

ПОЛУЧЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННОГО ПОЛИИМИДНОГО ПЕНОПЛАСТА НА ОСНОВЕ БЛОЧНОГО СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© А. Н. Сафонов^{1,2}, П. В. Корниенко¹, К. В. Ширшин^{3,4}

¹ Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
им. акад. В. А. Каргина с опытным заводом,

606000, Нижегородская обл., г. Дзержинск, территория Восточный промрайон Оргстекло, д. 63

² Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

³ Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24

⁴ ООО «Компания Хома»,
606000, Нижегородская обл., г. Дзержинск, промзона ОАО ДПО «Пластик», д. 74
E-mail: safonov@nicp.ru

Поступила в Редакцию 6 июля 2023 г.

После доработки 10 сентября 2023 г.

Принята к публикации 19 октября 2023 г.

Исследован процесс вспенивания частиц сополимера акрилонитрила и метакриловой кислоты в интервале температур 160–220°C. Методом ИК-спектроскопии установлено, что конечная полимерная матрица пенопластов состоит из глутаримидных фрагментов. Методом термогравиметрического анализа установлено, что полученные продукты имеют высокую температуру начала разложения (около 350°C). Изучено влияние длительного воздействия высоких температур (150–190°C) на физико-механические свойства пенопластов.

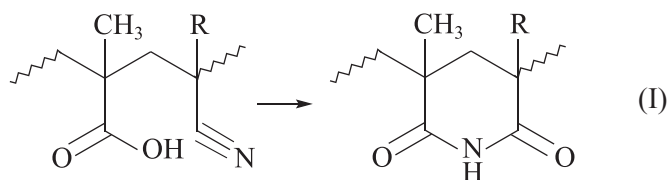
Ключевые слова: акрилонитрил; метакриловая кислота; блок-сополимеры; полиимидные пенопласты; вспенивание; термогравиметрический анализ

DOI: 10.31857/S0044461823040102; EDN: OGACST

В настоящее время синтетические вспененные материалы на основе различных полимеров широко используются во многих отраслях промышленности. Главным преимуществом вспененных материалов является их низкий удельный вес и достаточно высокая прочность. Известно, что при создании многослойных элементов конструкций, предназначенных для современной техники, в качестве внутреннего слоя легкого заполнителя необходимы материалы, обладающие повышенными температурно-деформационны-

ми характеристиками. Одними из таких материалов являются полиимидные пенопласты, получаемые термообработкой блочных сополимеров (мет)акрилонитрила [(М)АН] и метакриловой кислоты (МАК), содержащих различные газообразователи [1–3].

Особенность получения полиимидных пенопластов — параллельное протекание процесса вспенивания и реакций внутри- и межмолекулярной циклизации с участием нитрильных и карбоксильных групп, приводящих к образованию глутаримидных циклов:



Полученные в результате полиимидные пенопласты обладают жесткой закрытоячеистой структурой, повышенными температурно-деформационными и физико-механическими характеристиками.

Несмотря на реализованность в промышленном масштабе рассматриваемой технологии получения полиимидных пенопластов, она имеет ряд технологических ограничений. Например, размеры листов пенопластов ограничены размерами блоков исходных сополимеров (М)АН-МАК. Это приводит к тому, что при необходимости получения вспененных полимеров больших габаритов появляется дополнительная стадия склеивания материала. Эта «лишняя» стадия не только приводит к увеличению времени технологического процесса, но и может оказывать ключевое влияние на физико-механические свойства целевого вспененного полимерного изделия. Указанные выше ограничения может снять процесс формирования полиимидных пенопластов не из монолитных блоков сополимера, а из частиц сополимера, предварительно полученных путем измельчения исходного блока [4, 5].

Цель работы — исследование особенностей получения полиимидных пенопластов вспениванием измельченного сополимера АН-МАК и оценка физико-механических свойств полученных пенопластов.

