复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第4期 8月 2014年
Vol. 31 No. 4 August 2014

文章编号：1000-3851(2014)04-0873-07

中空玻璃微珠增强酚醛泡沫的压缩性能及热稳定性

陈永鑫，姚正军*，周金堂，李淑琴
（南京航空航天大学 材料科学与技术学院，南京 211100）

摘 要： 为了改善酚醛泡沫(PF)的力学性能，通过模压成型制备了中空玻璃微珠(HGB)增强的PF复合材料，采用力学性能测试、热重分析和燃烧试验研究了HGB用量对复合材料压缩性能和热性能的影响，并对其增强机制进行了分析。结果表明：当HGB质量分数为树脂的10%时，增强PF的压缩比强度和压缩比模量达到最大值；经过硅烷偶联剂表面处理的HGB增强PF的压缩比强度和压缩比模量提高幅度较大。热重分析和垂直燃烧试验表明：HGB的加入降低了PF的热降解速率，使其热稳定性有所提高，阻燃性能略有下降。SEM、FTIR和EDS分析表明：HGB增强PF的破坏方式为泡孔受挤压破碎，并最终导致HGB脱粘或刚性破碎。HGB增强PF的泡孔密度增加、泡孔直径变小，HGB表面与树脂基体间界面粘结状况良好，在树脂基体中均匀分散。

关键词： 中空玻璃微珠；酚醛泡沫；压缩性能；热稳定性；阻燃性能
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Compressive property and thermal stability of hollow glass bead reinforced phenolic foams

CHEN Yongxin, YAO Zhengjun*, ZHOU Jintang, LI Shuqin
(College of Materials and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100, China)

Abstract: In order to improve the mechanical properties of phenolic foam(PF), phenolic foam composites reinforced by hollow glass beads (HGB) were prepared by compression molding. The compressive property and thermal stability of the composites were evaluated by mechanics performance test, TG analysis and vertical burning method, and the strengthen mechanism were also analyzed. The results show that when the mass ratio of HGB to PF reaches 10 %, both of the compressive strength and compressive modulus of PF/HGB reach the maximum value. Pretreated with silicane coupling agent, the compressive strength and compressive modulus of hollow glass beads reinforced phenolic foams improve substantially. TG analysis and vertical burning method show that HGB as filler reduces thermal degradation rate of foam, leading to slightly higher thermal stability but slightly lower flame resistance. Analyses by SEM, FTIR and EDS reveal that the breakage behavior of PF/HGB is breakage of the cells, which leads to the HGB debond or rigid fracture. The froth density of PF/HGB increases, frothy diameter decreases, the interfacial adhesion between the surface of hollow glass bead and PF matrix is good, and hollow glass beads disperse homogeneously in PF matrix.

Keywords: hollow glass bead; phenolic foam; compressive property; thermal stability; flame retardant property

酚醛泡沫(PF)因其优异的阻燃性能(难燃、低毒、低烟密度)、热稳定性、绝热性能以及耐化学溶剂腐蚀等，已成为新一代的阻燃保温隔热材料，被业内人士誉为“保温之王”[1-4]。但是由于PF质脆、粉化率高、压缩性能差的固有缺点严重限制了其应用。因此，国内外研究人员通过采用化学试剂[5-6]和纤维增强体[7-9]等方法改性PF，降低泡沫脆性，改善其力学性能。这些方法可以改善PF的力学性

收稿日期： 2013-07-05；**录用日期：** 2013-12-13；**网络出版时间：** 2013-12-17 10:39
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131217.1039.001.html
基金项目： 2012江苏省科技支撑计划(工业部分)(SBE201201068)；南京航空航天大学基本科研业务费(NZ2012204)
通讯作者： 姚正军，教授，研究方向为金属表面处理及高分子材料性能研究。 E-mail:chenyongxin010@163.com

引用格式：陈永鑫，姚正军，周金堂，等. 中空玻璃微珠增强酚醛泡沫塑料的压缩性能及热稳定性[J]. 复合材料学报，2014，31(4)：873-879. Chen Yongxin, Yao Zhengjun, Zhou Jintang, et al. Compressive property and thermal stability of hollow glass bead reinforced phenolic foams. [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(4): 873-879.

