

Исследование влияния полых корундовых микросфер на физико-механические характеристики пенополиимидов

Study of the effect of hollow corundum microspheres on the physical and mechanical characteristics of polyimide foams

А.С. РОДИН, Г.Э. ЛИТОСОВ, И.М. ДВОРКО, Д.А. ПАНФИЛОВ, Н.А. ЛАВРОВ

A.S. RODIN, H.E. LITOSOV, I.M. DVORKO, D.A. PANFILOV, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia

andrearodin@mail.ru

Проведено изучение пенополиакрилимидов, полученных на основе композиций гидрогелей полиакриламида, содержащих в качестве наполнителей полые корундовые микросферы. Исследовано влияние наполнителей на физико-механические свойства и термостойкость пенополиакрилимидов. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена структура и морфология полученных пеноматериалов, установлен средний размер ячеек.

Ключевые слова: полиакриламид, пеноматериал, полые корундовые микросферы, СЭМ, физико-механические свойства, щавелевая кислота, пенополиакрилимид, конструкционные материалы

The study of polyacrylimide foams based on compositions of polyacrylamide hydrogels containing hollow corundum microspheres as fillers was carried out. The effect of fillers on the physical and mechanical properties and thermal stability of polyacrylimide foams has been studied. The structure and morphology of the obtained foam materials were studied by scanning electron microscopy, and the average cell size was established.

Keywords. Polyacrylimide, foam material, hollow corundum microspheres, SEM, physical and mechanical properties, oxalic acid, polyacrylimide foam, structural materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-34-36

С целью расширения номенклатуры изделий из полимерных материалов, повышения их эксплуатационной стабильности и областей применения ведется поиск новых компонентов. Одним из перспективных направлений решения этой проблемы является использование микросфер [1]. Наибольший интерес представляют полые микросферы из алюмосиликатного стекла [2, 3]. Полые микросферы имеют низкую плотность, удовлетворительную термостойкость, теплоизоляционные свойства, сопротивление давлению и ударопрочность, а также обеспечивают повышение физико-механических свойств в отношении стабильности размеров и формуемости по сравнению с обычными наполнителями. Поэтому они используются для повышения технологичности при формировании деталей, включая формовочную смесь для электрических бытовых приборов, портативных электронных устройств и автомобилей, замазку, уплотнительный материал, плавучий материал для кораблей, синтетическую древесину, армирующий цемент [4]. Кроме того, благодаря структуре частиц, полые стеклянные микросферы обеспечивают низкую диэлектрическую проницаемость [4], что позволяет использовать их для получения материалов специального назначения.

В настоящей работе представлен способ получения наполненных пенополимерных материалов. Проанализировано влияние полых корундовых микросфер на прочностные свойства пенополиимидов. Проведен анализ микроструктуры полученных пеноакрилимидов с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Конструкционные пенопласты – это легкие тепло- и звукоизоляционные материалы, основным недостатком которых являются низкие прочностные характеристики по сравнению с монолитными пластиками [5]. С целью улучшения этих свойств в состав композиций вводят полые корундовые микросферы.

Экспериментальная часть

Основываясь на экспериментальных данных [6], было принято решение ввести микросферы марок НСМ-40, НСМ-100, НСМ-140 в композиции гидрогелей полиакриламида (ПАА) серии

АК-642 марки АП-9405 ТУ 2216-010-55373366-2007 (молекулярная масса 1,7 млн) для получения пенополиимидов. В качестве вспенивающегося агента композиций использовали щавелевую кислоту, а в качестве пластифицирующего компонента выступала дистиллированная вода [7].

Кажущуюся плотность получаемых пенопластов определяли по ГОСТ 409–2017.

Термостабильность пеноматериалов оценивали согласно ГОСТ 29127–91 (ISO 7111–87) с использованием прибора Shimadzu DTG-60. Исследование проводили при скорости нагрева 10°C/мин в атмосфере азота в диапазоне температур от 20 до 600°C.

