

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20151022.001

空心玻璃微球含量对环氧复合泡沫塑料性能的影响

黄赤, 汪波, 秦岩, 黄志雄*

(武汉理工大学 材料科学与工程学院, 特种功能材料技术教育部重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 以空心玻璃微球(HGM)填充环氧树脂制备了密度为 $0.56 \sim 0.91 \text{ g/cm}^3$ 的 HGM/环氧复合泡沫塑料。研究了 HGM 含量对复合泡沫塑料黏度、力学性能、动态力学性能及隔热性能的影响。结果表明:表面偶联处理后增加了 HGM 的表面亲油性, 改善了其与基体树脂间的相容性和界面性能, 有利于 HGM/环氧复合泡沫塑料性能的提高;体系黏度与 HGM 含量呈正相关, 与温度呈负相关;随着 HGM 含量的增加, HGM/环氧复合泡沫塑料的压缩强度、弯曲强度和拉伸强度均有一定程度的降低, 但是比强度变化不大, 材料得到很大程度的轻质化;HGM 的引入使得 HGM/环氧复合泡沫塑料玻璃化转变温度向低温方向偏移, 储能模量呈现先减小后增加的趋势, 导热系数由纯环氧树脂的 $0.203 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 减小到 HGM 含量为 40wt% 时的 $0.126 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 。HGM/环氧复合泡沫塑料阻尼性能和隔热性能均有所提高。

关键词: 空心玻璃微球; 复合泡沫塑料; 力学性能; 动态力学分析; 导热系数

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2016)08-1630-08

复合泡沫塑料具有区别于传统泡沫材料的成型工艺, 采用空心玻璃微球(Hollow Glass Microsphere, HGM)填充聚合物基体制备而成。环氧树脂、酚醛树脂、聚酯树脂、聚氨酯、有机硅等都是常见的基体材料, 空心微球种类繁多, 如玻璃微球、碳微球、陶瓷微球、聚合物微球和金属微球^[1]。由于空心微球独特的闭孔结构, 使得复合泡沫塑料具有低密度、高比强度和刚度、良好的声学和机械阻尼性能、低吸湿性以及优异的隔热性能^[2-4], 被广泛应用于轻质高强夹芯材料、航天工业领域的结构构件、阻尼板材、浮力材料和隔热材料^[5-7]。

关于复合泡沫塑料已有大量文献报道。Gupta 等^[8]研究了 4 种不同壁厚和密度的玻璃微球对乙烯基酯复合泡沫塑料拉伸和压缩性能的影响, 微球体积填充量由 30% 增至 60%, 尽管强度和模量呈减小趋势, 压缩比强度和比模量却逐渐增加; Swetha 和 Kumar^[9]采用准静态压缩模式测试了不同组分 HGM/环氧复合泡沫塑料的压缩性能, 同种微球体积分数增加的情况下, 材料压缩强度线性下降, 相

同体积分数填充条件下, 高密度微球制备的复合泡沫强度要高; Zhang 和 Ma^[10]通过改变空心碳微球的含量, 讨论了酚醛复合泡沫塑料压缩和弯曲强度的变化, 微球含量的增加减弱了微球与基体间的界面黏结性从而导致力学强度的降低; Hu 和 Yu D M^[11]以 4 种空心聚合物微球作为紫外光固化环氧树脂填充剂, 考察了不同微球、不同填充量对材料拉伸性能的影响。此外, 聚苯并噁嗪、聚丁二酸丁二醇酯、硅橡胶以及高密度聚乙烯也都作为复合泡沫塑料的基体被广泛研究^[12-15]。Yu M 等^[16]基于复合泡沫塑料微观结构建立模型, 利用代表体积元方法数值模拟了微球团聚对复合泡沫塑料拉伸性能和破坏机理的影响; 卢子兴和邹波^[17]采用四相球模型研究了复合泡沫塑料在拉伸加载下的力学性能, 通过引入破坏影响因子对复合泡沫塑料强度进行了预测, 并比较了试验所测与模型预测结果。

众多学者通过对基体和微球的研究揭示了决定复合泡沫塑料性能的 3 个最主要的因素, 即微球的体积分数、壁厚和粒径大小。然而大部分研究都侧

收稿日期: 2015-07-23; 录用日期: 2015-09-18; 网络出版时间: 2015-10-22 10:12

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20151022.1012.002.html

基金项目: 湖北省企业委托项目(20131f0069)

通讯作者: 黄志雄, 博士, 教授, 研究方向为聚合物基复合材料。 E-mail: zhixiongh@whut.edu.cn

引用格式: 黄赤, 汪波, 秦岩, 等. 空心玻璃微球含量对环氧复合泡沫塑料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(8): 1630-1637.

HUANG C, WANG B, QIN Y, et al. Effects of hollow glass microsphere content on properties of epoxy syntactic foams[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(8): 1630-1637 (in Chinese).

