Зависимость свойств пеноэпоксидов от состава композиции

Dependence of the properties of epoxy foams on the composition

М.Б. АЛИКИН, Ю.В. ПОЛЯКОВА, Д.А. ПАНФИЛОВ, И.М. ДВОРКО

M.B. ALIKIN, YU.V. POLYAKOVA, D.A. PANFILOV, I.M. DVORKO

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

Рассмотрены особенности технологического процесса получения пенопластов на основе эпоксидной смолы. Изучено влияние концентрации компонентов композиции на физико-механические свойства и морфологию образующихся материалов. Приведены результаты исследования физико-механических свойств разработанных пеноэпоксидов. Показана возможность получения пеноматериалов с регулируемыми в широком диапазоне эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: эпоксидные пеноматериалы, свойства пеноматериалов, гель-фракция

The features of the technological process of obtaining foams based on epoxy resin are considered. The influence of the concentration of the components of the composition on the physical and mechanical properties and morphology of the resulting materials is studied. The results of the study of the physical and mechanical properties of the developed epoxy foams are presented. The possibility of obtaining foams with a wide range of adjustable performance properties is shown.

Keywords: epoxy foams, properties of foams, gel skeleton

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-8-10

Введение

Эпоксидные смолы широко используются в качестве связующего для производства высокопрочных композиционных материалов, заливочных и пропиточных компаундов, покрытий и клеев, для изготовления стеклопластиков и пресс-материалов, применяемых в автомобильной, электронной, аэрокосмической и морской промышленности [1]. Их особенность и преимущество состоит в комплексе высоких прочностных, теплофизических, диэлектрических, адгезионных и влагозащитных показателей, химической стойкости, устойчивости к вибрационным и небольшим ударным нагрузкам, малой усадки при отверждении и высокой смачивающей способности [2].

Большой практический интерес представляет разработка эпоксидных заливочных вспенивающихся композиций, не требующих особых условий для их отверждения и не содержащих токсичных газообразователей. Такие пены интересны для использования в качестве герметизирующих заполнителей для электронного оборудования, в судостроении, а также в качестве теплоизоляции, наносимой на трубы при добыче полезных ископаемых при пониженных температурах [3–5].

Пенокомпозиции могут быть получены путем введения микросфер в эпоксидную матрицу для создания контролируемого распределения газонаполненных ячеек. Синтактические эпоксидные пены имеют определенную плотность, однако она обычно выше, чем у пеноэпоксидов, полученных с помощью химических или физических пенообразователей [6]. Вспенивание с помощью физических пенообразователей происходит путем испарения низкокипящих жидкостей (бутан, пентан, низшие хлорфторуглероды) или газов (азот, углекислый газ) при изменении температуры и/или давления [7].

Эпоксидные пены можно легко получить с помощью химических газообразователей. Во время экзотермического процесса отверждения пенообразователь вступает в реакцию с отвердителем и выделяется газ, поэтому вспенивание происходит одновременно с образованием трехмерной полимерной структуры через аминогруппы [4]. Регулируя содержание компонентов композиции, можно получать пены с различной плотностью и свойствами.

Известны примеры [8, 9], где при увеличении количества отвердителя повышается однородность микроэлементов, снижается их размер, а форма становится близкой к сферической. Эпоксидная

матрица с большим количеством отвердителя имеет более высокую вязкость на той же стадии вспенивания, что предотвращает чрезмерное расширение и деформацию ячеек.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния концентрации компонентов в эпоксидной заливочной композиции на физико-механические характеристики и морфологию пеноматериалов на ее основе.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали эпоксидно-диановую смолу марки ЭД-20 на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана, поставленную компанией Chimex Ltd (Россия). В качестве отвердителя применяли смесь аминов марки ПЭПА, содержащую диэтилентриамин, триэтилентетрамин, тетраэтиленпентамин, пентаэтиленгексамин, гексаэтиленгептамин, производства Chimex Ltd (Россия). В качестве пенорегулятора был выбран блок-сополимер олигосилоксана и олигоэфирполиолов марки Пента-483.

Кажущуюся плотность определяли по ГОСТ 409–2017 и рассчитывали по формуле (1):

$$\rho = m/V \quad (1)$$

где m – масса образца, кг; V – объем образца, м^3 .