Экспериментальная часть

Объекты исследования — блочные редкосшитые сополимеры АН и МАК эквимольного состава, полученные по методике [2], и пенопласты на их основе. Готовые сополимерные блоки измельчали до полимерных частиц размером от 1 до 10 мм. Полученные частицы сополимера вспенивали при температуре 210°C в ограниченном объеме.

Кинетику вспенивания сополимера исследовали фиксацией изменения объема частиц форполимера в кубе с длиной ребра 10 ± 0.1 мм (интервал температур 150–220°C).

Кратность вспенивания материала ($K_{\text{всп}}$) рассчитывали по формуле

$$K_{\text{всп}} = V/V_0,$$

где V_0 и V — объемы образца пенопласта до и после термообработки ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$).

Кажущуюся плотность пенопластов определяли в соответствии с ГОСТ 409–2017. Разрушающее напряжение сжатия при 10%-ной относительной деформации определяли по ГОСТ 23206–2017. Разрушающее напряжение при растяжении определяли по ГОСТ 17370–2017. Прочностные испытания проводились на разрывной машине Mecmesin Multitest 25i (Великобритания, силоизмерение 2500 кгс). Термостабильность и теплостойкость пеноматериалов, полученных при различных температурах вспенивания, определяли на приборе Netzsch TG 209 F3 Tarsus (Германия) методом термогравиметрического анализа (ТГА).

ИК-спектры снимали на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 (Япония). Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с бромистым калием; в случае анализа жидкостей вещества наносили на оптический кристалл из бромистого калия.

Обсуждение результатов

Результаты, полученные при прогреве измельченного сополимера в интервале температур 170–210°C, показывают, что формирование ячеистой структуры пенопласта протекает с достаточно высокой скоростью (рис. 1). При одинаковом содержании газообразователя максимальная кратность вспенивания зависит от температуры процесса. При температурах ниже 170°C вспенивание материала практически не происходит, например при проведении опытов при 160°C $K_{\text{всп}}$ не превышал значения 1.3. Однако увеличение температуры вспенивания до 220°C и выше приводит к получению пенопластов с низкими значениями физико-механических характеристик; кроме того, получение пенопластов при высоких температурах сопровождается изменением цвета полимеров,

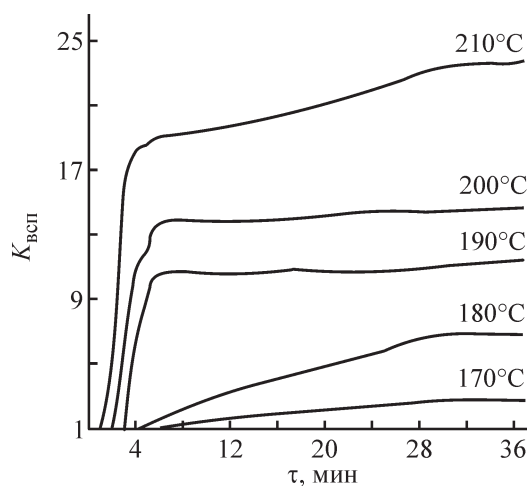


Рис. 1. Зависимость кратности вспенивания ($K_{\text{всп}}$) сополимера от температуры прогрева.

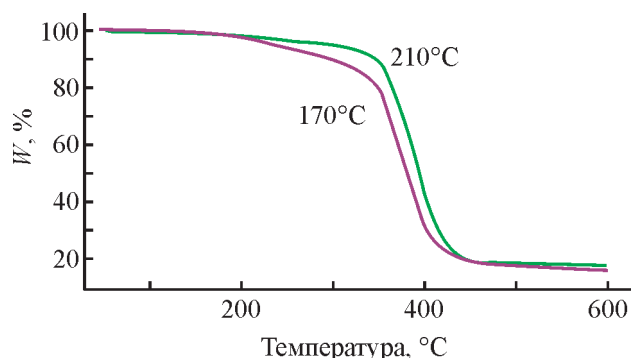


Рис. 2. Зависимость потери массы полиимидных пенопластов, вспененных при 170 и 210°C, от температуры.