Разрушающее напряжение при сжатии определяли по ГОСТ 23206–2017. Испытания проводили на универсальной разрывной машине Shimadzu AG-X Plus 50kN при скорости изменения хода траверсы 10 мм/мин.

ИК-спектроскопию проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IRTTracer-100 в спектральном диапазоне 400–4000 см⁻¹. Использовали приставку НПВО фирмы “Спесас”, образцы предварительно измельчали, а затем прижимали на алмазном стекле приставки.

Размер и форму ячеек пеноматериалов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Tescan Vega 3 SBH. Размер пор оценивали по полученным изображениям с помощью программного обеспечения Gwyddion.

Технологический процесс получения пеноматериалов:

1. На первой стадии щавелевая кислота в расчетных количествах механическим путём перетирается и смешивается с водой. После чего смесь помещается в термостат при 60±5°C на 5–7 минут при периодическом перемешивании до полного растворения кристаллических веществ.

2. На второй стадии в полученный раствор вводят заранее взвешенное количество полиакриламида и полых корундовых микросфер и всё тщательно перемешивается до полной гомогенизации гидрогеля.

3. На заключительном этапе полученную композицию упаковывают в стальную форму объёмом 105 см³, после чего её плотно закрывают и ставят в термостат на 4 часа. В течение 4 часов происходит вспенивание и отверждение композиции.

Введение полых корундовых микросфер увеличивает технологическую эффективность за счет снижения адгезии гидрогелевых композиций к металлу и улучшению гомогенизации смеси на второй технологической стадии.

Материалы, полученные по данной технологии, представляют собой твёрдые сшитые пенополимеры. В источнике [8] говорится, что при 215–220°C в полиакриламиде протекает разрыв связей C–NH₂ и NH–H, что приводит к образованию сшитой структуры.

Полученные пенополиимидные композиции (таблица 1) получили обозначение ЩКМ40, ЩКМ100, ЩКМ140.

После вспенивания и отверждения композиций пенопластов в закрытых формах было проведено определение кажущейся плотности образцов. Оценку механических свойств пенополиимидов проводили по результатам испытаний на сжатие.

Таблица 1. Состав композиций.

Основа композиции, масс.ч.	Содержание наполнителя, масс.ч.		
	ЩКМ40	ЩКМ100	ЩКМ140
ПАА – 100	2–15	–	–
Вода – 200	–	2–15	–
ЩК – 15	–	–	2–15

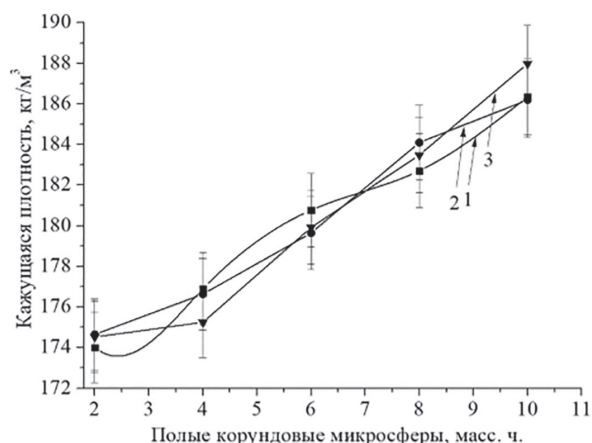


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности пеноматериалов от содержания наполнителя. 1 – HCM-40; 2 – HCM-100; 3 – HCM-140.

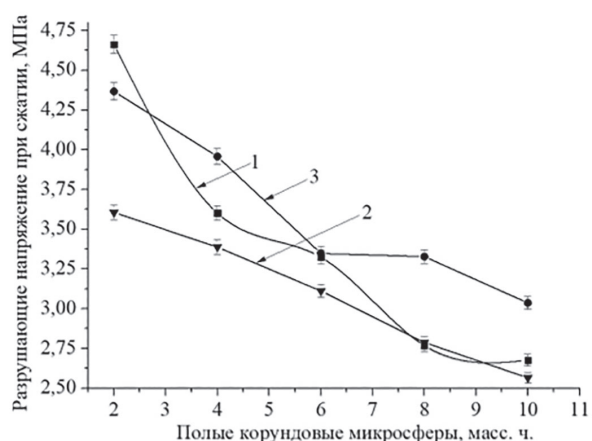


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии от содержания наполнителя. 1 – HCM-40; 2 – HCM-100; 3 – HCM-140.

