

УДК 671.17

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-42-46

И.В. Парахин, А.С. Туманов

**ФЕНОЛЬНО-КАУЧУКОВЫЙ ПЕНОПЛАСТ МАРКИ ВПП-4**

Рассматривается возможность получения фенольно-каучукового пенопласта марки ВПП-4. Показаны особенности структуры такого материала и его преимущества по сравнению с аналогами. Исследован комплекс физико-механических свойств полученного фенольно-каучукового пенопласта.

**Ключевые слова:** пенопласт, смола, технология, фенопласт, фенольно-каучуковые композиции.

The article is devoted to investigation of phenolic-rubber foam the grad of VPP-4. The properties of structure obtained material is shown. The complex of technological and phisico-mechanical properties is investigation.

**Key words:** foam, phenolic, rubber, phenolic-rubber composition, technology.

В настоящее время фенольные пенопласты широко применяются в различных отраслях промышленности. Пенматериалы характеризуются легкостью, хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами и применяются в различных отраслях техники для снижения массы конструкций: тепло-, холодо- и звукоизоляции [1]. Причиной этому служит то, что технология производства этих материалов позволяет менять такую морфологическую характеристику пенопластов, как кажущаяся плотность, в самых широких пределах, давая возможность получать как легчайшие (плотность  $d=20-30 \text{ кг/м}^3$ ), так и сверхтяжелые ( $d=50-700 \text{ кг/м}^3$ ) пены [2, 3].

Величина кажущейся плотности газонаполненных материалов (пенопластов) и их свойства в значительной степени определяются относительным содержанием в них полимерной и газовой фаз, видом полимера и характером пористой структуры.

При этом определяющее влияние на эксплуатационные характеристики однотипных материалов оказывает их пористость (величина, размер, характер). В первую очередь это касается соотношения числа открытых и закрытых пор в структуре пенопластов. Величина пористости в пенопластах, как правило, колеблется в пределах: 92–99% – истинная пористость, 1–55% – открытая пористость, 45–98% – закрытая пористость [4–6].

Изменяя соотношение открытых и закрытых пор в пенопластах возможно существенное изменение эксплуатационных характеристик материалов. С увеличением в пенопластах числа закрытых ячеек и уменьшением их размеров, как правило, резко возрастают прочностные характеристики и улучшаются теплоизоляционные свойства пеноматериалов. Наилучшими физико-механическими и теплоизоляционными свойствами обладают пеноматериалы, характеризующиеся большим содержанием закрытопористых ячеек.

Отличительной особенностью пенопластов с замкнуто-ячейковой структурой является то, что на их основе возможно изготовление деталей и конструкций не только конструкционного и теплоизо-

ляционного назначений, но и «непотопляемых» изделий, где предъявляются повышенные требования по минимальным величинам водо-, влаго- и жидкостного поглощения [7–12].

Среди изделий «непотопляемого» назначения особое место занимают изделия, предназначенные для работы в различных топливных средах – в основном это углеводородные топлива для топливных систем транспортных средств (баков машин, самолетов, вертолетов). Наиболее высоким содержанием закрытых элементарных ячеек в структуре (88–96% – диаметром 0,1–0,2 мм), высокой «плавучестью» и устойчивостью в жидких средах отличаются пенопласты, полученные на основе термопластичных полимеров – полистирола и поливинилхлорида [13].

Легкий, закрытопористый пенопласт на основе поливинилхлорида (ПХВ-1), имеющий при плотности 0,22–0,25 г/см<sup>3</sup> величину бензопоглощения не более 1,5–2% (по массе), нашел в настоящее время широкое применение для изготовления поплавков уровнемеров в топливных баках самолетных двигателей. Однако рабочая температура этого пенопласта не превышает 60–80°C [14].

Значительно более теплостойкие закрытопористые пеноматериалы разработаны в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте. На основе модифицированных новолачных фенолформальдегидных и эпоксидно-новолачных порошковых композиций получены высокотеплостойкие жесткие пенопласты (марки Тилен и ПЭН), имеющие мелкоячеистую, закрытопористую макроструктуру, высокие физико-механические свойства и повышенную работоспособность в среде бензинов, масел и гидрожидкостей [15–17]. Пенопласты указанных марок – это жесткие газонаполненные материалы с кажущейся плотностью 70–350 кг/м<sup>3</sup>, вспенивание и отверждение которых проводят при температурах 100–200°C. В табл. 1 приведены механические характеристики пенопласта марки Тилен-А.