重于材料的力学性能,对复合泡沫塑料动态力学性能和隔热性能的研究不够全面,本文以 HGM 填充环氧树脂,系统研究了 HGM 含量对复合泡沫塑料黏度、力学性能、动态力学性能以及隔热性能的影响,旨在进一步补充和完善复合泡沫塑料这一新型功能复合材料在加工与应用方面的理论基础。

1 试验材料及方法

1.1 试验原料

采用的试验原料为:环氧树脂 CYD-127 和固化剂低分子量聚酰胺 651,巴陵石化;HGM,平均粒径 $50\ \mu\text{m}$,密度 $0.4\ \text{g}/\text{cm}^3$,青岛海化阻燃材料有限公司;硅烷偶联剂 KH-550,武汉晨矽化学有限公司;稀释剂 1,4-丁二醇二缩水甘油醚,上海谱振生物科技有限公司。

1.2 HGM 的表面处理

将 98% 浓硫酸与 30% 双氧水按体积比 3:1 配制成食人鱼溶液,加入 HGM 浸泡 30 min 用以除去 HGM 表面杂质并增加其表面羟基含量,处理后的 HGM 用蒸馏水稀释至溶液呈中性,抽滤后放入烘箱 $100\ ^\circ\text{C}$ 下干燥。将 3.0 g 羟基化处理的 HGM 加入 100.0 mL 乙醇水溶液中(无水乙醇与蒸馏水按体积比 9:1 混合),调节 pH 值至 4~5,超声搅拌至 HGM 分散均匀,滴加一定量 KH-550(质量分数为 HGM 的 3%), $40\ ^\circ\text{C}$ 下搅拌 4 h 后过滤,用蒸馏水清洗微球,放置在干燥箱内 $100\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 4 h 备用。

1.3 环氧复合泡沫塑料的制备

以环氧树脂和稀释剂的总质量为 100,分别称取质量比为 10、20、30 和 40 的经表面改性的 HGM 分步加入树脂中混合搅拌均匀,加入一定量的固化剂和稀释剂,加热超声脱泡 30 min 后浇入模具中室温放置 24 h,再移入烘箱中 $80\ ^\circ\text{C}$ 下固化 2 h,脱模即得到试样。HGM/环氧复合泡沫塑料的密度

通过试样质量与体积的比值获得。为了便于对比,按相同步骤制备纯环氧树脂试样。不同 HGM/环氧复合泡沫塑料的组分配比及密度如表 1 所示。

1.4 性能测试

采用美国 Thermo Nicolet 公司 Nexus 6700 型傅里叶红外光谱仪测定改性前后 HGM 的 FTIR 谱图,分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$,扫描范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。

采用英国 Malvern 公司 Gemini 200 型高级旋转流变仪测定 HGM/环氧复合泡沫塑料的流变性能,采用 25 mm 平行板夹具,板间距为 2 mm,升温范围为 $20\sim 60\ ^\circ\text{C}$,升温速率为 $3\ ^\circ\text{C}/\text{min}$,恒定剪切应力为 80 Pa。

采用深圳瑞格尔公司 RGM 4100 型万能材料试验机按照国家标准 GB/T 2567—2008^[18] 对 HGM/环氧复合泡沫塑料的压缩、拉伸和弯曲性能进行测试,每个试样测 5 次取平均值。

采用日本 JEOL 公司 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜观察改性前后 HGM 的表面形貌以及力学性能测试后试样的断面形貌。

采用瑞士 Mettler Toledo 公司 DMA/SD-TA861e 型动态机械热分析仪测定 HGM/环氧复合泡沫塑料的热力学性能,单悬臂模式,温度范围为 $50\sim 250\ ^\circ\text{C}$,升温速率为 $2\ ^\circ\text{C}/\text{min}$,频率为 1 Hz,试样尺寸为 $4\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 20\ \text{mm}$ 。

采用日本 KEM 公司 QTM-500 型导热系数仪测定 HGM/环氧复合泡沫塑料的导热系数,测试温度范围为 $5\sim 35\ ^\circ\text{C}$,相对湿度 $< 85\%$,试样尺寸为 $100\ \text{mm}\times 100\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂对 HGM 的影响

图 1 为改性前后 HGM 的 FTIR 谱图。可见,改性前后 HGM 的 FTIR 谱图在 466、798、

表 1 不同 HGM/环氧复合泡沫塑料的组分配比及密度

Table 1 Composition ratios and densities of different HGM/epoxy syntactic foams

Sample	Content/wt%			Volume fraction/%	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
	HGM	Epoxy	Diluent		
EP	0	95	5	0	1.082 3
EP-10	10	95	5	21.87	0.843 0
EP-20	20	95	5	35.89	0.737 3
EP-30	30	95	5	45.65	0.650 1
EP-40	40	95	5	52.83	0.563 2

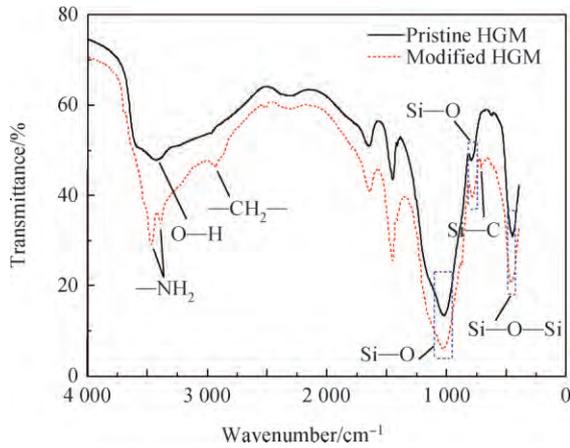


图1 改性前后 HGM 的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of HGM before and after modification

