

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА
В.А.КАРГИНА С ОПЫТНЫМ ЗАВОДОМ»
(ФГУП «НИИ ПОЛИМЕРОВ»)**

На правах рукописи

КОРНИЕНКО ПАВЕЛ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ПОЛИИМИДНЫЕ ПЕНОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ
(МЕТ)АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения
(химические науки)

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:

д.х.н., доцент

Ширшин Константин Викторович

Нижний Новгород 2015

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АА – акриламид
АлМА – аллилметакрилат
АК – акриловая кислота
АН – акрилонитрил
БА – бутилакрилат
т-БМА – трет-бутилметакрилат
ГТТ – гексагидротриакилоилтриазин
ДМАА – N, N-диметилцетамид
ДМФА – N, N-диметилформамид
ДМСО – диметилсульфоксид
ДМЭГ – диметакрилат этиленгликоля
ДМч – диметилмочевина
ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия
ИПС – изопропанол
МАА – метакриламид
МАНг – метакриловый ангидрид
МАК – метакриловая кислота
МАН – метакрилонитрил
МК – муравьиная кислота
ММА – метилметакрилат
МФА – N-метилформамид
Мч – мочевины
ПАК – полиакриловая кислота
ПАН – полиакрилонитрил
ПМАК – полиметакриловая кислота
ПММА – полиметилметакрилат
П(М)И – поли(мет)акрилимид
Р-16 – ди(4-трет-бутил-циклогексил)пероксидикарбонат

Ст – стирол

ТАИЦ – триаллилизотианурат

ТАЦ – триаллилтианурат

ТБС – трет-бутиловый спирт

ФА – формамид

ФМХ – физико-механические характеристики

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Основные способы получения поли(мет)акрилимидов.....	11
1.2. Основные методы получения вспененных поли(мет)акри- лимидов.....	22
1.3. Особенности получения ПМИ пенопластов на основе блочных (мет)акриловых сополимеров.....	25
1.3.1. Выбор и особенности сополимеризации (мет)акриловых мо- номеров.....	25
1.3.2. Вспенивающие агенты для получения ПМИ пенопластов.....	30
1.3.3. Модифицирующие агенты для получения ПМИ пенопластов...	34
1.3.4. Особенности термообработки (мет)акриловых сополимеров....	36
2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	41
2.1. Характеристики исходных веществ.....	41
2.2. Методики экспериментов.....	41
2.3. Методы анализа.....	43
3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	46
3.1. Исследование особенностей сополимеризации АН с (М)АК. Оценка возможности получения вспененного материала на основе полученных сополимеров.....	46

3.2. Исследование особенностей сополимеризации АН с МАК в концентрированных растворах N-замещенных амидов. Оценка возможности получения вспененного материала на основе полученных сополимеров.....	57
3.3. Исследование влияния вспенивающих агентов и модифицирующих мономеров на физико-механические свойства пенопластов..	72
3.3.1. Влияние природы и концентрации вспенивающих агентов на основные свойства пенопластов на основе сополимеров АН-МАК.....	72
3.3.2. Влияние введения мономерных амидов на основные свойства пенопластов на основе сополимеров АН-МАК.....	77
3.3.3. Влияние сшивающих мономеров на основные свойства пенопластов на основе сополимеров АН-МАК.....	81
3.3.4. Практические аспекты получения полиимидных пенопластов на основе (мет)акриловых сополимеров.....	89
ВЫВОДЫ.....	94
Благодарности.....	95
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	96
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	106
Приложение 1.....	107
Приложение 2.....	108
Приложение 3.....	109
Приложение 4.....	110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы.

Производство большинства конструкционных деталей для современной техники базируется на применении технологии многослойной склейки, основанной на сочетании полезных качеств различных полимерных слоев, объединенных в одно целое. Так, при изготовлении силовых конструкций элементов крыла большинства самолетов, вертолетных лопастей, обтекателей двигателей, а также многочисленных корпусных элементов для железнодорожных локомотивов, автомобилей, катеров и других типов транспорта применяется технология склейки и формования сэндвич-панелей, состоящих из тонких внешних слоев углепластика или стеклопластика и толстого внутреннего слоя из легкого заполнителя. Благодаря такой конструкции многослойная деталь обладает высокими прочностными свойствами при минимальной массе.

