

06

Теплопроводность эпоксидных пенопластов на основе терморасширяющихся микросфер

© К.А. Андрианова, А. Куомалибиекэ, И.А. Попов, О.Л. Хамидуллин, Л.М. Амирова

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева — КАИ, Казань, Россия
E-mail: KAAndrianova@kai.ru

Поступило в Редакцию 24 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2026 г.

Принято к публикации 4 мая 2026 г.

Методом стационарного теплового потока определены коэффициенты теплопроводности эпоксидных пенопластов на основе терморасширяющихся микросфер. С использованием теоретических моделей рассчитаны значения теплопроводности пенопластов с учетом значений их плотности и теплопроводности полимерного материала. Экспериментально обнаружена немонотонная зависимость коэффициента теплопроводности от плотности пенопластов. Показано, что зависимость теплопроводности от температуры имеет нелинейный характер и определяется как плотностью пен, так и содержанием микросфер.

Ключевые слова: пенопласты, эпоксидные смолы, терморасширяющиеся микросферы, теплопроводность, метод стационарного теплового потока.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.15.63399.20610

Полимерные пены благодаря сочетанию ряда ценных свойств, таких как низкая плотность, звуко- и теплоизоляция, получили широкое применение в различных областях техники [1]. Эпоксидные пены занимают особое место среди полимерных пен за счет высоких адгезионных и механических характеристик [2]. Для промышленного производства эпоксидных пен очень важно использовать устойчивую технологию вспенивания. Существуют различные методы вспенивания полимеров, при этом свойства получаемых пен зависят не только от их состава, но и от технологии получения [3,4]. Механические и термические характеристики пен, в том числе теплопроводность, прежде всего зависят от плотности пен [5]. Оценка теплопроводности пен с различной плотностью в широком интервале температур имеет большое значение при использовании эпоксидных пен в качестве теплоизоляционных материалов.

Для получения эпоксидных пен используют различные способы вспенивания, например в сверхкритическом CO₂, при этом получают пены с плотностью 50 kg/m³ и теплопроводностью 0.0348 W/(m·K) [6]. Содержание открытых ячеек в количестве 79.9%, видимо, обуславливает завышенную теплопроводность для пен со столь низкой плотностью. Использование химического вспенивающего агента, такого как полисилазан, позволяет получать высокопрочные эпоксидные пены с плотностью от 321 до 151 kg/m³, при этом измеренные значения теплопроводности в интервале 0.07 до 0.056 W/(m·K) также были завышены из-за наличия открытых пор [7]. Еще бóльшая плотность (500 kg/m³) и теплопроводность (0.15 W/(m·K)) наблюдались для эпоксидных пен, полученных с использованием силоксанового вспенивателя [8]. Для получения эпоксидных пенопластов довольно часто используются стеклянные полые микро-

сферы, однако достигаемая при этом плотность пенопласта (200 kg/m³) и соответственно теплопроводность (около 0.05 W/(m·K)) недостаточно низкие для использования таких пен в качестве теплоизоляционных материалов [9].

В последние годы большой интерес вызывают эпоксидные пены, изготовленные с использованием полимерных терморасширяющихся микросфер. В работе [10] были получены эпоксидные пены с коэффициентом теплопроводности 0.05 W/(m·K) и плотностью 460 kg/m³ с использованием терморасширяющихся микросфер в количестве 2–10 wt.%. С использованием аналогичных полимерных микросфер с содержанием до 6 wt.% в работе [11] было исследовано влияние плотности эпоксидных пен (от 400 до 1200 kg/m³) на их теплопроводность (от 0.1 до 0.3 W/(m·K)). Необходимо отметить, что технология получения эпоксидных пенопластов с применением терморасширяющихся полимерных микросфер имеет большие перспективы, однако использование авторами двух указанных выше работ невысокого содержания микросфер (6 и 10 wt.%) и жидкофазной технологии смешения компонентов, по-видимому, не позволило получить эпоксидные пенопласты с плотностью менее 400 kg/m³.

