

Модификация эпоксидно-новолачных композиций с помощью стеклянных микросфер и изучение свойств материалов на их основе

Modification of epoxy-novolac compositions using glass microspheres and study of the properties of materials based on them

Я.В. СТАРШОВА, Д.А. ПАНФИЛОВ

Y.V. STARSHOVA, D.A. PANFILOV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия
Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia
panfilov-da@yandex.ru

Рассмотрены физико-механические, морфологические и эксплуатационные свойства полимерных конструкционных материалов на основе эпоксидно-новолачных олигомеров, наполненных стеклянными микросферами. Изучена возможность регулирования плотности сферопластиков варьированием количества и размеров частиц стеклосфер, сохраняя при этом хорошие физико-механические свойства материалов.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, сферопластики, эпоксидно-новолачная матрица, стеклянные микросферы, кажущаяся плотность, физико-механические свойства

The physicomachanical, morphological and operational properties of polymer structural materials based on epoxy-novolac oligomers filled with glass microspheres are considered. The possibility of regulating the density of spheroplastics by varying the number and sizes of glass spheres while maintaining good physical and mechanical properties of the materials has been studied.

Keywords: polymer composite materials, spheroplastics, epoxy-novolac matrix, glass microspheres, apparent density, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-15-18

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на данный момент считаются одними из самых перспективных видов пластмасс на промышленном рынке. Уже сейчас они составляют серьезную конкуренцию железобетону, металлу, дереву. В настоящее время ведутся интенсивные исследования в области ПКМ, связанные с применением различных наполнителей с целью модификации свойств композитов. Например, введение в полимеры такого наполнителя, как микросферы различного состава, позволяет получать композиты, называемые сферопластиками. Сферопластики сочетают в себе низкие плотность и теплопроводность с высокими прочностными характеристиками, что обуславливает их широкое применение в судо- и авиастроении [1].

Так как ПКМ на основе эпоксидной и эпоксидно-новолачной матриц обладают отличными техническими характеристиками: высокой прочностью, химической стойкостью, хорошей адгезией, замечательными диэлектрическими характеристиками, особое внимание было обращено на ПКМ на основе эпоксидно-новолачной матрицы. Эпоксидно-новолачные пенопласты марки ПЭН, разработанные на кафедре химической технологии полимеров Санкт-Петербургского Государственного Технологического института (Технического университета), являются уникальными высокопрочными жесткими конструкционными пенами, превосходящими по своим физико-механическим характеристикам и эксплуатационным свойствам большинство аналогов [2].

Пеноматериалы марки ПЭН изготавливаются на основе эпоксидно-новолачного блок-соолигомера (ЭНБС), полученного сплавлением эпоксидной смолы и новолачной фенолформальдегидной смолы.

Основным порообразователем при производстве пеноматериалов является порофор, но он является достаточно дорогостоящим компонентом, поэтому современные исследования направлены на выявление способов его замены или уменьшения его количества в составе композита.

Микросферы различного происхождения и состава являются самыми популярными представителями сферических наполнителей, при введении в материал они формируют регулярную закрытопористую структуру, а потому в теории они способны пол-

ностью или частично заменить порофоры. Микросферы представляют собой сыпучие мелкодисперсные порошки, состоящие из полых тонкостенных сферических частиц. Образование данного наполнителя происходит путем вспенивания отдельных частиц шихты, основными компонентами которой являются кремнезем, кальцинированная сода, борная кислота, оксид кальция, глинозем и сульфат натрия, или капель распыленного раствора при их термической обработке [3].

Стеклянные микросферы – инертные сферические частицы, сырьем для которых выступают природные минералы, отличаются повышенной твердостью. Они были разработаны для снижения себестоимости пластиков, а также для увеличения объема и снижения массы и плотности готового изделия. Уменьшение плотности состава связано с тем, что, несмотря на большую плотность стекла по сравнению со смолой, микросферы содержат полости, заполненные воздухом, при учете объема которых конечная плотность состава уменьшается [4].

