

## Применение микросфер для регулирования свойств полимерных композиционных материалов

### The use of microspheres to regulate the properties of polymer composite materials

Я.В. СТАРШОВА, Д.А. ПАНФИЛОВ

Y.V. STARSHOVA, D.A. PANFILOV

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

Рассмотрены методы регулирования свойств полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной, эпоксидно-новолачной и полиуретановой матриц. Приведены результаты исследований по применению стеклянных и алюмосиликатных микросфер в качестве наполнителей.

*Ключевые слова:* полимерные композиционные материалы, сферопластики, эпоксидная матрица, полиуретаны, стеклянные микросферы, алюмосиликатные микросферы, зольные микросферы

Methods for regulating the properties of polymer composite materials based on epoxy, epoxy-novolac and polyurethane matrices are considered. The results of studies on the application of glass and aluminosilicate microspheres as fillers are presented.

*Keywords:* polymer composite materials, spheroplastics, epoxy matrix, polyurethanes, glass microspheres, aluminosilicate microspheres, ash microspheres

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-37-40

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на данный момент считаются одними из самых перспективных. Уже сейчас они могут составить серьезную конкуренцию традиционным материалам – железобетону, металлу, дереву. В настоящее время ведутся интенсивные исследования в области ПКМ, связанные с применением различных наполнителей с целью модификации свойств композитов. ПКМ на основе эпоксидной и эпоксидно-новолачной матриц обладают отличными техническими характеристиками, такими как высокая прочность, химическая стойкость, хорошая адгезия, замечательная диэлектрика. Схожими свойствами обладает и полиуретановая матрица.

Регулирование и модификация свойств происходят различными способами: варьирование матрицы, отвердителя или наполнителя [1]. На последнее и будет обращено внимание в данном обзоре. Введение в композиты такого наполнителя, как микросферы различного состава, позволяет получить материалы, называемые сферопластиками. Сферопластики сочетают в себе низкую плотность и теплопроводность с высокими характеристиками, что обуславливает их широкое применение в судостроении и авиационной промышленности [2]. Стеклянные и алюмосиликатные (зольные) микросферы прочно зарекомендовали себя на промышленном рынке.

#### *Стеклянные микросферы*

Стеклофферы – инертные сферические кварцевые частицы, наполненные воздухом – нашли широкое применение в качестве дисперсного наполнителя, отличающегося высокой твердостью. Они были разработаны для снижения себестоимости пластиков, а также для увеличения объема и снижения веса и плотности готового изделия. Уменьшение плотности состава связано с тем, что, несмотря на большую плотность стекла по сравнению со смолой, микросферы содержат вакуумные полости, при учете объема которых конечная плотность состава уменьшается.

Введение данного наполнителя в полимерные матрицы оказывает существенное влияние на физико-механические свойства получаемого композита. Известно, что стеклофферы обладают невысоким коэффициентом линейного расширения, а материал, полученный на их основе, обладает стойкостью к тепловому удару и повышенными прочностными характеристиками [3]. В ходе различных исследований в качестве полимерной матрицы были

использованы разнообразные материалы. Так, например, при добавлении небольшого количества (до 0,18 об. долей) стеклянных микросфер к полиэтилену низкой плотности была обнаружена реализация пластично-пластичного перехода, что отвечает известным теоретическим предположениям, однако при увеличении концентрации наполнителя деформационное поведение материала меняется: происходит переход от пластичного к квазихрупкому разрыву (термомеханический анализ) [4]. Также в работе [5] доказывается, что содержание микросфер может повышать температуру кристаллизации и модуль упругости композита при введении в полиолефиновую матрицу стеклоффер. Однако на данный момент наибольший интерес представляют эпоксидные и полиуретановые композиционные материалы, модификации которых и будут рассмотрены далее.

