

Пенозаполнители на основе эпоксидных полимеров и сэндвич-изделия с сердечником на их основе

Разработаны составы эпоксидных композиций для получения пенопластов и сэндвич-панелей с сердечником на их основе по технологии формования в закрытой форме с одновременным вспениванием. Показана возможность получения пенопластов с низкой плотностью (до 50 кг/м³) с содержанием терморасширяющихся микросфер 10–45 мас. % за счет разработанной технологии совмещения компонентов композиции. Проанализировано влияние микросфер на механические характеристики пенопластов и сэндвич-панелей на их основе. Показана стратегия выбора технологических параметров одноступенчатого вспенивания и возможность создания необходимого давления формования за счет введения в состав композиции большого содержания терморасширяющихся микросфер. Получены пенопласты с низкой плотностью, высокой адгезией к обшивке сэндвич-конструкции, а также различной жесткостью в зависимости от концентрации терморасширяющихся микросфер.

А. КУОМАЛИБЕКЭ,
аспирант,
Д.М. УСМАНОВ,
студент,
Н.Д. СТАРЦЕВ,
студент,
К.А. АНДРИАНОВА,
канд. техн. наук,
Л.М. АМИРОВА,
д-р хим. наук
(КНИТУ-КАИ, Казань)
kaandrianova@kai.ru

Эпоксидные смолы, терморасширяющиеся микросферы, пены, вспенивание, сэндвич-панель, механические испытания

Перспективными конструкционными материалами для применения в аэрокосмической, морской и наземной транспортной отрасли являются сэндвич-панели благодаря высокому удельному запасу прочности, хорошим акустическим, демпфирующим и теплоизоляционным свойствам [1]. Сэндвич-структуры состоят из тонких облицовочных листов, разделенных легким материалом сердечника. В авиастроении для изготовления сердечников используют только сотовые сердечники из арамидного волокна Nomex, алюминиевого сплава или ограниченного количества технических пен. В литературе описываются более разнообразные конструкции сердцевины, включая ячеистые, решетчатые (кагоме, тетраэдрические, пирамидальные), гофрированные, ферменные конструкции или варианты с армированием сеткой [2–6]. Каждый сердечник имеет уникальные химические, физические и механические характеристики, которые должны учитываться при проектировании конструкции для конкретного применения.

Выбор материала сердечника зависит от типа применения и конкретного назначения сэндвич-изделия. Полимерные пены широко использовались в сэндвич-панелях в течение десятилетий в различных промышленных применениях благодаря небольшой массе, низкой стоимости и высокой удельной прочности. В настоящее время в различных областях техники широко используются полимерные пены. Особую значимость приобретают эпоксидные пены благодаря их высоким механическим и адгезионным характеристикам, а также значительной термостойкости [7].

Эпоксидные пены можно получать различными методами [8] и с использованием различных вспенивающих агентов [9]. Традиционным методом получения эпоксидных пен является использование полых стеклянных микросфер [10]. Эти пены используются в различных приложениях, однако существует вероятность разрушения стеклянных микросфер во время переработки.

Наиболее технологичный метод получения эпоксидных пен – вспенивание с использованием терморасширяющихся микросфер. Расширяемая микросфера является нетрадиционным физическим вспенивающим агентом, размер ячеек относительно мал на начальном этапе. Микросферы, изготовленные из термопластичных полимеров, расширяются при нагревании из-за испарения летучих жидкостей. Оптимизируя температуру вспенивания и отверждения, можно получить эпоксидные пены с однородными ячейками и стабильными характеристиками прочности на сжатие [11]. В работе [12] с использованием терморасширяющихся микросфер Expancel 950DU80 и эпоксидной композиции на основе триглицидового эфира трис(4-гидроксифенил)метана и диаминодифенилсульфона были получены пенопласты с плотностью 460–670 кг/м³ (температура вспенивания – 180–200 °С). В работе [13] с использованием

микроффер Exrapcel 031DU40 концентрацией до 5 % получали пенопласты из эпоксидной смолы на основе бисфенола А и низкомолекулярного полиэфирамина. Из-за низкой концентрации микроффер получены пенопласты высокой плотности – 460 кг/м³. В работе [14] использовали три концентрации микроффер Exrapcel 930 DU120 (7, 15, 30 мас. %). Однако, в отличие от образцов с концентрацией 7 мас. %, варианты с 15 и 30 мас. % не обеспечивали дальнейшего снижения плотности пенопластов и были исключены из исследования.