1 078 cm^{-1} 3 处均有较为明显的吸收峰，分别对应 Si—O—Si 键的弯曲振动、Si—O 键的对称伸缩振动和非对称伸缩振动^[19-20]，表明 HGM 的主要成分为 SiO_2 。偶联处理后 HGM 在 731 cm^{-1} 和 2 928 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰，分别对应 Si—C 键的伸缩振动和亚甲基的伸缩振动，另外在 3 465 cm^{-1} 和

3 389 cm^{-1} 处对应氨基的双峰取代了改性前 3 422 cm^{-1} 处 O—H 的吸收峰，说明在经过改性处理后硅烷水解的产物已经通过化学键合作用连接到 HGM 表面。包覆的有机分子层能够有效地降低 HGM 的表面自由能，增加其疏水性，避免颗粒的团聚，有利于提高 HGM 与聚合物基体的相容性。

图 2 为改性前后 HGM 及 HGM/环氧复合泡沫塑料界面的微观形貌。可见，改性前的 HGM 表面非常光滑圆润，改性后的 HGM 由于偶联剂分子链的引入使其表面存在大量的斑点和凸起，HGM 表面变得粗糙，增加了 HGM 的表面积。当 HGM 填充到环氧树脂中时，未改性的 HGM 与树脂基体间在界面极性上存在很大的差别，使得两者之间相容性较差，复合材料界面有很大的间隙（见图 2(c)），在材料承受载荷过程中这些间隙会扩大在材料内部传播的裂纹，导致在 HGM 剥离的同时使材料的破坏断裂变得更加容易^[21]。偶联处理后的 HGM 由于表面连接了长烷基基团，能够有效降低 HGM 的整体极性从而提高 HGM 的亲油性，由图 2(d)可见，改性后的 HGM 完全嵌入到树脂基体

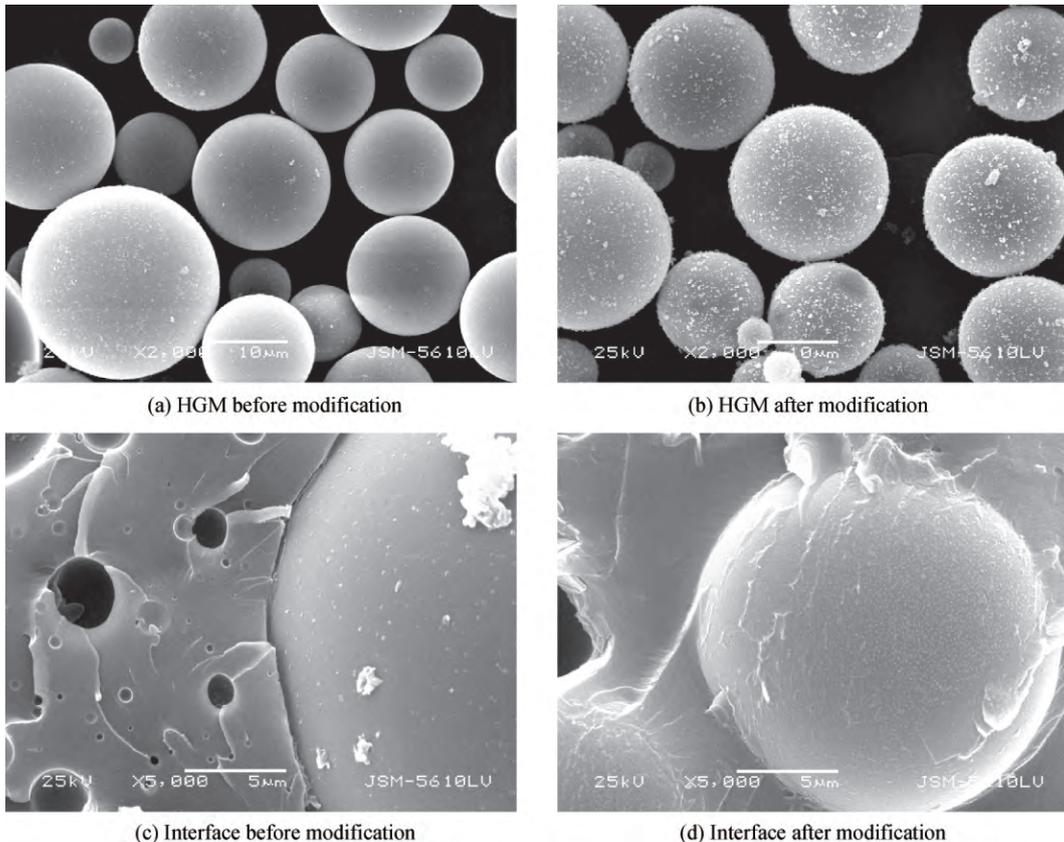


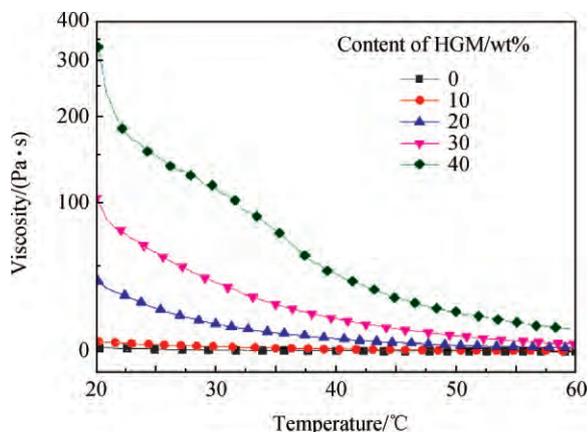
图 2 改性前后 HGM 及 HGM/环氧复合泡沫塑料界面的微观形貌

Fig.2 Micro morphologies of HGM and HGM/epoxy syntactic foam interfaces before and after modification