В области больших плотностей теплопроводность пен хорошо описывается моделью Гибсона–Эшби [12]:

$$\tilde{\lambda} = \frac{1}{3} \left(\left(\frac{\tilde{\rho}}{\rho_s} \right) + 2 \left(\frac{\tilde{\rho}}{\rho_s} \right)^{3/2} \right) \lambda_s + \left(1 - \left(\frac{\tilde{\rho}}{\rho_s} \right) \right) \lambda_g, \quad (1)$$

где $\tilde{\rho}$ — плотность пеноматериала [kg/m³], ρ_s — плотность твердой фазы (эпоксидного полимера) [kg/m³], λ_s — теплопроводность твердой фазы (эпоксидного полимера) [W/(m·K)], λ_g — теплопроводность газовой фазы [W/(m·K)].

Однако авторы работы [11] отмечают, что модель Эшби плохо описывает зависимость теплопроводности от плотности в случае пен с малой плотностью, и возможной причиной считают наличие двух полимеров (матрицы и микросфер) и появление перколяционного перехода в области содержания микросфер 6 wt.%.

Анализ литературы показал, что классические модели неадекватно описывают теплопроводность сверхлегких пен с микросферами в широком температурном диапазоне из-за возрастающего вклада радиации и процессов в газовой фазе. Ранее нами были разработаны составы и технология получения эпоксидных пенопластов с содержанием терморасширяющихся микросфер до 45 wt.% и плотностью до 50 kg/m^3 [13], однако оценка теплофизических свойств данных материалов не проводилась. В связи с этим необходимы экспериментальные исследования теплопроводности эпоксидных пен, полученных на основе терморасширяющихся микросфер.

В настоящей работе для полученных эпоксидных пенопластов с различной плотностью были измерены коэффициенты теплопроводности в широком интервале температур. С целью определения теплопроводности композиционных материалов ранее нами использовались два метода: дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с температурной модуляцией и метод стационарного теплового потока [14]. Для пенопластов метод ДСК с температурной модуляцией нельзя применять из-за ограничений метода по нижнему пределу теплопроводности — не менее $0.1 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, поэтому в настоящей работе для оценки теплопроводности эпоксидных пен был выбран метод стационарного теплового потока. В качестве исходного компонента для получения эпоксидных пенопластов в настоящей работе использовали твердую эпоксидную смолу марки D.E.R.671. В качестве жидких эпоксидных смол с отвердителями использовали двухкомпонентные эпоксидные связующие T20-60 (фирма ИТЕКМА, Москва). В качестве вспенивающего агента были использованы микросферы Expancel DU1906. Измельчение твердой эпоксидной смолы проводили в центробежной мельнице Retsch ZM 200 до получения однородного порошка с размером частиц не более $100 \mu\text{m}$. Смешение сухих и жидких компонентов проводилось в планетарном смесителе Bosch Mum Serie 2 MUMS2ER01 со скоростью смешения 200–500 rpm в течение 10–15 min до получения гомогенной тестообразной массы.

Для измерения теплопроводности эпоксидных пенопластов изготавливались пластины размером $300 \times 300 \times 30 \text{ mm}$ вспениванием эпоксидной композиции с различным содержанием микросфер в закрытой форме, изготовленной из алюминия (рис. 1, а–с). Вспенивание эпоксидных композиций проводили при температуре 120°C в течение 40 min. Пластины изготавливали толщиной не менее 30 mm для того, чтобы исключить влияние толщины образца на теплопроводность пенопластов. В литературе показано, что теплопроводность материала перестает зависеть от толщины

пенопласта при толщине образца более 20 mm [15]. При варьировании кратности вспенивания и содержания микросфер марки DU1906 в эпоксидной композиции на основе системы D.E.R.671/T20-60 были получены образцы пенопластов с различной плотностью и концентрацией микросфер (см. таблицу). Кратность вспенивания варьировали, изменяя массу композиции, помещаемой в оснастку одинакового объема. Контроль кратности вспенивания проводили по массе и геометрическим размерам образца пенопласта.