能，但是容易引起泡沫密度增大、阻燃性能降低等问题。

中空玻璃微珠(HGB)是一种新型无机填料，已开始大量应用于聚合物材料体系中。它具有圆形结构，各向同性，易与树脂混合；且其具有良好的隔热性能，密度低，在提高材料压缩性能的同时，几乎不增加材料的密度[10]。Gao 等[11]把 HGB 填充到硅橡胶泡沫中，从而降低了泡沫的平均泡孔尺寸，同时使材料的硬度和拉伸强度有所提高。姜鑫等[12]研究了 HGB 对聚氨酯泡沫塑料性能的影响，发现在保持硬质聚氨酯泡沫密度不变的情况下，HGB 含量为聚醚多元醇的 6%时可提高压缩强度约 10%，压缩模量约 8%。同时，用 HGB 增强后的硬质聚氨酯泡沫热稳定性也有一定的提高。这些研究表明，HGB 可显著提高泡沫的力学性能，改善泡孔的结构，但是 HGB 增强 PF 的相关文献还未见报道。

本文研究了 HGB 含量及其表面处理对 PF 压缩性能及热性能的影响，通过扫描电子显微镜(SEM)从微观的角度较深入地探讨了增强机制；同时通过热重分析、氧指数法研究了中空玻璃微珠/酚醛泡沫(HGB/PF)复合材料的热稳定性和阻燃性能。

1　实验部分

1.1　原材料

酚醛泡沫(PF，固含量 75%～85%)，碱性催化剂条件下自制；表面活性剂，水溶性硅油(DC－193)，美国道康宁公司；发泡剂，正戊烷，成都市科龙化工试剂厂；酸性固化剂，对甲苯磺酸与磷酸的复配体系，对甲苯磺酸：水：磷酸的比例为 2∶2∶1，对甲苯磺酸，磷酸，国药集团化学试剂有限公司；中空玻璃微珠(HGB)，3M 有限公司；硅烷偶联剂 KH560，南京向前化工有限公司。

1.2　HGB/PF 复合材料的制备

制备 HGB/PF 复合材料的配方如表 1 所示，将各原料按照表 1 添加，用高速搅拌器将其混合均匀；迅速将混合好的物料倒入模具内，闭合模具；将模具放入硫化机，加热到 90 ℃，加压 10 MPa，保温、保压 30 min，开启模具即得样品。

HGB 的处理方法：将质量为 HGB 质量 2%的硅烷偶联剂KH560倒入盛有丙酮的器皿中，将HGB 粒子放入其中，使粒子被溶液浸没，对溶液进行超声分散处理 1 h，然后把丙酮蒸发掉，即得到表面处理的 HGB 粒子。

表 1　中空玻璃微珠/酚醛泡沫(HGB/ PF)复合材料制备配方

Table 1　Formula in preparation of hollao glass beads (HGB)/phenolic foam (PF) composite foams

g

No.	1	2	3	4	5	6	7
Phenolic resin	100	100	100	100	100	100	100
DC-193	4	4	4	4	4	4	4
n-pentane	8	8	8	8	8	8	8
Curing agent	6	6	6	6	6	6	6
HGB	0	5	10	15	0	0	0
Pretreated HGB	0	0	0	0	5	10	15

1.3　测试与表征

利用 JSM－5610LV SEM 观察偶联剂处理前后 HGB 的微观形态，观察 PF 的微观形态和特征。然后利用与扫描电镜联用的 EDAX 能谱仪对扫描样品的局部进行元素的面扫描，分析试样微区元素组成及分布。

采用美国 Nicolet Nexus 470 傅里叶变换红外光谱仪测定硅烷偶联剂 KH560 对 HGB 处理的红外光谱，KBr 压片。

按 GB 8813－2008[13]对制得的 HGB/PF 复合材料样品进行压缩性能测试。设置力学试验机(深圳新三思计量技术有限公司)的压缩速率为 2 mm/min。

采用 Perkin Elmer 公司 Thermo Gravimetric Analyzer 对制得的 HGB/PF 复合材料样品进行热稳定性测试，从 30 ℃升温至 800 ℃，氮气保护，升温速度为 20 ℃/min。

制得的 HGB/PF 复合材料样品的阻燃性能采用南京市江宁分析仪器厂的 HC－2 型氧指数测定仪按照 GB/T 2406－1993[14]垂直燃烧法测试。

2　结果与讨论

2.1　HGB 添加量及表面处理对 HGB/PF 压缩性能的影响

分别选取 HGB 和硅烷偶联剂 KH560 预处理的 HGB 来增强 PF。表 2 为 HGB 对 PF 压缩性能的影响。可以看出，对 HGB 增强的 PF，随着

