

空心玻璃微珠/全芳香族共聚酯复合泡沫的构筑及其热学性能



分享本文

韩建秋¹, 许小燕¹, 肖勇波¹, 沈燕², 施煜楠³, 戴吉³, 邱军^{*3,4}

(1. 中电建路桥集团有限公司, 北京 100120; 2. 江苏宏远科技工程有限公司, 常州 213100; 3. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804; 4. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要: 本研究将空心玻璃微珠 (HGB) 引入到全芳香族热固性共聚酯 (ATPE) 发泡体系中制备了 HGB/ATPE 复合泡沫, 并研究了 HGB 的含量和泡沫性能对于复合泡沫体系的影响。当玻璃微珠改性后, HGB/ATPE 复合泡沫的比强度为 26.2 MPa/(g·cm⁻³); HGB 的加入也使复合体系热性能和阻燃性能有较大提高, HGB/ATPE 复合泡沫的热分解温度、玻璃化转变温度及热变形温度分别为 494.18℃、230.47℃ 和 191.00℃, 极限氧指数可达到 35%~37%。

关键词: 空心玻璃微珠; 全芳香族共聚酯; 原位自由发泡; 阻燃性能; 热学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)01-0093-09

Construction and enhanced thermal properties of hollow glass beads/aromatic thermosetting polyester composite foam

HAN Jianqiu¹, XU Xiaoyan¹, XIAO Yongbo¹, SHEN Yan², SHI Yu'nan³, DAI Ji³, QIU Jun^{*3,4}

(1. Powerchina Roadbridge Group Co. Ltd, Beijing 100120, China; 2. Jiangsu Hongyuan Technology Engineering Co. Ltd, Changzhou 213100, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;

4. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: In this study, hollow glass beads (HGB) were introduced into an aromatic thermosetting polyester (ATPE) based foam to prepare HGB/ATPE composite foam, and effect of content of HGB and foaming conditions on the properties of HGB/ATPE composite foam were investigated. After modification, the specific strength of the HGB/ATPE composite foam can reach 26.2 MPa/(g·cm⁻³), respectively. Moreover, the addition of HGB also greatly improves thermal properties and flame resistance performance of the HGB/ATPE composite foam. The thermal decomposition temperature, glass transition temperature and heat distortion temperature of the HGB/ATPE composite foam are 494.18℃, 230.47℃ and 191.00℃, respectively, and the limiting oxygen index can reach 35%~37%.

Keywords: hollow glass beads; wholly aromatic co-polyester; free foaming in situ; flame resistance; thermal property

高性能的泡沫芯材应具有较高的耐热性、良好的阻燃性、较大的比强度或比刚度及容易加工成型等特点, 虽然目前聚氨酯泡沫、酚醛泡沫、聚烯烃类泡沫等已被广泛应用于工业生产中^[1-3], 但由于泡沫材料本身力学性能或耐热性不足, 限制了其在高温及高科技领域中的应用; 聚酰亚胺泡

沫^[4]和聚甲基丙烯酸酯亚胺泡沫^[5]具有优异的力学性能和耐热性, 但由于其制备成本过高, 限制了其在更多领域的广泛应用。本研究针对提高耐热和阻燃两方面性能设计并制备了一种生产成本低廉、自发可控发泡且易于回收再利用的新型绿色泡沫材料——全芳香族热固性共聚酯 (ATPE) 基泡

收稿日期: 2020-03-26; 录用日期: 2020-07-16; 网络首发时间: 2020-07-20 16:00:16

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200720.001>

基金项目: 常州市科技支撑计划 (工业)(CE20180015)

通信作者: 邱军, 博士, 博士生导师, 研究方向为聚合物基复合材料 E-mail: qiu jun@tongji.edu.cn

引用格式: 韩建秋, 许小燕, 肖勇波, 等. 空心玻璃微珠/全芳香族共聚酯复合泡沫的构筑及其热学性能 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(1): 93-101.

HAN Jianqiu, XU Xiaoyan, XIAO Yongbo, et al. Construction and enhanced thermal properties of hollow glass beads/aromatic thermosetting polyester composite foam[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(1): 93-101(in Chinese).

沫^[6-7]。如果将 ATPE 基泡沫作为芯材,采用玻璃纤维或碳纤维作为蒙皮制备泡沫夹层结构^[8],可以实现轻质高强、耐高温等特性,可将其应用在包括航天飞行器、高速列车车身等先进设备的结构部件材料中^[9-14]。

ATPE 树脂在制备过程中可产生副产物乙酸,由乙酸的逸出即可得到泡孔结构,无需添加任何发泡剂,因此可自发实现可控发泡。为降低发泡过程中低聚物材料(一种是含有端羧基低聚物 C1,另一种是含有端酯基低聚物 A1)的黏度,便于控制泡孔分布和泡沫密度,在 ATPE 泡沫体系中引入了第三组分——中空玻璃微珠(HGB)^[15-16]。HGB 具有低密度、小尺寸、自润滑的特点^[17-19],且其可以在发泡过程中起到匀泡和支撑骨架作用,可以有效改善两组分体系的黏度特性,降低复合物的密度及作为成核剂进一步优化泡孔结构。本研究创新性地采用以 ATPE 为基体,以 HGB 为支撑主体,利用 ATPE 固化过程中的副产物作为发泡组分,采用原位自由发泡方法制备了 HGB/ATPE 复合泡沫,通过调整 HGB 含量及相应发泡工艺参数探索出制备最佳热学性能复合泡沫的合成条件,为制造出一种非常具有潜力的新型环保耐热泡沫材料奠定基础。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