Эпоксидные пены, наполненные стеклоферами, считаются отличными материалами для применения в облегченных конструкциях, в энергопоглощающих устройствах и в качестве сердечников для сэндвич-панелей, благодаря своим изотропным физическим свойствам, высокой удельной прочности, низкому влагопоглощению и повышенной термостойкости. При проведении соответствующих испытаний было отмечено, что прочность таких пенопластов линейно снижается по сравнению с ненаполненной эпоксидной смолой (105 МПа для чистой смолы, 25 МПа для материала, в который добавили 60% об. стеклоффер), но у пенопластов, приготовленных с использованием более плотных микросфер, она выше, чем у тех, для приготовления которых использовались микросферы с пониженной плотностью. При превышении критической объемной доли наполнителя происходит разрушение и излом материала, объясняемый податливостью матрицы при сдвиге с последующим осевым расщеплением. В качестве положительного результата отмечено, что способность поглощения энергии возрастает, однако необходимо регулировать долю объемного содержания наполнителя: она не должна превышать 40% об., при дальнейшем увеличении концентрации стеклоффер численное значение рассматриваемой характеристики снова падает [6].

Характер разрушения (напряжение при начале отслаивания и длина трещин) эпоксидных композиционных материалов зависит

от размера вводимых частиц стеклосфер. Хотя эта область исследований является относительно новой в России и за рубежом, уже выявлено, что уменьшение диаметра микросфер приводит к увеличению разрушающего напряжения и уменьшению отношения длины к диаметру образующихся трещин. Предположительно, это объясняется тем, что в эпоксидном материале вблизи стеклосфер образовывается тонкая межфазная оболочка, к тому же когезионные процессы способствуют влиянию размера микросфер на длину трещин [7].

В работе [3] изучено влияние добавления полых стеклосфер на свойства ПКМ на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20. По три образца чистого и наполненного композита были испытаны на статический изгиб и ударную вязкость. Результаты этих испытаний приведены в таблице 1.

**Таблица 1. Результаты испытаний ненаполненных образцов и образцов, модифицированных стеклосферами.**

	Образцы без наполнителя			Образцы, наполненные стеклосферами 2%			
	1	2	3	1	2	3	
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	96	102	126	17	40	34	
Относительная деформация при изгибе	1%	0,0365	0,034	0,035	0,037	0,019	0,047
	100%	3,65	3,41	3,52	3,65	1,89	4,68
Модуль упругости при изгибе, $E_f$ , Па	62985	88915	48551	5740	12634	41595	
Работа разрушения, Дж	1,77	1,77	1,67	0,31	0,43	0,38	
Ударная вязкость, МДж/м <sup>2</sup>	43,60	43,89	41,99	7,27	11,70	9,55	

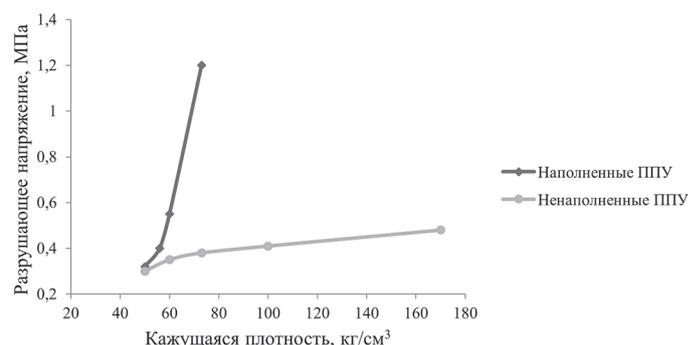
При анализе представленных результатов можно заметить, что добавление стеклосфер в полимер вызывает упрочнение материала, которое объясняется формированием адсорбционно-солевых слоев на поверхности. Это же явление оправдывает и снижение растяжения композита: процесс структурирования сопряжен с агрегацией гидрофильных частиц. Уменьшение относительного удлинения оправдывается сильным межмолекулярным соединением [3].

На российском рынке пластмассовых композитов прочно закрепились пенополиуретаны в качестве строительных материалов, материалов для автомобильной и мебельной промышленности, а также ППУ являются подходящим материалом для изготовления товаров народного потребления. Подобную популярность оправдывают их отличные звукоизоляционные свойства, низкая теплопроводность, хорошая стойкость к большинству растворителей и неплохие прочностные показатели.