Изменяя концентрацию микроффер, получали пены с различной плотностью: низкой плотностью (250 кг/м³) и высокой плотностью (800 кг/м³). В исследовании [15] получена эпоксидная пена плотностью около 400 кг/м³ с использованием микроффер марок 920DU40, 551DU40 и 031DU40 концентрацией 10 мас. %. В работе [16] из эпоксидной смолы на основе бисфенола А, отвердителя дициандиамида при содержании микроффер Exrapcel 043DU80 до 8 % и температуре вспенивания 135 °С были получены пенопласты с плотностью 100–300 кг/м³.

Анализ литературы показал, что в основном для получения эпоксидных пенопластов использовались композиции с содержанием терморасширяющихся микроффер не более 10 %. При более высоких концентрациях микроффер ухудшаются свойства пенопласта, и значительного снижения плотности не происходит. Минимальная плотность описываемых в литературе эпоксидных пен варьируется в пределах 240...460 кг/м³. В работе [16] приводятся данные об эпоксидном пенопласте с плотностью 100 кг/м³, однако давление вспенивания при этом определяется при максимальном коэффициенте вспенивания, равном пяти, что соответствует плотности пенопласта 250 кг/м³. С учетом полученного уравнения регрессии [16] при плотности 100 кг/м³ (кратность вспенивания примерно 12,5) давление вспенивания составит менее 0,05 МПа, что недостаточно для реализации процесса формования сэндвич-панелей с учетом терморасширения материала.

Увеличение содержания микроффер в два раза приводит к четырехкратному росту давления вспенивания. Тем не менее при изготовлении сэндвич-панелей использовались пенопласты с двух- и четырехкратным коэффициентом вспенивания и содержанием микроффер, не превышающим 8 %. Особый интерес представляет разработка пенопластов с низкой плотностью и высоким давлением вспенивания. Согласно данным [16] получение таких материалов возможно лишь при существенном превышении концентрации микроффер над указанным порогом (8 %).

Согласно результатам экспериментов [11–16] технология совмещения микроффер с высоковязкими смолами даже при нагреве не позволяет вводить микрофферы концентрацией более 10 мас. % без ухудшения свойств пенопластов.

В данной работе для получения эпоксидных пенопластов были использованы твердые эпоксидные смолы DER671 (масса эпоксидного эквивалента – 475–550, средняя молекулярная масса – 950–1100) и ЭД-8 (масса эпоксидного эквивалента – 430–506, средняя молекулярная масса – 861–1100), жидкие эпоксидные смолы DER330, ЭД-20, DEN425 и жидкие аминные отвердители ХТ-187Б, D.E.H. 650, ХТ-152Б, УП-0633М, полиэтиленполиамин. Твердые смолы измельчались в центробежной мельнице Retsch ZM 200 до получения однородного порошка с размером частиц не более 100 мкм (средний размер – 20–50 мкм). Полученные порошки эпоксидных смол смешивались в планетарном смесителе с сухими порошками терморасширяющихся микроффер (10–45 мас. %). Марки и характеристики использованных в работе микроффер приведены в таблице. Далее в полученную смесь добавляли жидкие эпоксидные смолы концентрацией 10–30 мас. % и жидкие аминные отвердители в стехиометрическом количестве и перемешивали при комнатной или при необходимости при повышенной температуре (40–60 °С) до достижения состояния однородной высоковязкой липкой массы. Полученную массу вручную выкладывали в форму для получения пенопласта.

Для выбора температурно-временного режима получения эпоксидного пенопласта необходимо, чтобы температурная область вспенивания микроффер была близка к области температур отверждения смоляной композиции. Этого можно достичь, используя отвердители различной активности (ХТ 187Б, D.E.H. 650, ХТ-152Б, полиэтиленполиамин). Исходя из этого условия, для каждой марки микроффер был подобран наиболее подходящий отвердитель (см. таблицу).

Марка	Температура начала расширения $T_{\text{старт}}, ^\circ\text{C}$	Температура максимума расширения $T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Размер до расширения $d, \text{мкм}$	Вид	Рекомендуемый отвердитель
932D	150–160	205–215	25–35	Гранулы	D.E.H. 650
DU638	158–168	190–200	20–30	Порошок	D.E.H. 650
DU218	130–145	190–205	20–30		ХТ-152Б
DU180	135–145	185–195	25–35		ХТ-152Б
DU175	120–130	175–190	18–25		ХТ-187Б
552SD	90–100	135–145	-		Полиэтиленполиамин
DU120	80–90	118–125	12–22		УП-0633М

Реологические свойства эпоксидных композиций с микросферами определяли на ротационном динамическом реометре HAAKE RheoStress 6000 с помощью системы плоскость – плоскость диаметром 20 мм, с рабочим зазором между плоскостями (1 мм). Измерения проводились в режиме осцилляции с амплитудой относительной угловой деформации, равной 0,1. Вязкость изучалась в режиме нагрева при скорости 5 К/мин в диапазоне температур 60...100 °С.