Теплопроводность пенопластов исследовали методом стационарного теплового потока на приборе HFM 446 Lambda Medium (Netzsch, Германия) в соответствии с ISO 8301. Прибор калибровался на основе сертифицированного эталонного стандарта, погрешность измерения составляла $\pm 2\%$. Для моделирования зависимости теплопроводности пенопластов от плотности были измерены теплопроводности невспененных эпоксидных полимеров. Оценка теплопроводности проводилась для образцов в виде пластин размером $300 \times 300 \times 4 \text{ mm}$, изготовленных литьем эпоксидной композиции под давлением в алюминиевую закрытую форму (рис. 1, d). Плотность пеноматериалов определяли по ГОСТ Р 56654–2015 („Композиты полимерные. Метод определения плотности материалов внутреннего слоя „сэндвич“-конструкций“). Метод заключается в измерении геометрических размеров и массы образца и расчете плотности. Геометрические размеры пластин измеряли электронным штангенциркулем с погрешностью измерения $\pm 0.025 \text{ mm}$. Массу образцов определяли с помощью аналитических весов с точностью до 0.001 g.

Термическое расширение образцов эпоксидных пен определяли термомеханическим анализатором TMA 402 F1 Hyperion (Netzsch) при скорости нагрева 1 K/min согласно ГОСТ 32618.2–2014.

На рис. 2 представлены значения коэффициентов теплопроводности эпоксидных пен в широком интервале плотностей, включая плотность невспененного полимера при температуре 20°C . С некоторыми допущениями данную зависимость можно описать уравнением Гибсона–Эшби (сплошная линия на рис. 2). Согласно теории Эшби, основной вклад в значение теплопроводности ячеистых материалов вносят два фактора: теплопроводность твердой фазы и теплопроводность воздуха. Из рис. 2 видно, что наблюдается почти линейная зависимость теплопроводности от плотности пенопласта, что хорошо согласуется с теорией Эшби [12]. Однако на кривых зависимости теплопроводности от плотности легких пен (плотность до 200 kg/m^3) видно отклонение от уравнения Гибсона–Эшби (рис. 3). Данный факт хорошо согласуется с литературными данными для других видов пенопластов [11]. Из рис. 3 видно, что в области малых плотностей теплопроводность пен зависит от плотности не монотонно. Наблюдается минимум в области плотности, равной примерно 100 kg/m^3 , со значительным возрастанием при дальнейшем увеличе-