Введение данного наполнителя в полимерные матрицы оказывает существенное влияние на физико-механические свойства получаемого композита. Известно, что стеклосферы обладают невысоким коэффициентом линейного расширения, а материал, полученный на их основе, обладает стойкостью к тепловому удару и повышенными прочностными характеристиками [5].

Стоит отметить, что микросферы с различным средним диаметром частиц по-разному влияют на физико-механические свойства композитов, поэтому в ходе работы были использованы марки микростеклосфер из боросиликатного стекла, отличающиеся показателями насыпной плотности и размером частиц: ПСМ-20, ПСМ-37, ПСМ-6000 (ТУ 23.19.22-001-39520448-2019) [6, 7]. Основными оцениваемыми параметрами выступили кажущаяся плотность, разрушающее напряжение при сжатии и изгибе, водо- и бензопоглощение. Также было обращено внимание на морфологическую структуру полученного материала.

Для испытаний были изготовлены опытные образцы, процесс происходил в несколько этапов. Первой стадией приготовления композитов является подготовка порошкового полуфабриката на

основе терморезистивного ЭНБС, аминного катализатора отверждения и пенорегулятора на основе олигоэфирсилоксана путем перемешивания ингредиентов в шаровой мельнице.

Далее при помощи перемешивания в мельнице с резиновыми шарами были введены стеклянные микросферы трех марок в различных количествах.

Так как материалы, в которых в качестве наполнителей были использованы стеклосферы марки ПСМ-20, по структуре и свойствам были больше похожи на пеноматериалы, было принято решение сочетать их с порофором марки ЧЗХ-57 (ТУ 113-03-365-85), который вводился одновременно со стеклосферами.

Финальная стадия представляет собой отверждение в течение шести часов при 110°C в закрытых металлических формах и изготовление механической обработкой образцов необходимых размеров (прямоугольные параллелепипеды с разным соотношением длин сторон) для испытаний на сжатие, изгиб и определения водо- и бензопоглощения.

*Изучение свойств ПКМ,
не содержащих химический порообразователь*

Кажущаяся плотность материалов была определена по методике, описанной в ГОСТ 409-2017. В ходе работы было выяснено, что данный показатель уменьшается с увеличением содержания наполнителя (рис. 1). Стоит отметить, что стеклосферы с меньшей насыпной плотностью и большим диаметром частиц (они представлены маркой ПСМ-20) снижают плотность гораздо существеннее.

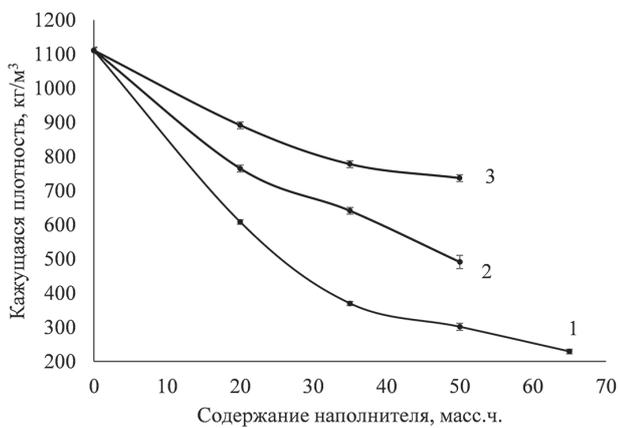


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности образцов наполненных эпоксидно-новолачных материалов от содержания стеклосфер марки: 1 – ПСМ-20; 2 – ПСМ-37; 3 – ПСМ-6000.

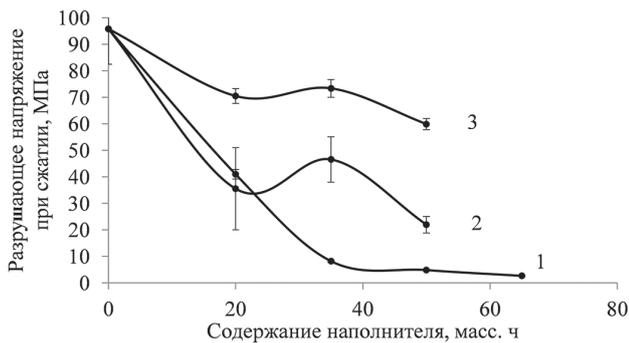


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии образцов наполненных эпоксидно-новолачных материалов от содержания стеклосфер марок: 1 – ПСМ-20; 2 – ПСМ-37; 3 – ПСМ-6000.