Испытание на сжатие образцов эпоксидных пен проводилось по ГОСТ 23206-2017 [17] с помощью универсальной испытательной машины INSTRON 5882.

Определение механических характеристик при сдвиге материала внутреннего слоя сэндвич-изделия проводили методом испытания балки на изгиб по ГОСТ Р 56791-2015 [18].

С точки зрения технологии наиболее удобным является одноступенчатый температурно-временной режим получения пенопласта. Однако в работе [15] отмечают, что при одноступенчатом режиме из-за бурной экзотермической реакции эпоксидного олигомера с отвердителем происходит сильный разогрев, приводящий к неравномерному вспениванию и даже деструкции материала. При содержании микросфер менее 10 % такие процессы вполне объяснимы и вероятны, но с повышением содержания микросфер доля тепла, расходуемого на эндотермический процесс испарения растворителя внутри микросфер, увеличивается, и, следовательно, вероятность перегрева внутри пенопласта снижается. Кроме того, вследствие использования в композициях эпоксидных смол с более высокой молекулярной массой снижается теплота экзотермической реакции, что также облегчает возможность проведения одноступенчатого вспенивания. С учетом того что теплота экзотермического процесса отверждения твердой смолы примерно в два раза меньше по сравнению с жидкой смолой, для получения изделия практически любой толщины можно подобрать необходимое соотношение компонентов для проведения одноступенчатого процесса вспенивания без перегрева изделия. Были получены композиции с содержанием твердых эпоксидных смол (DER671, ЭД-8) 20–60 мас. %, жидких эпоксидных смол (DER330, ЭД-20, DEN425) 10–30 мас. % и микросфер различных марок 10–45 мас. % с отвердителями, подобранными по режимам отверждения.

В качестве примера на рис. 1 приведены одноступенчатые режимы получения пенопластов на основе ряда марок микросфер.

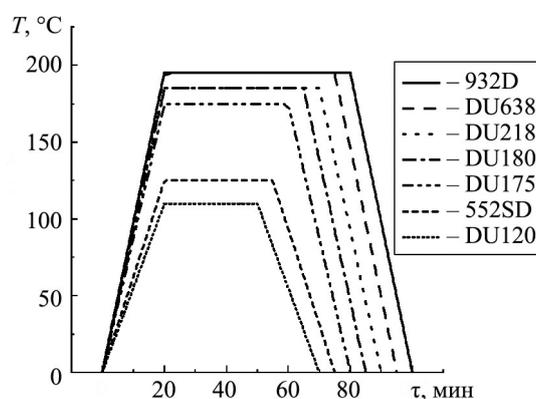


Рис. 1

Соотношением твердой и жидкой эпоксидных смол можно не только регулировать тепловой баланс экзотермы процесса отверждения и эндотермы процесса вспенивания при различном процентном содержании микросфер, но и изменять реологические характеристики получаемых композиций.

На рис. 2 в качестве примера приведены реологические характеристики композиций с различным соотношением твердой и жидкой эпоксидных смол при содержании микросфер 45 мас. %. Приведем соотношение смол DER671 и DER330 в композициях: состав № 1 – 1,4; состав № 2 – 1; состав № 3 – 0,8; состав № 4 – 0,7. Как видим (см. рис. 2), в интервале температур 60...100 °С (от температуры смешения до начала вспенивания) характер кривых не зависит от соотношения твердой и жидкой смол, но с увеличением содержания твердой смолы кривые сдвигаются в область более высоких значений вязкости.

С использованием аналогичных зависимостей вязкости для других концентраций микросфер можно прогнозировать реологические характеристики композиций, а также оптимизировать их липкость на основании рекомендаций [19].

Для оценки механических характеристик получаемых пенопластов были изготовлены образцы цилиндрической формы с помощью специальной металлической оснастки. На верхней крышке оснастки установлен датчик давления марки XPC10-M-20BS-/L4M для измерения создаваемого давления в процессе вспенивания. Измерение давления проводили с помощью диэлектрической системы мониторинга процесса формования композитов DiamonPlus (INASCO). На основе разработанных составов были изготовлены образцы пенопластов с коэффициентами вспенивания 5–25. Пенопласт имеет равномерную структуру и гомогенный состав.