表 2 HGB 对 PF 压缩性能的影响

Table 2 Effects of HGB on compressive properties of PF

No.	Mass ratio of HGB to PF/%		Density/ ($g \cdot cm^{-3}$)	Compression strength /MPa	Compression modulus/MPa	Specific strength/ ($N \cdot m \cdot g^{-1}$)	Specific modulus/ ($N \cdot m \cdot g^{-1}$)
	HGB	Pretreated HGB					
1	0	0	0.160	0.35	14.90	2.19	93.16
2	5	0	0.162	1.03	15.50	6.36	95.68
3	10	0	0.174	1.34	26.46	7.70	152.07
4	15	0	0.182	0.69	17.55	3.79	96.43
5	0	5	0.166	0.87	20.03	5.24	120.66
6	0	10	0.178	1.5	67.85	8.43	381.18
7	0	15	0.180	1.29	66.09	7.17	367.17

HGB 含量的增加，压缩的比强度和比模量不断增加；当 HGB 含量为 10wt% 时，达到最大，提高的幅度分别为 251.6% 和 63.2%。当 HGB 含量超过 10wt% 时，反应物的粘度变大，使搅拌困难，导致 HGB 不能均匀地分散到反应物中，从而出现团聚现象，导致压缩性能下降。另一方面，大量 HGB 的加入，在成型过程不可避免的发生破裂，这些分散在基体中的碎片会造成压缩时裂纹尖端扩展，从而降低 PF 的压缩性能。

HGB 经硅烷偶联剂 KH560 预处理的 HGB/PF 样品的力学性能提高明显，增长趋势与未预处理 HGB 的 HGB/PF 相同；同样是当硅烷偶联剂 KH560 预处理的 HGB 添加量达到 10wt%时，压缩性能最好；相比于未经预处理的 HGB 添加 10wt%时，其压缩比强度提高 9.5%，而压缩比模量提高了 150.7%。这是由于用硅烷偶联剂 KH560 预处理的 HGB 与泡沫基体的结合力更强，从而使 HGB 经过预处理后显著改善了其对 PF 的增强效果。

2.2 HGB/PF 复合材料的热性能

2.2.1 HGB/PF 复合材料的热稳定性能

图 1 是 10wt% HGB/PF 及 10wt% 预处理 HGB/PF 复合材料与纯 PF 的热重曲线。可以看出，与纯 PF 相比，加入未经预处理的及经预处理的 HGB 的 PF 的起始分解温度明显提高，当分解程度同为 10%时，加入未经预处理的 HGB 的 PF 的分解温度比纯 PF 提高了 70.7 ℃，而加入经预处理的 HGB 的 PF，其分解温度提高了 114.4 ℃；当温度为 800 ℃ 时，未经预处理的 HGB/PF 复合材料与纯 PF 相比残炭率增加了 5.4%，而经预处理的 HGB 的 PF 的残炭率增加了 6.4%。这是因为 HGB 位于复合材料泡孔的孔壁，限制了酚醛树脂大分子链的热运动，减小了热降解产物通过孔壁的流量，从而使复合材料的热降解速率相对较低。这符合无机填料的加入有利于提高 PF 的热稳定性的一般规律；而加入经过预处理的 HGB 对 PF 的热稳定性提高较大，这是因为硅烷偶联剂 KH560 与 HGB 和树脂基体之间化学键或氢键断裂及硅烷偶联剂分解需要吸收更多的热量所造成的。

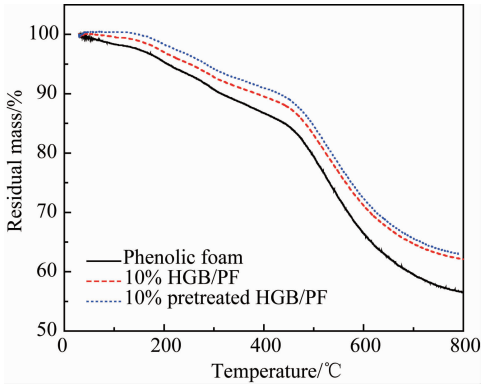


图 1 10wt% HGB/PF 及 10wt%预处理 HGB/PF 复合材料与纯 PF 的热重(TG)曲线

Fig. 1 Thermogravimetric(TG) curves of 10wt% HGB/PF, 10wt% pretreated HGB/PF foam composites and pure PF

