

УДК 621.001.4

DOI:10.30987/2223-4608-2020-3-32-36

**А.Л. Бабаян**, к.х.н.,

**М.В. Куликов**, к.т.н.,

**Т.А. Куликова**, к.х.н.

(ФГКВБОУ ВО Краснодарское высшее военное авиационное училище летчиков  
имени Героя Советского Союза А.К.Серова,

Краснодарский край, Россия, 350090, Краснодар, ул. Дзержинского, 135)

E-mail: amb\_2004@mail.ru

## **Оценка эксплуатационных свойств карбамидных пенопластов, модифицированных углеродным волокном**

*Исследовано влияние концентрации вводимого в полимерные пены для улучшения радиопоглощающих свойств наполнителя на их некоторые эксплуатационные характеристики. Объектами исследования являются карбамидоформальдегидные пенопласты и углеродное волокно марки Углен 9Р. Проведены оценка прочностных свойств радиопоглощающих полимерных пен, модифицированных углеродным волокном, и изучение влияния концентрации наполнителя на адгезию и прочность при сжатии.*

**Ключевые слова:** карбамидные пены; углеродное волокно; адгезионная прочность; прочность при сжатии.

**A.L. Babayan**, Can.Sc.Ch.,

**M.V. Kulikov**, Can.Sc.Tech.,

**T.A. Kulikova**, Can.Sc.Ch.

(FSKBEl HE Soviet Union Hero Serov Higher Military Aviation Pilot School of Krasnodar,  
135, Dzerzhinsky Str., Krasnodar, 350090, Krasnodar Region, Russia)

## **Operation properties estimate of carbamide foam plastic modified with carbon fiber**

*There is investigated the concentration impact of the filler inserted into polymeric foams for its radio-absorbing properties improvement upon some their operation characteristics. The investigation objects are carbamide-formaldehyde plastic foams and carbon fiber of Uglen 9R type. The purpose of investigation is the estimate of strength properties of radio-absorbing polymeric foams modified with carbon fiber and the analysis of a filler concentration impact upon adhesion and strength during compression.*

**Keywords:** carbamide foams; carbon fiber; adhesion strength; compressive strength.

### **Введение**

Анализ литературных данных [1-3] показывает, что карбамидоформальдегидные пенопласты (КФП) обладают рядом положительных свойств, позволяющих широко использовать их в различных отраслях промышленности. Применяются они и для создания радиопоглощающих покрытий.

Однако возможность применения этих пен в качестве поглотителей электромагнитных

волн ограничивается их непродолжительным периодом сохранения радиопоглощающих свойств. Путей решения этой проблемы существует несколько. Одним из вариантов является введение в пену наполнителей.

Рассмотрим влияние различных наполнителей и их концентрацию в пене на ее эксплуатационные свойства – адгезию и прочность.

В качестве наполнителей полимерной матрицы в последнее время часто используются дисперсные и волокнистые материалы. Из

указанных материалов большой интерес, с точки зрения усиления радиопоглощающих свойств, представляют термически расширенный графит и углеродные волокна [4, 5].

Термически расширенный графит (ТРГ) представляет собой чистый углерод с примесями 0,1...0,6 % серы и 0,1...1,5 % золы. Получают ТРГ путем термической обработки окисленного графита при определенном режиме. К существенным аргументам в пользу использования ТРГ в качестве наполнителя можно отнести доступность этого материала и накопленный опыт создания радиопоглощающих структур на его основе.

В ходе предварительного изучения эксплуатационных свойств пенных покрытий на основе карбамидного пенопласта было установлено, что пенные покрытия имеют хорошую адгезию к стеклу, неокрашенным поверхностям и лакокрасочным покрытиям, обладают свойствами удерживаться на вертикальных и наклонных поверхностях (в том числе и с отрицательным углом наклона).

Однако в результате проведенных работ не удалось достичь концентрации наполнителя в полимерной матрице карбамидного пенопласта достаточной для придания ему требуемых радиопоглощающих свойств. Это связано с технологическими сложностями, поскольку пенографит практически мгновенно всплывает на поверхность композиции и не удается добиться ее эффективного вспенивания и равномерного распределения графита.