В качестве внутреннего заполнителя в многослойных конструкциях часто применяют жесткие пенопласты на основе поливинилхлорида, полистирола и полиуретана. Однако, в высокотемпературных процессах склейки и формования (180 °С и выше), применение вышеперечисленных пенопластов затруднено ввиду их относительно низкой теплостойкости. Поэтому в высокотемпературных процессах часто применяют стеклосотопласты, которые имеют ряд технологических недостатков (сложность предварительной обработки, высокая сорбция смол и др.).

В последнее время за рубежом в высокотемпературных процессах склейки стали применяться полиметакрилимидные (ПМИ) пенопласты, которые обладают спектром уникально высоких температурно-прочностных параметров (таблица В.1), что позволяет значительно упростить технологический процесс изготовления сэндвич-конструкций. В России подобные материалы не производятся.

Подавляющее большинство публикаций в области получения ПМИ пенопластов посвящено получению и оценке свойств пеноматериалов на основе сополимеров метакрилонитрила (МАН) и метакриловой кислоты (МАК). С экономической точки зрения в качестве нитрильного компонента для промышленного производства целесообразнее применение акрилонитрила (АН) – продукта крупнотоннажной химии. Однако процессы получения и свойства П(М)И пенопластов на основе сополимеров АН и МАК (или акриловой кислотой (АК)) в настоящее время практически не изучены, а данные о получении промышленных марок П(М)И на их основе отсутствуют. Поэтому изучение закономерностей получения П(М)И на основе сополимеров АН и (М)АК является актуальной задачей.

Таблица В.1 – Основные характеристики конструкционных пенопластов

Тип полимерной матрицы	Свойства пенопласта			
	Максимальная температура эксплуатации, °С	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Теплопроводность Вт/м·К
Поли(мет)акрилимид	220	30 – 200	0.5 – 7	0.02 – 0.04
Полиуретан	150	35 – 300	0.1 – 12	0.02 – 0.04
Полистирол-акрилонитрил	110	70 – 300	0.6 – 9	0.03 – 0.06
Поливинилхлорид	90	35 – 250	0.4 – 7	0.03 – 0.05
Полистирол	60	40 – 600	0.2 – 9	0.03 – 0.06

Цель и задачи работы.

Цель работы – исследование закономерностей синтеза сополимеров на основе акрилонитрила и метакриловой кислоты в массе и концентрированных растворах и получение на их основе поли(мет)акрилимидных пенопластов.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- исследование влияния строения и соотношения исходных мономеров в системе (М)АК-(М)АН на состав, микроструктуру сополимеров и свойства П(М)И;
- исследование влияния природы растворителя и концентрации мономеров на начальный состав сополимеров и динамику его изменения с ростом конверсии при сополимеризации АН и МАК;
- изучение влияния природы вспенивающих агентов на физико-механические свойства пенопластов;
- исследование влияния модифицирующих мономеров на физико-химические свойства сополимеров АН-МАК и пенопластов на их основе.

Научная новизна работы определяется тем, что в ней впервые:

- показано влияние строения и соотношения исходных мономеров на физико-механические свойства ПМИ, позволившее сформулировать условия получения пенопластов на основе МАК и (М)АН;
- определена взаимосвязь между микроструктурой сополимера на основе АН и МАК и физико-механическими свойствами полиимидного пенопласта;
- показано, что введение в мономерную смесь амидных растворителей в концентрациях до 10 % является эффективным способом управления микроструктурой сополимеров АН-МАК; определены условия получения сополимеров с распределением звеньев, близким к статистическому;
- предложены вспенивающие системы на основе спиртов и амидных растворителей, позволяющие получать полиимидные пенопласты на основе сополимеров АН-МАК в диапазоне плотности 30 – 100 кг/м³ и прочности при сжатии 0.3 – 1.5 МПа.

- показано, что введение в сополимер АН-МАК звеньев мономерных амидов и сшивающих мономеров позволяет значительно повысить основные характеристики полиимидных пенопластов (плотность до 200 кг/м³, прочность при сжатии до 5.0 МПа).

Практическая значимость.