В связи с такой популярностью данного материала исследователи в области ПКМ не могли не предпринять попыток его модификации, в том числе и стеклянными микросферами. Так, в работе [8] выявлено, что в результате добавления значительного количества стеклосфер (до 62% об.) наблюдается асимптотическое увеличение вязкости и снижение времени отверждения примерно в 2,5 раза. Как объясняют авторы, это связано с увеличением поверхности контакта с материалом стеклянных микросфер на стадии формирования конечной структуры ПУ. При добавлении такого типа наполнителя во вспененный полиуретан получают разноплотные изделия: поверхностный слой отличается от основного объема. Это объясняется теорией адсорбционно-солеватного взаимодействия, как и тот факт, что рост плотности модифицированного ППУ сопровождается гораздо более быстрым и значительным повышением его прочностных характеристик по сравнению с ненаполненным образцом (рис. 1).

Наполнение ППУ (поролонов) стеклосферами существенно влияет на температуру поверхности при пламенном горении, снижая ее более чем в два раза, а при увеличении концентрации модификатора до 68% об. можно превратить материал в тлеющий, исклю-

чив возможность пламенного горения. Данное явление нетрудно объясняется: размеры крупных пор сопоставимы с размерами стеклосфер, которые, имея малую теплопроводность, затрудняют проникновение газовых потоков в материал и поглощают большую часть энергии горения, экранируя внешний тепловой поток [8].



**Рис. 1. Зависимость прочности от плотности ППУ.**

ПКМ часто применяются в промышленности в качестве защитных материалов. В связи с этим ряд требований к ним повышается: они должны быть устойчивы к агрессивной промышленной атмосфере, обладать антикоррозионной защитой и крайне низкой или совсем отсутствующей горючестью.

Отмечено, что введение стеклянных микросфер положительно сказывается на коэффициенте теплопроводности материала. Так, добавление 22% масс. стеклосфер к эпоксидной смоле бисфенольного типа позволяет снизить коэффициент теплопроводности с 0,15–0,20 до 0,083 Вт/(м·К), при этом частицы с большим средним размером сильнее сказываются на рассматриваемом параметре [2]. Известно, что достаточное количество микросфер в композите также существенно уменьшает горючесть полученного сферопластика. Стоит отметить, что стеклосферы вводятся и в лакокрасочные покрытия, снижая тем самым их горючесть и расширяя диапазон использования.

Количество, размеры и свойства стеклосфер варьируются в зависимости от области применения получаемого сферопластика. Так, например, для зон с большим объемом заполнения, не испытывающих высоких эксплуатационных нагрузок, используется материал, наполненный на 60–65% об. микросферами с плотностью 0–0,25 г/см<sup>3</sup> и прочностью 3–8 МПа. Плотность такого сферопластика составляет 0,47–0,50 г/см<sup>3</sup>, а прочность при сжатии – около 20 МПа. Для получения композита, используемого в зонах установки закладных элементов, необходимо добавлять стеклосферы прочностью не менее 10 МПа в количестве от 50 до 60% об. В таком случае плотность материала возрастает до 0,6–0,7 г/см<sup>3</sup>, а разрушающее напряжение при сжатии – до 45 МПа [9].

Таким образом, стеклянные микросферы представляют собой наполнитель с широким диапазоном применения в различных областях.

#### *Алюмосиликатные микросферы*

Алюмосиликатные полые микросферы (также называемые зольными микросферами (ЗМ)) представляют собой полые почти идеальной формы силикатные шарики, образующиеся при высокотемпературном факельном сжигании каменных углей. Данный процесс позволяет не только получить наполнитель с отличным набором физико-механических свойств, но и помочь решить некоторые задачи защиты окружающей среды: снизить загрязнение водных объектов и атмосферы. [10].

Алюмосиликатные микросферы имеют ряд свойств, позволяющих находить им применение в качестве составляющих элементов композитов в различных отраслях промышленности: низкая плотность, высокая текучесть, компактная укладка частиц, низкая усадка, низкая теплопроводность (0,08 Вт/(м·К)), высокая прочность (в несколько раз превышает предел прочности стеклосфер), инертность к растворителям, кислотам, щелочам и термостойкость (могут не терять своих свойств до температур, превышающих 980°C) [10, 11].