玻璃微珠(直径为 50 μm,密度为 0.14 g/cm³),上海外电贸易有限公司;均苯三甲酸(TMA),分析纯,上海爱蝶试剂有限公司;聚丙烯微孔滤膜(孔径为 0.45 μm)、纤维素微孔滤膜(孔径为 0.45 μm)、聚四氟乙烯微孔滤膜(孔径为 0.45 μm),上海兴亚净化材料厂。对苯二酚(HQ)、对羟基苯甲酸(HBA)、三氧化二锑、间苯二甲酸(IPA)、乙酸酐(AA)、4-甲基苯磺酸(4-MBSA)、NaOH、无水乙醇、甲醇、浓 H₂SO₄、浓 HNO₃、硅烷偶联剂 KH550(纯度≥98.0%),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC.HCl)、N-羧基琥珀酰亚胺(NHS),均为分析纯,上海共价化学有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 对苯二酚二乙酸酯(HQDA)、4-乙酰氧基苯甲酸(ABA)的合成

由于 HQDA 和 ABA 合成过程步骤类似,因此将具体原配料比及相关工艺参数详细列于表 1 中。

在 500 mL 三口瓶中加入 AA,并将其加热到 90℃,按照表 1 给出的投料比,将 HQ(或 HBA)与对应催化剂 4-MBSA(或 NaOH)混合均匀,加入到上述热的 AA 中,当固体粉末全部溶解开始计时,保持一定油浴温度并在磁力搅拌条件下反应一定时间。反应后将反应溶液倒入蒸馏水中,立刻出现白色沉淀,在冰水混合物中冷却 0.5 h,抽滤 2 h 后,放入 40℃ 真空烘箱干燥 8 h,得到 HQDA(或 ABA)粗品。用无水乙醇-水(体积比=1:1)作溶剂,对 HQDA(或 ABA)粗品进行重结晶,抽滤,并在 80℃ 条件下干燥,得到 HQDA 白色片状晶体(或 ABA 白色晶体)。

表 1 对苯二酚二乙酸酯(HQDA)和 4-乙酰氧基苯甲酸(ABA)的原料配比

Table 1 Proportion of raw materials of synthesizing hydroquinone diacetate (HQDA) and 4-acetoxybenzoic acid (ABA)		
	HQDA	ABA
AA/mL	252	192
HQ/g	132	—
HBA/g	—	132
Catalyst/g	4.8 (4-MBSA)	7.64 (SH)
Oil bath temperature/℃	100	110
Stirring time/min	30	20

Notes: AA—Acetic anhydride; HQ—Hydroquinone; HBA—p-Hydroxybenzoic acid; SH—NaOH; 4-MBSA—4-Methylbenzenesulfonic acid.

1.2.2 含有端羧基预聚物 C1 的合成

将 HQDA、ABA、IPA 和 TMA 按照摩尔比为 4:6:3:2 加入到配有温度计、N₂ 入口、挥发物出口及机械搅拌器四口开口反应器中。设定温度为 190℃,当固体粉末融化后开始搅拌回流,有白色物质挥发到瓶壁上,将瓶壁用石棉布保温,当白色物质被完全冲下时将温度提到 210℃,回流反应 2 h 后,将回流冷凝管换成蒸馏冷凝管,保持温度在 210℃ 时反应 3 h 蒸出副产物乙酸,得到黄色低黏度熔体,冷却后将固体粉碎并用甲醇-水(体积比=3:1)萃取 24 h,萃取后用蒸馏水洗涤,并抽滤,在 80℃ 的干燥箱中干燥 12 h,得到低聚物 C1,其结构式如图 1(a) 所示。

1.2.3 含有端酯基预聚物 A1 的合成

将 HQDA、ABA、IPA 和 TMA 按照摩尔比为 7:2:2:2 进行投料,其余合成步骤和处理方法皆与 1.2.2 节中相同,其结构式如图 1(b) 所示。

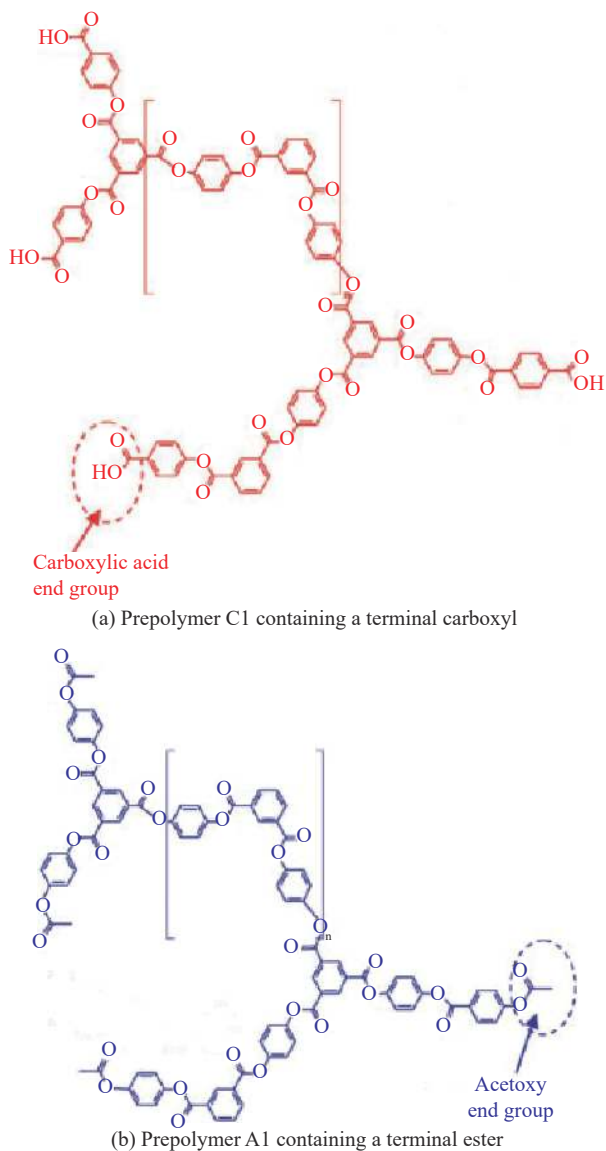


图1 含有端羧基预聚物 C1 和含有端酯基预聚物 A1 的结构式
Fig. 1 Structural formula of prepolymer C1 containing a terminal carboxyl and prepolymer A1 containing a terminal ester