Определение разрушающего напряжения при сжатии проводилось по ГОСТ 23206-2017 на разрывной машине Shimadzu AG-X Plus при скорости травессы 10 мм/мин. Для испытания использовали не менее трех образцов кубической формы с ровной поверхностью и длиной ребра 30 ± 3 мм.

Размер и форму ячеек пеноматериалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Tescan Vega 3 SBH. Размер пор оценивали по полученному изображению поперечного сечения с помощью программного обеспечения Oxford Aztec.

Содержание остаточных мономеров и низкомолекулярных веществ в пеноэпоксиде определяли с помощью метода экстракции ацетоном в аппарате Сокслета. Исследуемые образцы вспененной эпоксидной смолы измельчали, брали навеску массой $(1,00 \pm 0,01)$ г и помещали ее в гильзу из фильтровальной бумаги.

Во время процесса экстрагирования, который проводится в температурном диапазоне от 65 до 75°C в течение 8 часов, непрореагировавшая часть смолы (золь-фракция) растворяется в ацетоне

и удаляется из объема пеноматериала. Содержание гель-фракции определяется по формуле (2):

$$H = \left(1 - \frac{m_{01} - m_{02}}{m_H}\right) \cdot 100\% \quad (2)$$

где m_{01} – масса навески вместе с фильтровальной бумагой до экстрагирования, г; m_{02} – масса навески вместе с фильтровальной бумагой после экстрагирования, г; m_H – масса навески, г.

Результаты и их обсуждение

Эпоксидную смолу комнатной температуры смешивали с аминным отвердителем, варьируя его количество от 15 до 20 масс.ч. Вспенивающий агент добавляли после предварительного периода выдержки смеси, равного 10 минутам при комнатной температуре, также изменяя его количество от 5 до 9 масс.ч.

Вспенивание и отверждение материала начиналось моментально после смешения. В ходе реакции вспенивающий агент реагирует с аминогруппами отвердителя и выделяется газ. Таким образом, вспенивание происходит одновременно с образованием трехмерной полимерной сетки. Во избежание попадания пыли и прямых солнечных лучей образцы помещали в затемненный бокс на 24 ч. За этот период происходило увеличение объема образца в несколько раз.

Пеноэпоксиды были получены в соответствии с разработанной рецептурой [4]. Результаты эксперимента по определению содержания гель-фракции в пеноматериалах представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание гель-фракции пеноэпоксидов в зависимости от содержания отвердителя.

№ образца	Содержание отвердителя, масс.ч.	Содержание гель-фракции, %
1	15	80,5–81,4
2	16	82,3–83,4
3	17	84,4–85,8
4	18	86,4–86,6
5	19	87,9–88,5
6	20	89,5–91,9

Согласно экспериментальным данным, увеличение количества отвердителя приводит к возрастанию содержания гель-фракции на 8,1–11,4%, что свидетельствует о росте глубины сшивки эпоксидной композиции.

Исследовано влияние содержания отвердителя на механические свойства пен. Кажущаяся плотность и разрушающее напряжение при сжатии приведены на рис. 1–2.

С увеличением содержания отвердителя плотность и механические свойства пеноматериалов возрастали от 190 до 240 кг/м³ и от 2,8 до 4,7 МПа соответственно. Увеличение содержания отвердителя является эффективным способом оптимизации эпоксидной пены. Однако количество вводимого сшивающего агента ограничено, а его чрезмерное введение приводит к увеличению гель-фракции и снижению эластичности материала, что наглядно видно на рис. 1 (пенопласт с максимальным содержанием отвердителя разрушается до достижения 10% деформации).

Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии от деформации образца с содержанием отвердителя: 1 – 15 масс.ч.; 2 – 16 масс.ч.; 3 – 17 масс.ч.; 4 – 18 масс.ч.; 5 – 19 масс.ч.; 6 – 20 масс.ч.

- ▲ Разрушающее напряжение при сжатии, МПа
- Кажущаяся плотность, кг/м³

Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности пеноэпоксидов и разрушающего напряжения при сжатии от количества введенного отвердителя.

Анализ результатов физико-механических испытаний полученных пеноматериалов свидетельствует об уменьшении их прочностных характеристик при уменьшении средней кажущейся плотности и увеличении содержания вспенивающего агента (рис. 3–4).

Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии от деформации образца с содержанием вспенивающего агента: 1 – 5 масс.ч.; 2 – 7 масс.ч.; 3 – 9 масс.ч.