2.2.2 HGB/PF 复合材料的阻燃性能

图 2 是未经预处理和经预处理的 HGB 的 PF 复合材料的氧指数。氧指数高表示材料不易燃烧，一般认为氧指数大于 27 属难燃材料。由图 2 可知，PF 的氧指数约为 40，属于极难燃烧材料，这是由于酚醛树脂泡沫含有大量苯环，碳原子的比例高，在高温环境下易于碳化，因此 PF 的阻燃性很好。未经预处理的 HGB，随其填充量的增加，HGB/PF 的氧指数有小幅度的上升，而经硅烷偶联剂 KH560 预处理的 HGB，随其填充量的增加，HGB/PF 的氧指数稍有降低，这是由于 HGB 与

PF 均为极难燃烧的材料，故 HGB 的填充对 PF 的燃烧性能影响不大，而经硅烷偶联剂 KH560 处理 HGB 填充的 PF 氧指数稍有降低，是由于硅烷偶联剂 KH560 为复合材料增加了一些官能团，而这些官能团的耐氧化性明显低于 PF 所致。

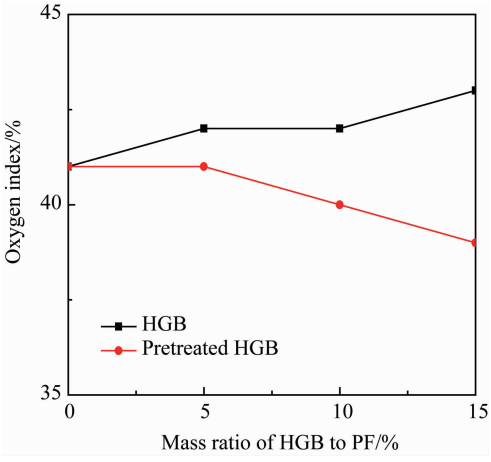


图 2　未经预处理与经预处理的 HGB 的 PF 复合材料的氧指数

Fig. 2　Oxygen index of HGB/PF composites and pretreated HGB/PF composites

2.3　HGB 对 HGB/PF 的增强机制

2.3.1　HGB 增强泡沫塑料的压缩破坏

图 3 为纯 PF 和 10wt%HGB 填充的 HGB/PF 试件压缩实验试件的破坏形貌。纯 PF 试件的破坏形式与其余试件的破坏形式不同。纯 PF 试件在压缩时裂缝沿轴向分布，最后试件被压缩胀裂破坏；而 HGB 填充 PF 试件破坏时，裂纹面由加载端面四边沿着与载荷方向约 45°角向试件内部扩展，因此可以判断试件以剪切破坏为主，呈现出脆性破坏的表象。

图 4 为 HGB/PF 试件破坏面的 SEM 图。可见，泡孔完全塌陷，呈刚性粉碎破坏，从中也可以看到 HGB 的碎裂和脱落。尤其在放大的图中，HGB 不仅碎裂，而且清晰地观察到从基体材料上脱落碎片。因此可以认为，HGB 增强的泡沫破坏方式为泡孔受挤压破碎，并最终导致 HGB 脱粘或刚性破碎，材料失效。