Также в качестве наполнителей пен были рассмотрены углеродные волокна, обладающие комплексом ценных электрофизических, механических и физико-химических свойств. Им присущи такие свойства как высокая теплостойкость, низкие коэффициенты трения и термического расширения, высокая стойкость к атмосферным воздействиям и химическим реагентам и др.

### Материалы и методы исследования

Для отработки технологии создания радиопоглощающего покрытия было выбрано углеродное волокно марки «Углен-9Р», по своим характеристикам наиболее подходящее в качестве наполнителя. Оно практически полностью состоит из чистого углерода, хорошо совмещается с полимерными карбамидными матрицами. «Углен-9Р» представляет собой жаростойкое жгутовое или штапельное некрученое волокно (с длиной нарезки 5 мм и более). Волокно стойко к агрессивным средам и

действиям растворителей, отличается низкой зольностью, нетоксично.

Принимая во внимание результаты и рекомендации проведенных ранее работ [6], в качестве модифицирующей добавки было использовано углеродное волокно «Углен 9Р» с концентрацией в интервале  $(0,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>. В качестве основы использовалась карбамидоформальдегидная смола «Крепитель МЗ» (ТУ-6-06-0203398-90). В качестве поверхностно-активного вещества – пенообразователь марки ПО-А (ТУ 38507-63-0118-90) и кислотного отвердителя – ортофосфорная кислота по ГОСТ 6552-80.

Методика определения прочностных свойств пен [3] основана на определении усилия сопротивления внедрению в пену (с помощью тензометрического щупа) плоской пластины (индентора) определенных размеров. Принцип определения адгезии основан на отрыве плоской пластины от поверхности пены после их контакта.

Для проведения экспериментальных исследований были выбраны четыре пенообразующие рецептуры с содержанием углеродного волокна 0; 300; 670; 930 г/м<sup>3</sup>.

### Результаты исследования и их обсуждение

Изучалась зависимость величины адгезии пены к поверхности индентора от концентрации модифицирующей добавки. Время измерения адгезионных свойств было выбрано следующее: 3 мин; 10 мин; 20 мин; 40 мин; 1 ч; 1,5 ч; 2 ч; 2,5 ч; 3 ч; 4 ч от начала эксперимента.

Минимальное время было выбрано из расчета, что на процессы получения пены и приготовления образца уходит не менее 2,5 мин.

Крайняя точка проведения эксперимента была выбрана, исходя из следующих соображений. Используемая в работе методика для исследования механических свойств обладает высокой чувствительностью ( $\pm 2$  г/см<sup>2</sup>) и становится практически непригодной при больших нагрузках (когда прочность образцов КФП достигает больших значений). Это происходит вследствие резкого увеличения разброса экспериментальных точек в результате смещения индентора по оси, перпендикулярной направлению нагружения. Следовательно, исследование изменения адгезионных свойств в более длительном интервале времени становится нецелесообразным.

Результаты экспериментов приведены на рис. 1.