1.2.4 空心玻璃微珠/全芳香族共聚酯 (HGB/ATPE) 复合泡沫的制备

将玻璃微珠烘干，0.5 g 硅烷偶联剂 KH550 溶于 100 g 蒸馏水中，混合均匀后置于 500 mL 的三口瓶中，准确称量 10 g 玻璃微珠加入到三口瓶中，以 200~300 r/min 的速率搅拌 30 min，抽滤，并在 80℃ 烘箱中烘干，待用。

将玻璃微珠与含有端羧基的预聚物 C1、含有端酯基的预聚物 A1 按照一定质量比混合均匀，加入到模具中，并在不同的温度下固化，利用反应过程中产生的副产物乙酸的挥发进行发泡，该工艺过程中无需添加其余溶剂和发泡剂，易于操作。

1.3 测试与表征

1.3.1 性能测试

将含有端羧基预聚物 C1、含有端酯基预聚物 A1 和 (改性) 玻璃微珠按照质量比为 1.1 : 1 : 0.27 混合，研磨后将粉末装入 30 mm×10 mm×10 mm 的模具中，在马弗炉中加热至不同温度下进行固化。制备不同条件下的样品，固化温度范围为 240~280℃，固化时间范围为 0.5~2.5 h。HGB/ATPE 复合泡沫的压缩性能按照 GB/T 8813—2008^[20]，采用 CMT 5105 型微机控制电子万能试验机 (深圳新三思材料检测有限公司) 进行测定，加载变形速率为 2 mm/min。

将含有端羧基预聚物 C1、含有端酯基预聚物 A1 和 (改性) 玻璃微珠按照质量比为 1.1 : 1 : 0.27 混合，研磨后将粉末装入 80 mm×10 mm×4 mm 的模具中，在 240℃、2.5 h 下自由发泡制备一批样品，将这批样品分为两部分，一部分用于测试，另一部分继续在 270℃ 下热处理 1 h，再用于测试。热变形温度按照 GB/T 1634.2—2004^[21]，采用 ZWK 微机控制热变形维卡软化点试验机 (深圳新三思材料检测有限公司) 进行测定。

将含有端羧基预聚物 C1、含有端酯基预聚物 A1 和 (改性) 玻璃微珠按照质量比为 1.1 : 1 : 0.27 混合，研磨后将粉末装入 80 mm×10 mm×4 mm 的模具中，使其自由发泡。将温度由室温逐渐升高到 240℃、250℃、260℃、270℃、280℃，保持 1.5 h，制备一批样品。选定温度为 260℃，改变固化时间分别为 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h、2.5 h，制备第二批样品。HGB/ATPE 复合泡沫的氧指数按照 GB/T 2406.2—2009^[22]，采用 HC-2 型氧指数仪 (南京市江宁分析仪器厂) 进行测定；垂直燃烧性能按照 GB/T 8333—2008^[23]，采用 CZF-3 型水平垂直燃烧测定仪 (南京市江宁分析仪器厂) 进行测试。

采用美国 TA 公司生产的型号为 DMA-Q800 的综合热分析仪分别对两个体系的 ATPE 泡沫玻璃化转变温度进行测试。测试条件为：升温速率为 3℃/min，测试范围为 30~300℃，N₂ 气氛，频率为 1 Hz，振幅为 15 μm。热重分析 (TGA) 采用美国 Perkin Elmer 公司生产的型号为 TGA-7 的热重分析仪来进行分析。测试条件为：N₂ 气氛，流量为 50 mL/min，升温速率 10℃/min，温度范围为 50~800℃。

1.3.2 结构表征

采用 S-2360N 型 SEM (HITACHI 公司) 对样品

的微观形貌进行表征。样品断面经过喷金处理，观察 ATPE 泡沫泡孔的大小及分布。测试条件为：高真空模式，加速电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 HGB/ATPE 复合泡沫的微观结构

图 2 为不同 HGB 含量对 HGB/ATPE 复合泡沫微观形貌的影响。可知，当 HGB 添加量过低 (5.4wt% 和 10.3wt%) 时，HGB/ATPE 复合泡沫的泡孔结构很不均匀，表面孔较小且致密，中部孔径较大，底部出现空洞 (如图 2(a) 和图 2(b) 所示)，表明当 HGB 含量过低且在体系中分散不均匀时，其无法起到良好的匀泡作用；但当 HGB 含量增加至 12.5wt% 时，由于 HGB 含量过多，泡沫的体积膨胀率减小 (如图 2(d) 所示)，体系黏度增大，阻碍泡沫体积的膨胀，从而导致表面粗糙多裂痕 (如图 2(d) 左上角小图所示)。

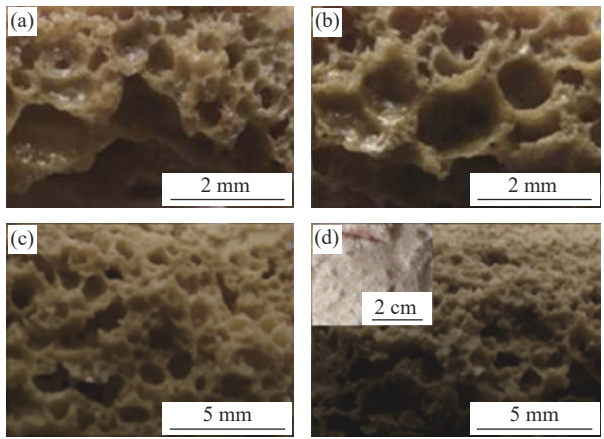


图 2 空心玻璃微珠 (HGB) 含量对 HGB/全芳香族热固性共聚酯 (ATPE) 复合泡沫微观形貌的影响

Fig. 2 Effect of hollow glass beads (HGB) content on micromorphology of HGB/aromatic thermosetting polyester (ATPE) composite foams

