

# 改性空心玻璃微珠对约束层轻量化影响研究

王德威, 温喜梅, 王伟, 李灿刚, 邵春妍, 张晶雪  
(青岛爱尔家佳新材料股份有限公司, 山东 青岛 266100)

**摘要:** 为制备低密度、高模量的轻量化约束阻尼材料, 使用 A187 对空心玻璃微珠表面进行改性处理, 通过扫描电镜观察改性结果。进一步将改性后的空心玻璃微珠加入到约束阻尼涂料中, 通过力学性能、极限氧指数、导热系数、复合损耗因子等测试, 考察改性后的空心玻璃微珠对约束层各项性能的影响。结果表明: A187 可以成功完成表面改性, 随着空心玻璃微珠用量的增加, 约束层密度降低、模量降低、黏度先降低后升高、氧指数提高、导热系数降低。添加 6% 改性空心玻璃微珠后, 弯曲模量保持率为 90.2%, 密度降低 16.67%, 阻尼损耗因子整体温域仅少量降低, 降低约束层密度的同时, 保证了阻尼材料的降噪特性。

**关键词:** 空心玻璃微珠; 密度; 模量; 极限氧指数; 导热系数; 复合损耗因子

**中图分类号:** TQ637 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2024)02-0006-04

## Study on the Effect of Modified Hollow Glass Microspheres on the Lightweight of the Constraint Layer

WANG De-wei, WEN Xi-mei, WANG Wei, LI Can-gang, SHAO Chun-yan, ZHANG Jing-xue  
(Qingdao Air++ New Materials Co., Ltd., Qingdao 266100, Shandong, China)

**Abstract:** In order to prepare lightweight constrained damping material with low density and high modulus, the surface of hollow glass microspheres was modified by A187, and the surface modification results were observed by scanning electron microscopy. Further, the modified hollow glass microspheres were added into the constrained damping coating, and the influence of the modified hollow glass microspheres on the properties of the constrained layer was investigated by the testing mechanical properties, limiting oxygen index, thermal conductivity, composite loss factor, etc. The results show that A187 can modify the surface of hollow glass microspheres. With the increase of the amount of hollow glass microspheres, the density of the constrained layer decreases, the modulus decreases, the viscosity decreases first and then increases, the oxygen index increases, and the thermal conductivity decreases. When 6% modified hollow glass microspheres were added, the bending modulus retention rate was 90.2%, the density was reduced by 16.67%, and the overall temperature range of damping loss factor was reduced only slightly. The noise reduction characteristics of damping material were ensured while the density of constraint layer was reduced.

**Key words:** hollow glass microspheres; density; modulus; limiting oxygen index; thermal conductivity; composite loss factor

## 0 引言

随着国家造船技术的发展, 舰船的功率和速度都

得到了很大的提升, 但是大量的装备在运行过程中会产生振动和噪声, 不仅影响舰船隐蔽性, 还会降低声纳和雷达的探测距离, 极易被发现而遭到打击。常用的减振降噪技术主要有阻尼、吸声、隔声等, 其中使用约束阻尼涂料能够在维持舰船原有设计的情况下实现减振降噪, 是降低设备振动、阻止噪声传播、提高舰船隐身

收稿日期: 2023-02-13

作者简介: 王德威(1989—), 男, 本科, 工程师, 主要从事喷涂聚脲及特种功能材料的研究工作。E-mail: qdwangdewei@126.com。

能力的最有效的手段之一, 敷设约束阻尼涂料作为减振降噪的措施已得到广泛应用<sup>[1-4]</sup>。但是目前阻尼材料密度普遍偏高, 对于舰船的总体质量控制要求不利, 实践证明实现船舶轻量化有助于提高航速、减轻质量并提高功率, 是提高作战能力重要参数之一, 因此有必要开发出轻质阻尼材料, 以满足舰船轻量化设计需求<sup>[5-6]</sup>。