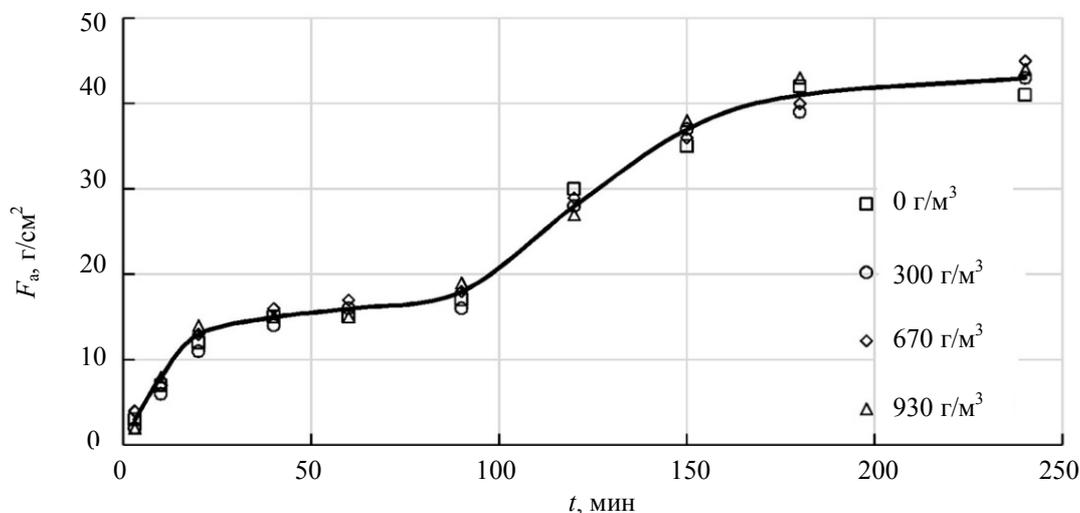


Рис. 1. Зависимость адгезионных свойств от времени твердения образца КФП с различной концентрацией наполнителя «Углен-9Р»

Из графической зависимости (см. рис. 1) видно, что в начальный период времени (в течение 40 мин) наблюдается стремительный рост адгезионной прочности пены. При этом в течение первых 10 мин отрыв индентора от пены происходит с удерживающимися на его поверхности фрагментами пены. Это связано с тем, что пена еще не успела полностью перейти в гелеобразное состояние. В данном случае величина адгезии превышает величину когезии свежеполученной пены, и регистрируется величина когезионной прочности пены.

В период от 10 до 120 мин, при подъеме индентора, пена полностью отлипает от него, что позволяет определять адгезионную прочность, величина которой замедляет свой рост и выходит на плато, протяженностью по времени около 60 мин, и составляет  $(15 \pm 2)$  г/см<sup>2</sup>. Это может быть связано с переходом пены из гелеобразного состояния в твердое.

В дальнейшем (по прошествии 100 мин), наблюдается значительное увеличение адгезионной прочности до величины  $(40 \pm 4)$  г/см<sup>2</sup>, и далее предполагается возможный выход на плато. При этом не наблюдается полного отлипание пены от поверхности индентора, а происходит разрушение образца пены, т.е. величина адгезии превышает величину когезии.

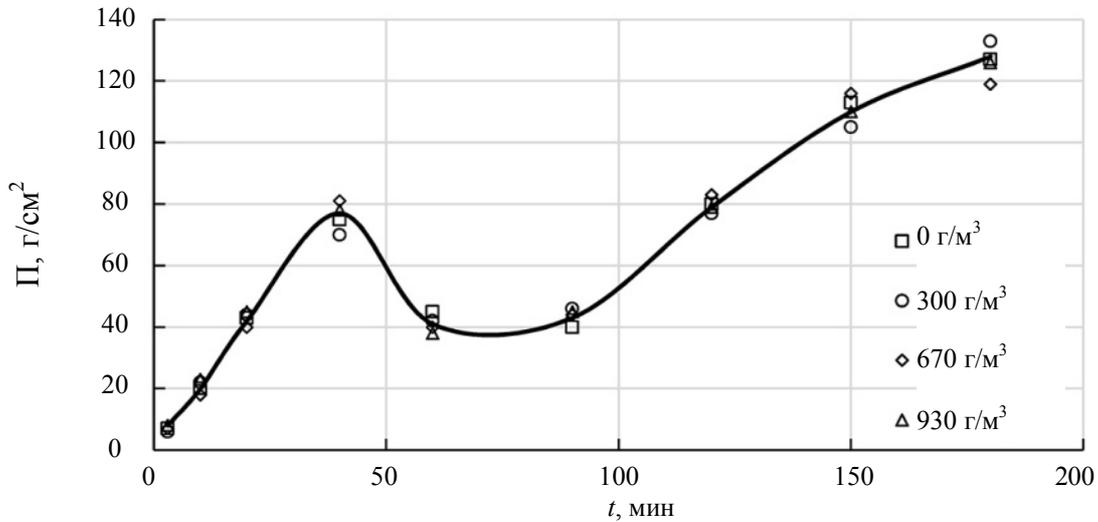
В ходе проведения эксперимента не было

обнаружено влияния количества введенного наполнителя («Углен-9Р») на величину адгезионной прочности. Разброс результатов для каждого вида образцов находится в пределах ошибки эксперимента.