((a) 5.4wt% HGB; (b) 10.3wt% HGB; (c) 11.4wt% HGB; (d) 12.5wt% HGB)

当 HGB 含量为 11.4wt% 时，HGB/ATPE 复合泡沫的泡孔较小且均匀致密，体积膨胀较大，密度较低 (如图 2(c) 所示)。综上所述，当 A1 : C1 : HGB 质量比=1 : 1.1 : 0.27 时，HGB/ATPE 复合泡沫的泡孔情况最佳，泡孔尺寸较小，且分布相对均匀，泡沫的密度较小，表面情况比较光滑，质量最好。

图 3 为发泡温度和发泡时间对 HGB/ATPE 复合泡沫比强度的影响。由图 3(a) 可知，随着发泡温度的升高，HGB/ATPE 复合泡沫的强度、比强度均呈先增大后减小的趋势，在发泡温度为 250℃

时，HGB/ATPE 复合泡沫的比强度达到最大值。从图 3(b) 可以看出，发泡时间对 HGB/ATPE 复合泡沫的影响与发泡温度呈相同趋势，当发泡时间为 1.5 h 时，改性前和改性后的 HGB/ATPE 复合泡沫比强度达到最大值，分别为 20.8 MPa/(g·cm⁻³) 和 26.2 MPa/(g·cm⁻³)。在该固化时间下 ATPE 泡沫三维网络结构搭接完善，由线形结构转变为体形结构的程度更高，因此具有较高的强度。综上所述，当发泡温度为 250℃、发泡时间为 1.5 h 的条件下，改性和未改性的 HGB/ATPE 复合泡沫的

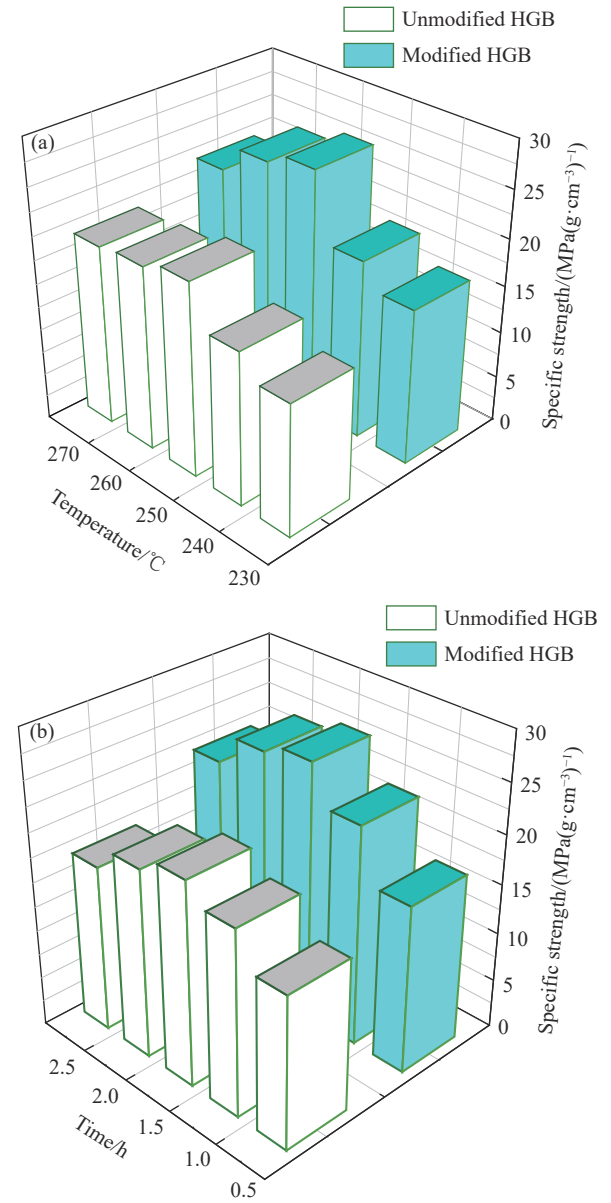


图 3 发泡温度 (a) 和发泡时间 (b) 对 HGB/ATPE 复合泡沫比强度的影响

Fig. 3 Effect of foaming temperature (a) and foaming time (b) on specific strength of HGB/ATPE composite foams

强度最高。

2.2 HGB/ATPE 复合泡沫的热性能

2.2.1 HGB/ATPE 复合泡沫的动态力学性能

图 4 为 HGB/ATPE 复合泡沫的储存模量及损耗模量。可以看出，在玻璃化温度 T_g 以下的温度段，HGB/ATPE 复合泡沫的储存模量随着温度的升高逐渐减小；而温度高于 T_g 后，储存模量迅速减小。这主要是由于 HGB/ATPE 复合泡沫是在加热过程中逐步固化并形成三维网络结构的。ATPE 由于其全芳香族的刚性结构，使链段无法自由运动^[24]。另外，HGB 的存在也阻碍了 ATPE 泡沫基体链段的自由体积，因此 HGB/ATPE 复合泡沫的储存模量较高。损耗模量表征材料以热的形式损耗能量的大小，在一定程度上反映了填料与基体及填料粒子之间通过界面作用相互摩擦所消耗的能量。在玻璃化转变区，峰的宽度代表填料粒子与基体的界面结合强度，反映链段开始运动所消耗的能量。从图 4 还可以看出，HGB/ATPE 复合泡沫具有较宽的 α 转变峰半峰宽，表明 HGB/ATPE 复合泡沫具有较高的损耗模量。这是由于改性的 HGB 表面含有胺基的活性官能团，可以与预聚物 C1 的羧基发生反应，从而限制大分子链的运动。只有消耗更高的能量才能引起 ATPE 链段的运动，因此 HGB/ATPE 复合泡沫具有较高的损耗模量。

