

А.И. Саматадзе¹, И.В. Паракхин¹, Н.Ф. Поросова¹, А.С. Туманов¹

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛОКАУЧУКОВЫХ ПЕНОПЛАСТОВ МЕТОДОМ «БЕССЕРНОЙ» ВУЛКАНИЗАЦИИ

Исследована возможность получения фенолокаучуковых пенопластов методом бессерной вулканизации. Проведено сравнение свойств пенопластов, полученных методами серной и бессерной вулканизации. Исследованы теплофизические и физико-механические характеристики полученных термовулканизатов.

Ключевые слова: пена, пенопласт, фенолформальдегидная смола, вулканизация, технология, термовулканизат.

A.I. Samatadze¹, I.V. Parakhin¹, N.F. Porosova¹, A.S. Tumanov¹

PRODUCTION OF PHENOLIC-ELASTOMER FOAMS BY SULFUR-FREE VULCANIZATION

The present work was aimed to define a possibility of phenolic-elastomer foams by sulfur-free vulcanization. Comparison of properties of foam plastics produced by sulfur cure and sulfur-free vulcanization was carried out. Thermophysical, physical and mechanical properties of thermally vulcanized materials were investigated.

Keywords: foam, foam plastic, phenolic resin, vulcanization, technology, thermally vulcanized material.

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

В последнее время в различных отраслях промышленности широкое применение находят газонаполненные [1–4] материалы на основе фенолформальдегидных олигомеров. Это обусловлено их малой плотностью, низкой стоимостью и массовой доступностью, а также уникальными свойствами: высокими огнестойкостью и формостабильностью в широком интервале температур. Газонаполненные материалы на основе фенолформальдегидных олигомеров широко используются в промышленном и гражданском строительстве [5], авиации и космонавтике [6–10], машиностроении, ядерной технике и ряде других отраслей. Для фенольных пенопластов характерно то, что их показатели – прочностные, электрические, теплофизические и т. д. – могут меняться в очень широких пределах. Это происходит потому, что технология производства этих материалов позволяет изменять важнейший морфологический параметр пенопластов – кажущуюся плотность – в самых широких пределах, давая возможность получать как легчайшие, так и сверхтяжелые пены. Основным недостатком пенопластов на основе фенолформальдегидных олигомеров является их хрупкость и сравнительно низкая теплостойкость. Для придания пенофенопластам (ПФП) упругих свойств в них вводят каучук.

В практике авиационного материаловедения широкую известность получили фенолокаучуковые пенопласты, получаемые на основе продуктов совмещения фенолальдегидных смол с нитрильным эластомером. В качестве вулканизирующего агента нитрильного каучука в состав рецептуры пенопласта входит сера с ускорителями вулканизации. Однако известна склонность нитрильных эластомеров к вулканизации без серы. Одним из возможных методов повышения термочувствительности фенолокаучуковых материалов является бессерная вулканизация эластомера, позволяющая исключить образование при отверждении материалов прочных серно-фенольных сшивков. В случае акрилонитрильных эластомеров, наиболее широко используемых в составе фенолокаучуковых пенопластов, бессерная вулканизация возможна путем перегруппи-

ровки акрилонитрильных групп при более высоких температурах. Из ряда работ известно [11–13], что при высоком содержании нитрильных групп в каучуке процессы вулканизации протекают наиболее интенсивно. При этом существенно снижается температура начала реакции, и повышается прочность полученных термовулканизатов. Проведя анализ литературных данных [14–17], установили, что термовулканизаты в отличие от серных вулканизатов должны быть более эластичными, характеризоваться большой термоокислительной стойкостью, иметь высокую теплостойкость. Сложность вулканизации материалов за счет термовулканизации входящих в их состав каучуков заключается в том, что при высоких температурах возможно одновременное прохождение двух конкурирующих процессов: структурирование путем химических реакций и деструкция в результате окисления. В связи с этим данная работа посвящена получению фенолокаучуковых пенопластов методом «бессерной» вулканизации. Оптимальным условием термовулканизации нитрильных каучуков является более высокая температура вулканизации.

Объекты и методы исследования

На примере состава фенолокаучукового пенопласта марки ФК-40, представляющего собой блок-сополимер фенолформальдегидной смолы новолачного типа, совмещенный с нитрильным каучуком ВНКС-40, проведены работы по изучению возможности проведения термовулканизации нитрильных каучуков, входящих в состав пенопласта. Изучены свойства полученных материалов и проведено сравнение свойств пенопластов, полученных методами серной и бессерной вулканизации.

