

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.
Энгельсский технологический институт (филиал)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЕНОПОЛИМЕРОВ

Методические указания
к выполнению учебно-исследовательской лабораторной работы
по курсу М.1.3.4.2 «Научные основы технологии
модификации полимеров и композитов»
направления подготовки: 18.04.01 Химическая технология
профиль: «Химическая технология композиционных материалов и покрытий»
Квалификация выпускника: магистр

Энгельс 2026

ВВЕДЕНИЕ

КМ, содержащие в составе газовую фазу, называются газосодержащими или газонаполненными. Для них характерны: низкая плотность, хорошие тепло- и звукоизоляционные свойства и их используют: для снижения массы изделия; тепло-, холодо- и звукоизоляции, амортизации и вибродемпфирования (в касках, шлемах, рукавицах для работы с отбойными молотками), фильтрации, разделения, поглощения жидкостей и газов, скрепления сыпучих материалов, для удержания влаги в почве, декоративной отделки, упаковки, а также получения исходных заготовок при создании новых многостадийных технологий. Они также могут использоваться в качестве вибро-, звукоизоляционных. Их структурная гетерофазность является основой их способности к вибропоглощению. Акустические свойства пенопластов зависят от свойств матрицы, вида и морфологии наполнителей, условий плотности материала и параметров внешнего энергетического поля.

В зависимости от состава исходной композиции и условий вспенивания можно получать материалы преимущественно закрытоячейистой (закрытопористой) структуры - пенопласты или открытоячейистой – поропласты (рис.1); а также синтактные пенопласты (микробаллонные), представляющие собой полимерную матрицу с распределёнными в ней полыми микросферами из стекла, полимеров, металлов, керамики; и интегральные (структурированные) пенопласты, состоящие из поверхностной корки, плотность которой близка к плотности полимера и пористой середины.

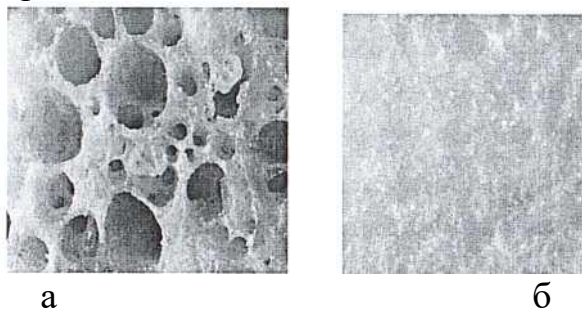


Рисунок 1. - Структура пенопластов: а - преимущественно открытопористая; б - преимущественно закрытопористая

По значению кажущейся плотности пеноматериалы подразделяют на: сверхлёгкие $10-50 \text{ кг/м}^3$, легкие - $50-150 \text{ кг/м}^3$, средней плотности $150-400 \text{ кг/м}^3$, плотные $400-700 \text{ кг/м}^3$ и сверхплотные $>700 \text{ кг/м}^3$.

В зависимости от кажущегося модуля упругости подразделяются на жесткие и эластичные. Эластичные при 50% деформации сжатия имеют значение напряжения менее $0,01 \text{ МПа}$, а жесткие $>0,15 \text{ МПа}$.

Пено- и порополимеры получают из композиций содержащих олигомеры или полимеры и растворённую газовую фазу или компоненты

способные в условиях переработки образовывать газообразные продукты и поры (газообразователи; порофоры; вспенивающие агенты; вымываемые, полые и пористые наполнители.

Газообразователи бывают химические (ХГО) и физические (ФГО) и характеризуются: газовым числом (ГЧ), начальной температурой разложения твердых ГО или кипения - жидких ГО, а также температурным интервалом максимальной скорости разложения, скоростью и кинетикой газовыделения и давлением создаваемым газом.

ГЧ - это объём газа, выделившегося при превращении 1 г ГО в ед. времени (1 мин) при температуре максимального газовыделения (мл/г; см³/г).

Физические газообразователи — это собственно газы или вещества выделяющие газы при испарении, десорбции, протекающих при возрастании температуры или снижении давления.