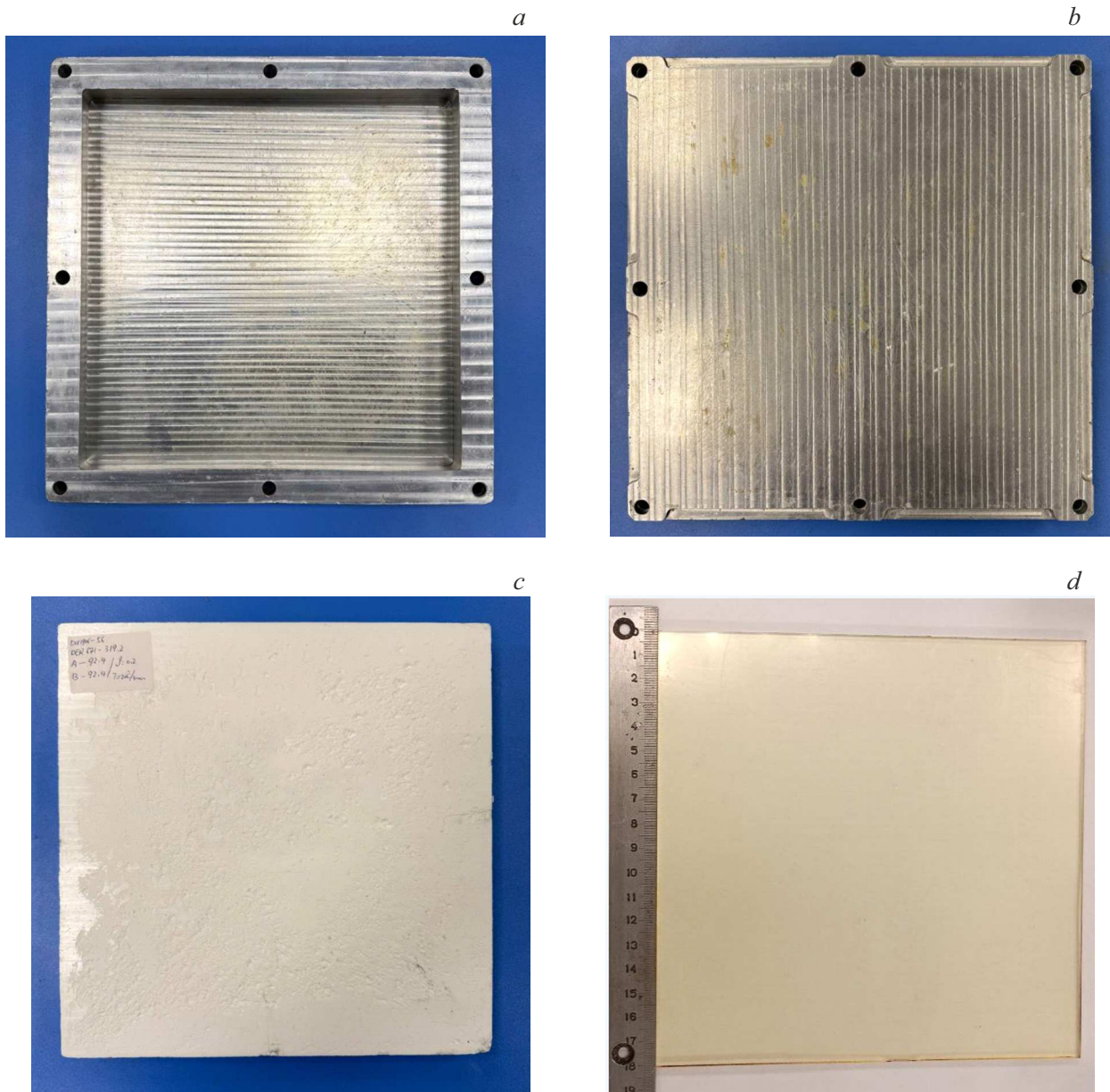


Рис. 1. Подготовка образцов для измерения теплопроводности. *a* — нижняя часть металлической оснастки с рамкой, *b* — верхняя часть оснастки, *c* — образец пенопласта, *d* — образец эпоксидного полимера.

нии плотности пен и небольшим возрастанием при ее снижении, что не согласуется с теорией Эшби.

Согласно литературным данным, теплопроводность пен низкой плотности зависит минимум от четырех факторов: 1) теплопроводности газовой фазы; 2) теплопроводности вдоль стенок ячеек и ребер твердого материала; 3) конвекции внутри ячеек; 4) теплового излучения [15]. Повышение теплопроводности с понижением плотности пены, которое наблюдается на рис. 3, можно объяснить сильным влиянием излучения при очень низких плотностях пеноматериала, вклад которого в теплопроводность материала составляет примерно $0.002 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. В пенах с низкой плотностью толщина

Характеристики эпоксидных пенопластов

Номер состава	Плотность, kg/m^3	Концентрация микросфер, wt.%
1	35	45
2	72	45
3	93	25
4	140	45
5	193	10
6	880	2
7	970	1

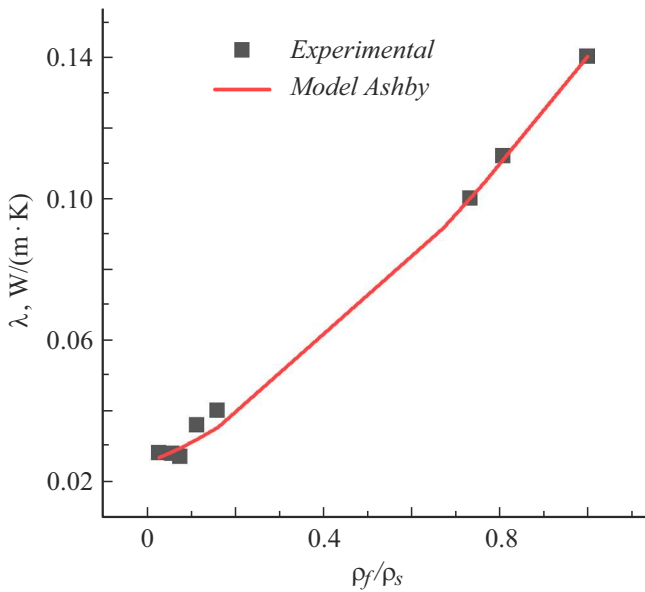


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности эпоксидных пенопластов от соотношения плотности пены к плотности полимера при $T = 20^\circ\text{C}$.