图 5 为 HGB/ATPE 复合泡沫的 DMA 曲线。可以看出，HGB/ATPE 复合泡沫的 T_g 为 230.47℃，证实了 HGB/ATPE 复合泡沫具有良好的耐高温性能。这主要是由于一方面改性的 HGB 可以与 ATPE 的预聚物 C1 发生反应形成化学键，提高界面强

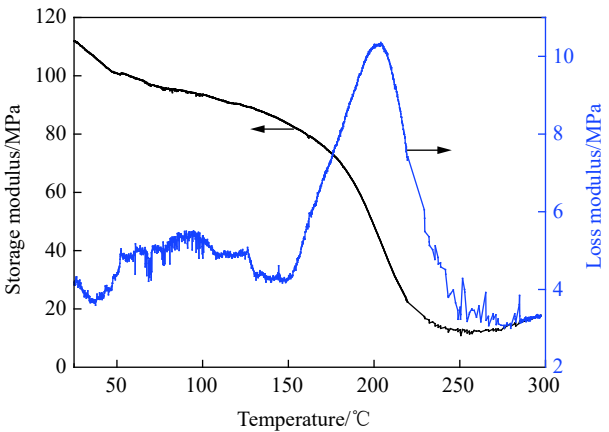


图 4 HGB/ATPE 和泡沫的储能模量和损耗模量
Fig. 4 Storage modulus and loss modulus of HGB/ATPE composite foam

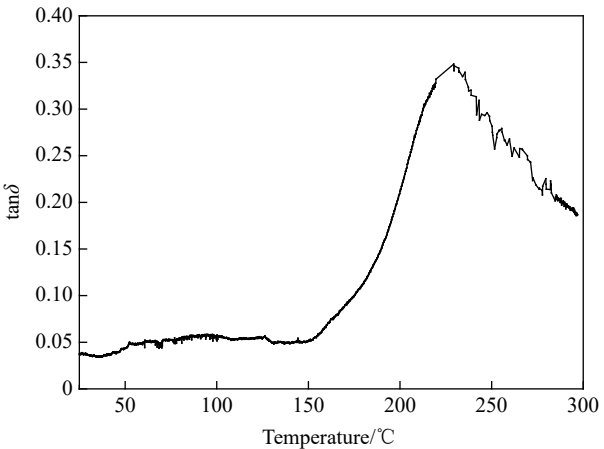


图 5 HGB/ATPE 复合泡沫的 DMA 曲线
Fig. 5 DMA curve of HGB/ATPE composite foam

度，从而提高 HGB/ATPE 复合泡沫的耐热性能；另一方面，ATPE 全芳香族的刚性结构使其分子链有效活动空间变小，也使 HGB/ATPE 复合泡沫具有较高的玻璃化转变温度 T_g 。

2.2.2 HGB/ATPE 复合泡沫的热稳定性

图 6 为 ATPE 泡沫和 HGB/ATPE 复合泡沫的 TG 和 DTG 曲线。可以看出，添加 HGB 后，HGB/ATPE 复合泡沫的最终残留率有明显提高。ATPE 泡沫和 HGB/ATPE 复合泡沫在 400℃ 以下的失重主要是源于乙酸气体的逸出，由于 ATPE 泡沫是由反应中产生的副产物乙酸分子的逸出形成，而在升温过程中，反应会继续发生，产生微量的乙酸气体，乙酸的沸点较低 (118℃)，随着温度的升高会逸出。当环境温度到达 400℃ 及以上时，ATPE 泡沫和 HGB/ATPE 复合泡沫开始逐渐分解，ATPE 的分解温度为 522.23℃，而 HGB/ATPE 的分

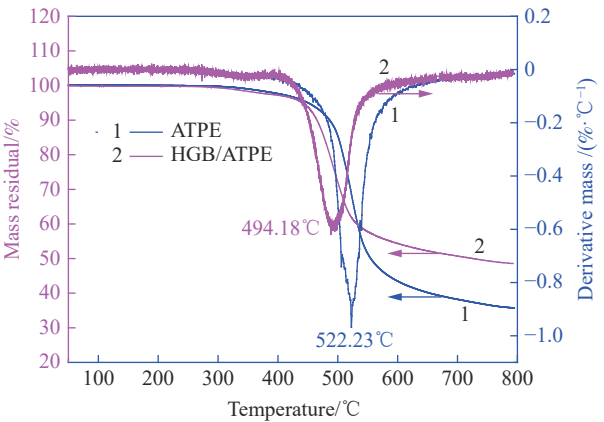


图 6 ATPE 泡沫和 HGB/ATPE 复合泡沫的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 6 TG and DTG curves of ATPE foam and HGB/ATPE composite foam

解温度为 494.18℃，说明加入 HGB 后，并未对 HGB/ATPE 复合泡沫的分解温度产生较大影响，HGB/ATPE 复合泡沫仍具有良好的耐热性。当温度达到 800℃ 时，HGB/ATPE 复合泡沫残留率仍为 48.65%，由于 HGB 不会成碳，因此减去 HGB 在体系中的质量，计算所得的残炭率约为 37.33%。高的残炭率也使 HGB/ATPE 复合泡沫具有较为优异的阻燃性能。

2.2.3 HGB/ATPE 复合泡沫热的变形温度

采用不同方式处理的 HGB/ATPE 复合泡沫的热变形温度研究结果表明，在 240℃、2.5 h 下处理得到的 HGB/ATPE 复合泡沫的热变形温度为 180℃；而在此基础上继续 270℃、1 h 处理后，HGB/ATPE 复合泡沫的热变形温度明显提高，达到 191℃。说明在 240℃、2.5 h 条件下，固化过程并未进行完全。继续加热后，固化度进一步提高，HGB/ATPE 复合泡沫三维网络结构更加完善，从而使其热变形温度有较大提高。表明 HGB/ATPE 复合泡沫具有优异的耐热性能。

表 2 为不同固化温度下 HGB/ATPE 复合泡沫的热变形温度。可以看出，HGB/ATPE 复合泡沫具有相对较高的热变形温度。这主要是由于 HGB/ATPE 复合泡沫由芳香族多元酸和多元酯为原料制备的，与其他泡沫相比，其刚性更高，分子链不能自由运动，因此具有更好的热稳定性。另外，改性的 HGB 可以有效降低 ATPE 链段的自由体积，因此 HGB/ATPE 复合泡沫呈现出较号的耐热性。

表 2 不同固化温度下 HGB/ATPE 复合泡沫的热变形温度
Table 2 Thermal deformation temperature of HGB/ATPE composite foams under different curing temperatures

Curing temperature/℃	Critical temperature /℃	Strength retention under criticaltemperature/%
230	210	79.0
240	180	76.3
250	165	75.8
260	160	75.9
270	150	70.3

Note: The strength of the sample will drop rapidly when it reaches a certain temperature, which is called critical temperature.