空心玻璃微珠密度低、强度高, 在降低材料密度的同时, 可得到优异的隔热、阻燃等性能<sup>[7-9]</sup>。但作为无机填料, 其表面具有一定的亲水性基团, 而树脂主要为疏水性, 导致树脂与填料间的相容性较差, 直接混合会导致材料性能较差, 需要对其表面进行改性处理以得到性能优良的功能性材料<sup>[10-12]</sup>。目前对改性空心玻璃微珠的研究多应用于复合材料、泡沫、浮力材料等领域, 在阻尼材料方面的应用研究较少<sup>[13-16]</sup>。

约束阻尼涂料由阻尼层和约束层两部分组成, 其中约束层的质量占约束阻尼涂料总体质量的 80% 以上, 因此本文使用 A187 对空心玻璃微珠进行改性, 并将改性后的微珠加入到约束层中, 考察改性空心玻璃微珠对黏度、力学性能、阻燃性能、导热系数及阻尼性能的影响。

## 1 试验部分

### 1.1 主要原料

双酚 A 型环氧树脂(128): 工业级, 台湾南亚化工有限公司; 海因环氧树脂(HY070): 工业级, 广州太古新材料有限公司; 苯基缩水甘油醚(XY692): 工业级, 安徽新远科技有限公司; 腰果酚改性酚醛胺(1102): 工业级, 浙江万盛股份有限公司; 酚醛胺(T31), 工业级, 广州仟安化工有限公司; 氢氧化铝: 工业级, 上海跃江钛白化工制品有限公司; 无水乙醇: 试剂级, 济南利扬化工有限公司; 空心玻璃微珠: 工业级, 3M 中国有限公司; 硅烷偶联剂(A-187): 工业级, 美国迈图高新材料集团; 去离子水: 工业级, 青岛市三凯医学科技有限公司。

### 1.2 试样制备

试样配制: 在搅拌罐中依次加入称量完毕的树脂、活性稀释剂、阻燃剂、改性填料, 使用高速分散机充分混合, 得到 A 组分; 取适量 A 组分, 按照物质的量比 1:1 称取固化剂, 混合均匀。

测试样条制备: 将上述混合料浇注至模具中, 室温固化 4 h 后脱膜, 常温养护 7 d 后进行测试。

### 1.3 空心玻璃微珠改性

S1: 将空心玻璃微珠置于烧杯中, 倒入过量的去离子水, 搅拌 3~5 min, 静置 30 min, 取上层漂浮微珠, 然后将上层漂浮玻璃微珠置于 110 °C 烘箱干燥 2 h。

S2: 按照  $m(\text{硅烷偶联剂}):m(\text{去离子水}):m(\text{无水$

乙醇)=1:1:10 的比例将硅烷偶联剂、去离子水和无水乙醇混合, 制备预混液。

将 S1 和 S2 采用磁力搅拌器混合 1 h, 再将混合物放入 110 °C 烘箱烘烤 2 h, 其中硅烷偶联剂占空心玻璃微珠总量的 2%。烘烤完成后取出样品, 室温冷却, 封存备用。

### 1.4 性能测试

按照 GB/T 2794 标准, 采用旋转黏度计进行黏度测试; 按照 GB/T 9341 标准, 采用万能试验机进行弯曲模量测定; 按照 GB/T 2406.2 标准, 采用 HC-2 型数显氧指数测试仪进行极限氧指数(LOI)测试; 按照 GB/T 10294 标准, 采用全自动导热系数测试仪(防护热板法)进行导热系数测试; 按照 GB/T 16406 标准, 采用悬臂梁测试法进行阻尼材料复合损耗因子测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 空心玻璃微珠表面改性

图 1 为改性前后放大 3 000 倍的空心玻璃微珠 SEM 图。

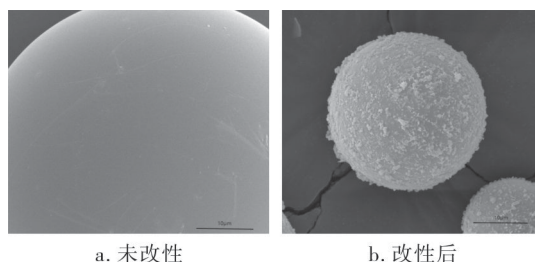


图 1 空心玻璃微珠改性前后 SEM 图

由图 1 可知, 未改性空心玻璃微珠表面无任何包覆, 平整光滑无缺陷。而经过改性处理后, b 图可以明显看到硅烷偶联剂 A187 已完全包覆在微珠表面, 说明已改性成功。