2.3.2　HGB 增强泡沫泡孔密度和泡孔直径

图 5 是未添加 HGB 所制得的 PF 的 SEM 图，图 6 是不同添加量 HGB 预处理前后所制得的增强

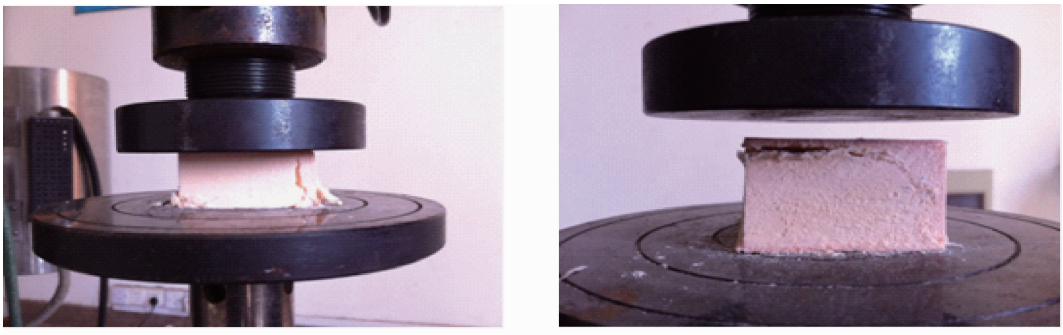


图 3　PF 压缩破坏形貌

Fig. 3　Damage morphology of PF under compression

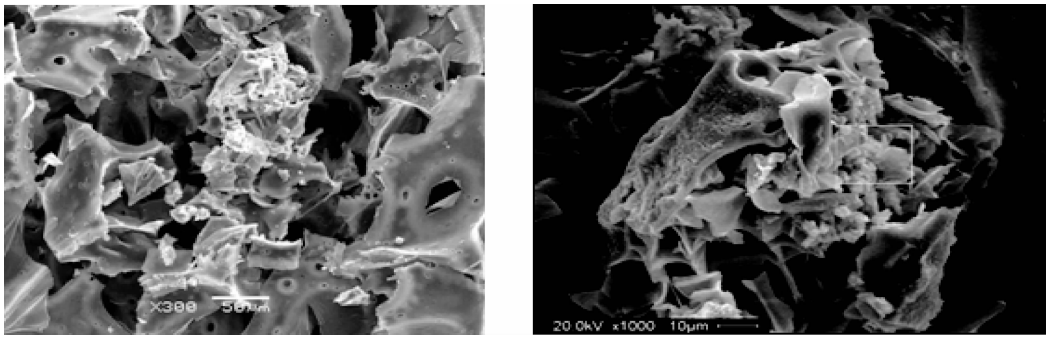


图 4　PF 破坏面的 SEM 照片

Fig. 4　SEM images of fractured surfaces of PF

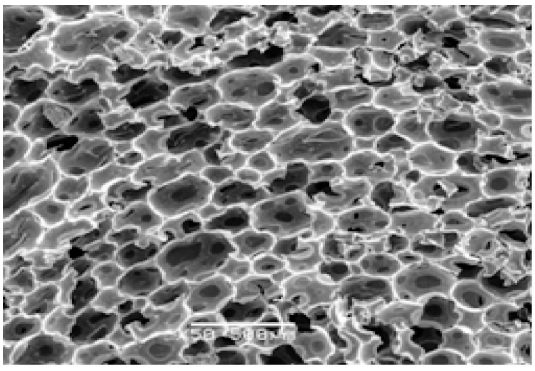
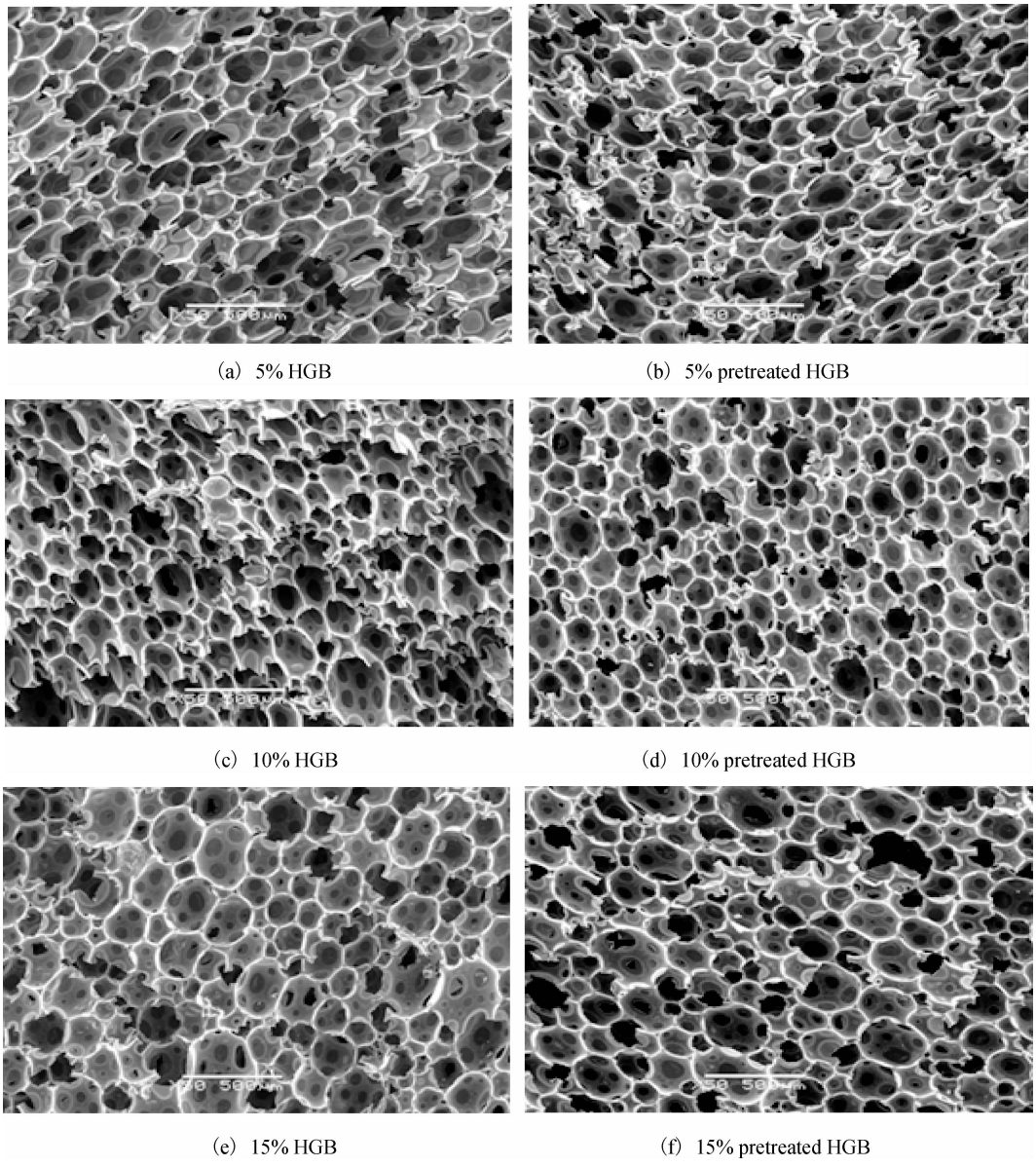