Как было сказано выше, пенополиуретаны прочно вошли в российскую промышленность, однако в связи с тем, что практически все материалы для их получения доставляются из-за рубежа, они

являются довольно дорогими ПКМ. Поэтому встает вопрос о снижении плотности данного композита, для достижения этой цели было принято решение применять наполнители. Однако, например, гипс, опилки, каолин и др. при уменьшении плотности и массы сильно понижают прочность и увеличивают теплопроводность материала, чего не было замечено за алюмосиликатными микросферами. Они же, в свою очередь, увеличивают напряжение сжатия в 1,5 раза при введении до 10% масс. наполнителя (рис. 2). Стоит упомянуть, что обработка поверхности микросфер кремнийорганическими соединениями позволяет повысить это содержание до 30% масс. Это связано с увеличением сцепления полимерной матрицы с поверхностью наполнителя. К тому же добавление около 15% масс. снижает влагопоглощение ППУ, однако обработанный наполнитель позволяет уменьшить данную величину в 5 раз, в то время как необработанный – только в 2 (рис. 3) [12].

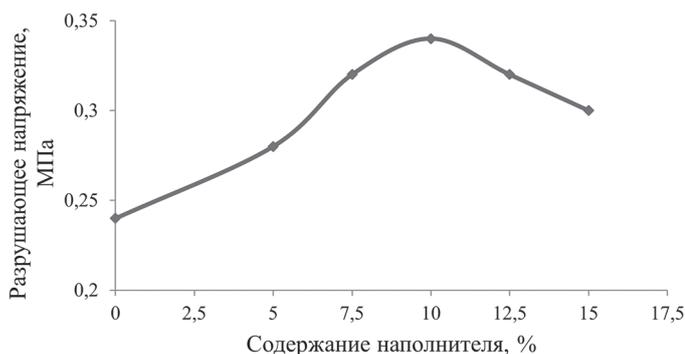


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии при 10% деформации ППУ-материала от содержания зольных микросфер.

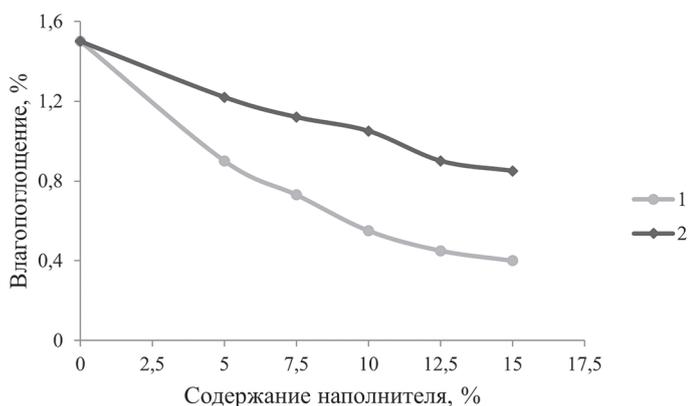


Рис. 3. Зависимость влагопоглощения ППУ-материала от содержания зольных микросфер с различной природой поверхности: 1 – ППУ + ЗМ, обработанные гамма-аминопропилтриэтоксисилоном), 2 – ППУ + необработанные ЗМ.

Зольные микросферы способны улучшать не только прочностные характеристики. Так, при введении в эпоксиановую смолу марки ЭД-20 от 30 до 70% масс. наполнителя наблюдается существенное снижение горючести и повышение химической стойкости материала [13].

Эпоксидные композиты, наполненные алюмосиликатными микросферами, обладают меньшей ударной вязкостью по сравнению с ненаполненными. Хотя при повышении концентрации наполнителя поглощаемая энергия удара растет, энергия распространения повреждений падает. Более того, размеры образующихся трещин также уменьшаются. Исследования, приведенные в работе [14], показывают, что количество зольных микросфер и их размеры оказывают существенное влияние на траекторию распространения и размеры трещин.

Таблица 2. Физико-механические характеристики различных материалов.