На рис. 3 приведены диаграммы нагружения на сжатие ряда образцов на основе системы DER671/DER330/XT-152Б с различным содержанием микросфер марки DU180.

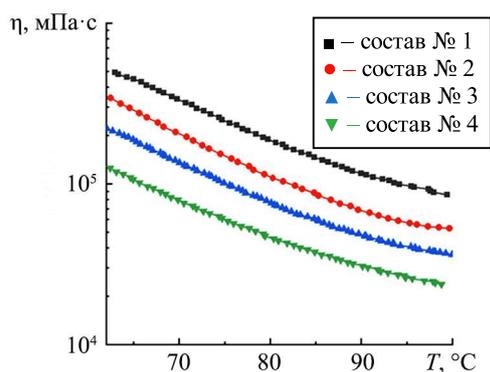


Рис. 2

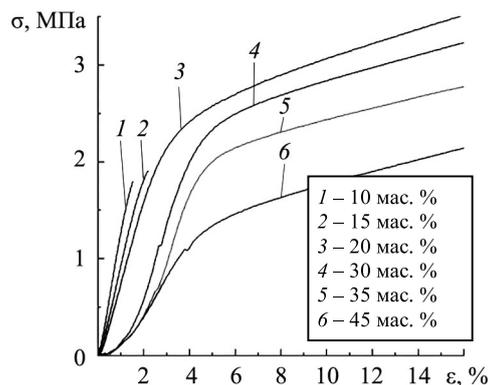


Рис. 3

Как видим (см. рис. 3), диаграммы нагружения в значительной степени зависят от содержания микросфер. Так, при низком содержании микросфер (10 и 15 мас. %) пенопласт является жестким и разрушается без пластической деформации. При содержании микросфер 45 мас. % пенопласт характеризуется высокой мягкостью, при нагружении проявляется значительная пластическая деформация, а предела прочности не наблюдается. Происходит значительная деформация пенопласта без потери несущей способности, поэтому эта характеристика определяется условно как напряжение, отвечающее заданной деформации материала (10 % относительной деформации).

Таким образом, регулируя содержание микросфер, на основе разработанных составов можно получать эпоксидные пенопласты с необходимыми упругодеформационными характеристиками.

Для изготовления пенопластового сердечника для сэндвич-изделия полученные композиции раскатывали между фторопластовыми валками, получая пленки определенной толщины для выкладки на препрег. Для получения образцов сэндвич-изделий была изготовлена оснастка. На верхнюю и нижнюю поверхности оснастки выкладывались слои препрега на основе эпоксидного связующего, между которыми располагалась пленка, полученная на основе разработанной композиции. Закрытая оснастка по-

мещается в печь, и формируется сэндвич-панель по заданному одноступенчатому режиму (см. рис. 1). В качестве препрегов могут быть использованы любые коммерческие препреги, полученные на основе коммерческих эпоксидных связующих, или собственные составы [20, 21]. Основным требованием при подборе пары эпоксидное связующее препрега – эпоксидное связующее пенопласта является соответствие режимов отверждения связующих. Связующее препрега должно отверждаться с небольшой временной задержкой по сравнению со связующим пенопласта. Это позволяет предварительно уплотнить пакет препрега за счет создаваемого давления вспенивания и только после этого осуществить его отверждение.

Таким образом, температурно-временной режим формования необходимо оптимизировать с учетом процесса получения пенопласта и отверждения препрега.

Для изготовления сэндвич-изделий методом формования в закрытой форме требуется, чтобы давление вспенивания составляло не менее 0,1 МПа. Согласно проведенным исследованиям наибольшее влияние на давление вспенивания оказывают коэффициент вспенивания и содержание микросфер в эпоксидной композиции, что согласуется с литературными данными [16].

На рис. 4 приведены зависимости давления вспенивания P от концентрации микросфер C и кратности вспенивания.