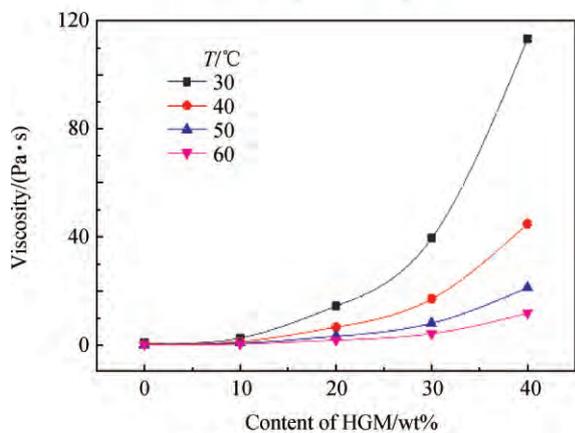
中, 界面位置没有任何间隙, 表现出良好的黏结性, 有利于 HGM/环氧复合泡沫塑料力学性能的提高。

2.2 HGM 含量对黏度的影响

HGM 的添加对 HGM/环氧复合泡沫塑料的制备过程有很大影响, 由于 HGM 与树脂基体的密度相差过大, 在静置固化过程中 HGM 会自发上浮造成体系的相分离, HGM 的含量直接影响体系的黏度, 反过来体系黏度又关系到 HGM 在基体中的分布。图 3 为 HGM 含量对 HGM/环氧复合泡沫塑料黏度的影响。可知, 体系黏度随 HGM 含量的增加而急剧上升, 随温度(T)的升高而降低。当体系变得黏稠时, 增加的黏滞力会阻碍 HGM 的浮动, 在高 HGM 含量时, 除了黏滞力的作用, HGM 之间的排斥体积效应也会使 HGM 趋向于均匀分布^[22]。然而体系黏度增加过快并不利于浇铸, 因此在体系凝胶前应尽量保持较低的黏度。由图 3(b)可知, 体系应在 HGM 含量为 10wt% 时



(a) Viscosity versus temperature



(b) Viscosity versus content of HGM

图 3 HGM 含量对 HGM/环氧复合泡沫塑料黏度的影响

Fig. 3 Effects of content of HGM on viscosities of HGM/epoxy syntactic foams

30 °C 下超声搅拌, 在 HGM 含量为 20wt% 时 40 °C 下超声搅拌, 在 HGM 含量为 30wt% 时 50 °C 下超声搅拌, 在 HGM 含量为 40wt% 时 60 °C 下超声搅拌, 以 90 r/min 搅拌 30 min 后加入固化剂混匀并倒入模具中固化。

2.3 HGM 含量对力学性能的影响

图 4 为 HGM 含量对 HGM/环氧复合泡沫塑料力学性能的影响。可知, 随着 HGM 含量的增加, 材料抗压强度呈减小趋势, HGM 的填充在体系中引入了更多的中空部分, 在降低材料绝对质量的同时也降低了材料的抗压强度。当 HGM 含量较低(如 10wt%(21.87vol%))时, HGM 可以很好地包埋在树脂基体中, 压缩过程中大部分能量被基体和两相之间的界面吸收。继续加大 HGM 含量至 40wt%(52.83vol%)后, 相当数量的 HGM 相互接触甚至在局部发生团聚, 树脂含量的相对减少使得基体和黏结界面对加载过程中有效能量的吸收减弱, 加之 HGM 自身具有较低的抗压强度(6 MPa), 导致材料在高填充量时抗压强度下降。比压缩强度随 HGM 含量的增加先增加后减小, 在 HGM 含量达到 30wt% 前, HGM/环氧复合泡沫塑料密度的下降程度大于强度的减小程度, 含量超过 30wt% 时, 强度的急剧降低又使得比强度有所减小。

HGM/环氧复合泡沫塑料弯曲强度和拉伸强度均随 HGM 含量增加呈现单调减小的趋势。复合泡沫塑料内部存在的小孔隙在材料承受载荷时会引发微裂纹, 只有少部分能在持续加载中发展成大裂

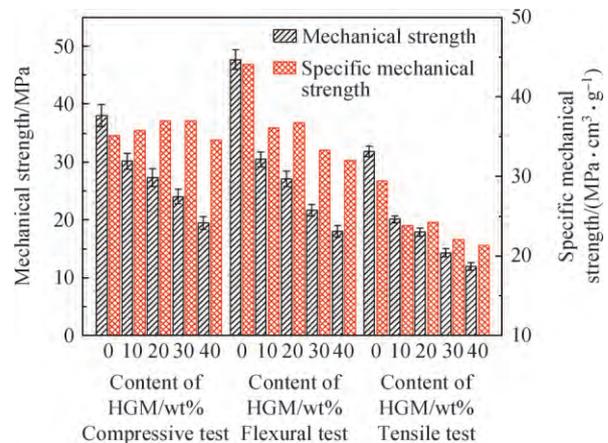


图 4 HGM 含量对 HGM/环氧复合泡沫塑料力学性能的影响

Fig. 4 Effects of content of HGM on mechanical properties of HGM/epoxy syntactic foams