Материал	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Модуль упругости, МПа	Модуль сдвига, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа
Сферопластик зольный эпоксидный	800	4600	1700	16,1	73,7
Пенопласт AIREX C70.200	200	220	75	6,2	4,8
Пенопласт Divinycell H200	200	130	54	7,0	4,8

Сферопластики на основе полимерного связующего, в качестве которого часто выступает эпоксидная смола, и алюмосиликатных микросфер создавались в качестве альтернативы пенопластам на основе поливинилхлорида и полиэтилентерефталата, и на данный момент продолжают активно разрабатываться. Необходимость в замене возникла, так как пеноматериалы на основе ПВХ и ПЭТ имеют ряд серьезных недостатков: невысокая прочность и теплоустойчивость, возможность усадки и деструкции при старении и нагреве, высокое влагопоглощение. Сферопластики же обладают всеми положительными свойствами указанных пенопластов, при этом не имея указанных недостатков. Наглядно преимущества таких материалов по сравнению с пенопластом на основе ПВХ под торговым названием Divinycell H и с пенопластом на основе ПЭТ под торговым названием ALCAN AIREX AG можно увидеть в таблице 2 [15].

Известно, что введение в эпоксидные сферопластики 15% об. зольных микросфер увеличивает объем, уменьшает себестоимость до 30%, теплоемкость и влагопоглощение – до пяти раз, увеличивает прочность до двух раз, что схоже с действием такого наполнителя на пенополиуретаны.

Еще одним достаточно популярным наполнителем являются полые корундовые микросферы. Они представляют собой частицы сферической формы, состоящие из тета- и альфа-оксида алюминия размером от 5 до 180 мкм. При введении их в композиции, такие микросферы способны повышать механическую прочность, открытую пористость, снижать вес конечного изделия и его теплопроводность.

На кафедре химической технологии полимеров Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) проводились предварительные испытания по применению корундовых микросфер марок HCM-70, HCM-100, HCM-140 в составе эпоксидно-новолачных пенопластов марки ПЭН-И-150. В результате были получены пеноматериалы с улучшенными физико-механическими свойствами, в частности было зафиксировано повышение разрушающего напряжения при сжатии при введении 15–20 масс.ч. микросфер различного размера (рис. 4).

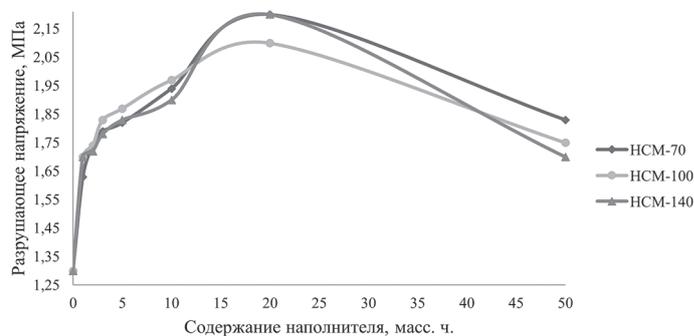


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения образцов пенопластов от содержания микросфер при сжатии.

Очевидно, что кривая зависимости разрушающего напряжения при сжатии от содержания полых корундовых микросфер носит экстремальный характер. Можно проследить, что введение уже 5 масс.ч. таких наполнителей приводит к увеличению показателя разрушающего напряжения при сжатии на 20%. Наилучшими характеристиками обладают композиции с содержанием микросфер в количестве 20 масс.ч. (2,2 МПа). Очевидной корреляции между размером наполнителя и физико-механическими свойствами не обнаружено. Также был проведен термомеханический анализ, который показал, что введение полых корундовых микросфер в количестве от 5 до 20 масс.ч. в зависимости от размера позволяет повысить температуру начала деформации образцов пенопластов с 90°C до 105°C.

Так, алюмосиликатные микросферы являются выгодным наполнителем не только с точки зрения физико-механических свойств, но и из-за своей экологичности и экономической выгоды.

Микросферы различного состава представляют из себя отличный наполнитель для улучшения прочностных и тепловых характеристик. Исследования в этой области будут продолжаться, но уже сейчас можно сказать, что такие добавки востребованы в качестве модификаторов полимерных композиционных материалов.