Согласно результатам физико-механических испытаний (рис. 1–2), можно сделать вывод о том, что введение полых корундовых микросфер приводит к увеличению физико-механических характеристик по сравнению с композициями, вспененными без наполнителя. Разрушающее напряжение при сжатии ненаполненных пеноакрилимидов составляет 1,0–3,1 МПа при кажущейся плотности 115–180 кг/м³ [6].

Введение двух массовых частей наполнителя приводит к значительному увеличению прочностных характеристик, что, воз-

можно, обусловлено нуклеирующим воздействием наполнителя на получаемые композиции. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к снижению физико-механических характеристик за счет затруднения образования однородной пеноакрилимидной матрицы, вследствие чего получаемые композиты становятся менее прочными.

Образцы композиций ЩКМ40, ЩКМ100, ЩКМ140 с содержанием 10 масс. ч. наполнителя (рис. 3) были отобраны для термogravиметрического анализа.

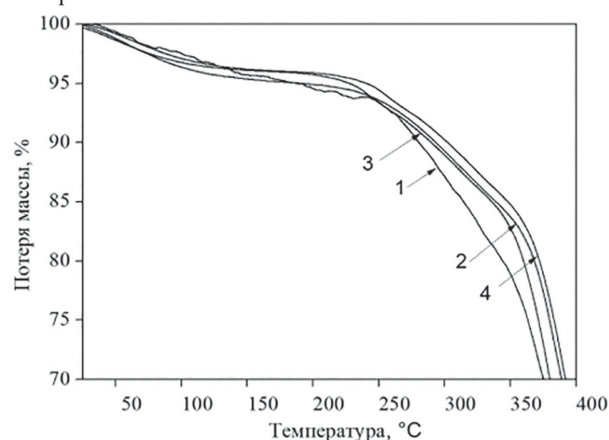
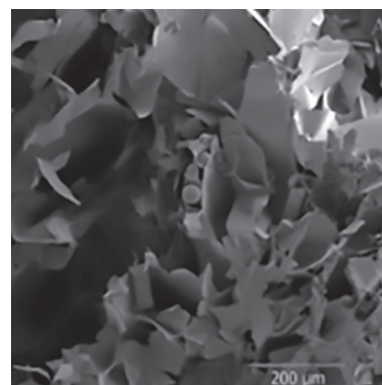
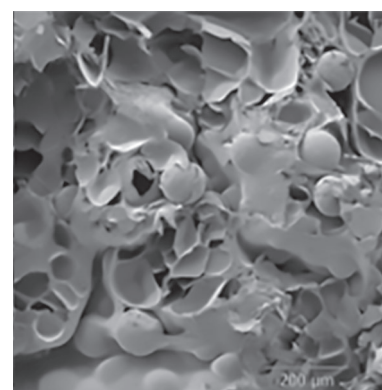


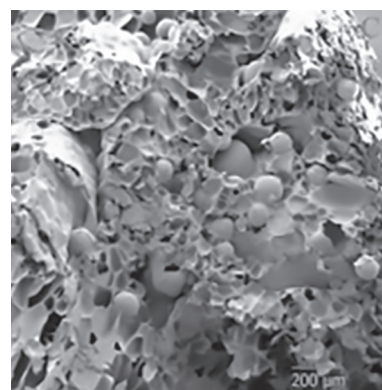
Рис. 3. Зависимость потери массы (%) от температуры (°C) пеноматериалов композиции, содержащей в качестве наполнителя: 1 – композиция без наполнителя; 2 – HCM-40; 3 – HCM-100; 4 – HCM-140.