2.2.4 HGB/ATPE 复合泡沫高温下的力学性能

表 3 为 HGB/ATPE 复合泡沫在高温下的压缩性能。可以看出，在各个固化温度条件下，临界温度都在 150℃ 以上，且 HGB/ATPE 复合泡沫在加热过程中无软化现象，表明 HGB/ATPE 复合泡

表 3 HGB/ATPE 泡沫高温下的压缩性能

Table 3 Compression properties of HGB/ATPE foam at high temperature

Foam	Heat distortion temperature/℃
HGB/ATPE	191
PMI(ROHACELL 51WF)	205 ^[25]
AN/MAA/AM	205 ^[26]
Cross-linked PVC	82 ^[27]

Notes: PMI—Polymethylacrylimide; AN/MAA/AM—Acrylonitrile/mezhacrylic acid/acrylamide terpolymer; PVC—Polyvinyl chloride.

沫具有很好的高温使用潜能。其次，固化温度越高，对应的临界温度越低，这可能是由于固化温度较低时制备的泡沫固化度较低，当处于高温条件下时可以继续固化，增加交联点，因此其耐热温度较高；而固化温度较高时制备的泡沫固化度较高，其泡孔数目多，孔壁较薄，在高温条件下固化度会进一步增加，固化度较大时材料呈现脆性。

2.3 HGB/ATPE 复合泡沫的阻燃性能

2.3.1 发泡温度对 HGB/ATPE 复合泡沫阻燃性能的影响

HGB/ATPE 复合泡沫塑料的密度在 0.2~0.35 g/cm³ 之间。当发泡温度不同时，HGB/ATPE 复合泡沫的泡孔分布也会发生变化，从而会影响泡沫的阻燃性能。图 7 为不同发泡温度下 HGB/ATPE 复合泡沫极限氧指数 (发泡时间为 1.5 h)。可以看出，随着发泡温度的升高，HGB/ATPE 复合泡沫的极限氧指数逐渐减小。主要原因是当发泡温度升高时，发泡反应速率加快，副产物乙酸产生的速率较快，泡孔逐渐变大。燃烧发生时，大孔结

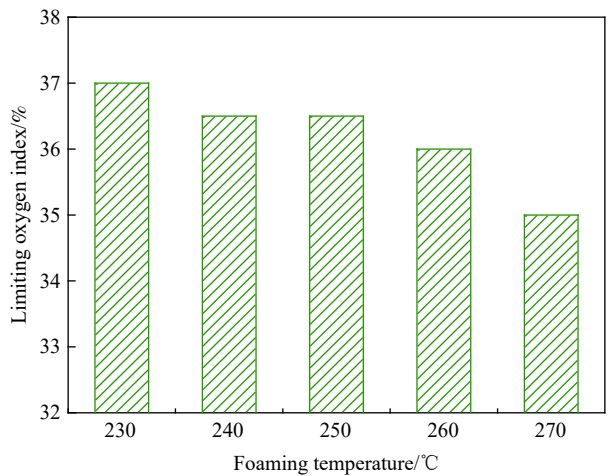


图 7 发泡温度对 HGB/ATPE 复合泡沫阻燃性能的影响

Fig. 7 Effect of foaming temperature on flame resistance of HGB/ATPE composite foam

构更有利于外界热量传递，HGB 的存在阻碍燃烧过程中可燃物的聚集，不会产生大的气泡，从而抑制成碳层的生长；另一方面，大孔结构有利于外界空气的进入，促使燃烧进一步发生，因此当发泡温度升高时，HGB/ATPE 复合泡沫的极限氧指数逐渐减小，阻燃效果稍有降低。

2.3.2 发泡时间对 HGB/ATPE 复合泡沫阻燃性能的影响

图 8 为发泡时间对 HGB/ATPE 复合泡沫阻燃性能的影响(固化温度为 250℃)。可以看出，随着发泡时间的增加，HGB/ATPE 复合泡沫的极限氧指数整体呈逐渐增大趋势，其极限氧指数从 35% (0.5 h) 上升至 37% (2 h)。当发泡时间大于 2 h 后，其极限氧指数趋于不变。主要原因是由于发泡时间的增加会引起固化度提高，全芳环的结构更完整，链节中氢的含量减小，因此在燃烧过程中更有利于形成隔热隔氧的成碳层，导致极限氧指数增大。而当发泡时间大于 2 h 后，HGB/ATPE 复合泡沫的固化度已达 90% 以上，时间继续延长对固化度的影响甚微，因此其极限氧指数趋于不变。

图 9 为 HGB/ATPE 复合泡沫燃烧后的照片。可以发现，燃烧后，HGB/ATPE 复合泡沫的体积没有发生膨胀，且燃烧后的表面有发白现象，这是由于 HGB/ATPE 复合泡沫中 HGB 存在引起的。由图 9(a) 可以看到，HGB/ATPE 复合泡沫燃烧后的断面是黑色，说明形成了一定的成碳层。但 HGB 可以起到匀泡作用，使 HGB/ATPE 复合泡沫在燃烧过程中产生的小分子气体(如 CO 和 CO₂