стенок ячеек мала, что существенно увеличивает вклад излучения. Подобные зависимости наблюдали в литературе для пенополистирола и полиуретана при плотностях ниже 40 kg/m^3 [16,17]. Данное явление необходимо учитывать при использовании пенопластов в качестве теплоизоляционных материалов.

На рис. 4, *a* приведены температурные зависимости теплопроводности эпоксидных пен различной плотности. Видно, что в интервале температур $T = 20\text{--}50^\circ\text{C}$ наблюдается практически линейный рост теплопроводности с температурой. В области температур T от -20 до $+20^\circ\text{C}$ зависимость теплопроводности от температуры для большинства образцов имеет нелинейный характер. Подобное явление может быть объяснено протеканием нескольких процессов при изменении температуры. Закрытые ячейки полимерных микросфер наполнены газом. Повышение температуры может приводить к выходу газа-вспенивателя из закрытых ячеек и диффузии воздуха в закрытые ячейки, что приводит к росту теплопроводности. В результате с ростом температуры теплопроводность эпоксидных пен увеличивается. Аналогичные явления наблюдали при оценке теплопроводности пенополиуретанов в работе [18]. Авторы работы [19] отмечали, что при температуре, близкой к комнатной, теплопроводность уменьшается с температурой, однако она увеличивается при дальнейшем понижении температуры примерно с 270 K . Это явление объяснялось конденсацией газа с более низкой теплопроводностью, что в свою очередь увеличивает мольную долю газа с более высокой теплопроводностью. Таким образом, наблюдаемое на рис. 4 повышение теплопроводности при понижении температуры ниже

10°C можно объяснить образованием конденсата внутри микросфер. Очевидно, что большую роль в данном случае играют содержание микросфер и плотность пенопласта, т.е. содержание микросфер на единицу объема пенопласта. При высоком содержании микросфер на единицу объема пенопласта содержание газовой фазы в пенопласте достаточно большое. Соответственно чем выше содержание газа, способного конденсироваться при снижении температуры, тем выше скачок теплопроводности. Данное явление наблюдается для составов № 2 и 4 (45 wt.% микросфер, плотность 72 и 140 kg/m^3 соответственно) и состава № 3 (25 wt.% микросфер, плотность 93 kg/m^3), в которых содержание микросфер в пересчете на единицу объема пенопласта имеет максимальное значение.

Для пенопластов с плотностями 72 , 140 и 193 kg/m^3 наблюдается снижение (или замедление роста) теплопроводности при температурах выше 50°C . Это можно объяснить тем, что данные пенопласты склонны к сильному расширению в свободном состоянии при повышении температуры, так как образцы были получены вспениванием в закрытой форме при температуре 120°C . Пенопласт с плотностью 140 kg/m^3 при нагревании может расширяться в 4 раза, пенопласт с плотностью 72 kg/m^3 — в 2 раза, пенопласт с плотностью 193 kg/m^3 — в 1.5 раза. Остальные два пенопласта при вспенивании были расширены практически до предельных значений. Снижение теплопроводности в области $50\text{--}70^\circ\text{C}$ коррелирует со значением коэффициента возможного вспенивания.

Для подтверждения проведена оценка теплового расширения эпоксидных пенопластов разной плотности при изменении температуры. На рис. 4, *b* показано изменение длины образцов пенопластов при нагревании от 30 до 85°C . Видно, что составы с наибольшим снижением теплопроводности в области выше 50°C имеют

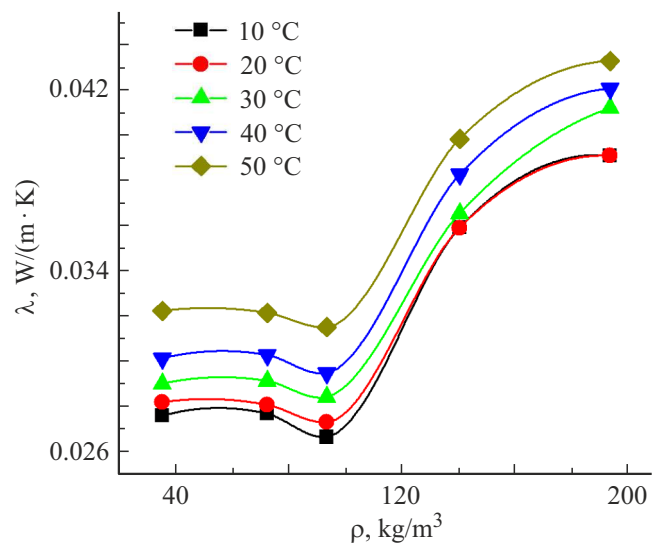


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности от плотности эпоксидных пен при различной температуре измерения.