图 5　PF 扫描电镜照片

Fig. 5　SEM images of PF

泡沫的 SEM 图。可以看出，未添加 HGB 的泡沫泡孔密度最小，泡孔的平均直径最大(0.291 mm)。随着 HGB 添加量的增多，增强泡沫的泡孔的密度随之增加，泡孔直径随之减小，当 HGB 的添加量达到 10wt%时，增强泡沫的泡孔密度最大，泡孔直径最小，而 HGB 经过硅烷偶联剂 KH560 预处理后制备的 PF 的泡孔密度比未经预处理的 HGB 制备的 PF 的大，且其平均泡孔直径(0.138 mm)比未经预处理的 HGB 制备的 PF 的泡孔直径(0.184 mm)小。而大的泡孔密度和小的泡孔直径有利于提高泡沫塑料的压缩性能。



(a) 5% HGB　(b) 5% pretreated HGB

(c) 10% HGB　(d) 10% pretreated HGB

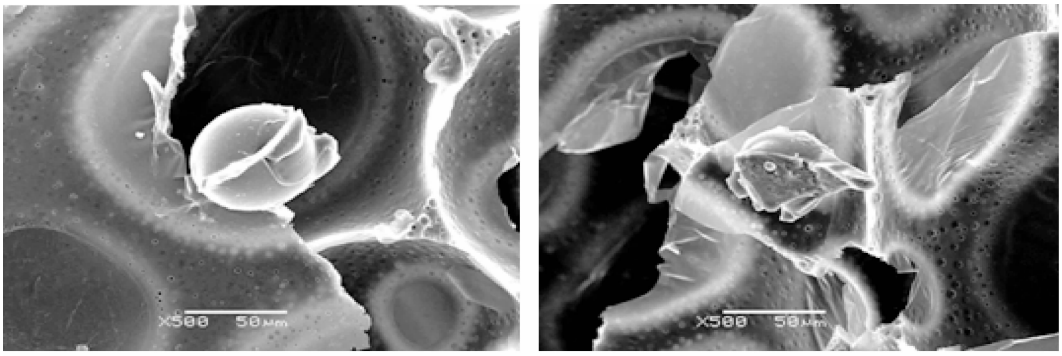
(e) 15% HGB　(f) 15% pretreated HGB

图 6　HGB/PF 的扫描电镜照片

Fig. 6　SEM images of HGB/PF

2.3.3　HGB表面与PF的结合

图7是HGB增强泡沫中HGB表面粘附PF碎屑图。可以看出，经过硅烷偶联剂KH560预处理的HGB表面上粘附的PF碎屑明显多于未经预处理的HGB，这说明HGB经过硅烷偶联剂KH560预处理后HGB表面和PF基体之间的粘结状况得到了明显的改善，HGB和PF基体之间的结合力明显增强。增强材料与基体材料的粘结状况越好，结合力越强，对材料的压缩性能的提高越大。