Пенопласты получали путем вспенивания и отверждения вальцованных полуфабрикатов, предварительно полученных по «суховальцовой» технологии совмещения эластомеров с фенольной смолой. Главной отличительной особенностью бессерной вулканизации является более высокая температура отверждения (180°C). У полученных *серосодержащих* и *термовулканизованных* композиций определялись степень отверждения по количеству растворимых при экстракции в аппарате Сокслетта в растворителях каучука (бензол) и фенолокаучуковой композиции (спиртобензольной смеси), а также физико-механические и тепловые характеристики (до 150°C).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для получения данных о структурировании исходного каучука и каучука в составе фенолокаучукового пенопласта при повышенных температурах, провели анализ степени его сшивки путем проведения экстракции в аппарате Сокслетта в различных растворителях. Результаты анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты экстракции композиций

Композиция	Количество растворимых компонентов, %, в растворителях	
	бензол	спиртобензольная смесь
БНКС-40:		
– исходный, не термообработанный	98–99	1,0–1,2
– серный вулканизат	4,5	1,0–1,2
– термовулканизат	10,4	1,0–1,2
Вальцованная пленка ФК-40 (исходная)		99,6–99,7
Пенопласт ФК-40:		
– серный вулканизат	2,2–2,4	9,0–9,4
– термовулканизат	6,8–7,2	14,8–15,1

Из полученных данных можно заключить, что после термической обработки при 180°C как исходного каучука (т. е. каучука, прошедшего только процесс пластикации), так и каучука в составе фенолокаучуковой композиции, не содержащей серные вулканизаты, резко падает количество растворимых компонентов в представленных растворителях, что может свидетельствовать о прохождении термовулканизации каучука в отсутствие серы.

Меньшая растворимость наблюдается у каучуковых композиций, в состав которых входит сера. Это связано, в первую очередь, с образованием серно-фенольных сшивок, что приводит к наилучшему структурированию исследуемой композиции и, как следствие, уменьшению ее растворимости в представленных растворителях.

Одним из этапов исследования возможности получения фенолокаучукового пенопласта методом бессерной вулканизации стало определение его теплофизических свойств (коэффициентов теплопроводности и теплоемкости), а также анализ комплекса физико-механических свойств пенопласта (прочности при растяжении и сжатии, ударная вязкость).

Исследование теплофизических свойств серных вулканизатов и термовулканизатов показало, что изменение температуры не ведет к значительным изменениям таких характеристик, как коэффициенты теплопроводности и удельной теплоемкости (табл. 2). Показатели теплофизических свойств серного вулканизата лишь незначительно превосходят показатели, полученные для термовулканизата, что, вероятнее всего, связано с более упорядоченным структурированием серосодержащих композиций благодаря наличию в них фенольных сшивок.