Также исследования показали, что при увеличении содержания наполнителя снижается разрушающее напряжение при сжатии (испытания по ГОСТ 23206-2017), которое способны выдержать материалы (рис. 2), однако такие значения все еще считаются достаточно высокими для ПКМ и превышают значения, характерные для пенопластов ПЭН-И. Интересно заметить, что зависимости для образцов, в которые вводили стеклосферы с большей насыпной плотностью, имеют экстремумы в точке оптимального наполнения – 35 масс.ч., в то время как прочность образцов, наполненных стеклосферами марки ПСМ-20, уменьшается более равномерно. Это можно связать с тем, что при увеличении диаметра микросфер уменьшается толщина стенок ячеек испытываемых образцов, и, как следствие, снижается их механическая прочность.

Аналогично было выявлено, что при увеличении содержания наполнителя в ПКМ разрушающее напряжение при изгибе (испытания по ГОСТ 18564-2017) уменьшается (рис. 3).

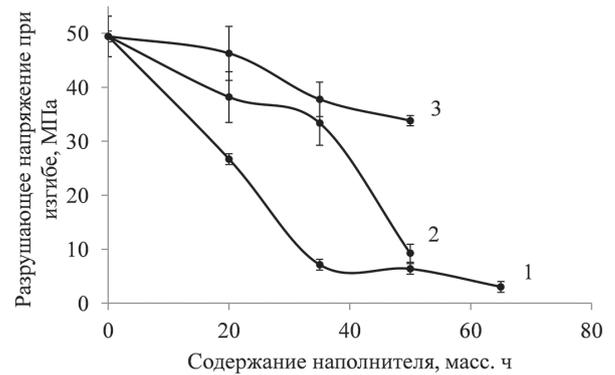


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения при изгибе образцов наполненных эпоксидно-новолачных материалов от содержания наполнителя стеклосфер марок: 1 – ПСМ-20; 2 – ПСМ-37; 3 – ПСМ-6000.

Водо- и бензопоглощение являются важными показателями композитных материалов. Было принято решение проводить данное исследование на образцах материала, для получения которого были использованы стеклосферы марки ПСМ-20. Это решение было принято на основании того, что такой материал по своей структуре был наиболее приближен к стандартному пеноматериалу марки ПЭН-И-150.

Из графиков, представленных на рисунках 4 и 5, можно сделать вывод, что увеличение содержания стеклосфер приводит к повышению водо- и бензопоглощения. Предположительно, объяснить это можно тем, что с повышением количества микросфер в составе композита повышается количество микродефектов макроструктуры, приводящее к образованию дополнительных пор и полостей, и снижается плотность, следовательно, и способность поглощать жидкости увеличивается.

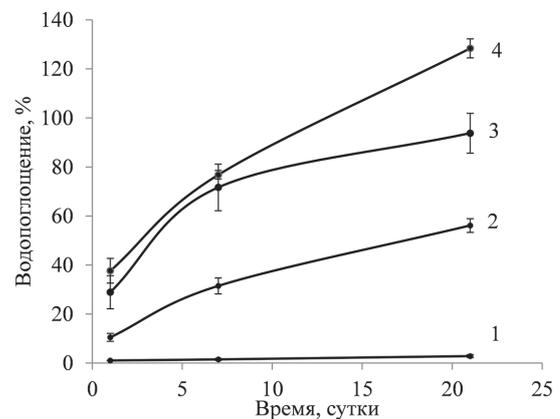


Рис. 4. Изменение водопоглощения во времени для образцов эпоксидно-новолачных материалов, наполненных стеклосферами марки ПСМ-20 с содержанием: 1 – 20 масс.ч.; 2 – 35 масс.ч.; 3 – 50 масс.ч., 4 – 65 масс.ч.