После пребывания в среде топлива ТС-1 и масла АМГ-10 в течение 7 мес образцы пенопласта Тилен-А незначительно увеличивают свою массу:

Таблица 1

Механические свойства пенопласта Тилен-А

Показатель	Значение показателя для пенопласта с кажущейся плотностью, кг/м <sup>3</sup>				
	40–70	70–130	130–170	170–220	220–350
Разрушающее напряжение, МПа: при сжатии при изгибе	0,2–0,6 0,15–0,7	0,5–2,0 0,6–1,4	1,2–2,6 0,8–2,5	2,4–6,0 2,3–5,0	3,0–9,0 2,8–7,8
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	0,10–0,15	0,15–0,3	0,25–0,4	0,35–0,7	0,6–1,2

Таблица 2

Величины топливо- и маслопоглощения пенопласта марки ВПП-4

Продолжительность испытания, сут	Привес, % (по массе)	
	в топливе	в масле
1	1,54	1,74
3	2,3	2,32
10	2,8	2,9
20	3,1	3,5
30	3,28	3,62

Таблица 3

Величины топливопоглощения «необработанных» образцов пенопласта марки ВПП-4

Продолжительность испытания, сут	Привес, % (по массе)
1	0,8
3	1,3
5	1,49
10	1,59
15	1,65
20	1,69
30	1,7

Таблица 4

Предел прочности\* при средней плотности пенопласта 70 кг/м<sup>3</sup>

Вид испытания	Предел прочности, МПа, при температуре испытания, °C			
	-60	+20	+100	+150
Растяжение	0,99/(0,85–1,07)	0,69/(0,62–0,77)	0,15/(0,1–0,19)	0,15/(0,12–0,17)
Изгиб	1,76/(1,55–2,15)	0,82/(0,78–0,87)	0,66/(0,5–0,76)	0,58/(0,46–0,64)

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

Таблица 5

Относительная прочность при сжатии\* пенопласта ВПП-4

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Деформация при сжатии, %	Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре испытания, °C			
		-60	+20	+100	+150
70	20	1,3	0,196	0,11	0,09
		0,9–1,48	0,18–0,2	0,1–0,14	0,07–0,1
120	20	1,7	0,626	0,22	0,17
		1,58–1,79	0,5–0,78	0,19–0,25	0,16–0,19
70	65	2,4	0,487	0,2	0,26
		2,18–2,59	0,43–0,58	0,15–0,24	0,13–0,39
120	65	2,9	1,2	0,37	0,54
		2,61–3,08	0,97–1,45	0,3–0,41	0,3–0,72

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

Прочностные характеристики\* пенопласта ВПП-4

Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при растяжении	Модуль упругости при растяжении	Предел прочности при сжатии, МПа, при деформации, %	
			20	65
70	0,42	12,7	0,196	0,626
	0,27–0,5	9,7–16	0,18–0,2	0,5–0,78
120	0,69	34,1	0,487	1,2
	0,62–0,77	27–46	0,43–0,58	0,97–1,45

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

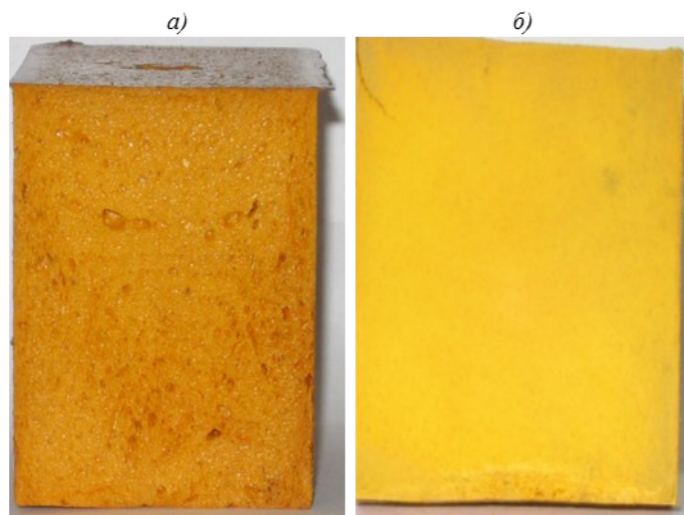
Изменение прочности\* пенопласта (плотность 120 кг/м<sup>3</sup>) после воздействия жидких сред

Среда	Напряжение сжатия, МПа, при деформации, %	
	20	65
В исходном состоянии	0,487 0,43–0,58	1,2 0,97–1,45
Масло	0,61 0,51–0,75	0,97 0,79–1,18
Топливо ТС-1	0,62 0,47–0,66	1,08 0,86–1,15

\* В числителе – средние значения, в знаменателе – минимальные и максимальные.

Величины теплопроводности и температуропроводности пенопласта марки ВПП-4

Температура, °С	$\lambda$ , Вт/(м·К)	$a \cdot 10^{-6}$ , м <sup>2</sup> /с
-60	0,08	0,67
-50	0,08	0,63
-25	0,06	0,40
0	0,05	0,26
+25	0,05	0,22
+50	0,06	0,23
+75	0,06	0,23
+100	0,08	0,30
+125	0,09	0,31
+150	0,11	0,34



Характер структуры образцов пенопласта ВПП-4 в зависимости от вида агрегатного состояния исходного полуфабриката:

*a* – вспенивание из гранул; *б* – вспенивание листовой заготовки

на 2,7–4,0 и 2,4–2,9% соответственно. Такая сравнительно небольшая величина топливопоглощения характерна только для образцов пенопласта «повышенной» плотности. С уменьшением объемной массы пенопласта происходит нарушение его структуры, увеличиваются размеры ячеек, появляются дефекты в стенках пор и т. п., что неизбежно приводит к возрастанию величины водо- и топливопоглощения пенопласта [18–20].