在树脂体系<sup>[1]</sup>基础上, 使用环氧树脂( $m(\text{HY070}):m(\text{128})=7:3$ ), 固化剂( $m(\text{T31}):m(\text{1102})=8:2$ ), 添加环氧树脂量 15% 的 XY692, 添加总量 40% 的氢氧化铝, 添加总量 5% 的空心玻璃微珠(S38HS), 对比改性前后玻璃微珠对弯曲模量的影响, 测试结果见表 1。

表 1 改性与未改性空心玻璃微珠对弯曲模量影响

项目	未添加微珠	添加改性微珠	添加未改性微珠
弯曲模量/MPa	7 510	6 799	6 030

由表 1 可知, 添加未处理的空心玻璃微珠, 弯曲模量下降了 19.7%, 而添加改性后的空心玻璃微珠, 弯曲模量仅降低 9.47%。说明未改性的空心玻璃微珠与树脂基体间基本无化学相互作用, 界面相容性差, 所以导

致模量大幅降低。而改性后的空心玻璃微珠则不同,因为硅烷偶联剂分子上存在两种极性不同的基团,其一端的烷氧基水解反应后与玻璃微珠表面的羟基发生了缩聚反应并形成了稳定的氢键;另一端的环氧基则取向于环氧树脂当中,与固化剂反应形成稳定的化学键,提高界面作用力,从而实现更加稳定的包覆,使得材料内部结构更加致密,所以模量较未改性高。

### 2.2 不同型号空心玻璃微珠对材料密度、黏度及模量的影响

本研究对比不同型号改性空心玻璃微珠对材料密度、黏度及模量的影响,测试结果见表 2。

表 2 不同型号玻璃微珠对约束层性能的影响

型号	密度/ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	抗压强度/ psi	约束层密度/ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	黏度/ ( $mPa \cdot s$ )	弯曲模量/ MPa
S15	0.15	300	1.08	5 464	6 140
K25	0.25	750	1.25	5 106	6 230
S32HS	0.32	6 000	1.32	4 723	6 600
S38HS	0.38	5 500	1.36	4 479	6 799

由表 2 可知,随着空心玻璃微珠密度的提高,约束层的密度随之提高,这是因为空心玻璃微珠密度越高,其粒径越小,相同含量下,填充体积越小,从而导致环氧树脂的量增加,空心玻璃微珠量的减少,因此密度提高。当空心玻璃微珠密度较小时,材料黏度较高,这是因为相同质量下,空心玻璃微珠密度越小,粒径越大,填充率越高,导致树脂流动性降低;而空心玻璃微珠密度越大,粒径较小时,填充率较低,树脂流动性较好。

随着空心玻璃微珠密度的提高,约束层的弯曲模量随之提高,这是因为玻璃微珠密度越小,粒径越大,填充量越大,导致环氧树脂的量较少,可承载的力较小;而玻璃微珠密度越大,粒径越小,填充量越小,环氧树脂的量较多,可承载的力较大。

综合以上研究结果可知,空心玻璃微珠密度越低,制备的约束层密度越低,但是黏度高、弯曲模量低,对于涂装工艺及阻尼性能不利;空心玻璃微珠密度高,制备约束层密度稍高,但是黏度低、模量高,因此选择 S38HS 进行后续研究。

### 2.3 不同含量空心玻璃微珠对密度、黏度、模量的影响

本研究考察不同添加量空心玻璃微珠(S38HS)对材料密度、黏度及模量的影响,测试结果见图 2。

由图 2 可知,随着空心玻璃微珠用量的增加,材料密度随之降低。这是因为随着空心玻璃微珠用量的增加,填充率越来越高,单位体积内树脂与阻燃剂减少,空心玻璃微珠含量增加,导致密度降低。