ФГО - должны быть доступны экономически, легко растворяться или смешиваться с компонентами композиции, иметь низкие теплоёмкость и скрытую теплоту газообразования и высокую скорость диффузии, быть инертными по отношению к компонентам композиции.

К ФГО относятся: низкокипящие летучие жидкости, алифатические, ароматические и галогенированные углеводороды, в том числе фреоны, низкомолекулярные спирты, простые эфиры, кетоны, а также высокопористые сорбенты (цеолиты), насыщенные газами или низкокипящими жидкостями.

Содержание ФГО составляет 2-20 м.ч. при этом с повышением количества ФГО в материале кажущаяся плотность уменьшается с 350 до 50 кг/м³.

Химические газообразователи (ХГО) - это вещества и их смеси, выделяющие газы в результате процессов термического разложения - порофоры или химических реакций взаимодействия компонентов композиции.

К ХГО относятся аммонийные соли минеральных или органических кислот, гидрокарбонаты и карбонаты щелочных или щелочноземельных металлов, а также различные ароматические, жирно-ароматические и алифатические азо- и диазосоединения, диазоамиды.

При выборе газообразователя следует учитывать, что температура его разложения должна совпадать с температурой плавления полимера.

Из термореактивных полимеров изготавливают пенопласты вспениванием полуфабриката в ограничительной форме. Так как материал находится в вязкотекучем состоянии, то все компоненты (эпоксидный олигомер, отвердитель, пластификатор, наполнители) смешивают и помещают в ограничительную форму или используется двухстадийный способ - вначале состав без отвердителя, для получения более равномерной структуры, подвергают вспениванию и получают форполимер, а затем отверждают.

Преимуществом эпоксидных смол является широкое разнообразие и

самих смол, и сшивающих агентов, которые могут быть использованы для получения конечного продукта с требуемыми свойствами.

Однако, несмотря на разнообразие положительных свойств, для вспененных эпоксидных полимеров, как, впрочем, и практически для всех вспененных ПКМ, характерен такой недостаток, как легкая воспламеняемость и высокая горючесть, что значительно ограничивает области их использования. Вспененные эпоксидные полимеры аналогичны исходной эпоксидной смоле, быстро загорают на воздухе и потери массы составляют около 80%.

Эпоксидные пены, хотя и известны уже в течение десятилетий, до сих пор остаются специальными продуктами внутри семейства термореактивных пен и используются в значительно более низких объемах, чем полиуретаны и прочие материалы низкой стоимости.

Газ для вспенивания эпоксидных смол вводится с помощью инертных или реакционноспособных вспенивающих агентов, хотя используются и вымываемые наполнители, и механическое вспенивание.

Эпоксидные пены, как правило, жесткие и часто используются, когда необходимы повышенная термостойкость, стойкость к растворителям, адгезия или более точно, чем у полиуретановых пен, регулируемое вспенивание. Эпоксидные пены исключают потенциальные проблемы со здоровьем, связанные с чувствительностью к изоцианатам в производстве уретанов — на это часто указывают как на причину использования эпоксидов.

Параметры структуры вспененных полимеров. Они определяют свойства вспененных материалов и к ним относятся: кажущаяся плотность (γ), объёмная доля полимерной ($\phi_{\text{п}}$) и газовой фаз ($\phi_{\text{г}}$), размер «d» и число «N» ячеек, толщина стенок ячеек δ , толщина e и длина L тяжёлых ячеек, форма и упаковка ячеек, удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, доля открытых и закрытых ячеек.

Объёмные доли $\phi_{\text{п}}$ и $\phi_{\text{г}}$ рассчитываются по значению кажущейся плотности γ :

$$\begin{aligned}\phi_{\text{г}} &= 1 - \gamma / \rho \\ \phi_{\text{п}} &= \gamma / \rho\end{aligned}$$

где ρ - плотность исходного полимера;

$$\gamma = \rho \cdot \phi_{\text{п}} + \gamma_{\text{г}}$$

где $\gamma_{\text{г}}$ - плотность газовой фазы и для воздуха = 0,00129 г/см³; для N и CO - 0,00125, для CO₂ - 0,00198 г/см³.