что может являться следствием полимеризации или циклизации нитрильных групп [6].

Вспенивание материала происходит в одну стадию, а кривые вспенивания имеют стандартный вид, характеризующийся наличием стадии индукционного периода, время которого уменьшается с увеличением температуры прогрева, стадии непосредственно вспенивания и стадии завершения процесса.

Образцы полиимидных пенопластов, полученные при различных температурах вспенивания, были исследованы методом ТГА (рис. 2). Данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что пенопласты, полученные в широком диапазоне температур вспенивания, обладают высокой термостабильностью. Так, начальная температура их разложения составляет около 350°C. Потеря массы (см. таблицу) в области до ~300°C обусловлена в большей степени наличием остаточного количества вспенивающего агента и продуктов его разложения в полимерной матрице, а также наличием влаги, поглощенной материалом из атмосферы.

Из данных таблицы видно, что потери 5 и 10 мас% пенопласта существенно зависят от температуры вспенивания материала. Так, температура потери 5 мас% увеличивается с 233.5 до 291.0°C для материалов, полученных при температуре вспенивания от 170 до 210°C соответственно. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае с определением

температуры потери 10 мас%, которая также увеличивается соответственно с 292.1 до 346.4°C. На наш взгляд, данный эффект связан с наличием в полимере остаточного количества высококипящего газообразователя — метилформамида. Чем ниже температура вспенивания материала, тем больше в нем остается вспенивающего агента и тем раньше материал проявляет склонность к потере массы.

Известно [6], что при получении полиимидных пенопластов термообработкой сополимеров (М)АН-МАК кроме непосредственно имидных фрагментов возможно также образование ангидридных звеньев и циклизация (полимеризация) нитрильных групп. Исследование влияния температуры на формирование состава полимерной матрицы методом ИК-спектроскопии (рис. 3) показало, что целевая реакция имидизации протекает во всем диапазоне исследованных температур. Об этом свидетельствуют сигналы имидной группы $C=N-C$ ($1210-1220\text{ см}^{-1}$) [6, 7] и сигналы при 1710 и 1700 см^{-1} , отвечающие колебаниям $C=O$ -связей глутаримидных фрагментов [8, 9]. На спектрах также присутствует полоса, связанная с имидной структурой (находится в области $1390-1369\text{ см}^{-1}$ и отвечает валентным колебаниям шестичленного цикла) [7]. Отсутствие в исследованных системах сигналов, относящихся к колебаниям ангидридных групп (1020 , 1750 и 1850 см^{-1}), и мультиплетного сигнала, относящегося к колебаниям нитрильных циклов ($1490-1690\text{ см}^{-1}$), свидетельствует о высокой композиционной однородности исходного сополимера АН-МАК.

Проведен ряд сравнительных физико-механических испытаний образцов пенопластов, полученных на основе измельченных сополимеров, и образцов промышленно выпускаемых по стандартной технологии пенополиимидов марки Акримид А (рис. 4). Полученные данные показывают линейный характер зависимости прочностных параметров обоих типов материала от их плотности. Во всех случаях физико-механические характеристики образцов пенопластов на основе измельченного сополимера несколько ниже, чем у образцов Акримида А. Также отмечено,

Термостабильность пенопластов, вспененных при различных температурах

Температура вспенивания, °C	Температура потери 5 мас%, °C	Температура потери 10 мас%, °C	Температура потери 50 мас%, °C
170	233.5	292.1	380.8
180	256.1	324.3	387.8
190	261.5	333.5	389.7
200	270.0	338.7	391.4
210	291.0	346.4	394.1