(a) HGB without coupling agent　　(b) Pretreated HGB with silane coupling agent

图7　HGB表面与PF之间结合的SEM照片

Fig. 7　SEM images of the adhesion of HGB with phenolic foam

2.3.4　HGB增强泡沫的增强机制

HGB表面的硅羟基在HGB的预处理过程中发挥着重要的作用。HGB预处理过程中与酚醛树脂间发生的反应如图8所示。连接到HGB表面的基团通过化学反应将HGB与树脂基体连接起来。

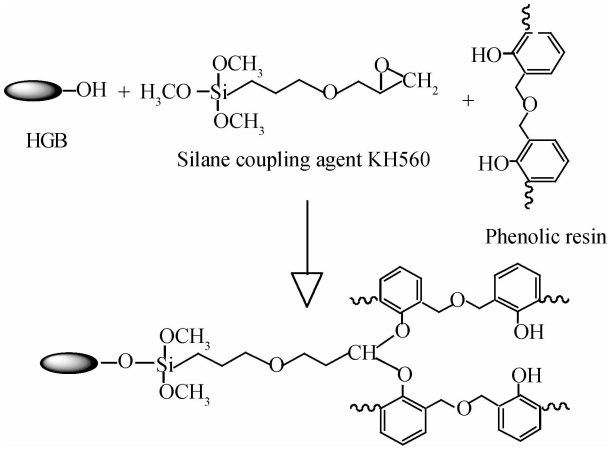


图8　HGB与偶联剂及酚醛树脂之间的化学反应过程

Fig. 8　Schematic process of chemical reaction between HGB, coupling agent and phenolic resin

图9为HGB预处理前后的红外谱图。可以看出，在3 440 cm^{-1}处的峰为羟基的吸收峰，而1 073 cm^{-1}，792 cm^{-1}和463 cm^{-1}处的峰分别对应于Si—O—Si的反对称伸缩振动、对称的伸缩振动峰和弯曲振动，这些峰都是HGB表面的特征峰；经硅烷偶联剂KH560预处理的HGB的红外谱图相比于未经预处理的HGB的红外谱图，在2 973 cm^{-1}处出现了$-CH_3$的伸缩振动峰，在908 cm^{-1}处出现了环氧基的伸缩振动峰，这表明硅烷偶联剂KH560已经与HGB表面的羟基反应形成新的Si—O，有较好的化学键合；而硅烷偶联剂KH560的其余官能团将会与酚醛树脂反应。

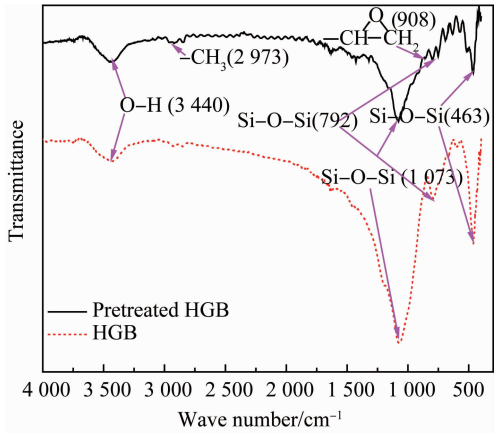


图9　HGB预处理前后的红外谱图

Fig. 9　FTIR spectra of HGB before and ofter preteatment

2.3.5　HGB在增强PF中的分布

HGB主要含有SiO_2和Al_2O_3以及少量的氧化铁、氧化钙、氧化钠和氧化钾等。其中铝元素的含量约占HGB总质量的10%左右。从铝元素的面分布状况中可知，铝元素的分布比较均匀，表明HGB在PF中分布较均匀。而均匀分布的HGB将有利于提高PF的压缩性能。

3 结 论

（1）当 HGB 质量分数为 PF 的 10% 时，HGB 增强 PF 的压缩强度和压缩模量达到最大；用经过预处理的 HGB 增强的 PF 的压缩强度和压缩模量均有大幅度的提高。

（2）添加 HGB 使 PF 的分解温度和残炭率均有明显提高，而用经过预处理的 HGB 增强的 PF 提高幅度要大于未经预处理的 HGB 增强的 PF。PF 的氧指数在 40 左右，属于极难燃烧材料，HGB 的添加对氧指数的影响不大。