纹最终导致材料的破坏^[23]。不同 HGM 含量的 HGM/环氧复合泡沫塑料的断面 SEM 照片见图 5。如图 5(a)和图 5(b)所示,当 HGM 含量低时,微裂纹的传播受到 HGM 的阻碍,这是因为 HGM 和基体间的强界面作用限制了裂纹的生长,使得其朝不同平面方向传播而形成“阶状结构”,这种阶梯结构作为新的界面可以吸收额外的断裂能量,保证了材料具有一定的弯曲强度。当 HGM 含量加大至 40wt%时,包覆 HGM 的基体含量减少,HGM 相互之间的间隙变小,裂纹的传播被相邻 HGM 所阻断导致绝大部分载荷能量集中在裂纹处,直到破坏 HGM 与基体之间的界面黏结力造成 HGM 的剥离和破碎。在拉伸模式中,HGM 含量的增大使得单位体积内树脂含量降低,两者之间的有效黏接和载荷的传递也相应减少。尽管拉伸强度呈下降趋势,但不同组分的 HGM/环氧复合泡沫塑料之间强度变化不大,对比图 5(a)~图 5(d)中“阶状结构”和破碎 HGM 的减少,表明材料在屈服前就已经破坏,呈现出明显的脆性断裂特点,从而导致相同组分的 HGM/环氧复合泡沫塑料拉伸强度低于弯曲强度。

2.4 HGM 含量对动态力学性能的影响

图 6 为不同 HGM 含量的 HGM/环氧复合泡沫塑料的储能模量与损耗因子。其中,图 6(a)为复合泡沫塑料储能模量随温度变化的曲线,4 种不同组分的复合泡沫塑料储能模量均随着温度的升高而逐渐减小,在玻璃化转变温度区间内,聚合物基体分子链段的协同运动使得储能模量开始急剧下降^[24],当温度升至 140 °C 以上,曲线进入橡胶区,储能模量稳定在一个非常低的数值,几乎没有变化。在低温玻璃区,材料储能模量随 HGM 含量增加先呈下降趋势,在 HGM 含量为 20wt%时达到最低,这是因为 HGM 的引入使得环氧基体脆性增加。HGM 含量超过 20wt% 后,由于填充的 HGM 增加,HGM 与基体之间形成了更多的界面,界面黏结力限制了基体分子链段的运动,使得储能模量增大^[25],在 HGM 含量为 40wt%时储能模量达到最大。

图 6(b)为复合泡沫塑料损耗因子随温度变化的曲线。可见,复合泡沫塑料玻璃化转变温度 T_g 随 HGM 含量增加而向低温偏移,经过表面处理后的 HGM 在填充基体时产生的界面连同球形颗粒间