Таким образом, проведенные исследования показали, что наполнитель в выбранном диапазоне концентраций не оказывает заметного влияния на адгезионную прочность. В процессе твердения пены изменение величины адгезионной прочности происходит в две стадии: первая – гелеобразование, характеризующаяся первоначальным ростом и последующей непродолжительной (до 80 мин) стабилизацией величины адгезии; и вторая – полное отверждение, характеризующаяся резким возрастанием адгезионной прочности и дальнейшей стабилизацией ее значения. При этом отмечается превышение когезионной прочности над адгезионной.

Для исследования прочности пены на сжатие были использованы четыре образца, полученные по тем же рецептурам, что и при оценке адгезионных свойств. Время измерения прочностных свойств было выбрано таким же, как и при оценке адгезионных свойств по тем же причинам. Изучалась зависимость прочности пены при сжатии от концентрации модифицирующей добавки.

Полученные результаты приведены на рис. 2.



**Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии от времени твердения образца КФП с различной концентрацией наполнителя «Углен-9Р»**

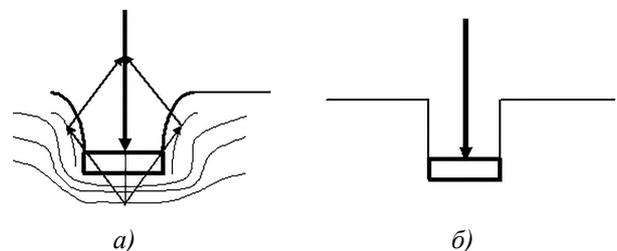
Из рис. 2 видно, что в начальный период времени (до 40 мин) наблюдается стремительный рост прочности пены (примерно до  $(75 \pm 5)$  г/см<sup>2</sup>), что можно объяснить протеканием реакции химической сшивки между молекулами смолы под действием кислотного катализатора.

Далее, по прошествии 40 мин после получения пены, наблюдается резкое уменьшение прочности последней до величины  $(40 \pm 5)$  г/см<sup>2</sup>, т.е. почти в два раза. Это связано с уменьшением действия краевого эффекта при внедрении индентора в пену. Возникновение краевого эффекта объясняется тем, что в начальный период времени пена обладает упругостью, так как находится в гелеобразном состоянии.

В результате внедрения индентора в поверхность образца образуются так называемые «стяжки» (рис. 3, а), которые за счет упругого противодействия в направлении противоположном приложению усилия сжатия оказывают дополнительное сопротивление и приводят к значительному увеличению прочности. Значительное снижение или полное исчезновение этого эффекта можно объяснить тем, что в результате продолжающейся реакции поликонденсации смолы происходит полное отверждение последней в структуре образцов пены, что приводит к потере упругости и увеличе-

нию хрупкости. При этом происходит хрупкое разрушение образца пены в месте внедрения индентора по его краям (рис. 3, б). Сопротивление упругих «стяжек» в этом случае постепенно уменьшается и при полном отверждении становится равным нулю.

По прошествии 90 мин вновь происходит рост прочности до значения  $(110 \pm 10)$  г/см<sup>2</sup>. Данный факт объясняется тем, что в объеме материала уменьшается количество пластификатора (воды), в результате испарения и вытекания из материала. Рост прочности продолжается и по прошествии 3 ч. Однако по причинам, указанным выше, исследования далее не проводились.



**Рис. 3. Образование «стяжек» деформации упругой пены при исследовании прочности при сжатии:**  
а – деформация с образованием «стяжек»; б – деформация без образования «стяжек»

В течение всего периода проведения экспе-

римента не было обнаружено влияния количества введенного наполнителя «Углен-9Р» на величину прочности при сжатии. Разброс результатов для каждого вида образцов находился в пределах ошибки эксперимента.

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что наполнитель в предложенных для исследования концентрациях и кратности пены равной пяти не оказывает видимого влияния на величину прочности при вдавливании индентора в поверхность образца. Также в результате эксперимента было установлено, что изменение прочности на сжатие в исследуемый период проходит три этапа. Первый этап (до 40 мин с момента получения) характеризуется гелеобразным состоянием пены. Второй этап (до 90 мин) – окончанием процесса и полным отверждением. Третий этап – потерей образцами пластификатора и ростом величины прочности на сжатие. Данные результаты согласуются с результатами по оценке адгезионных свойств.