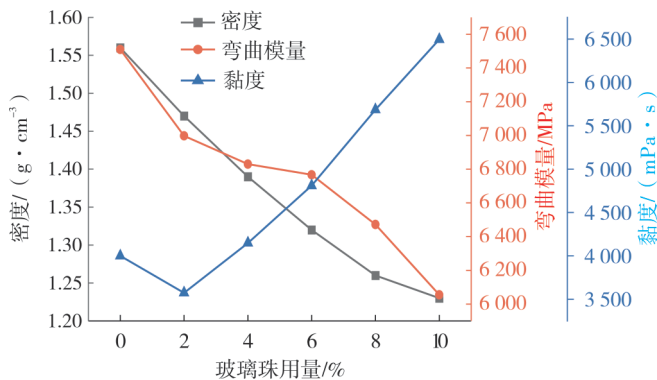


图 2 不同含量空心玻璃微珠对约束层的影响

随着空心玻璃微珠用量的增加,弯曲模量不断降低,添加量 $\leq 6\%$ 时,强度下降较慢,弯曲模量保持率 $> 90\%$ ,而添加量增加至 $10\%$ 时,弯曲模量保持率仅为 $80.6\%$ 。这是因为空心玻璃微珠填充量较小时,可以均匀分散在树脂基体中,使之受力均匀;而填充量较高时,微珠无法完全分散均匀,易形成团聚及应力集中,从而导致模量下降。随着空心玻璃微珠用量的增加,材料黏度先降低后升高。这是因为单独添加氢氧化铝时,体系中条形粒子易相互缠结,使体系黏度增加,而添加空心玻璃微珠后,由于其微观形态为球形,起到“滚珠”作用,有助于解除部分缠结,从而使体系黏度下降,随空心玻璃微珠用量的增加,填充率越来越高,树脂流动性下降,从而导致黏度升高。

### 2.4 不同含量空心玻璃微珠对阻燃性能的影响

本研究考察不同含量空心玻璃微珠(S38HS)对约束层极限氧指数的影响,测试结果见图 3。

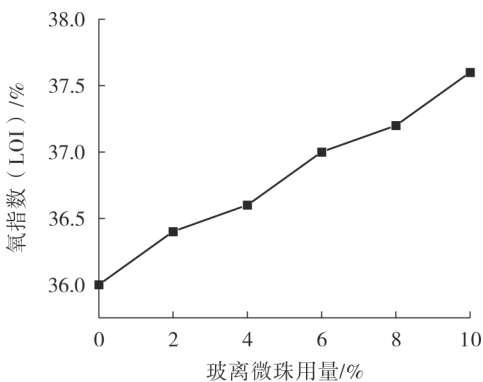


图 3 不同含量空心玻璃微珠对 LOI 的影响

由图 3 可知,空心玻璃微珠从 0 增加至 $10\%$ ,氧指数从 $36.0\%$ 提高至 $37.5\%$ ,材料阻燃性能提高。这是因为空心微珠属于非膨胀型无机填料,约束层单位体积中的树脂含量随着空心微珠添加量的增加而下降,同时由于其特殊的中空结构及自身不燃的特性,可以

有效隔绝热量的传递,起到阻燃效果。

### 2.5 不同含量玻璃微珠对导热系数的影响

本研究考察不同含量空心玻璃微珠(S38HS)对约束层导热系数的影响,测试结果见图4。

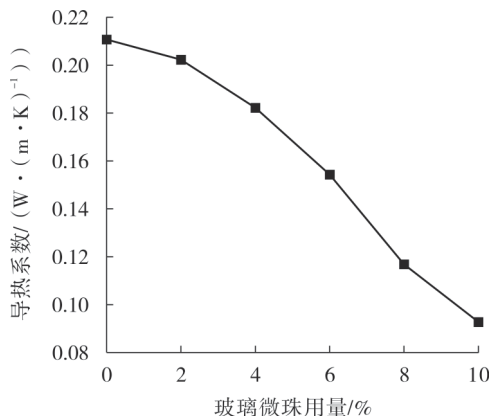


图4 不同含量空心玻璃微珠对导热系数影响

由图4可知,随着空心玻璃微珠用量的增加,约束层导热系数降低,说明空心微珠可以提高约束层隔热性能。这是因为玻璃微珠为空心结构,且内部充斥惰性气体,具有较低的导热性能,防止热量向内部基材表面传递,填充率越高,阻隔效果越好,导热系数越低。