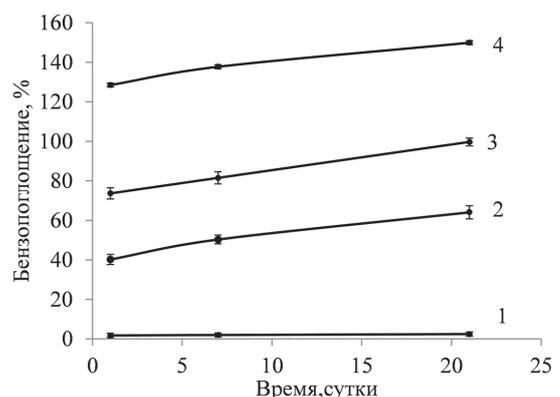


Рис. 5. Изменение бензопоглощения во времени для образцов эпоксидно-новолачных материалов, наполненных стеклосферами марки ПСМ-20 с содержанием: 1 – 20 масс.ч.; 2 – 35 масс.ч.; 3 – 50 масс.ч.; 4 – 65 масс.ч.

Также был проведен анализ морфологической структуры. С использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были исследованы образцы сферопластиков, наполненных разным количеством стеклосфер, отличающихся друг от друга по размеру. В методе СЭМ могут быть использованы детекторы, дающие разнообразную информацию о поверхности изучаемого образца. Так, детектор вторичных электронов SE позволяет определить морфологию поверхности, а детектор обратно отраженных электронов BSE дает возможность точнее увидеть разницу между компонентами образца и распределение наполнителя в матрице.

На рисунках 6–9 представлены изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Видно, что распределение наполнителя достаточно равномерное, крупных агломератов не наблюдается. При сравнении микрофотографий можно заметить, что использование микросфер меньшего диаметра (PCM-6000) обеспечивает лучшее распределение наполнителя в объеме матрицы, чем и объясняется большая плотность и прочность соответствующего материала.

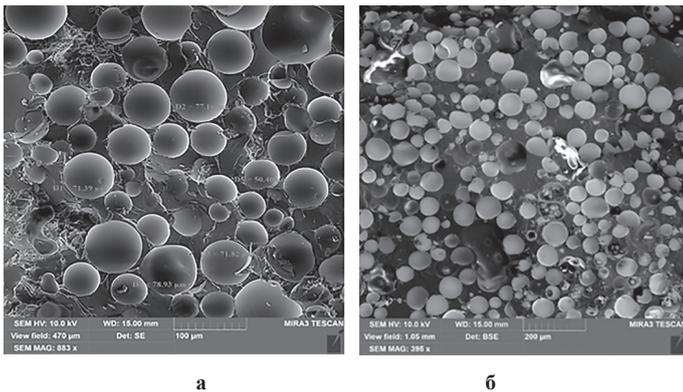


Рис. 6. Микрофотографии сферопластика, наполненного 20 масс.ч. стеклосфер марки PCM-20: а – детектор SE; б – детектор BSE.

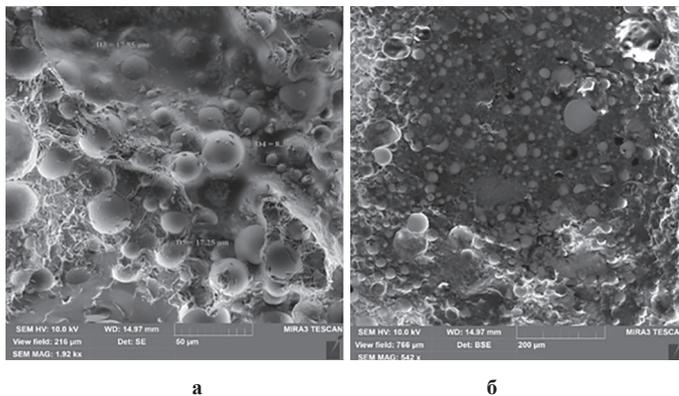


Рис. 7. Микрофотографии сферопластика, наполненного 50 масс.ч. стеклосфер марки PCM-6000: а – детектор SE; б – детектор BSE.