（3）HGB 增强 PF 的破坏方式为泡孔受挤压破碎，并最终导致 HGB 脱粘或刚性破碎，加入预处理的 HGB 使 PF 的泡孔密度增加、泡孔直径变小，HGB 表面与树脂基体之间有较好的粘结，且其在树脂基体中的分布比较均匀，上述因素导致了经过预处理的 HGB 增强的 PF 在压缩性能和热稳定性方面有较大程度的改善。

参考文献：

[1] 钱伯章. 酚醛泡沫塑料新产品新应用[J]. 国外塑料，2011，29(3)：36-41.
Qian Bozhang. New advances of phenolic foam plastics[J]. World Plastics，2011，29(3)：36-41.

[2] 殷锦捷，戴英华. 增韧酚醛泡沫塑料的制备及填料对其性能的影响[J]. 上海塑料，2010，22(2)：37-40.
Yin Jinjie，Dai Yinghua. Study on phenolic foam toughing modification and influence of filler on the properties[J]. Shanghai Plastics，2010，22(2)：37-40.

[3] 袁莉莉，顾轶卓，李 敏，等. 羧基碳纳米管增强酚醛泡沫的压缩性能及热性能[J]. 复合材料学报，2013，30(5)：37-40.
Yuan Lili，Gu Yizhuo，Li Min，et al. Compressive property and thermal performances of phenolic foam reinforced with carboxyl carbon nanotubes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2013，30(5)：37-40.

[4] 刘 强. 建筑外墙外保温用赤泥复合尼龙-6 改性酚醛泡沫的研究[D]. 山东：济南大学，2011.
Liu Qiang. Research of PA-6 phenolic foam composite of red mud using on external thermal insulation walls[D]. Shandong：University of Jinan，2011.

[5] 殷锦捷，戴英华，赵志超，等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳定性能的研究[J]. 应用化工，2010，39(11)：1693-1695.
Yin Jinjie，Dai Yinghua，Zhao Zhichao，et al. Study on composite toughing and thermal stability of phenolic foam[J]. Applied Chemical Industry，2010，39(11)：1693-1695.

[6] 囤宏志. 戊二醛增韧酚醛泡沫塑料研究[D]. 北京：北京化工大学，2008.
Tun Hongzhi. Phenolic foam toughed with glutaraldehyde[D]. Beijin：Beijing University of Chemical Technology，2008.

[7] Shen H，Lavoie A J，Nutt S R. Enhanced peel resistance of fiber reinforced phenolic foams[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2003，34(10)：941-948.

[8] Shen H，Nutt S. Mechanical characterization of short fiber reinforced phenolic foam[J]. Composites Part A：Applied Science and Manufacturing，2003，34(9)：899-906.

[9] Zhou J，Yao Z，Chen Y，et al. Thermomechanical analyses of phenolic foam reinforced with glass fiber mat[J]. Materials & Design，2013，51(2)：131-135.

[10] 刘元俊，冯永强，贺传兰，等. 玻璃微珠增强硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩性能及热稳定性[J]. 复合材料学报，2006，23(2)：65-70.
Liu Yuanjun，Feng Yongqiang，He Chuanlan，et al. Compressive properties and thermal stability of glass bead reinforced rigid polyurethane foams[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(2)：65-70.

[11] Gao J，Wang J，Xu H，et al. Preparation and properties of hollow glass bead filled silicone rubber foams with low thermal conductivity[J]. Materials & Design，2013，46(2)：491-496.

[12] 姜 鑫，田晓伟，杨振国. 玻璃微珠增强硬质聚氨酯泡沫塑料的性能[J]. 高分子材料科学与工程，2008，24(11)：62-65.
Jiang Xin，Tian Xiaowei，Yang Zhenguo. Rigid polyurethane foams reinforced by glass beads[J]. Polymer Materials Science and Engineering，2008，24(11)：62-65.

[13] 中华人民共和国国家标准. GB/T 8813—2008 硬质泡沫塑料压缩性能的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2008.
National standards of the People's Republic of China. GB/T 8813—2008 Rigid cellular plastics - Determination of compression properties[S]. Beijing：Standards Press of China，2008

[14] 中华人民共和国国家标准. GB/T 2046—1993 塑料燃烧性能试验方法氧指数法[S]. 北京：中国标准出版社，1993.
National standards of the People's Republic of China. GB/T 2046—1993 Plastics - Determination of flammability by oxygen index[S]. Beijing：Standards Press of China，1993.