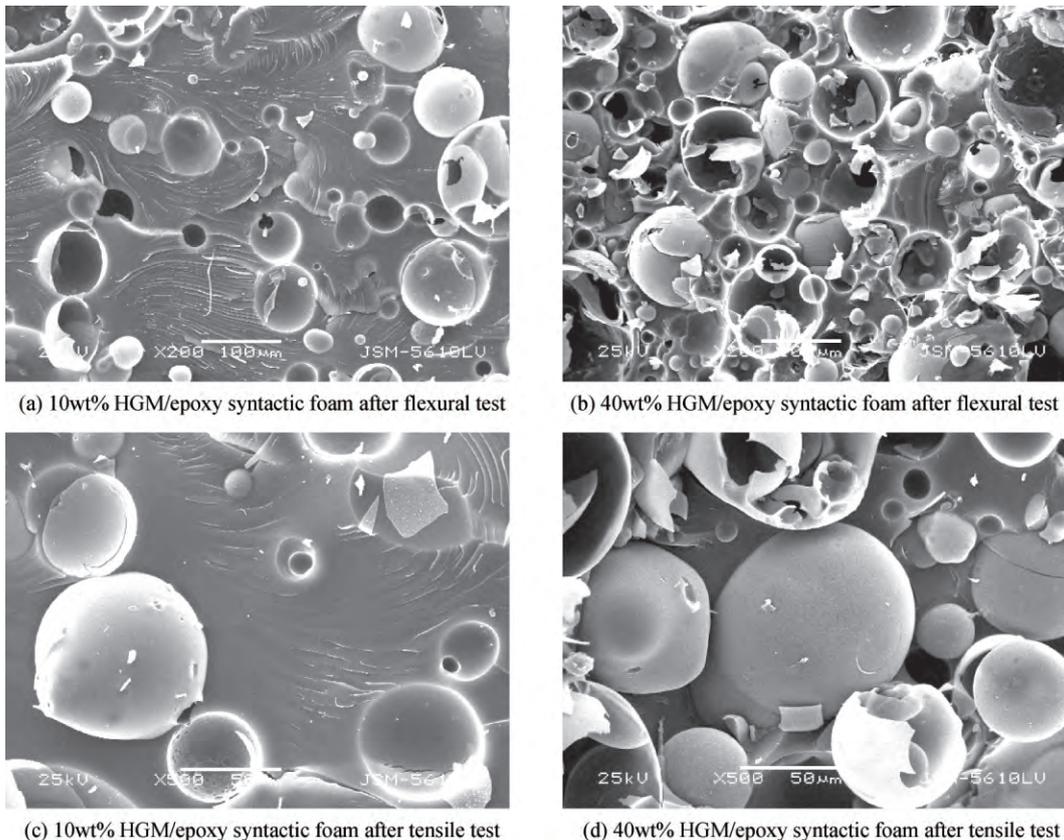


图 5 不同 HGM 含量的 HGM/环氧复合泡沫塑料的断面 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of fracture surfaces for HGM/epoxy syntactic foams with various contents of HGM

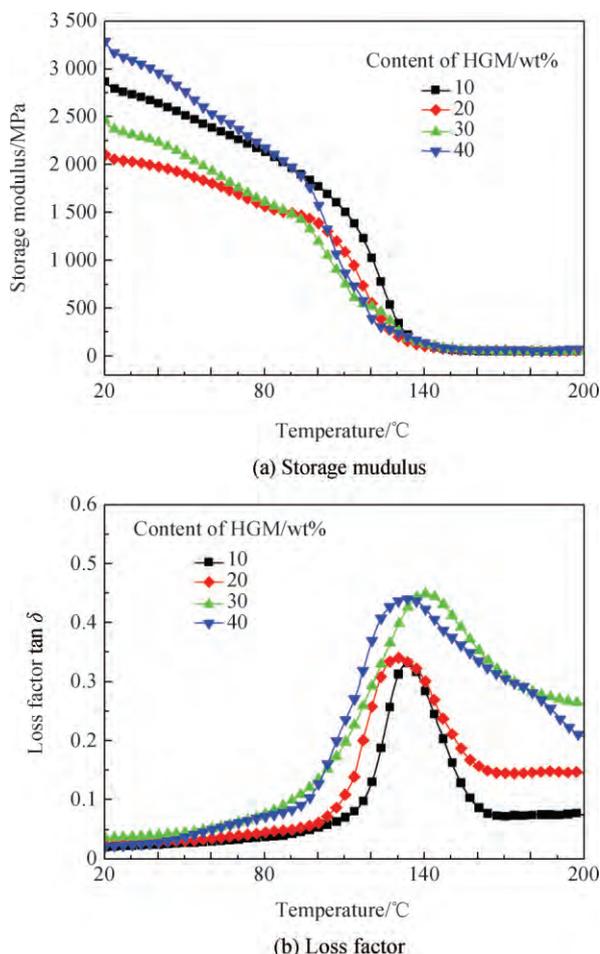


图 6 不同 HGM 含量的 HGM/环氧复合泡沫塑料的储能模量与损耗因子

Fig. 6 Storage modulus and loss factors of HGM/epoxy syntactic foams with various contents of HGM

存在的相对滑移对树脂基体起到内增塑作用, 使得 T_g 有所降低^[26]。在 HGM 含量为 40wt% 时, 大量的 HGM 提高了复合泡沫塑料的刚性, 基体分子链段运动变得困难, 因此玻璃化转变温度略微提高。同时可以看到损耗因子 $\tan \delta$ 随 HGM 含量增加而逐渐增大, 并且峰形变得更宽, 表明 HGM 与基体间的界面对提高 HGM/环氧复合泡沫塑料阻尼性能有积极作用^[11]。

2.5 HGM 含量对隔热性能的影响

图 7 为不同 HGM 含量的 HGM/环氧复合泡沫塑料的导热系数。图 7(a) 中随着 HGM 含量的增加, 复合泡沫塑料导热系数依次降低, 在 HGM 含量为 40wt% 时降至 $0.126 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 相比未填充微球时减小了 37.93%。通常材料中的热流通过固相热传导、气相热对流和热辐射 3 种方式传递。

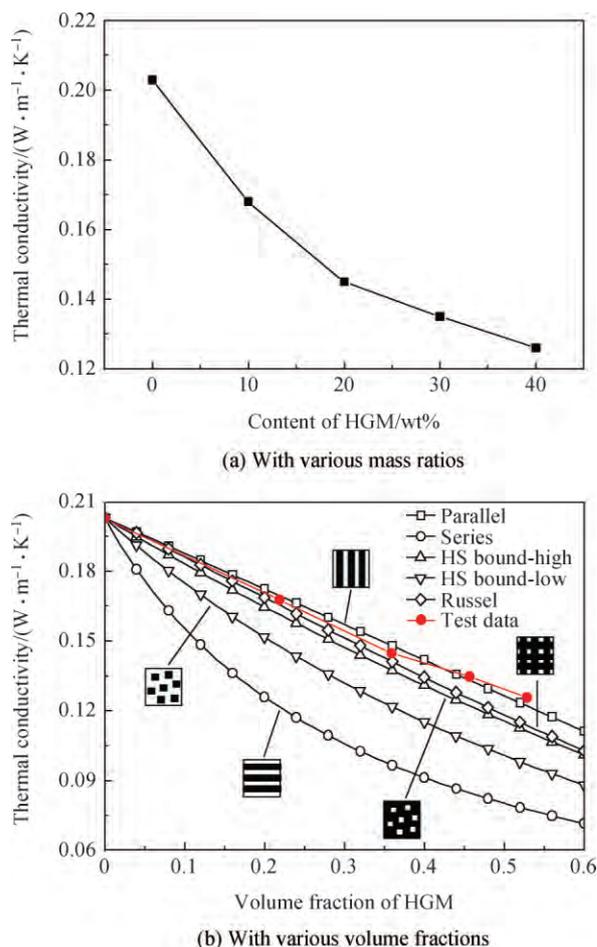


图 7 不同 HGM 含量的 HGM/环氧复合泡沫塑料的导热系数

Fig. 7 Thermal conductivities of HGM/epoxy syntactic foams with various contents of HGM