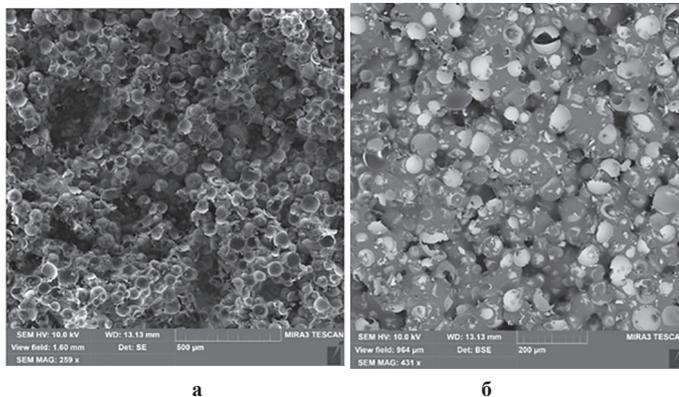


Рис. 8. Микрофотографии сферопластика, наполненного 50 масс.ч. стеклосфер марки PCM-20: а – детектор SE; б – детектор BSE.

Изучение свойств ПКМ,

содержащих микростеклосферы и химический порообразователь

По результатам проведенных экспериментов было выявлено, что наименее плотный материал получается при введении стеклосфер с меньшей насыпной плотностью. Поэтому было принято решение

одновременно использовать порофор марки ЧХЗ-57 и микросферы марки PCM-20, при этом сокращая содержание порофора в 2 и 4 раза относительно его количества в рецептуре пеноматериала ПЭН-И-150, что составляет 1,37 масс. ч. и 0,69 масс. ч.

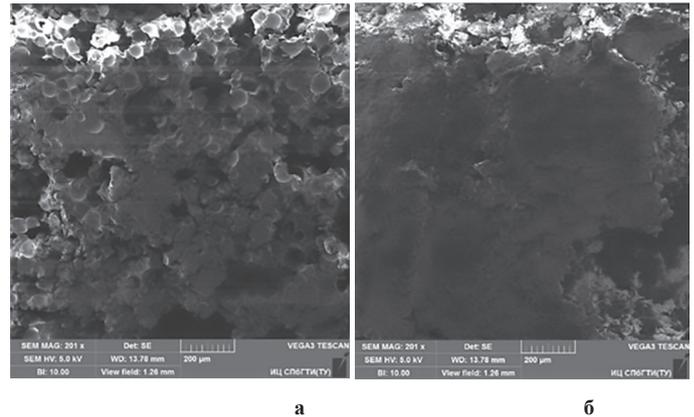


Рис. 9. Микрофотографии сферопластика, полученные с использованием детектора SE: а – наполнение 35 масс.ч. PCM-20; б – наполнение 50 масс.ч. PCM-37.

На рис. 10 представлена зависимость кажущейся плотности эпоксидно-новолачных материалов, имеющих в своем составе порофор, от содержания стеклосфер. Видно, что, если плотность образцов, содержащих 0,69 масс.ч. порообразователя, снижается плавно и изменяется несущественно при содержании микросфер от 35 до 50 масс.ч., то зависимость плотности образцов, содержащих 1,37 масс.ч. порообразователя, носит экстремальный характер. Таким образом, при введении 35 масс.ч. микросфер достигается оптимальное соотношение плотности и физико-механических характеристик материала.