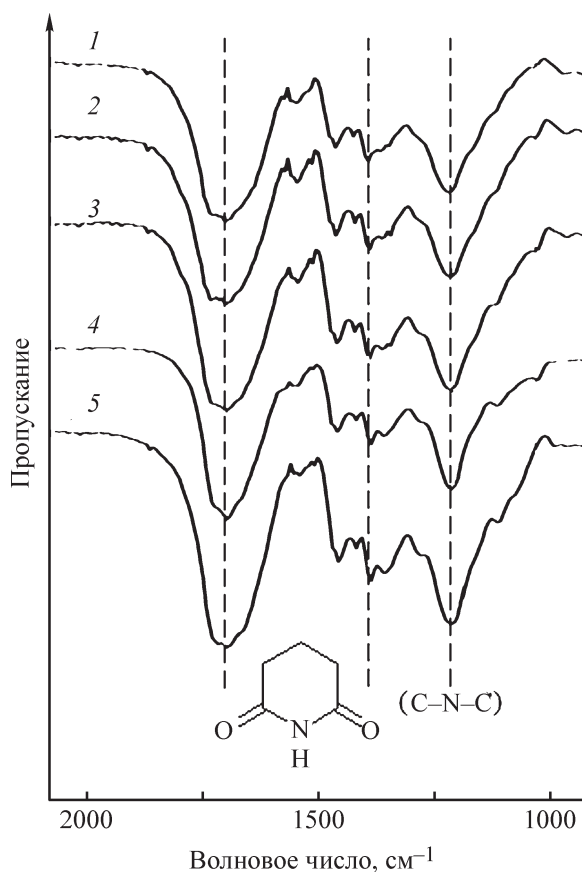


Рис. 3. ИК-спектры образцов полиимидных пенопластов, полученных при температурах вспенивания 170 (1), 190 (2), 190 (3), 200 (4) и 210°C (5).

что формирование полимерной матрицы пенопласта посредством вспенивания гранул сополимера оказывает наибольшее влияние на значение показателя разрушающего напряжения при растяжении (рис. 4, б).

Исследовано влияние температуры на потерю массы пенопластов разной плотности, полученных на основе измельченных сополимеров АН-МАК. Для проведения испытаний были приготовлены пенопласты с кажущейся плотностью от 63.2 до 128.5 кг·м⁻³. Выдержку образцов проводили при температуре 150,

170 и 190°C в течение 6 ч. Данные, полученные в ходе экспериментов, представлены на рис. 5. Результаты проведенных испытаний свидетельствуют о том, что с увеличением температуры и времени выдержки потеря массы образцов пенопласта постепенно увеличивается (рис. 5). При этом видно, что во всех случаях величина Δm при термообработке уменьшается с увеличением плотности материала. Так, минимальная потеря массы для пенопласта плотностью 63.2 кг·м⁻³ составила 1.54% при 150°C, а максимальная — 1.78% при 190°C. Для пенопласта плотностью 130 кг·м⁻³ данные показатели составляют 0.64% при 150°C и 1.25% при 190°C. Кратность вспенивания образцов пенопласта в случаях термической обработки при 150 и 170°C практически не изменяется (в среднем $K_{ВСП}$ составляет 1.004 и 1.01 при 150 и 170°C соответственно). В случае термообработки образцов пенопласта при 190°C наблюдается максимальное увеличение габаритных размеров (в среднем $K_{ВСП}$ составляет 1.183). Увеличение объема при этом было равномерным и не сопровождалось какими-либо деформациями полимерной матрицы (внутренними разрывами, трещинами).

Для полноты оценки влияния температуры на физические свойства материала была определена величина $\Delta \rho$, которая отражает изменение кажущейся плотности материала с учетом изменения массы и геометрических размеров материала в процессе термообработки (рис. 6, а).

Из данных рис. 6, а видно, что температурная обработка образцов пенопластов приводит к уменьшению кажущейся плотности во всем диапазоне исследуемых температур, при этом с увеличением температуры увеличивается значение $\Delta \rho$. Выдержка образцов при 150 и 170°C приводит к незначительному уменьшению кажущейся плотности (в среднем на 1.34% при 150°C и 2.02% при 170°C). Увеличение температуры выдержки до 190°C приводит к более значительному (на 16.5%) уменьшению кажущейся плотности.