Самыми лёгкими пенопластами являются пенопласты на основе мочевиноформальдегидных смол под названием Мипора М и Н $\gamma=5-10$ кг/м³, $G_{\text{сж}}=0,025$ МПа.

Определить γ можно через параметры структуры:

$$\gamma = \pi \delta \rho / d$$

$$\delta = d \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\rho_{\text{всп}}}{\rho}}} \right] - 1$$

где d - средний диаметр ячеек; $\rho_{\text{всп}}$ - плотность вспененного полимера.

Число ячеек N в ед. объема является функцией их размера и кажущейся плотности:

$$N = (1 - \gamma/\rho)/(d^3/6000) \approx 1910(1 - \gamma/\rho).$$

Для большинства пеноматериалов в 1 см^3 содержится от 1200 до 12000 ячеек размером 50-100 мкм.

При предельном содержании газовой фазы (98% объём) разрушаются стенки ячеек и структура материала формируется из тяжёлой толщиной e и длиной L , представляя предельный случай вспенивания - ретикулярные поропласты.

Удельная внутренняя поверхность пенопластов с одномодальными, сферическими, газовыми включениями:

$$S_{\text{уд}} = 6/\gamma d$$

Формы и упаковка ячеек зависят от ϕ_r , т.е. от γ . У наиболее лёгких ($\gamma=40-60$) ячейки имеют форму многогранников (полиэдрическая структура), с увеличением ячейки вначале превращаются в эллипсы, вытянутые в направлении вспенивания, а у тяжёлых ($\gamma > 500 \text{ кг/м}^3$) - в сферы. Переход от сферической к полиэдрической структуры происходит при $\phi_n < 0,26$, коэффициенте упаковки ячеек 0,7 - 0,77 и $\gamma=300 - 380 \text{ кг/м}^3$.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Цель работы: оценить влияние добавок в композицию для получения пенопласта на структуру и свойства полученного материала; определить параметры отверждения и возможность разложения газообразователя; определить вид структуры вспененного полимера; определить кажущуюся плотность материала; выбрать рациональную структуру пенопласта и определить комплекс свойств по методикам ГОСТа.

РЕАКТИВЫ:

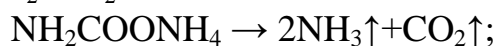
Эпоксидная диановая смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93).

Полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594-85). Химическая формула: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{H}$, где $n = 1 - 4$

Полифосфат аммония АРР 2. Химическая формула: $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$. АРР 2 - белый порошок, используется в качестве пламезамедляющих добавок

(антипирена) для различных отраслей промышленности. Отличаются высокой термической стабильностью и низкой растворимостью в воде. Содержание фосфора P= 31-32 %, азота N = 14-15 %. Плотность 1,9 г/см³. Температура разложения > 280°C. Средний размер частиц 25 мкм.

Аммоний углекислый (АУ) (карбонат аммония) NH₂COONH₄. Бесцветные кристаллы соединения хорошо растворимы в воде. Карбонат аммония очень неустойчив как на воздухе, так и в растворе, так как уже при комнатной температуре выделяет аммиак, превращаясь в гидрокарбонат аммония NH₄HCO₃. При температуре 80 °С быстро распадается на NH₃, CO₂ и H₂O по схеме:



Тетрафторборат аммония (ТФБА) Химическая формула- NH₄BF₄
Массовая доля основного вещества-99%.

МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение влагопоглощения пенопластов

Пенопласт конденсируется в течение 24 часов при температуре 20±5°C. Изготавливаются образцы кубической формы с длиной ребра (30±0.3) мм (не менее трех для каждого материала), без видимых дефектов поверхностной пленки, измеряются размеры и определяется первоначальная масса образца.