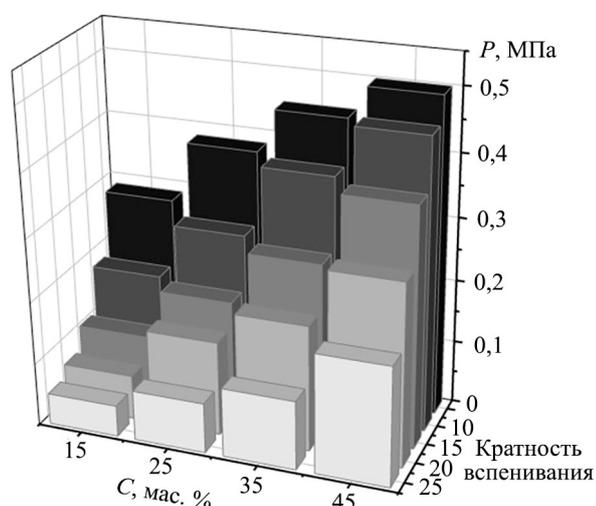


Рис. 4

В отличие от данных, представленных в работе [16], содержание микросфер было увеличено более чем в пять раз (до 45 мас. %), что обеспечило формирование давления вспенивания не менее 0,1 МПа при коэффициенте вспенивания, составляющем 25. Такое значение давления позволяет формировать сэндвич-изделия в закрытой форме из препрегов с одновременным вспениванием сердечника.

Определение механических характеристик при сдвиге материала внутреннего слоя сэндвич-изделия проводили методом испытания балки на изгиб по ГОСТ Р 56791-2015.

В зависимости от жесткости пенопластового сердечника определяли предельное напряжение при сдвиге пенопласта или напряжение сдвига при пределе текучести пенопласта. При оптимизированных условиях вспенивания и соотношении твердой и жидкой эпоксидных смол данные характеристики в основном зависят от коэффициента вспенивания, содержания микросфер и в меньшей степени от марки микросфер и химической природы отвердителя. При меньших содержаниях микросфер в процессе испытания происходит разрушение пенопласта, при больших содержаниях – смятие (плотности пенопластов равны).

Таким образом, для получения эпоксидных пенопластов были разработаны составы на основе твердых и жидких эпоксидных смол и терморасширяющихся микросфер. Разработанные составы и технология их реализации обеспечили получение пенопластов с низкой плотностью (до 50 кг/м³) с большой концентрацией микросфер (до 45 мас. %). Показано, что благодаря высокому содержанию микросфер и

возможности варьирования соотношения твердых и жидких компонентов в эпоксидной композиции получение пенопластов возможно с помощью одноступенчатого процесса вспенивания без перегрева изделия. Испытания на сжатие показали, что варьирование коэффициента вспенивания и содержания микросфер позволяет получать пенопласты с различными механическими свойствами – от жестких до мягких, – характеризующиеся разным типом разрушения.