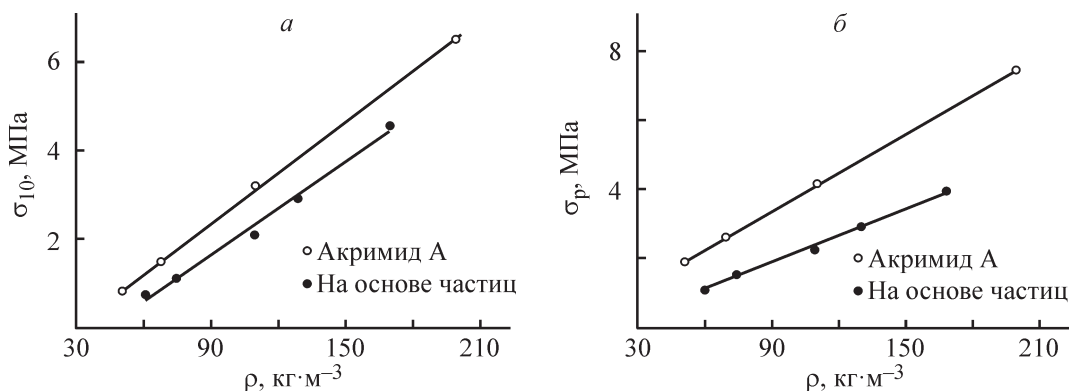


Рис. 4. Зависимость напряжения при 10%-ной относительной деформации сжатия (а) и разрушающего напряжения при растяжении (б) от кажущейся плотности полиимидных пенопластов.

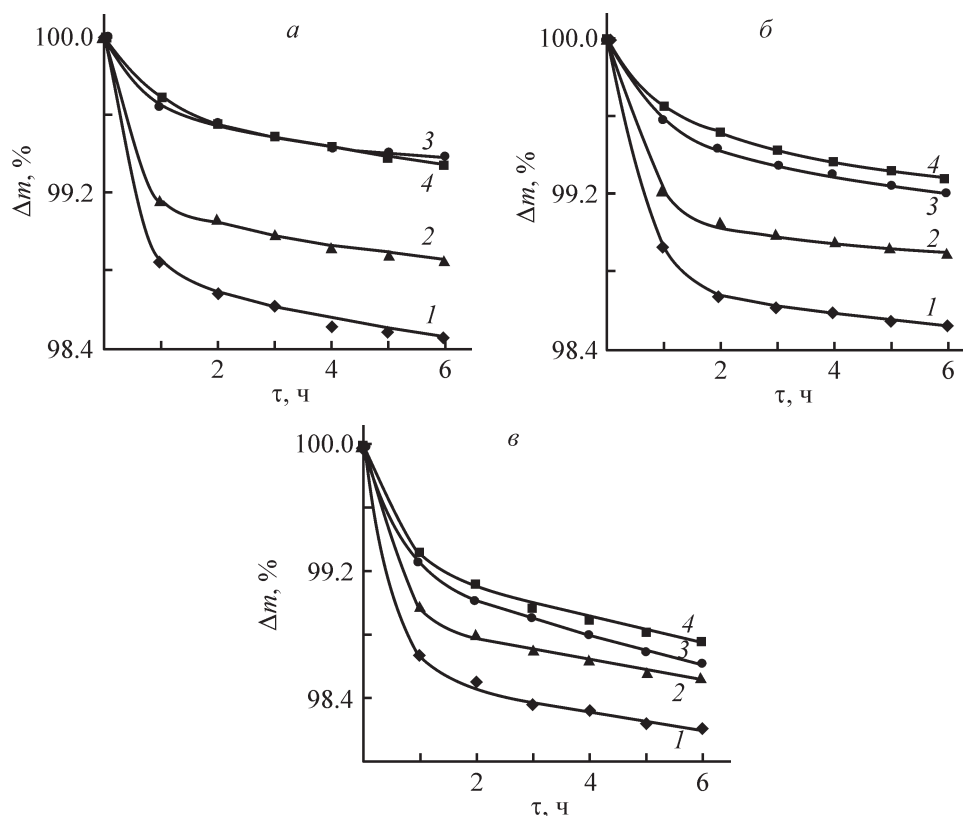


Рис. 5. Зависимость изменения массы пенопласта от времени термообработки при температуре 150 (*a*), 170 (*б*) и 190°C (*в*).