Образцы помещаются в эксикатор, предварительно заполненный водой в нижней части, образцы размещаются на сетке над водой и выдерживаются в плотно закрытом эксикаторе, в течение 24 часов (если в ТУ на материал не оговаривается конкретное время). Относительная влажность 98%. По истечению указанного времени образцы вновь взвешиваются и определяют влагопоглощение по формуле:

$$B = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

где m_0 - масса исходного образца, г; m_1 - масса образца после выдержки в эксикаторе, г.

Определение водопоглощения пенопластов (ГОСТ 20869-2017)

Образцы изготавливаются в виде куба с ребром 50 мм. При толщине испытуемого материала не менее 50мм образец должен быть высотой не менее 15 мм. Количество образцов не менее 5 штук. Образцы должны иметь ровную поверхность без видимых дефектов ячеистой структуры.

Измеряются линейные размеры, первоначальный объем и полная геометрическая поверхность образцов.

Образцы помещаются в проволочные рамки и опускаются в открытый сосуд с дистиллированной водой так, чтобы слой воды над образцом был

50 мм, температура воды - $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Через 1 мин проводятся первое взвешивание образца с рамкой. В воде выдерживаются образцы в погруженном состоянии в течение 7 суток, после чего проводятся повторное взвешивание. Непосредственно перед каждым взвешиванием удалить с поверхности образца пузырьки воздуха стеклянной палочкой. После повторного взвешивания не более чем через минуту измеряются линейные размеры образца и его объем.

Водопоглощение пенопласта по отношению к первоначальному объему (W_V) в процентах определяется:

$$W_V = \left(\frac{m - m_0}{V_0 \rho} + \frac{V - V_0}{V_0} \right) \cdot 100,$$

где V_0 - объем образца до испытаний, см^3 ; V — объем образца после испытания, см^3 ; ρ - плотность воды при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, $\text{г}/\text{см}^3$; m_0 - масса образца с рамкой в воде по истечении 1 мин выдержки в воде, г; m - масса образца с рамкой в воде по истечении 7 суток выдержки в воде, г.

Водопоглощение пенопласта по отношению к первоначальной полной поверхности, $\text{см}^3/\text{м}^2$:

$$W_S = \left(\frac{m - m_0}{S \cdot \rho} + \frac{V - V_0}{S} \right) \cdot 10^4$$

где S - полная геометрическая поверхность образца, см^2

Определение кажущейся плотности пенопластов (ГОСТ 409-2017)

Изготавливаются образцы в форме параллелепипеда со стороной $100 \times 100 \times 100$ мм. Для испытания необходимо не менее трех образцов.

Измеряются линейные размеры образцов с помощью штангенциркуля, определяется масса образца и рассчитывается кажущаяся плотность:

$$\rho = \frac{m}{V} \cdot 10^6$$

где ρ - кажущаяся плотность пенопласта, $\text{кг}/\text{м}^3$; m - масса образца, г; V - объем образца, мм^3

Определение прочности при сжатии пенопластов (ГОСТ 23206-2017)

Изготовить из плит (блоков) путем механической обработки образцы и измерить с точностью до 0.1 мм линейные размеры приготовленных образцов.

Включить универсальную испытательную машину WDW-5E. Для испытания высокопрочных пеноизделий с большой плотностью можно использовать разрывную машину с максимальным усилием 6000 кг. Для

испытаний легких, непрочных пенопластов можно использовать машину, с диапазоном измерения 0-50кг, 0-100кг, 0-250кг.

Испытания проводить до разрушения образца или до достижения заданной деформации.

При сжатии или изгибе образцы нагружают до разрушения или до 10% сжатия (при испытании на сжатие) или до предельного прогиба, если образец не разрушается. При растяжении записывают диаграмму «нагрузка - деформация».

Определение параметров отверждения

Данный метод базируется на фиксировании момента резкого увеличения вязкости композиции в процессе гелеобразования. В герметично закрывающийся сосуд, снабженный термометром, помещают компоненты состава в заданном соотношении, тщательно перемешивают и закрывают. Фиксируется температура процесса отверждения и время ее достижения. По полученным данным строится кривая отверждения (пример показан на рис. 2). Время гелеобразования определяется по интервалу времени, при котором наблюдается переход изучаемой композиции в гелеобразное состояние. Точность определения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$.