### Литература

- Федосеев, М.С. Полимерные материалы на основе эпоксидированного гексафтордифенилолпропан-формальдегидного олигомера / М.С. Федосеев, С.И. Казаков, Л.Ф. Державинская, С.В. Ершов // Перспективные материалы. – 2015. – №8. – С. 35–42.
- Яковенко, Т.В. Сферопластики как термоизолирующие защитные материалы промышленного назначения / Т.В. Яковенко, Г.К. Яруллина, И.В. Гарустович, О.Н. Шишилов, Н.О. Мельников // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. XXX. – №8. – С. 71–73.
- Дисперснонаполненные материалы в промышленности / В.О. Серик, Е.Д. Черенков, Е.А. Головина. – Текст : непосредственный // 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.
- Пономарева, Н.Р. Структурно-механические особенности деформационного поведения композиционных материалов на основе полиолефинов и материальных частиц : специальность 02.00.01 «Неорганическая химия» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Пономарева Наталья Рудольфовна ; Московский педагогический государственный университет. – Москва, 2010. – 19 с.
- Дубникова, И.Л. Влияние природы наполнителя на кристаллизацию и механические свойства наполненного полипропилена / И.Л. Дубникова, Н.Ф. Кедрин, А.Б. Соловьева, В.А. Тимофеева, Н.Н. Рожкова, Н.А. Ерина, Т.С. Зархина // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – Т. XLV. – №3. – С. 468–475.
- Swetha, C. Quasi-static uni-axial compression behaviour of hollow glass microspheres/epoxy based syntactic foams / C. Swetha, R. Kumar // Materials and Design. – 2011. – V.32. – P. 4152–4163.
- Tjermlund, J.A. Length-scale effects on damage development in tensile loading of glass-sphere filled epoxy / J. A. Tjermlund, E. K. Gamstedt, P. Gudmundson // International Journal of Solids and Structures. – 2006. – V.43. – P. 7337–7357.
- Масик, И.В. Стеклофферы в качестве модификаторов супер-влагоабсорбентов, полиблочных полисилоксанов и пенополиуретанов : специальность 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Масик Игорь Васильевич ; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). – Санкт-Петербург, 2003. – 24 с.
- Соколов, И.И. Сферопластики холодного отверждения на основе клеевых связующих для изделий авиационной техники / И.И. Соколов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. – №3. – С. 25–28.
- Самороков, В.Э. Использование микросфер в композиционных материалах / В.Э. Самороков, Е.В. Зелинская // Вестник ИРГТУ. – 2012. – №9. – С. 201–205.
- Теряева, Т.Н. Физико-химические свойства алюмосиликатных полых микросфер / Т.Н. Теряева, О.В. Костенко, З.Р. Исмагилова, Н.В. Шикина, Н.А. Рудина, В.А. Антипова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2013. – С. 86–90.
- Варламова, Л.П. Композиционные пенополиуретановые материалы, наполненные интеркалированным графитом и алюмосиликатными зольными микросферами: специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения (химические науки)»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Варламова Лариса Павловна; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им Г.А. Разуваева Российской академии наук. – Нижний Новгород, 2013. – 23 с.
- Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и микросфер / А.Ю. Манакова – Текст: непосредственный // Россия молодая: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, 16–19 апреля 2019 г. / Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачев. – Кемерово. – 2019.
- Kishore. On the use of an instrumented set-up to characterize the impact behaviour of an epoxy system containing varying fly ash content / Kishore, S.M. Kulkarni, S. Sharathchandra, D. Sunil // Polymer Testing. – 2002. – V.21. – P. 763–771.
- Патент №2489264 Российская Федерация, МПК В32В 5/00 (2006.01), В32В 5/18 (2006.01), С08J 9/00 (2006.01), С08J 9/00 (2006.01), В63В 43/00 (2006.01). Конструкционный материал на основе синтактного пенопласта, способ его получения и способ получения композиционного материала на основе указанного конструкционного материала: 2011148959/04 : заявл. 01.12.2011 : опубл. 10.08.2013 / Горев Ю.А., Ладэ О.И. – 16 с.