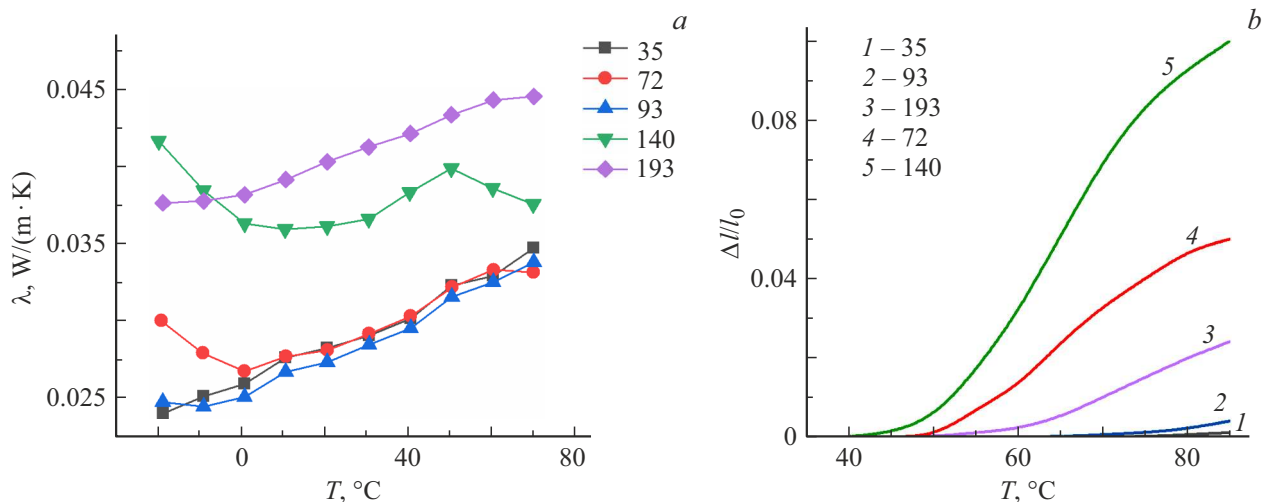


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности (а) и теплового расширения (б) эпоксидных пен различной плотности (в kg/m^3) от температуры.

наибольшее термическое расширение. На практике термическое расширение можно использовать для формирования сэндвич-изделий сложной формы под давлением терморасширения пенопластового сердечника. Влияние кратности вспенивания и содержания микросфер на давление терморасширения в замкнутом пространстве и изменение геометрических размеров разработанных эпоксидных пенопластов в свободном состоянии было показано нами ранее в работе [20].

Таким образом, в настоящей работе были измерены коэффициенты теплопроводности эпоксидных пенопластов различной плотности, полученных на основе композиций с терморасширяющимися микросферами. Показано, что теплопроводность пенопластов с плотностью выше 100 kg/m^3 зависит от плотности по уравнению Гибсона–Эшби. Теплопроводность пенопластов с плотностью ниже 100 kg/m^3 имеет более сложный характер зависимости от плотности и зависит не только от теплопроводности матрицы и газовой фазы, но и от процессов, происходящих при изменении температуры. Зависимость коэффициента теплопроводности пен различной плотности от температуры носит нелинейный характер. Теплопроводность эпоксидной пены с терморасширяющимися микросферами определяется плотностью пены, содержанием микросфер и кратностью вспенивания.