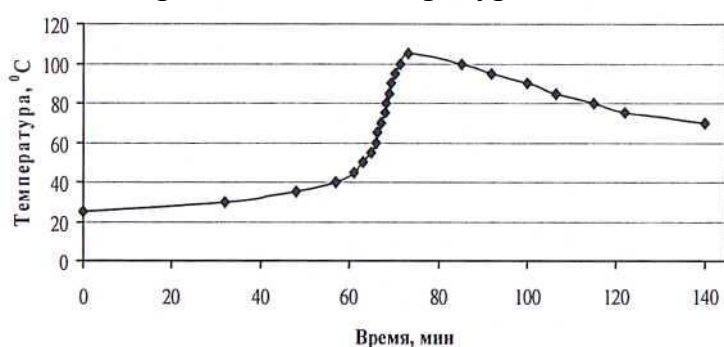


Рисунок 2 - Кинетика отверждения вспененного эпоксидного полимера

Определение показателей горючести полимерных материалов

Метод основан на определении потери массы образцом после воздействия на него пламени спиртовой горелки в течение 120 сек.

Приборы: секундомер кл. точности 3. Весы лабораторные ВЛР-200.

Размеры образца: длина - 150 мм, ширина - 35 мм, толщина - $4\pm 0,5$ мм. Количество образцов - 3 на каждый эксперимент. Образцы перед испытанием взвешивают.

Образцы подвешивают на металлической проволоке в центре металлической трубы 5 ± 3 мм, длиной 165 ± 5 мм в строго вертикальном положении. Нижний конец образца должен выступать из трубы на 5 мм. Для наблюдения за поведением образца в процессе горения применяют смотровое зеркало. Расстояние между нижним концом образца и верхней

кромкой горелки должно составлять 5 ± 1 мм. Под центр нижнего конца образца устанавливают горелку с высотой пламени 40 ± 5 мм, одновременно включают секундомер и определяют время зажигания, обеспечивающее устойчивое горение образца! После возгорания образца горелку удаляют и фиксируют время самостоятельного горения (тления). Максимальное время зажигания образца в пламени горелки не должно превышать 2 мин. Остывший до комнатной температуры образец вынимают из прибора и взвешивают. Данные записывают в таблицу.

Δm_0 определяют по формуле:

$$\Delta m = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100\%$$

где m - масса образца до испытания, г, m_1 - масса образца после испытания, г.

Если образец имеет потери массы менее 20% и продолжительность самостоятельного горения менее 60 с, его относят к трудногораемым материалам.

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

Задание 1. Определить кинетику отверждения состава: 100ЭД-20 15ПЭПА, масс.ч.

Оценить параметры отверждения (время гелеобразования, время отверждения) по характеристическим точкам кинетической кривой отверждения. Определить максимальную температуру и ее соответствие температуре разложения газообразователя.

Задание 2. Выбор способа вспенивания.

При выборе режима вспенивания для состава 100ЭД-20 +15ПЭПА+2АУ, масс.ч., необходимо использовать несколько способов получения вспененных материалов (см. рис. 3). Для каждого способа готовится 3 образца массой 100 грамм. Формы для заливки изготавливают из фольги размером 100x100(длина и ширина)и высотой -50 мм.

Первый способ заключался в том, что все компоненты (эпоксидный олигомер, отвердитель и газообразователь АУ) смешивают и помещают в ограничительную форму без предварительного нагрева.

По второму способу после совмещения компонентов, состав заливается в форм, которая помещается на 60 минут в термopечь. Нагрев композиции проводится до температуры 50 ± 5 °С. Затем форма извлекается из термopечи и вспенивание, и отверждение проходит без дополнительного нагрева.