对于多孔材料而言, 当材料中孔隙尺寸小于 3 mm 时对流换热可以忽略不计^[27], 室温条件下材料辐射导热系数占总导热系数的比例低于 10%, 因此热流的传递主要为固相热传导^[28]。HGM 含量的增加使得材料单位体积内基体含量即固体物质含量减少, 密实基体中逐渐增加的球形孔隙阻断了固相热路径导致了材料导热系数的降低。图 7(b) 为不同预测模型与试验测得的导热系数比较, 给出了 5 种常用的两相预测模型, 即气相和固相混合填充的串联和并联模型、球形分散相填充连续相的 Hashin-Shtrikman (HS) 上下限模型以及 Russell 模型^[29]。可见, 串联和 HS 下边界模型由于与材料实际结构不符因而同试验所测数据存在较大的偏差。在 HGM 含量较低时, 试验数据与其余预测模型比较吻合, 当微球含量超过 20wt% (35.89vol%) 时, 试验数据开始明显偏离 HS 上边界和 Russell 模型

并接近并联模型,这是因为所有的模型都是基于填料颗粒之间没有相互作用且均匀分布在基体材料中这一假设前提的,随着 HGM 含量增大,团聚现象也越来越明显,HGM 在基体中的分布也不够均匀,越来越多相互接触的 HGM 使得基体内的球形孔隙近似连通,反而令材料结构更趋向于简单的两相并联模型^[30]。

3 结 论

(1) FTIR 和 SEM 结果表明,表面偶联处理提高了空心玻璃微球(HGM)的表面亲油性,改善了其与基体树脂间的相容性和界面性能,有利于 HGM/环氧复合泡沫塑料性能的提高。

(2) 体系黏度与 HGM 含量呈正相关,与温度呈负相关,为了保证成型工艺对体系黏度的要求,各组分体系搅拌条件应为在 HGM 含量为 10wt% 时 30 °C 下超声搅拌、在 HGM 含量为 20wt% 时 40 °C 下超声搅拌、在 HGM 含量为 30wt% 时 50 °C 下超声搅拌、在 HGM 含量为 40wt% 时 60 °C 下超声搅拌。

(3) 随着 HGM 含量的增加,复合泡沫塑料的压缩强度、弯曲强度和拉伸强度均有一定程度的降低,但是比强度变化不大,材料得到很大程度的轻质化。

(4) HGM 的引入使得 HGM/环氧复合泡沫塑料玻璃化转变温度向低温方向偏移,储能模量呈现先减小后增加的趋势,导热系数由纯环氧树脂的 0.203 W/(m·K)减小到 HGM 含量为 40wt% 时的 0.126 W/(m·K)。HGM/环氧复合泡沫塑料阻尼性能和隔热性能均有所提高。

参考文献:

[1] NARKIS M, KENIG S, PUTERMAN M. Three-phase syntactic foams[J]. *Polymer Composites*, 1984, 5(2): 159-164.

[2] BALCH D K, DUNAND D C. Load partitioning in aluminum syntactic foams containing ceramic microspheres [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(6): 1501-1511.

[3] DOU Z Y, JIANG L T, WU G H, et al. High strain rate compression of cenosphere-pure aluminum syntactic foams [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(10): 945-948.

[4] GUPTA N, WOLDESENBET E. Hydrothermal studies on syntactic foams and compressive strength determination[J]. *Composite Structures*, 2003, 61(4): 311-320.

[5] WOLDESENBET E, PETER S. Radius ratio effect on high-

strain rate properties of syntactic foam composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(6): 1551-1559.

[6] HOHE J, HARDENACKE V, FASCIO V, et al. Numerical and experimental design of graded cellular sandwich cores for multi-functional aerospace applications[J]. *Material & Design*, 2012, 39: 20-32.

[7] GUPTA N, PRIYA S, ISLAM R, et al. Characterization of mechanical and electrical properties of epoxy-glass microballoon syntactic composites[J]. *Ferroelectrics*, 2006, 345(1): 1-12.

[8] GUPTA N, YE R, PORFIRI M. Comparison of tensile and compressive characteristics of vinyl ester/glass microballoon syntactic foams[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2010, 41(3): 236-245.

[9] SWETHA C, KUMAR R. Quasi-static uni-axial compression behaviour of hollow glass microspheres/epoxy based syntactic foams[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(8): 4152-4163.

[10] ZHANG L Y, MA J. Effect of coupling agent on mechanical properties of hollow carbon microsphere/phenolic resin syntactic foam[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(8): 1265-1271.