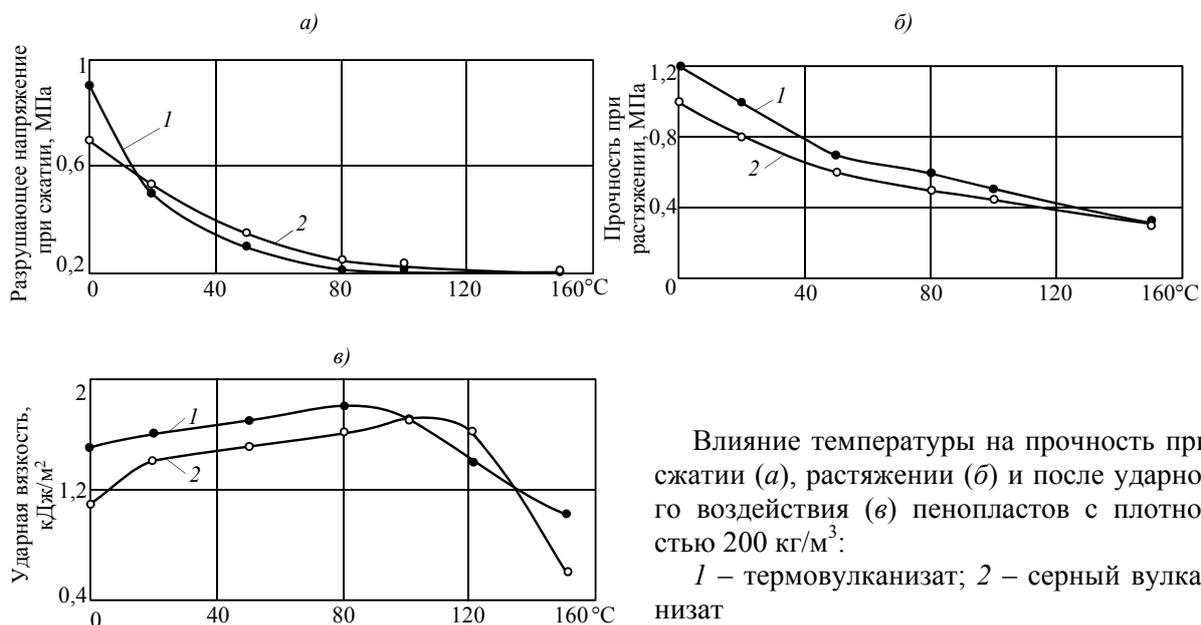


Таблица 2

Теплофизические характеристики пенопластов с кажущейся плотностью 200 кг/м³

Тип вулканизованного каучука	Температура испытания, °C	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)
Серный вулканизат	20	0,047	0,56
	120	0,051	0,71
	150	0,052	0,84
Термовулканизат	20	0,05	0,42
	120	0,048	0,48
	150	0,045	0,45

Проведение анализа физико-механических свойств исследуемых композиций показало, что при температурах до 100°C термовулканизаты превосходят серные вулканизаты по прочности при сжатии и растяжении, а также по упругоэластичным свойствам – ударной вязкости (см. рисунок). Следует отметить, что термопласты с термовулканизованным каучуком сохраняют большие значения прочности при более высоких температурах (рисунок, в).

Таким образом, показана практическая возможность исключения из состава рецептуры фенолокаучуковых пенопластов серы путем проведения так называемой термовулканизации нитрильного каучука. Помимо некоторого улучшения свойств термовулканизованных пенопластов, существенным преимуществом является возможность снижения их коррозионной активности к цветным металлам за счет исключения из состава пенопластов коррозионно-активного агента – серы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Seo J.H., Cha S.W., Kim H.B. Diffused Reflection of Microcellular Foamed Polycarbonate //Polym. Plastics Technol. Eng. 2009. V. 48. P. 351–358.
2. Neoh S.B., Azura A.R., Azanam S.H. Comparison of the Different Vulcanization Techniques of Styrene Modified Natural Rubber (SNR) as an Impact Modifier of Natural Rubber-Based High Impact Polystyrene (NRHIPS) //Polym. Plastics Technol. Eng. 2011. V. 49. P. 121–126.
3. Александров А.Я., Бородин М.Я., Павлов В.В. Конструкции с заполнителями из пенопластов. М.: Оборонгиз. 1962. С. 1–6.
4. Каблов Е.Н., Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
5. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидное связующее для нового поколения материалов интерьера //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 265–272.
6. Yoganathan R.B., Mammucari R., Foster N.R. Dense Gas Processing of Polymers //Polymer Reviews. 2011. V. 50. №2. P. 144–177.
7. Bing Li, Qingfeng Wu, Nanqiao Zhou, Baoshan Shi. Batch Foam Processing of Polypropylene Polydimethylsiloxane Blends //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 60. №1. P. 51–61.
8. Jorge R.M., Lopes L., Benzi M.R., Ferreira M.T., Gomes A.S., Nunes R.C.R. Thiol Addition to Epoxidized Natural Rubber: Effect on the Tensile and Thermal Properties //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №5. P. 330–341.
9. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В., Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
10. Сытый Ю.В., Кислякова В.И., Сагомонова В.А., Николаева М.Ф. Новый многослойный уплотнительный материал ВТП-2П //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 32–34.
11. Xie Chan, Jia Zhixin, Jia Demin, Luo Yuanfang, You Changjiang. The Effect of Dy (III) Complex with 2-Mercaptobenzimidazole on the Thermo-Oxidation Aging Behavior of Natural Rubber Vulcanizates //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №9. P. 663–679.
12. Patel Hasmukh S., Patel Bhavdeep K., Morekar Manish M., Dixit Bharat C. Synthesis, Characterization and Glass Reinforcement of Urea-Formaldehyde-Phenol Resins //International Journal of Polymeric Materials. 2009. V. 58. №11. P. 604–611.
13. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты /Пер. с нем. М.: Иностранная литература. 1968. 345 с.
14. Догадкин Б.А. Вулканизационные структуры и их изменения при вулканизации, термомеханическом воздействии и утомлении вулканизатов. М.: Химическая наука и промышленность. 1959. Т. 4. 420 с.
15. Способ бессерной вулканизации резиновых смесей: Изобретение №126621. Бюл. 1960. №5.
16. Sunil J.T., Anoop Anand K., Joseph Rani. On the Mechanical Properties of EPDM/CIIR Blends Cured with Reactive Phenolic Resin //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №7. P. 488–497.
17. Gao Jungang, Jiang Chaojie, Su Xiaohui. Synthesis and Thermal Properties of Boron – Nitrogen Containing Phenol Formaldehyde Resin/MMT Nanocomposites //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №8. P. 544–552.