- ▲ Разрушающее напряжение при сжатии, МПа
- Кажущаяся плотность, кг/м³

Рис. 4. Зависимость кажущейся плотности пеноэпоксидов и разрушающего напряжения при сжатии от количества вспенивающего агента.

Результаты проведенных исследований разработанных пенопластов показывают, что изменение концентрации веществ в композиции оказывает большое влияние на кажущуюся плотность пеноматериала, что, в свою очередь, отражается на его физико-механических свойствах. Изучение данных зависимостей позволяет определить оптимальное содержание компонентов в композиции.

Свойства пенопластов напрямую связаны с их структурой, поэтому важной характеристикой таких материалов являются форма и размер ячейки, а также конфигурация безъячеистого пространства полимерной матрицы. Микрофотографии поверхностей эпоксидных пеноматериалов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), позволили определить данные характеристики в зависимости от содержания вспенивающего агента и отвердителя (рис. 5–7).

Рис. 5. Микрофотография образца пеноматериала с содержанием вспенивающего агента 5 масс.ч.

Рис. 6. Микрофотография образца пеноматериала с содержанием вспенивающего агента 7 масс.ч.

Рис. 7. Микрофотография образца пеноматериала с содержанием вспенивающего агента 9 масс.ч.

Ячейки, в основном закрытые, имеют форму, близкую к сферической, а их средний размер тем больше, чем выше содержание вспенивающего агента. В ряду от 15 до 20 масс.ч. отвердителя изменение размеров ячеек пеноматериалов незначительно.

Заключение

Получены эпоксидные пеноматериалы с различным содержанием отвердителя и вспенивающего агента, изучены их физико-механические свойства. Выявлено влияние концентрации компонентов на кажущуюся плотность, напряжение при сжатии и размер ячеек пеноматериалов.

Методом сканирующей электронной микроскопии изучена структура материала, ячейки, в основном закрытые, имеют форму, близкую к сферической, а их размер увеличивается с повышением содержания вспенивающего вещества.

Увеличение содержания отвердителя усиливает механические свойства пеноматериалов. Прочность и содержание гель-фракции возросли с увеличением содержания отвердителя от 2,8 до 4,7 МПа и от 80,5 до 91,9% соответственно. Однако введение 20 масс.ч. отвердителя значительно сказывается на эластичности материала, и разрушение происходит до достижения 10% деформации.

Литература

1. Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов / Под общей редакцией Н.А. Лаврова — СПб.: Профессия, 2011. — 344 с.
2. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Шульгина Э.С., Лавров Н.А., Дворко И.М., Сивцов Е.В., Крыжановская Ю.В., Семенова А.Д. Технология полимерных материалов / СПб.: Профессия, 2011. — 544 с.
3. Cavaşin M., Giannis S., Salvo M. Mechanical and thermal characterization of an epoxy foam as thermal layer insulation for a glass fiber reinforced polymer // Inc. J. Appl. Polym. Sci. 2018. Issue 47 P.
4. Alikin M.B., Panfilov D.A., Lavrov N.A., Dvorko I.M., Polyakova Yu.V., Litosov G.E. The Effect of the Dynamic Viscosity of an Epoxide Compound on the Properties of Foam Materials Obtained on Its Basis // Polymer Science, Series D. — 2021. Vol. 14, No.1, pp. 4–7.
5. Xun Fan, Guangcheng Zhang, Qiang Gao. Highly expansive, thermally insulating epoxy/Ag nanosheet composite foam for electromagnetic interference shielding // Chemical Engineering Journal. — 2019. — V. 372. — P. 191–202.
6. Chen K., Tian C., Lu A. Effect of SiO₂ on rheology, morphology, thermal and mechanical properties of high thermal stable epoxy foam // Journal of Applied Polymer Science. — 2014. — V. 131. — 40068.
7. Mondy A.A., Rao A.A., Moffat H. Structural epoxy foams // Epoxy Polymers: New Materials and Innovations. — 2010. — с. 303–324.
8. Chang Y., Luo Y., Xu C., Zhao J. Polysilazane as a new foaming agent to prepare high-strength, low-density epoxy foam // Royal Society open science. — 2019. — 6(5). — 182119.
9. Lee S.H., Song H.Y., Kim D.G. Investigation of Foaming Cell Development for Epoxy Resin with Blowing // Macromolecular Research. — 2017. — V. 25 — I. 4. — P. 325–334.