Финансирование работы

Работа выполнена за счет гранта, предоставленного Академией наук Республики Татарстан образовательным организациям высшего образования, научным и иным организациям на поддержку планов развития кадрового потенциала в части стимулирования их научных и научно-педагогических работников к защите докторских диссертаций и выполнению научно-исследовательских работ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Das, P.K. Nayak, S. Muthusamy, R.K. Kesavan, in *Polymeric foams: applications of polymeric foams* (American Chemical Society, 2023), vol. 2, p. 145–165. DOI: 10.1021/bk-2023-1440.ch007
- [2] T. Biswal, T.R. Sethy, P.K. Sahoo, in *Polymeric foams: fundamentals and types of foams* (American Chemical Society, 2023), vol. 1, p. 161–181. DOI: 10.1021/bk-2023-1439.ch008
- [3] V.G. Krishnan, L. Fiorucci, A. Sarbu, W. Drenckhan-Andreata, *Adv. Coll. Interface Sci.*, **384**, 103579 (2025). DOI: 10.1016/j.cis.2025.103579
- [4] J. Feng, Z. Ma, J. Wu, Z. Zhou, Z. Liu, B. Hou, P. Song, *Adv. Mater.*, **37** (3), 2411856 (2025). DOI: 10.1002/adma.202411856
- [5] M. Cavasin, S. Giannis, M. Salvo, V. Casalegno, M. Sangermano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135** (47), 46864 (2018). DOI: 10.1002/app.46864
- [6] J. Tang, X. Li, M. Wu, M. Xu, S. Cui, Q. Ren, X. Wang, *Eur. Polym. J.*, **215**, 113235 (2024). DOI: 10.1016/j.eurpolymj
- [7] Y. Chang, Y. Luo, C. Xu, J. Zhao, *R. Soc. Open Sci.*, **6** (5), 182119 (2019). DOI: 10.1098/rsos.182119
- [8] A.S. Saeed, R.M. Raouf, T.W. Mohammed, *J. Eng. Sust. Dev.*, **26** (5), 68 (2022). DOI: 10.31272/jeasd.26.5.6
- [9] M. Martin-Gallego, E. Lopez-Hernandez, J. Pinto, M.A. Rodriguez-Perez, M.A. Lopez-Manchado, R. Verdejo, *Polymers*, **11** (5), 756 (2019). DOI: 10.3390/polym11050756
- [10] B. Xue, J. Zhang, Y. Bao, *Polym. Eng. Sci.*, **59** (4), 799 (2019). DOI: 10.1002/pen.25008
- [11] H. Tang, Y. Li, Z. Zhu, Y. Zhan, Y. Li, K. Li, X. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **141** (24), e55502 (2024). DOI: 10.1002/app.55502
- [12] M.F. Ashby, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **364** (1838), 15 (2006). DOI: 10.1098/rsta.2005.1678

- [13] А. Куомалибиекэ, Д.М. Усманов, Н.Д. Старцев, К.А. Андрианова, Л.М. Амирова, Изв. вузов. Авиационная техника, № 2, 166 (2025). [A. Kuomalibieke, D.M. Usmanov, N.D. Startsev, K.A. Andrianova, L.M. Amirova, Russ. Aeronaut., **68** (2), 463 (2025). DOI: 10.3103/S1068799825020230].
- [14] И.А. Попов, О.Л. Хамидуллин, Л.М. Амирова, И.А. Попов, ТВТ, **61** (5), 706 (2023). DOI: 10.31857/S0040364423050137 [I.A. Popov, O.L. Hamidullin, L.M. Amirova, I.A. Popov, High Temp., **61** (5), 644 (2023). DOI: 10.1134/S0018151X23050139].
- [15] E. Solorzano, M.A. Rodriguez-Perez, J. Lazaro, J.A. DSaja, Adv. Eng. Mater., **11** (10), 818 (2009). DOI: 10.1002/adem.200900138
- [16] H.Y. Song, X.X. Cheng, L. Chu, Appl. Mech. Mater., **469**, 152 (2014). DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.469.152
- [17] I. Gnir, S. Vėjelis, S. Vaitkus, Energy Build., **52**, 107 (2012). DOI: 10.1016/j.enbuild.2012.05.029
- [18] C.J. Tseng, M. Yamaguchi, T. Ohmori, Cryogenics, **37** (6), 305 (1997). DOI: 10.1016/S0011-2275(97)00023-4
- [19] H. Zhang, W.Z. Fang, Y.M. Li, W.Q. Tao, Appl. Therm. Eng., **115**, 528 (2017). DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.12.057
- [20] К.А. Андрианова, К. Аэрайгули, Д.А. Бубнов, Л.М. Амирова, Изв. вузов. Проблемы энергетики, **28** (1), 168 (2026). DOI: 10.30724/1998-9903-2026-28-1-168-178