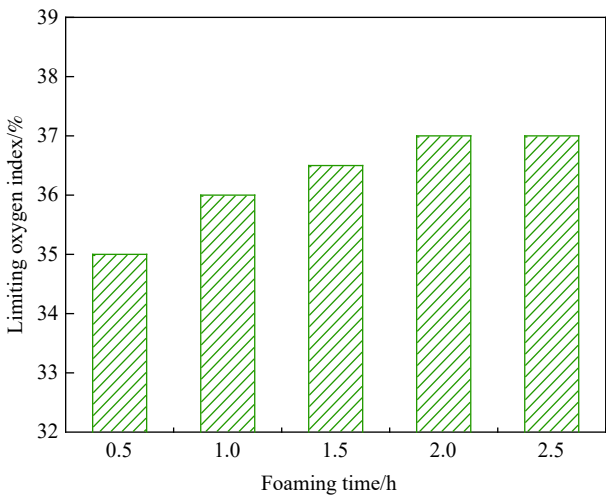


图 8 发泡时间对 HGB/ATPE 复合泡沫阻燃性能的影响
Fig. 8 Effect of foaming time on flame resistance of HGB/ATPE composite foam

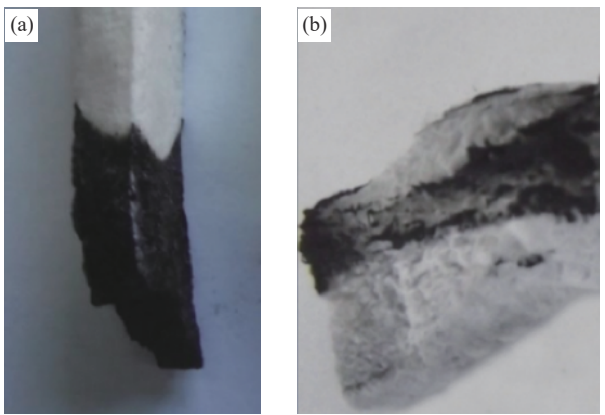


图 9 HGB/ATPE 复合泡沫燃烧后的照片:(a) 横截面处;(b) 表面发白现象
Fig. 9 Photographs of HGB/ATPE composite foam after burning:
(a) at cross-section; (b) surface blushing

等)无法形成大孔结构，从而阻碍成碳层的膨胀，减弱成碳层隔热隔氧的作用，降低了其阻燃效果，但 HGB/ATPE 复合泡沫与同密度下的其他塑料相比，其极限氧指数仍然较高。

HGB/ATPE 复合泡沫的燃烧和阻燃性能对于泡沫制品在汽车和飞机内用作耐高温、装饰材料的应用具有极重要意义。当一种聚合物类泡沫受热燃烧时，先是在制品表面分解，产生的挥发性分解产物作为燃料向火焰前沿扩散，并燃烧产生更多的热，引起更多泡沫材料的分解，建立起燃烧循环。

3 结论

(1) 当空心玻璃微珠(HGB)含量为 11.4wt% 时，HGB/全芳香族共聚酯(ATPE)复合泡沫的形貌最佳，且其密度随发泡温度和发泡时间的增加均逐渐减小，而压缩强度和比强度随着发泡温度和发泡时间的增加先增大后减小，当发泡温度为 250℃、发泡时间为 1.5 h 时，未改性的 HGB/ATPE 复合泡沫的比强度达到最大值，为 20.8 MPa/(g·cm⁻³)，改性后的 HGB/ATPE 复合泡沫的比强度提升至 26.2 MPa/(g·cm⁻³)。

(2) HGB/ATPE 复合泡沫具有优异的耐热性能，其玻璃化转变温度、热分解温度及热变形温度最高分别为 230.47℃、494.18℃、191℃，且在 800℃ 的残炭率为 37.33%，临界温度为 150℃ 以上，且没有任何软化现象，当发泡温度较低时，HGB/ATPE 复合泡沫在高温下会继续发生固化交联反应，因此其耐高温性能优异。

(3) HGB/ATPE 复合泡沫的极限氧指数为 35%~

37%, 属于难燃范围。发泡温度和发泡时间对 HGB/ATPE 复合泡沫的极限氧指数影响不大, 随着发泡温度的升高, 极限氧指数有所减小, 随着固化时间的增加, 极限氧指数逐渐增大。

参考文献:

- [1] 李彬. 碳纳米聚氨酯泡沫吸能特性研究及其应用[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
LI Bin. Study on energy absorption characteristics of carbon nano polyurethane foam and application in auto-body[D]. Changchun: Jiling University, 2017(in Chinese).
- [2] 王富鑫. 酚醛泡沫塑料应用及制备[J]. [热固性树脂](#), 2002, 17(4): 36-38.
WANG Fuxin. Manufacture and application of foamed phenolic resin[J]. [Thermosetting Resin](#), 2002, 17(4): 36-38(in Chinese).
- [3] LIU Z, ZHAN J, FARD M, et al. Acoustic properties of a porous polycarbonate material produced by additive manufacturing[J]. [Materials Letters](#), 2016, 181: 296-299.
- [4] 马明明. 聚酰亚胺泡沫塑料的制备与性能表征[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
MA Mingming. The synthesis and properties characterization of polyimide foams[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2011 (in Chinese).
- [5] TANG H Y, CHEN L. Preparation and characterization of polymethacrylimide foam[J]. [Advanced Materials Research](#), 2010, 160-162: 1309-1313.
- [6] FRICH D, GORANOV K, SCHNEGGENBURGER L, et al. Novel high-temperature aromatic copolyester thermosets: Synthesis, characterization, and physical properties[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(24): 7734-7739.
- [7] HUANG Y Q, MCCORMICK J J, ECONOMY J. Adhesion of an aromatic thermosetting copolyester with copper foils[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2005, 16(1): 1-5.
- [8] WANG W Q, MEYER J, ZENG Q X, et al. Adhesion characteristics of aromatic thermosetting copolyester and glass fiber laminates with copper foils for improved circuit boards[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(12): 1577-1585.
- [9] ZHANG J, DEMAS N G, POLYCARPOU A A, et al. A new family of low wear, low coefficient of friction polymer blend based on polytetrafluoroethylene and an aromatic thermosetting polyester[J]. [Polymers for Advanced Technologies](#), 2008, 19(8): 1105-1112.
- [10] ZHANG J, POLYCARPOU A A, ECONOMY J. An improved tribological polymer-coating system for metal surfaces[J]. [Tribology Letters](#), 2010, 38(3): 355-365.
- [11] 胡培. 飞机夹层结构的设计和泡沫芯材的选择[J]. [航空制造技术](#), 2010(17): 94-96.
- HU Pei. Design of sandwich structure and selection of foam core material for aircraft[J]. [Aeronautical Manufacturing Technology](#), 2010(17): 94-96(in Chinese).
- [12] 陈一民, 何斌. PMI高性能泡沫夹层材料的应用及国内研制现状[C]//第十六届全国复合材料学术年会. 长沙: 中国航空学会, 2010: 360-363.
CHEN Yimin, HE Bin. The research and application of PMI foam in china[C]//16th National Conference on Composite Materials. Changsha: Chinese Society of Aeronautics and Astronautics, 2010: 360-363 (in Chinese).
- [13] HARTE A M, MCNAMARA J F, RODDY I D. A multilevel approach to the optimization of a composite light rail vehicle bodysell[J]. *Composite Structures*, 2004, 63(3-4): 447-453.
- [14] CHU H. Application of polyimide foam materials in aerospace vehicles[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2006, 36(3): 1-3.
- [15] 吕方, 朱光明, 胡青秀, 等. 玻璃微珠填充改性聚合物研究进展[J]. [玻璃钢/复合材料](#), 2008(3): 53-56.
LV Fang, ZHU Guangming, HU Qiaoping, et al. Advances of glass bead filled polymer composites[J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2008(3): 53-56(in Chinese).
- [16] 窦艳鹏, 孙淑芹, 吴湘锋. 高性能空心玻璃微珠的制备及其表面改性进展[J]. [中国粉体工程](#), 2012(1): 7-13.
DOU Yanpeng, SUN Shuqin, WU Xiangfeng. Progress in preparation and surface treatment of hollow glass beads with high performance[J]. *China Powder Industry*, 2012(1): 7-13(in Chinese).
- [17] 杨庆泉. 环氧树脂/氰酸酯树脂固化反应机理及环氧树脂/玻璃布/玻璃微珠体系力学性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2003.
YANG Qingquan. A study on mechanism of the co-reaction of epoxy and cyanate and the mechanical properties of epoxy/glass cloth/hollow glass-bead blend[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2003(in Chinese).
- [18] 周秋明, 王建华, 田春蓉, 等. 空心玻璃微珠复合聚氨酯泡沫的模塑成型收缩率[J]. [塑料工业](#), 2002, 30(5): 23-24.
ZHOU Qiuming, WANG Jianhua, TIAN Chunrong, et al. Analysis of mechanical properties of UHMWPE composite filled with different filler[J]. [China Plastics Industry](#), 2002, 30(5): 23-24(in Chinese).
- [19] 孙佳慧. 球壳结构轻质树脂基复合材料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
SUN Jiahui. Study on the preparation and properties of spherical shell structure lightweight resin-based composite materials[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2016(in Chinese).

[20] 中国国家标准化管理委员会. 硬质泡沫塑料压缩性能的测定: GB/T 8813—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of of the People’s Republic of China. Rigid cellular plastics: Determination of compression properties: GB/T 8813—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).

[21] 中国国家标准化管理委员会. 塑料负荷变形温度的测定 第2部分: 塑料、硬橡胶和长纤维增强复合材料: GB/T 1634.2—2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
Standardization Administration of of the People’s Republic of China. Plastics: Determination of temperature of deflection under load Part 2: Plastics, ebonite and long-fiber-reinforced composites: GB/T 1634.2—2004[S]. Beijing: China Standards Press, 2004(in Chinese).

[22] 中国国家标准化管理委员会. 塑料用氧指数法测定燃烧行为 第2部分: 室温实验: GB/T 2406.2—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
Standardization Administration of of the People’s Republic of China. Plastics: Determination of burning behavior by oxygen index Part 2: Ambient-temperature test: GB/T 2406.2—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2010(in Chinese).

[23] 中国国家标准化管理委员会. 硬质泡沫塑料燃烧性能试验方法: 垂直燃烧法: GB/T 8333—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of of the People’s Republic of China. Test method for flammability of rigid cellular plastic: Vertical burning method: GB/T 8333—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).

[24] GUO M X. Design of aromatic thermosetting polyester composites for thermally stable devices[D]. Illinois: University of Illinois at Urbana-Champaign, 2014.

[25] 马立, 刘芑, 胡培. PMI泡沫材料在航天器结构中应用的可行性研究[J]. [航天器环境工程](#), 2010, 27(2): 164-168.
MA Li, LIU Peng, HU Pei. Feasibility study of application of PMI foam in spacecraft structure[J]. [Spacecraft Environment Engineering](#), 2010, 27(2): 164-168(in Chinese).

[26] 张翠, 张广成, 陈挺, 等. AN/MAA/AM三元共聚物的合成及性能研究[J]. [热固性树脂](#), 2006, 21(4): 9-13.
ZHANG Cui, ZHANG Guangcheng, CHEN Ting, et al. Synthesis and properties of AN/MAA/AM terpolymer[J]. [Thermosetting Resin](#), 2006, 21(4): 9-13(in Chinese).

[27] 廖前程. 硬质交联聚氯乙烯发泡板材研究制备[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
LIAO Qiancheng. The preparation of rigid cross-linked foamed polyvinyl chloride sheet[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010(in Chinese).