### Выводы

Анализ результатов по оценке адгезионных свойств КФП с кратностью равной пяти показал, что введение в пену углеродного волокна в диапазоне концентраций от 0 до 930 г/м<sup>3</sup> не влияет на величину адгезионной прочности к поверхности индентора. При этом адгезия пены к указанной поверхности выше, чем ее прочность при растяжении.

Анализ результатов по оценке прочности на сжатие КФП с кратностью равной пяти показал, что введение в пену углеродного волокна в указанном выше диапазоне концентраций не влияет на прочностные свойства. При этом разница по величинам прочности чистой пены и с наполнителем практически не установлена.

Таким образом, можно заключить, что улучшить радиопоглощающие свойства КФП можно путем введения в них различных наполнителей, например ТРГ или углеродных волокон. Однако введение ТРГ в необходимых для указанных целей концентрациях невозможно по технологическим причинам. Улучшение радиопоглощающих свойств возможно при введении в карбамидные пены молотых углеродных волокон, при этом заметного влияния на адгезию и прочность при сжатии покрытий не обнаружено.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Берлин, А.А., Шутов, Ф.А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. – М.: Химия, 1978. – 296 с.
2. Тихомиров, В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – М.: Химия, 1975. – 320 с.
3. Бабаян, А.Л., Куликов, М.В., Куликова, Т.А. Разработка методики получения и исследование свойств окрашенных стабильных гелеобразных пен // Успехи современного естествознания. – 2019. – № 3. – С. 7–12; URL: <http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=37063> (дата обращения: 11.04.2019).
4. Радиопоглощающие характеристики композитов на основе молотого углеродного волокна / Каликинцева Д.А. и др. // Материалы XXVI-й Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы (Фундаментальные физические исследования)», Москва, 17-31 мая 2019 г. – М.: Инфра-М, 2019. – С. 536–545.
5. Власенко Е.А., Бокова Е.С., Дедов А.В., Девин К.Л. Радиопоглощающий материал на основе поливинилхлорида, наполненного диспергированным углеродным волокном // Пластические массы. – 2016. – № 5-6. – С. 41–43.
6. Белякова, Е.Г., Коган, Б.С., Пушкин, В.Г., Николаева, Н.В. Особенности структуры углеродных волокон, используемых в качестве наполнителя углепластиков // Химические волокна. – 2010. – №3. – С. 41–43.

### REFERENCES

1. Berlin, A.A., Shutov, F.A. *Foam Polymers Based on Reactive Oligomers*. – M.: Chemistry, – 1978. – 296 p.
2. Tikhomirov, V.K. *Foams. Theory and Practice of Their Manufacturing and Destruction*. – M.: Chemistry, – 1975. – 320 p.
3. Babayan, A.L., Kulikov, M.V., Kulikova, T.A. Development of procedure for manufacturing and properties investigation of stable gel-like foams // *Progress of Modern Natural Science*. – 2019. – No.3. – pp. 7-12; URL: <http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=37063> (address date: 11.04.2019).
4. Radar-absorbent characteristics of composites based on comminuted carbon fiber / Kalikintseva D.A. and others // *Proceedings of XXVI International conference «Electromagnetic field and materials (Fundamental physical research)»*, Moscow, 17-31 May 2019. – M.: Infra-M, 2019. – pp. 536–545.
5. Vlasenko E.A., Bokova E.S., Dedov A.V., Devin K.L. Radar-absorbent material based on polyvinyl chloride filled with dispersed carbon fiber // *Plastics*. – 2016. – №5-6. – P. 41–43.
6. Belyakova, E.G., Kogan, B.S., Pushin, V.G., Nikolaeva, N.V. Structure peculiarities of carbon fibers used as carbon-plastic filler // *Chemical Fibers*. – 2010. – №.3. – pp. 41-43.

Рецензент д.т.н. Ю.М. Зубарев