В ВИАМ разработан новый легкий закрытопористый пенопласт марки ВПП-4, отличающийся не только низкой плотностью (до 100 кг/м<sup>3</sup>), но и повышенной эластичностью и теплостойкостью при сохранении небольшой величины топливопоглощения. Пенопласт марки ВПП-4 получен на основе блок-привитого сополимера фенолформальдегидных смол новолачного и резольного типов с нитрильным каучуком в смеси с вулканизирующими, каталитическими и вспенивающими добавками [5].

В отличие от «традиционных» способов вспенивания исходных компонентов пенопластов в виде порошков или гранул, вспенивание пенопласта ВПП-4 осуществляется из листовых заготовок вальцованного полуфабриката, что способствует получению более равномерной замкнутопористой структуры пенопласта. На рисунке приведены макроструктуры пенопласта ВПП-4, полученного при вспенивании полуфабриката из гранул и из листовой пленки.

Замкнуто-пористая структура пенопласта марки ВПП-4 определяет сравнительно низкие (до 4% по массе) величины топливо- и маслопоглощения (табл. 2)

Для всех полимерных материалов, получаемых при вспенивании фенолформальдегидных композиций в замкнутом объеме, характерно образование в той или иной степени поверхностного слоя пленки из-за разной теплопроводности образующегося пенопласта и материала формы. Наличие ука-

занной пленки в образцах пенопласта ВПП-4 еще больше снижает его величину топливопоглощения.

В случае «необработанного» образца пенопласта уже после 15 сут выдержки в топливе происходит полное «насыщение», при этом абсолютная величина привеса массы пенопласта не превышает 2% (по массе).

В табл. 3 приведены величины топливопоглощения «необработанных» образцов пенопласта ВПП-4 в зависимости от времени выдержки.

Прочностные характеристики пенопласта ВПП-4 приведены в табл. 4.

Полученный пенопласт относится к материалам с повышенной эластичностью, в связи с чем для него не характерно хрупкое разрушение при испытании на сжатие, а более корректно определение величины условной прочности при определенной величине относительной деформации.

В табл. 5 приведены данные по величинам относительной прочности пенопласта в зависимости от его плотности.

Незначительное увеличение плотности пенопласта ВПП-4 увеличивает прочностные характеристики в 2–3 раза (табл. 6).

Закрытая пористость пенопласта ВПП-4 определяет не только низкие величины его топливо- и маслопоглощения, но и обеспечивает сохранение свойств пенопласта после выдержки в этих жидких средах (табл. 7).

По значениям коэффициентов переноса тепла (теплопроводность и температуропроводность) пенопласт относится к эффективным теплоизоляционным материалам (табл. 8).

Таким образом, новый разработанный пенопласт марки ВПП-4 можно отнести к легким теплоизоляционным пеноматериалам, характеризующимся высокими значениями теплостойкости, эластичности и имеющими замкнуто-ячеистую структуру, что обеспечивает возможность их работы в среде углеводородных топлив.

## ЛИТЕРАТУРА

- Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс. М.: Химия. 2004. 602 с.
- Берлин А.А., Шутов Ф.А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. М.: Химия. 1978. 296 с.
- Александров А.Я., Бородин М.Я., Павлов В.В. Конструкции с наполнителем из пенопластов. М.: Машиностроение. 1972. 396 с.
- Дворко И.М., Щемелева Л.В. Свойства и применение пенопластов Тилен-А на основе порошковых новолачных фенолформальдегидных композиций //Пластические массы. 1999. №4. С. 20–21.
- Композиция для получения пенопласта: пат. 2477734. Рос. Федерация; опубл. 20.03.2013.
- Горлов Ю.П., Меркин А.П., Устенко А.А. Технология теплоизоляционных материалов: Учебник для вузов. М.: Стройиздат. 1980. 399 с.
- Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
- Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
- Застрогина О.Б., Швец Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидное связующее для нового поколения материалов интерьера //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 265–272.
- 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.
- Саматадзе А.И., Парахин И.В., Поросова Н.Ф., Туманов А.С. Получение фенольно-каучуковых

- пенопластов методом «бессерной» вулканизации //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 49–52.
12. Саматадзе А.И., Парахин И.В., Трошкин И.В., Поросова Н.Ф., Туманов А.С. Фенольно-каучуковый пенопласт пониженной горючести //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №2. С. 14–17.
13. Sunil Jose T., Аноор 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.
14. 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.
15. 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.
16. Yoganathan R.B., Mammucari R., Foster N.R. Dense Gas Processing of Polymers //Polymer Reviews. 2011. V. 50. №2. P. 144–177.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. Neoh S.B., Azura A.R., Hashim A.S. 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.