REFERENS LIST

1. Seo J.H., Cha S.W., Kim H.B. Diffused Reflection of Microcellular Foamed Polycarbonate //Polym. Plastics Technol. Eng. 2009. V. 48. P. 351–358.
2. Neoh S.B., Azura A.R., Azanam S.H. Comparison of the Different Vulcanization Techniques of Styrene Modified Natural Rubber (SNR) as an Impact Modifier of Natural Rubber-Based High Impact Polystyrene (NRHIPS) //Polym. Plastics Technol. Eng. 2011. V. 49. P. 121–126.
3. Aleksandrov A.Ja., Borodin M.Ja., Pavlov V.V. Konstrukcii s zapolniteljami iz penoplastov [Design with fillers from polyfoams]. M.: Oborongiz. 1962. S. 1–6.
4. Kablov E.N., Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
5. Zastrogina O.B., Shvec N.I., Postnov V.I., Serkova E.A. Fenolformal'degidnoe svjazujushhee dlja novogo pokolenija materialov inter'era [Phenol-formaldehyde binding for new generation of materials of an interior] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 265–272.
6. Yoganathan R.B., Mammucari R., Foster N.R. Dense Gas Processing of Polymers //Polymer Reviews. 2011. V. 50. №2. P. 144–177.
7. Bing Li, Qingfeng Wu, Nanqiao Zhou, Baoshan Shi. Batch Foam Processing of Polypropylene Polydimethylsiloxane Blends //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 60. №1. P. 51–61.
8. Jorge R.M., Lopes L., Benzi M.R., Ferreira M.T., Gomes A.S., Nunes R.C.R. Thiol Addition to Epoxidized Natural Rubber: Effect on the Tensile and Thermal Properties //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №5. P. 330–341.
9. Grashhenkov D.V., Chursova L.V., Strategija razvitija kompozicionnyh i funkcional'nyh materialov [Strategy of development of composite and functional materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 231–242.
10. Sytyj Ju.V., Kisljakova V.I., Sagomonova V.A., Nikolaeva M.F. Novyj mnogoslojnyj uplotnitel'nyj material VTP-2P [New multilayered sealing material VTP-2P] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №4. S. 32–34.
11. Xie Chan, Jia Zhixin, Jia Demin, Luo Yuanfang, You Changjiang. The Effect of Dy (III) Complex with 2-Mercaptobenzimidazole on the Thermo-Oxidation Aging Behavior of Natural Rubber Vulcanizates //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №9. P. 663–679.
12. Patel Hasmukh S., Patel Bhavdeep K., Morekar Manish M., Dixit Bharat C. Synthesis, Characterization and Glass Reinforcement of Urea-Formaldehyde-Phenol Resins //International Journal of Polymeric Materials. 2009. V. 58. №11. P. 604–611.
13. Gofman V. Vulkanizacija i vulkanizujushhie agenty [Curing and vulcanizing agents/lanes with it] /Per. s nem. M.: Inostrannaja literatura. 1968. 345 s.
14. Dogadkin B.A. Vulkanizacionnye struktury i ih izmenenija pri vulkanizacii, termomechanicheskom vozdejstvii i utomlenii vulkanizatorov [Vulcanising structures and their changes when curing, thermomechanical influence and exhaustion vulcanizates]. M.: Himicheskaja nauka i promyshlennost'. 1959. T. 4. 420 s.
15. Sposob bessernej vulkanizacii rezinovyh smesej [Way of sulfur-free curing of rubber mixes]: Izobrenenie №126621. Bjul. 1960. №5.
16. Sunil J.T., Anoop Anand K., Joseph Rani. On the Mechanical Properties of EPDM/CIIR Blends Cured with Reactive Phenolic Resin //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №7. P. 488–497.
17. Gao Jungang, Jiang Chaojie, Su Xiaohui. Synthesis and Thermal Properties of Boron – Nitrogen Containing Phenol Formaldehyde Resin/MMT Nanocomposites //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №8. P. 544–552.