Показано, что создаваемое давление вспенивания позволяет формировать сэндвич-изделия в закрытой форме из препрегов с одновременным вспениванием сердечника. Варьируя концентрацию микросфер в эпоксидной композиции, получили сэндвич-панели с пенопластовым сердечником разной жесткости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Al-Khazraji M.S., Bakhy S.H., Jweeg M.J.* Composite Sandwich Structures: Review of Manufacturing Techniques // *Journal of Engineering, Design and Technology*. 2024. № 5. С. 1616–1636.
2. *Birman V., Kardomateas G. A.* Review of Current Trends in Research and Applications of Sandwich Structures // *Composites Part B: Engineering*. 2018. Vol. 142. P. 221–240.
3. *Двоглазов И.В., Халиулин В.И.* Исследование влияния конструктивных параметров z-гофра на прочность при поперечном сжатии и продольном сдвиге // *Изв. вузов. Авиационная техника*. 2013. № 1. С. 13–17.
4. *Халиулин В.И., Петрунина Е.С., Беззаметнова Д.М.* О конструктивно-технологических решениях стержневых заполнителей из композитов для многослойных панелей // *Изв. вузов. Авиационная техника*. 2020. № 3. С. 117–126.
5. *Neveu F., Castanié B., Olivier P.* The GAP Methodology: A New Way to Design Composite Structures // *Materials & Design*. 2019. Vol. 172. Article № 107755.
6. *Гайнутдинов В.Г., Абдуллин И.Н., Мусави-Сафави С.М.* О расчете проектных значений плотности рациональной трехслойной конструкции со стержневым заполнителем // *Изв. вузов. Авиационная техника*. 2016. № 1. С. 59–63.
7. *Biswal T., Sethy T.R., Sahoo P.K.* Epoxy Foams // *Polymeric Foams: Fundamentals and Types of Foams / Ed. R.K. Gupta. American Chemical Society, 2023. Vol. 1. P. 161–181.*
8. *Prakash N.J., Kandasubramanian B.* Epoxy: Foaming Processes and the Effect of Process Parameters on Properties of Epoxy Foam // *Handbook of Thermosetting Foams, Aerogels, and Hydrogels. Elsevier, 2024. P. 305–326.*
9. *Min W. et al.* Preparation and Properties of Expandable Epoxy Foam Prepreg for Sandwich Composites Prepared via Thermal Expansion Molding Process // *Journal of Applied Polymer Science*. 2023. Vol. 140. Iss. 7. Article № e53469.
10. *Karhikeyan C. S. et al.* Elastic Behaviour of Plain and Fibre-Reinforced Syntactic Foams under Compression // *Materials Letters*. 2004. Vol. 58. Iss. 6. P. 995–999.
11. *Wang L. et al.* The Compressive Properties of Expandable Microspheres/Epoxy Foams // *Composites Part B: Engineering*. 2014. Vol. 56. P. 724–732.
12. *El Gazzani S. et al.* High Temperature Epoxy Foam: Optimization of Process Parameters // *Polymers*. 2016. Vol. 8. № 6. Article № 215.
13. *Xue B., Zhang J., Bao Y.* Acoustically and Thermally Insulating Epoxy Foams Prepared by Non-Traditional Expandable Microspheres // *Polymer Engineering & Science*. 2019. Vol. 59. Iss. 4. P. 799–806.
14. *Martin-Gallego M. et al.* Transport Properties of One-Step Compression Molded Epoxy Nanocomposite Foams // *Polymers*. 2019. Vol. 11. № 5. Article № 756.
15. *Tang H. et al.* Rational Design of High-Performance Epoxy/Expandable Microsphere Foam with Outstanding Mechanical, Thermal, and Dielectric Properties // *Journal of Applied Polymer Science*. 2024. Vol. 141. № 24. Article № e55502.
16. *Qin Y. et al.* Preparation of Thermal Expandable Epoxy Resin and Properties of Foam Sandwich Composites Formed by Thermal Expansion Molding Process // *Polymer Composites*. 2024. Vol. 45. Iss. 9. P. 8345–8359.
17. ГОСТ 23206-2017. Пластмассы ячеистые жесткие. Метод испытания на сжатие. М.: Стандартинформ, 2018. 8 с.
18. ГОСТ Р 56791-2015. Композиты полимерные. Определение механических характеристик при сдвиге материала внутреннего слоя «сэндвич»-конструкций методом испытания балки на изгиб. М.: Стандартинформ, 2016. 24 с.
19. *Amirova L. et al.* A New Perspective on the Glass Transition, Tack and Rheology of Oligomeric Epoxy Resins // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2024. Vol. 646. Article № 123261.

20. Gaifutdinov A.M. et al. Low-Flammability Carbon Fiber Reinforced Composites Based on Low-Viscosity Phosphoruscontaining Epoxy Binders for Transfer Molding Methods // Materials Today Communications. 2024. Vol. 40. Article № 109340.
21. Амирова Л.М. и др. Углепластики на основе трудногорючих препреговых эпоксибензоксазиновых связующих // Изв. вузов. Авиационная техника. 2024. № 2. С. 172–177.

Поступила в редакцию 31.01.25
После доработки 20.03.25
Принята к публикации 20.03.25

Epoxy Polymer Based Foam Fillers and Sandwich Structures with a Core Based on Them

A. KUOMALIBIEKE, D.M. USMANOV, N.D. STARTSEV,
K.A. ANDRIANOVA, AND L.M. AMIROVA

Tupolev Kazan National Research Technical University, Kazan

The epoxy compositions are developed for production of foamed plastics and sandwich panels with a core on their basis by the moulding in a closed mould technology with simultaneous foaming. The possibility is shown of obtaining foams with low density (up to 50 kg/m³) with the content of thermo-expanding microspheres from 10 to 45 wt.% due to the technology developed for combining the components of the composition. The influence of microspheres on mechanical characteristics of foams and sandwich panels on their basis is analyzed. The strategy of selection of technological parameters for one-stage foaming and the possibility of creating the necessary moulding pressure due to the introduction of a large content of thermo-expanding microspheres into the composition are presented. The obtained foams have low density, high adhesion to the cladding of sandwich structure, as well as different stiffness depending on the concentration of thermo-expanding microspheres.

Epoxy resins, thermally expanding microspheres, foams, foaming, sandwich panel, mechanical tests