Плотность пенопласта ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$): 63.2 (1), 75.3 (2), 105.4 (3), 128.5 (4).

Температурная обработка пенопластов при 150 и 170°C не оказывает заметного влияния на показатель напряжения сжатия, а выдержка при 190°C приводит к его уменьшению (рис. 6, *б*). Однако, учитывая величину изменения плотности (рис. 6, *a*), а также зависимость прочностных параметров пенопласта от его плотности (рис. 4, *a*), можно сделать вывод, что термо-

обработка образцов пенопласта при 190°C приводит к получению материалов меньшей плотности, при этом прочностные параметры материала снижаются до соответствующих данной плотности численных значений. Конечные высокие значения прочностных характеристик свидетельствуют о том, что жесткая циклическая структура материала не подвергается

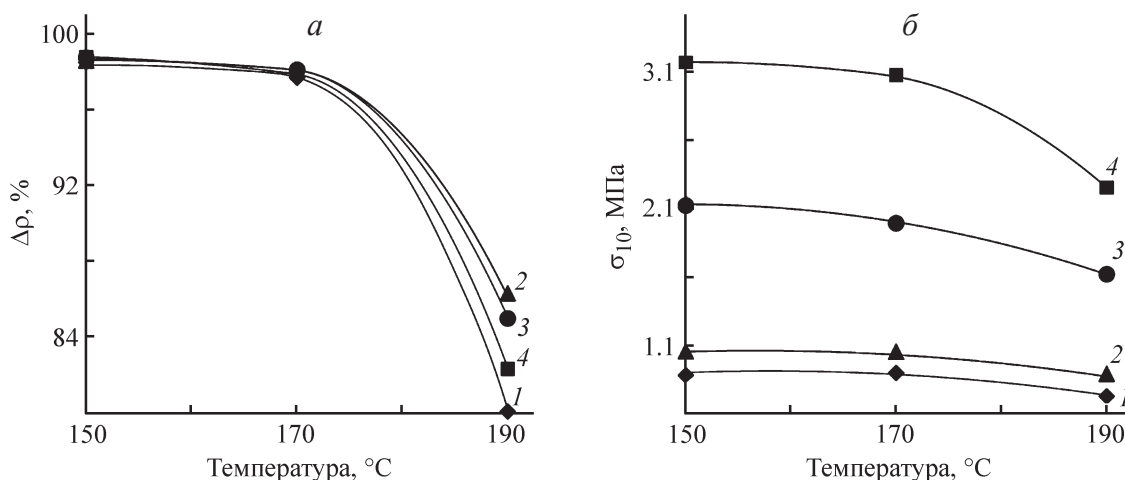


Рис. 6. Зависимость изменения плотности (*a*) и напряжения сжатия при 10%-ной относительной деформации (*б*) от выдержки образцов при различной температуре.

Номера образцов соответствуют номерам образцов на рис. 5.

деструкции в результате дополнительной термической обработки в исследованном диапазоне температур. Поэтому такие изменения свойств материала могут быть связаны с процессами массопередачи в полимерной матрице (диффузия остаточного количества вспенивающего агента и продуктов его разложения, продуктов протекания химических процессов в полимере).

Высокая устойчивость к потере массы и изменению габаритных размеров под длительным воздействием высоких температур от 150 до 170°C обусловлена наличием жестких глутаримидных циклов в полимерной матрице пенопластов. Такие свойства полиимидных пенопластов делают их весьма перспективными материалами для использования в качестве внутреннего наполнителя в высокотемпературных процессах склейки и формования многослойных композитов. Полученная совокупность данных о проходящих процессах позволит сформулировать основу алгоритма разработки материала с заданными и прогнозируемыми свойствами.