[11] HU G H, YU D M. Tensile, thermal and dynamic mechanical properties of hollow polymerparticle-filled epoxy syntactic foam[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(15): 5177-5183.

[12] KUMAR K S S, NAIR C P R, NINAN K N. Mechanical properties of polybenzoxazine syntactic foams[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108(2): 1021-1028.

[13] LI J W, LUO X G, LIN X Y. Preparation and characterization of hollow glass microsphere reinforced poly (butylene succinate) composites[J]. *Materials & Design*, 2013, 46: 902-909.

[14] HU Y, MEI R G, AN Z G, et al. Silicon rubber/hollow glass microsphere composites: Influence of broken hollow glass microsphere on mechanical and thermal insulation property[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 79(18): 64-69.

[15] PATANKAR S N, DAS A, KRANOV Y A. Interface engineering via compatibilization in HDPE composite reinforced with sodium borosilicate hollow glass microspheres[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40(6-7): 897-903.

[16] YU M, ZHU P, MA Y Q. Effects of particle clustering on the tensile properties and failure mechanisms of hollow spheres filled syntactic foams: A numerical investigation by microstructure based modeling [J]. *Materials & Design*, 2013, 47: 80-89.

[17] 卢子兴, 邹波. 复合泡沫塑料模量和屈服强度的理论预测 [J]. *复合材料学报*, 2014, 31(4): 998-1005.

LU Z X, ZOU B. Theoretical prediction for modulus and

- yield strength of syntactic foams[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(4): 998-1005 (in Chinese).
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 树脂浇铸体性能试样方法: GB/T 2567—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of People's Republic of China. Test methods for properties of resin casting body: GB/T 2567—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
- [19] AL-OWEINI R, EL-RASSY H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}'\text{Si}(\text{OR}')_3$ precursors[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2009, 919(1-3): 140-145.
- [20] GOYAL R K, KAPADIA A S. Study on phenyltrimethoxysilane treated nano-silicafilled high performance poly(etheretherketone) nanocomposites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 50: 135-143.
- [21] WANG X, WANG P P, JIANG Y, et al. Facile surface modification of silica nanoparticles with a combination of non-covalent and covalent methods for composites application[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 104: 1-8.
- [22] RUTZ B H, BERG J C. A review of the feasibility of lightening structural polymeric composites with voids without compromising mechanical properties[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, 160(1-2): 56-75.
- [23] LUXMOORE A R, OWEN D R J. The mechanics of syntactic foams[M]. Barking: Applied Science Publishers, 1980: 359-391.
- [24] SHUNMUGASAMY V C, PINISETTY D, GUPTA N. Viscoelastic properties of hollow glass particle filled vinyl ester matrix syntactic foams: Effect of temperature and loading frequency[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(4): 1685-1701.
- [25] JOHN B, REGHUNADHAN N C P, NINAN K N. Effect of nanoclay on the mechanical, dynamic mechanical and thermal properties of cyanate ester syntactic foams[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 527(21-22): 5435-5443.
- [26] YU D H, WANG B, FENG Y, et al. Investigation of free volume, interfacial, and toughening behavior for cyanate ester/bentonite nanocomposites by positron annihilation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(2): 1509-1515.
- [27] ABRAMENKO A N, KALINICHENKO A S, BURSTER Y, et al. Determination of the thermal conductivity of foam aluminum[J]. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 1999, 72(3): 369-373.
- [28] PLACIDO E, ARDUINI-SCHUSTER M C, KUHN J. Thermal properties predictive model for insulating foams[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2005, 46(3): 219-231.
- [29] SHE W, CHEN Y Q, ZHANG Y S, et al. Characterization and simulation of microstructure and thermal properties of foamed concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 47: 1278-1291.
- [30] PRIVALKO V P, NOVIKOV V V. Model treatment of the heat conductivity of heterogeneous polymers[J]. *Advances in Polymer Science*, 1995, 119(1): 31-77.

Effects of hollow glass microsphere content on properties of epoxy syntactic foams

HUANG Chi, WANG Bo, QIN Yan, HUANG Zhixiong*

(Key Laboratory of Advanced Technology for Special Functional Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Hollow glass microsphere(HGM)/epoxy syntactic foams were prepared with epoxy filled with HGM, The density of the syntactic foams was maintained 0.56-0.91 g/cm³. Viscosity, mechanical properties, dynamic mechanical properties and thermal insulation properties of the syntactic foams were investigated with respect to HGM content. The results show that surface coupling modification improves surface lipophilicity of HGM, thus increases the compatibility and interfacial property between HGM and resin matrix, which is beneficial to enhancing the property of syntactic foams. The viscosity of system increases with HGM content increasing and decreases with temperature increasing. The compressive, flexural and tensile strength decrease with increasing HGM content to some extent, the specific strength changes little, making a high degree of weight saving. With the incorporation of HGM, the glass transition temperature of HGM/epoxy syntactic foams shifts to low temperature and the storage modulus first decreases then increases, thermal conductivity decreases from 0.203 W/(m·K) of neat epoxy to 0.126 W/(m·K) of syntactic foams containing 40wt% of HGM, there is a significant improvement on damping and thermal insulation properties of HGM/epoxy syntactic foams.

Keywords: hollow glass microsphere; syntactic foams; mechanical properties; dynamic mechanical analysis; thermal conductivity