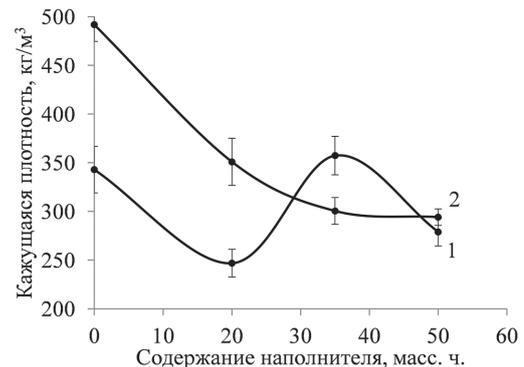


Рис. 10. Зависимость кажущейся плотности образцов композиций, полученных с использованием порофора (1 – 1,37 масс.ч.; 2 – 0,69 масс.ч.), от содержания стеклосфер марки PCM-20.

Комбинирование порофора со стеклосферами ожидаемо позволяет сильнее снизить плотность композита.

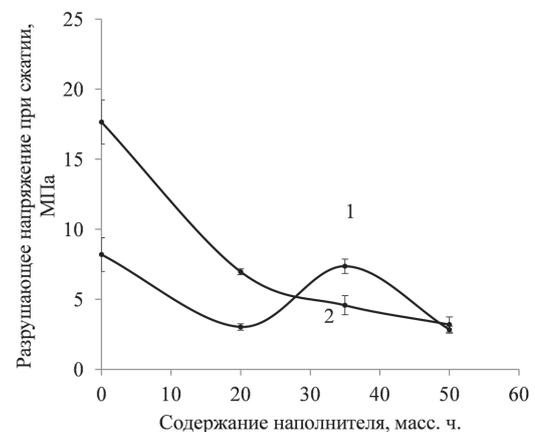


Рис. 11. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии образцов композиций, полученных с использованием порофора (1 – 1,37 масс.ч.; 2 – 0,69 масс.ч.), от содержания стеклосфер марки PCM-20.

Анализ зависимости разрушающего напряжения при сжатии образцов композиции от содержания стеклосфер PCM-20 (рис. 11)

показывает, что введение порофора в количестве 1,37 масс.ч. приводит к появлению экстремальной зависимости с точкой оптимального наполнения 35 масс.ч.

Анализ данных, полученных для зависимости разрушающего напряжения при изгибе от содержания стеклосфер, позволил сделать вывод, что ввод порофора в композицию в малых количествах позволяет получить более линейную зависимость, а при увеличении его количества наблюдается экстремальная зависимость (рис. 12). Точкой оптимального наполнения является содержание наполнителя 35 масс.ч. Учитывая результаты, приведенные выше, можно утверждать, что материал с содержанием порофора 1,37 масс.ч. и стеклосфер 35 масс.ч. на 100 масс.ч. порошкового полуфабриката является оптимальным по прочностным характеристикам.

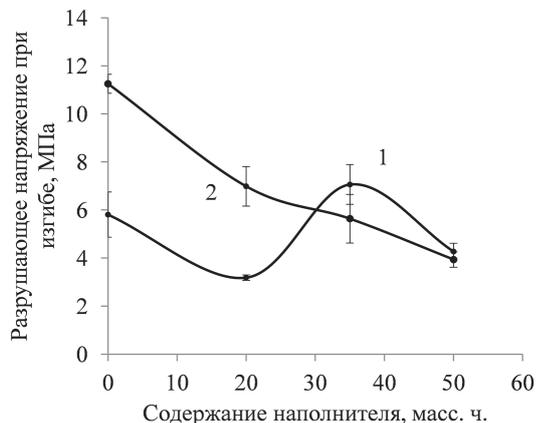


Рис. 12. Зависимость разрушающего напряжения при изгибе образцов композиций, полученных с использованием порофора (1 – 1,37 масс.ч.; 2 – 0,69 масс.ч.), от содержания стеклосфер марки ПСМ-20.

При сравнении данных в точке оптимального наполнения для образцов композиций, полученных с использованием порофора и без него (рис. 2 и 3), можно заметить, что прочностные характеристики у них примерно одинаковы, хотя плотность у первых все же немного ниже.