По третьему способу после совмещения олигомера и газообразователя состав заливается в форму и проводится нагрев состава в термopечи до температуры 90 ± 5 °С. При этом происходит разложение

газообразователя и вспенивание. После достижения температуры 90 °С форма извлекается из термопечи, вводится отвердитель, и последующее отверждение происходит при снижении температуры до температуры окружающей среды.

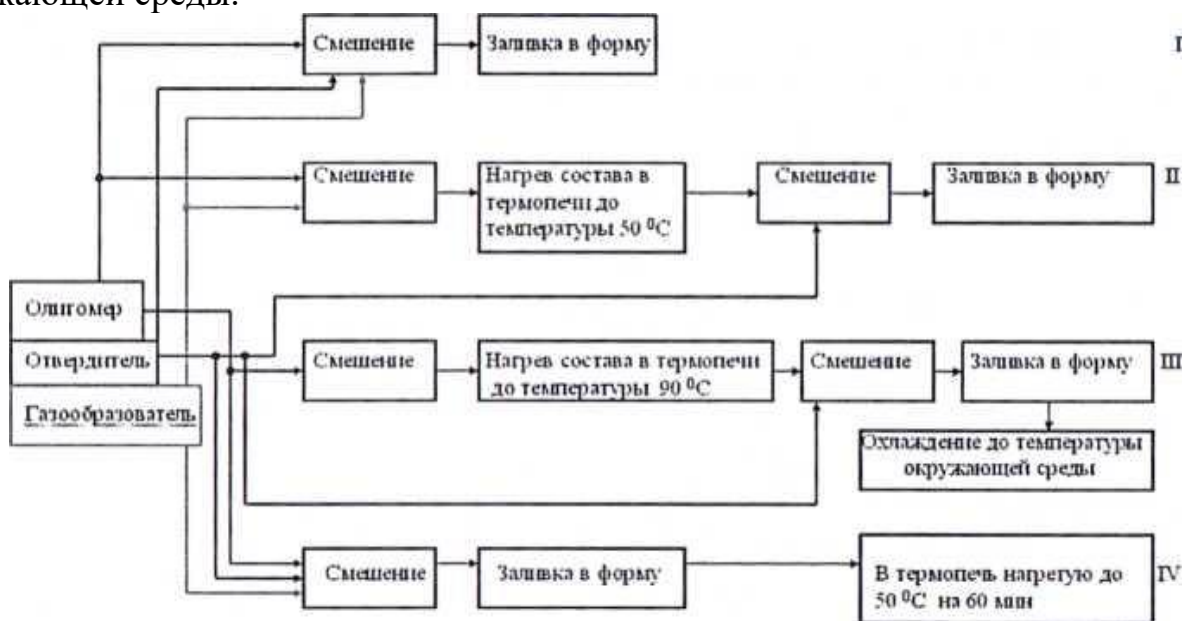


Рисунок 3 - Способы формования вспененного эпоксидного полимера

Четвертый способ заключался в том, что все компоненты состава совмещали, заливали в форму и помещали ее на 60 минут в термопечь, нагретую до температуры 50±5 °С. Процессы вспенивания и отверждения протекали одновременно.

Для вспененных всеми способами составов провести анализ кажущейся плотности, результаты эксперимента внести в таблицу 1.

Таблица 1 - Зависимость кажущейся плотности от условий формования пеноэпоксидного состава, масс.ч.: 100ЭД-20+2АУ+15ПЭПА

Способы получения вспененного эпоксидного полимера	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Коэффициент вариации, %
1		
2		
3		
4		

По простоте совмещения компонентов и по возможности получать вспененные полимеры с равномерными свойствами (определяется по коэффициенту вариации) выбрать для дальнейших исследований *рациональный способ*.

Задание 3. Выбор количества газообразователя. Так как на структурообразование влияет также количество газообразователя, то изменяя содержание газообразователя в составе композиции можно направленно регулировать кажущуюся плотность и другие свойства материала.

В составе в масс.ч.: 100ЭД-20+АУ+15ПЭПА количество карбоната аммония изменять от 1 до 5 масс.ч.

