 随着填充量的进一步加大, 两者的差距越来越大。玻璃微珠填充量的增加使得体系粘度增大, 空气气泡含量增加, 导致了理论密度与实际密度的偏差。

(2) 随着玻璃微珠填充量的增加, 浮力材料的单轴压缩强度和耐静水压强度逐渐降低, 玻璃微珠填充量超过 18% 时, 材料性能下降幅度增大。玻璃微珠的破坏是导致微珠高填充率浮力材料强度下降的重要原因。

参考文献 References

- [1] He Bin(何 斌), Yang Yong(杨 勇), Ma Xiaoxiong(马晓雄). 高强度浮力材料的研制[J]. *China Plastics*(中国塑料), 2008, 22(10): 46-50.
- [2] Sun Qian(孙 谦), Wang Zhipeng(王志鹏), Liu Wei(刘伟), et al. 深潜用空心微珠复合浮力材料研究进展[J]. *Total Corrosion Control*(全面腐蚀控制), 2013, 27(9): 31-33.
- [3] Li Le(李 乐), Yu Liangmin(于良民), Li Changcheng(李昌城), et al. 固体浮力材料及其性能研究现状[J]. *Materials Review*(材料导报), 2012, 26(9): 66-69.
- [4] Pan Shunlong(潘顺龙), Zhang Jingjie(张敬杰), Song Guangzhi(宋广智). 深潜用空心玻璃微珠和固体浮力材料的研制[J]. *Journal of Tropical Oceanography*(热带海洋学报), 2009, 28(4): 17-21.
- [5] Sun Chunbao(孙春宝), Xing Yi(邢 奕), Wang Qifeng(王啟鋒). 空心玻璃微珠填充聚合物合成深海高强浮力材料[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报), 2006, 28(6): 554-558.
- [6] Wang Jie(汪 杰), Chen Xian(陈 先), Zhou Yuan(周媛), et al. 浮力材料用国内外高性能空心玻璃微珠比较[J]. *New Chemical Materials*(化工新型材料), 2011, 39(10): 4-7.
- [7] National Standardization Administration of the People's Republic of China(国家标准化管理委员会). GB/T1033. 1-

- 2008 *Plastics-Methods for Determining the Density of Non-Cellular Plastics-Part 1: Immersion Method Liquid Pyknometer Method and Titration Method* (塑料非泡沫塑料密度的测定第1部分浸渍法、液体比重瓶法和滴定法) [S]. Beijing: People's Publishing House, 2008.
- [8] National standardization Administration of the People's Republic of China (国家标准化管理委员会). GB/T1041 - 2008 *Plastics-Determination of Compressive Properties* (塑料压缩性能的测定方法) [S]. Beijing: People's Publishing House, 2008.
- [9] National Standardization Administration of the People's Republic of China (国家标准化管理委员会). GB/T1043 - 2008 *Plastics-Determination of Waterabsorption* (塑料吸水性的测定) [S]. Beijing: People's Publishing House, 2008.
- [10] Macrae J C, Gray W A. Significance of the Properties of Materials in the Packing of Real Spherical Particles [J]. *British Journal of Applied Physics*, 1961, 12(4): 164.
- [11] American Society for Testing and Materials. ASTM D2734 - 2009 *Standard Test Methods for Void Content of Reinforced Plastics* [S]. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2009.
- [12] Ma Xinlei (马新蕾), Dai Jinhui (戴金辉), Zhou Jinlei (周金磊), et al. 空心微珠对树脂基复合材料成型及性能的影响 [J]. *Material Sciences* (材料科学), 2013, 3(1): 30-34.
- [13] Tagliavia G, Porfiri M, Gupta M. Analysis of Hollow Inclusion-Matrix Debonding in Particulate Composites [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2010, 47: 2 164-2 177.
- [14] Ho Sung Kim, Pakorn Plubrai. Manufacturing and Failure Mechanisms of Syntactic Foam Under Compression [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35: 1 009-1 015.
- [15] Chen Erfan (陈尔凡), Zhang Ying (张莹), Ma Chi (马驰), et al. 深海浮力材料的研制 [J]. *Engineering Plastics Application* (工程塑料应用), 2013, 41(2): 25-29.
- [16] Sun Chunbao (孙春宝), Wang Qunhui (汪群慧), Xing Yi (邢奕), et al. 深海高强安全浮力材料的研制及其表征 [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology* (哈尔滨工业大学学报), 2006, 38(11): 2 000-2 002.