### 2.6 空心玻璃微珠对复合损耗因子的影响

本研究考察添加6%S38HS与未添加玻璃微珠对复合损耗因子的影响,测试结果见表3。

表3 添加空心玻璃微珠对复合损耗因子影响

项目	弯曲模量 /MPa	密度 /(g·cm <sup>-3</sup> )	复合损耗因子		
			-10℃	20℃	50℃
未添加玻璃微珠	7 510	1.56	0.152	0.212	0.096
添加玻璃微珠	6 774	1.30	0.147	0.210	0.090

由表3可知,约束层添加6%S38HS后,弯曲模量保持率为90.2%,密度降低16.67%,阻尼损耗因子整体温域仅少量降低。说明添加玻璃微珠后,可以得到低密度、高模量的轻质化阻尼材料,在大幅降低约束层密度的同时,保证了阻尼材料的降噪特性。

## 3 结语

1)A187可以实现空心玻璃微珠表面改性,并随着微珠用量的增加,约束层密度降低,模量降低,黏度先降低后升高。

2)空心玻璃微珠可以提高约束层的阻燃、隔热性能,随着微珠用量的增加,约束层极限氧指数提高,导热系数降低。

3)添加一定量的改性玻璃微珠,可以得到低密度、

高模量的约束阻尼材料。在同等施工厚度条件下,将明显降低阻尼涂料的施工用量,减少涂料对船体整体质量的影响,对于舰船轻量化设计具有积极意义。

### 参考文献:

[1] 王德威,王伟,温喜梅,等.可喷涂约束阻尼涂料约束层制备研究[J].材料开发与应用,2022,37(4):54-60.

[2] 李德良,王宝柱,刘东晖,等.阻尼材料的发展及其在舰船上的应用[J].现代涂料与涂装,2009,12(2):25-27.

[3] 陈宪刚.浅谈舰船用高分子阻尼材料的现状及应用[J].橡塑资源利用,2022(2):11-14.

[4] 温喜梅,王伟,王宝柱,等.舰船用约束阻尼涂料阻尼层制备影响因素研究[J].化工新型材料,2022,50(S1):364-367.

[5] 陈思均.大型客船轻量化设计研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2021.

[6] 钱江,李楠,史文强.复合材料在国外海军舰船上层建筑上的应用与发展[J].舰船科学技术,2015,37(1):233-237.

[7] 彭丽芬,柳雷,陈伟,等.空心玻璃微珠表面改性对环氧树脂复合材料性能影响研究[J].化学工程与装备,2020(2):41-43.

[8] S Kango, S Kalia, A Celli, et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites A review [J]. Progress in Polymer Science, 2013,38(8):1232-1261.

[9] 秦控狮.中空玻璃微球近期技术发展和应用[J].化工新型材料,2009(9):33-36.

[10] 陈金伟.高性能空心玻璃微珠表面活化探究[J].中国战略新兴产业,2018(44):179-180.

[11] 汪波,黄赤,黄志雄,等.不同偶联剂对空心玻璃微珠/酚醛复合泡沫塑料界面性能的影响[J].材料研究学报,2016,30(3):209-218.

[12] H Gun-Young, J K Soo. Effect of coupling agents on thermal, flow, and adhesion properties of epoxy/silica compounds for capillary underfill applications [J]. Powder Technology, 2012, 230:145-150.

[13] 王杰,郭行洪,王俊.玻璃微珠/环氧树脂复合泡沫材料的力学性能及其理论分析[J].材料科学与工程学报,2021,39(6):975-980.

[14] 李想,李仙会,马颖琦.环氧树脂/空心玻璃微珠泡沫材料性能研究[J].工程塑料应用,2016,44(4):31-34.

[15] 王瑛,段景宽,杨小瑞,等.环氧树脂/空心玻璃微珠复合浮力材料制备及性能[J].工程塑料应用,2020,48(9):44-48.

[16] 杨东杰,马志超,郑劲东,等.空心玻璃微珠对阻尼固体浮力材料力学性能影响研究[J].材料开发与应用,2021,36(5):45-50.