Выводы

1. Показано, что эффективное формирование ячеистой структуры пенопластов на основе измельченного блочного сополимера АН-МАК происходит при температурах от 170 до 210°C с увеличением кратности вспенивания от 3.7 до 25.2 соответственно.

2. Методом ИК-спектроскопии установлено, что реакция имидизации с участием нитрильных и карбоксильных групп в процессе термообработки сополимеров АН-МАК при температурах от 170 до 210°C является основной, что свидетельствует о высокой композиционной однородности исходного сополимера.

3. Методом ТГА установлено, что полученные в исследуемых условиях материалы обладают высокой термостабильностью (температура начала разложения составляет около 350°C), обусловленной формированием глутаримидных циклов в полимерной матрице пенопластов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Сафонов Антон Николаевич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-2788-8700>

Корниенко Павел Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2296-3938>

Шишин Константин Викторович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-6260-6138>

Список литературы

- [1] Kazantsev O. A., Shirshin K. V., Kornienko P. V., Sivokhin A. P. Achievements and prospects for the synthesis of poly(meth)acrylimide foams. Stage of the thermal imidisation of polymer precursors // *Cellular Polymers*. 2021. V. 40. N 1. P. 31–52. <https://doi.org/10.1177/0262489320934258>
- [2] Корниенко П. В., Шишин К. В., Горелов Ю. П. Получение конструкционных пенополи-метакрилимидов на основе сшитых сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты // *ЖПХ*. 2012. Т. 85. № 11. С. 1842–1846. <https://www.elibrary.ru/acellis> [Kornienko P. V., Shirshin K. V., Gorelov Y. P. Preparation of foamed polymethacrylimide structural materials from cross-linked copolymers of acrylonitrile and methacrylic acid // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 11. P. 1748–1752. <https://doi.org/10.1134/S1070427212110195>].
- [3] Корниенко П. В., Шишин К. В., Горелов Ю. П. Получение и свойства вспененных материалов на основе сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты // *ЖПХ*. 2013. Т. 86. № 1. С. 96–100. <https://www.elibrary.ru/drmodb> [Kornienko P. V., Shirshin K. V., Gorelov Y. P. Preparation and properties of foamed materials based on acrylonitrile-methacrylic acid copolymers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 1. P. 87–91. <https://doi.org/10.1134/S1070427213010151>].
- [4] Pat. WO 052360 A1 (publ. 2019). Process for injection moulding polymer compounds comprising poly (meth) acrylimide foam particles.
- [5] Pat. US 10207435 B2 (publ. 2019). Pressure-dependent foam moulding of poly(meth)acrylimide particles in closed moulds for producing rigid foam cores.
- [6] Корниенко П. В., Шишин К. В., Горелов Ю. П., Кузнецова А. В., Червякова Г. Н., Хохлова Т. А. Получение вспененных полиимидных материалов на основе акрилонитрила и (мет)акриловой кислоты // *Пласт. массы*. 2013. № 6. С. 14–18. <https://www.elibrary.ru/rqrbfd>
- [7] Литосов Г. Э., Родин А. С., Дворко И. М., Панфилов Д. А., Лавров Н. А. Исследование влияния газобразователей на физико-механические характеристики композиций на основе полиакриламида // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2022. № 4. С. 28–34. <https://doi.org/10.31044/1813-7008-2022-0-4-28-34> <https://www.elibrary.ru/kcrrkw>
- [8] Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений / Пер. с англ. М.: Мир, 2006. 302 с. [Pretsch E., Buhlmann P., Affolter C. Structure Determination of Organic Compounds. Berlin: Springer, 2000].
- [9] Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Пер. с англ. Под ред. А. А. Мальцева. М.: Мир, 1965. 215 с.