A



B



C

Рис. 4. Микрофотография поверхностей композиций ЩКМ40 (A), ЩКМ100 (B) и ЩКМ140 (C).

По экспериментальным данным (рис. 3) видно, что пенопласты, содержащие в качестве наполнителя полые корундовые микросферы, являются термостабильными в широком интервале температур (25–260°C). Потеря массы в области от 110 до 200° обусловлена испарением воды, которая может диффундировать в поры пеноматериала, вызывая гидролиз и разрушение ячеистой структуры пены [6]. При нагревании материала свыше 260°C можно наблюдать резкое снижение массы, что обусловлено термоокислительной деструкцией пенополиакриламида.

Морфологию получаемых наполненных композиционных материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 4 представлены образцы, имеющие смешанную ячеистую структуру.

С помощью программы Gwyddion был измерен размер ячеек и размер полых корундовых микросфер. Размер ячеек для всех композиций варьируется от 70 до 205 мкм. Средний размер ячеек составляет 140–150 мкм. Размер полых корундовых микросфер в композициях ЦКМ40 варьируется от 5 до 40 мкм, для ЦКМ100 – от 70 до 100 мкм, для ЦКМ140 – от 100 до 140 мкм.

Заключение

В ходе работы была разработана технология получения наполненных пенополиимидных материалов на основе композиций полиакриламида.

Введение полых корундовых микросфер улучшает технологические свойства композиций: снижает механическую адгезию гидрогелевых полиакриламидных композиций к металлу, улучшает процесс гомогенизации композиций при смешивании на второй стадии.

Полученные пенопласты обладают высокими прочностными характеристиками. Разрушающее напряжение при сжатии материала, содержащего в качестве наполнителя полые корундовые микросферы, 2,5–4,6 МПа при кажущейся плотности 170–190 кг/м³.

Показано, что разработанные пеноакрилимиды обладают высокими показателями термостабильности, что позволяет эксплуатировать их в изделиях специального назначения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание 0785.00.Х6019).

Литература

1. Старков, В.К. Технологичность высокоструктурных абразивно-керамических композиций с различными микросферными наполнителями / В.К. Старков, М.Н. Кудряш, Ж.В. Вараткова, Ю.П. Гладков, М.А. Переломова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 11–12. – С. 64–67.
2. Целых, Е.П. Триботехнические свойства эластомерных композиций, модифицированных полыми корундовыми микросферами оксида алюминия / Е.П. Целых, С.Я. Ходакова, Н.А. Третьякова / XXII Научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». – Москва: ООО «Научно-исследовательский центр «НИИШП», 2017. – С. 100–103.
3. Ушмарин, Н.Ф. Влияние полых корундовых микросфер на свойства подошвенной обувной резины / Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, Е.Н. Егоров [и др.] / XXII Научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». – Москва: ООО «Научно-исследовательский центр «НИИШП», 2017. – С. 110–112.
4. Патент № US 20020004111A1 US, МПК 09/867, Hollow glass microspheres and process for their production: № US 20020004111A1: заявл. 31.05.2001; опубл. 10.01.2002. /: Toshiya Matsubara. – 11 с.
5. Гребнева Т.А., Акрилимидообразующие сополимеры и пены на их основе: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2013. – 18 с.
6. Литосов, Г.Э. Исследование влияния газообразователей на физико-механические характеристики композиций на основе полиакриламида / Г.Э. Литосов, А.С. Родин, И.М. Дворко, Д.А., Панфилов. Н.А. Лавров // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – № 4. – С. 28–34.
7. Литосов, Г.Э. Модификация полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями / Г.Э. Литосов, И.М. Дворко, Н.А. Лавров, Н.А. Чистяков, А.А. Муравский // Пластические массы. – 2020. – №5–6. – С. 25–28.
8. Жорин, В.А. Влияние пластического деформирования под высоким давлением на тепловые эффекты в полиакриламиде / В.А. Жорин, И.В. Киселев, В.И. Ролдугин // Пластические массы. – 2015. – №10. – С.14–18.