Оценить для всех образцов и занести в таблицу 2:

- содержание полимерной фазы,
- содержание газовой фазы,
- кажущуюся плотность,
- водо- и влагопоглощение, устойчивость материала к сжатию.

Таблица 2 - Свойства вспененных эпоксидных полимеров

Состав, масс.ч.,	γ , кг/м ³	φ_p	φ_g	W_v , %	W_s , см ³ /м ²	B , %	$G_{сж}$, МПа
отвержденные 15 масс.ч. ПЭПА, формование по 4 способу							
100ЭД-20+1АУ							
100ЭД-20+2АУ							
100ЭД-20+5АУ							
100ЭД-20+2АУ+ 10ТФБА							
100ЭД-20+2АУ+ 5АРР-2							
100ЭД-20+2АУ+10ТФБА+ 5 АРР-2							

Примечание: γ - кажущаяся плотность; φ_p - содержание полимерной фазы; φ_g - содержание газовой фазы; W_v - водопоглощение по отношению к первоначальному объему; W_s - водопоглощение по отношению к первоначальной полной поверхности; B - влагопоглощение; $G_{сж}$ - напряжение 10% сжатия.

Задание 4. Оценка влияния количества газообразователя и состава композиции на физико-химические, теплофизические и механические свойства, по методикам приведенным выше.

Полученные составы поддерживают горение на воздухе, поэтому в состав дополнительно вводили соединения, способные структурировать эпоксидный полимер-ТФБА и АРР-2. Эти соединения не растворяются в исследуемом составе и выполняют одновременно роль наполнителя.

Изготовить образцы и провести анализ свойств и данные внести в таблицу 3.

Таблица 3 - Влияние наполнителей на показатели горючести вспененных эпоксидных полимеров

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Показатели горючести, определенные при поджигании образца на воздухе		
	время поджигания, с	время самостоятельного горения, с	потери массы, %
100ЭД-20			
100ЭД-20+2КА			
100ЭД-20+2УА+10ТФБА			
100ЭД-20+2УА+5 АРР-2			
100ЭД-20+2УА+10ТФБА+5 АРР-2			

Определить теплопроводность и термическое сопротивление исследуемых материалов на приборе ИТП-МГ4 «100» по ГОСТ 7076-99. Данные свести в таблицу 4.

Таблица 4 - Теплопроводность эпоксидных композиций

Состав композиции, масс.ч.,	Коэффициент теплопроводности, Вт/м ² · К	Термическое сопротивление, м ² К /Вт
100ЭД-20+15ПЭПА		
100ЭД-20+5 АРР-2+15ПЭПА		
100ЭД-20+5 АРР-2+10ТФБА+15ПЭПА		
100ЭД-20+2УА+5 АРР-2+15ПЭПА		
100ЭД-20+2КА+5 АРР-2+10ТФБА+15ПЭПА		

Сделать выводы по работе.

ОТЧЕТ О РАБОТЕ

По результатам лабораторной работы составляется письменный отчет и сдается устный отчет. Письменный отчет должен содержать краткое теоретическое обоснование проводимого эксперимента, методы исследования и объекты исследования, таблицы результатов и их теоретическое обоснование.

ВОПРОСЫ К ОТЧЕТУ

1. Понятие о газонаполненных материала. Виды структур

газонаполненных материалов.

2. Свойства и области применения газонаполненных полимеров.
3. Параметры структуры вспененных материалов.
4. Методы определения параметров структуры вспененных материалов.
5. Виды ФГО и их свойства.
6. Виды ХГ и их свойства.
7. Способы введения газообразователей в полимеры.
8. Оборудование для введения газообразователей в полимеры и компо

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакирова, И. Н. Газонаполненные полимеры : учебное пособие / И. Н. Бакирова, Л. А. Зенитова. — Казань : КНИТУ, 2009. — 105 с. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/13272>
2. Берлин, А.А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров / А.А. Берлин, Ф.А. Шустов. - Москва: Химия, 1978.-4 экз.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЕНОПОЛИМЕРОВ

Методические указания к выполнению учебно-исследовательской
лабораторной работы