На рисунках 13 и 14 представлены графики, анализируя которые, можно прийти к выводу, что введение небольшого количества порофора ожидаемо повышает водо- и бензопоглощение, однако с увеличением его содержания водопоглощение практически не меняется, а бензопоглощение даже снижается, что, предположительно, можно связать со следующим фактом: введение достаточного количества порофора позволяет обеспечить более равномерное распределение микросфер в объеме материала, снижение внутренних напряжений и уменьшение количества структурных микродефектов.

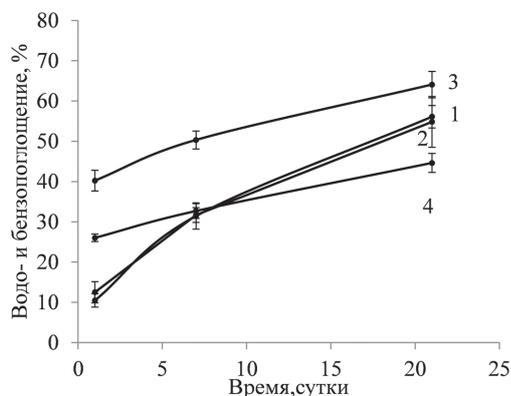


Рис. 13. Зависимость водопоглощения (1 и 2) и бензопоглощения (3 и 4) образцов композиций, содержащих 35 масс. ч. ПСМ-20 (1–4) и 1,37 масс. ч. порофора (2 и 4), от времени экспозиции.

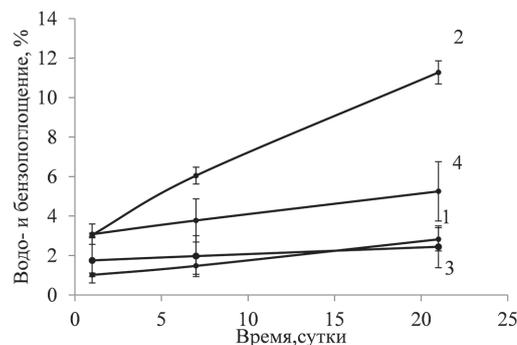


Рис. 14. Зависимость водопоглощения (1 и 2) и бензопоглощения (3 и 4) образцов композиций, содержащих 20 масс. ч. ПСМ-20 (1–4) и 0,69 масс. ч. порофора (2 и 4), от времени экспозиции.

Таким образом, стеклянные микросферы являются хорошим наполнителем для улучшения прочностных характеристик ПКМ. Исследования в этой области будут продолжаться, но уже сейчас можно сказать, что такие добавки востребованы для модификации физико-механических свойств полимерных композиционных материалов, а также являются достойной заменой порофорам.

Литература

1. Яковенко Т.В., Ярулина Г.К., Гарустович И.В., Шишилов О.Н., Мельников Н.О. Сферопластики как термоизолирующие защитные материалы промышленного назначения // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. №8. С. 71–73.
2. Дворко И.М. Эпоксидные одноупаковочные композиции и пенопласты на их основе (обзор) // Пластические массы. 2004. №3. С. 36 – 39.
3. Аристова Е.Ю., Денисова В.А., Дрожжин В.С., Куваев М.Д., Куликов С.А., Максимова Н.В., Пикулин И.В., Потемкин Г.А., Редюшев С.А., Самсонов Г.Ю., Скорочкин Ю.В. Композиционные материалы с использованием полых микросфер // Авиационные материалы и технологии. 2018. №1 (50). С. 52–57.
4. Старшова Я.В., Панфилов Д.А. Применение микросфер для регулирования свойств полимерных композиционных материалов // Пластические массы. – 2023. №5–6. С. 37–40.
5. Серик В.О., Черенков Е.Д., Головина Е.А. Дисперсно-наполненные материалы в промышленности // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 90-летию юбилею академика Саковича Г.В., Бийск, 19–21 мая 2021 г. / Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова. Бийск. 2021. С. 162–165.
6. Стеклянная микросфера: описание. URL: <https://microsphere.info/product/psm-20/#tab-description> (дата обращения 20.09.2023).
7. Стеклянная микросфера: описание. URL: <https://microsphere.info/product/psm-37/#tab-description> (дата обращения 20.09.2023).