Полученные в ходе работы результаты позволили разработать технологию первого отечественного производства вспененного ПМИ на основе АН и МАК. Были разработаны исходные данные на проектирование нового производства, Технические условия на сополимер и вспененный ПМИ, технологический регламент производства. Полученные опытные партии вспененного материала прошли успешные испытания в ФГУП «ВИАМ», НКТБ «Пьезо-прибор», ОАО «ИМЦ концерна «Вега», ФГУП «Крона», ОАО «НПП «Аэро-сила» в качестве конструкционного пенопласта-заполнителя для склейки различных многослойных деталей.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Личный вклад автора.

Диссертант принимал непосредственное участие во всех этапах работы, включая планирование и выполнение экспериментов, анализ и интерпретацию полученных данных, написание и оформление публикаций по результатам исследования.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на V и VI Всероссийских Каргинских конференциях (Москва, 2010, 2014 гг.), Всероссийской молодежной конференции «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Казань, 2011г.), XIX менделеевском съезде по

общей и прикладной химии, (Волгоград, 2011г.), 7-й открытой молодежной научно-практической конференции «Молодежь города – город молодежи», (Дзержинск, 2011г.), Международной научно-технической конференции «Датчики и системы-2011» (Абрау-Дюрсо, 2011г.), 14-й конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области, (Нижний Новгород, 2011г.), Международной научно-технической конференции «Baltic Polymer Symposium 2012» (Lieraja, Latvia, 2012г.), международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России» (Москва, ВИАМ, 2012г.), V-ой Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, ИМЕТ РАН, 2013г.), Международной научно-технической конференции «Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате» (Геленджик, 2014), Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2014).

Публикации по теме диссертации.

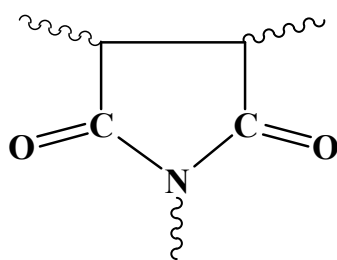
По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 12 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Объем и структура работы.

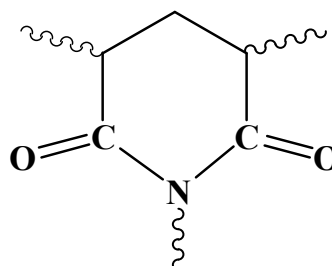
Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, благодарностей, списка цитируемой литературы из 104 наименований и 4 приложений, изложена на 110 страницах машинописного текста, включает 11 таблиц и 40 рисунков. Работа соответствует пп. 4, 9 паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

1. Литературный обзор

В 60-х – 70-х годах прошлого века был синтезирован ряд азотсодержащих полимерных материалов, обладающих высокими прочностью и термостойкостью [1-4]. Уникальные характеристики таких материалов объясняются прежде всего высокой жёсткостью и сшитой структурой их макромолекул. К числу таких полимеров относятся ПМИ, макромолекулы которых содержат сукцинимидные (I) или глутаримидные (II) фрагменты.



(I)



(II)

1.1 Основные способы получения поли(мет)акрилимидов

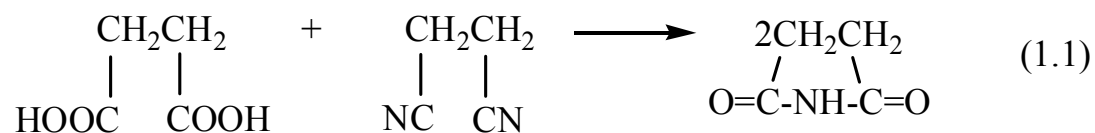
ПМИ можно получать по двум основным схемам: полимеризацией мономеров, содержащих имидные фрагменты, и за счет полимераналогичных превращений (мет)акриловых (со)полимеров.

Первый вариант получения ПМИ практически не применяется на практике в связи с технологическими трудностями, возникающими при синтезе (мет)акрилимидов. Известные способы получения (мет)акриловых мономеров с имидными группами высокотемпературным взаимодействием (М)АК или ее производных с аммиаком или первичными аминами достаточно энергозатратны и характеризуются невысокими выходами продуктов; низкотемпературное взаимодействие соответствующих ангидридов или хлорангидридов с теми же азотсодержащими реагентами не технологично и приводит к большому количеству отходов.

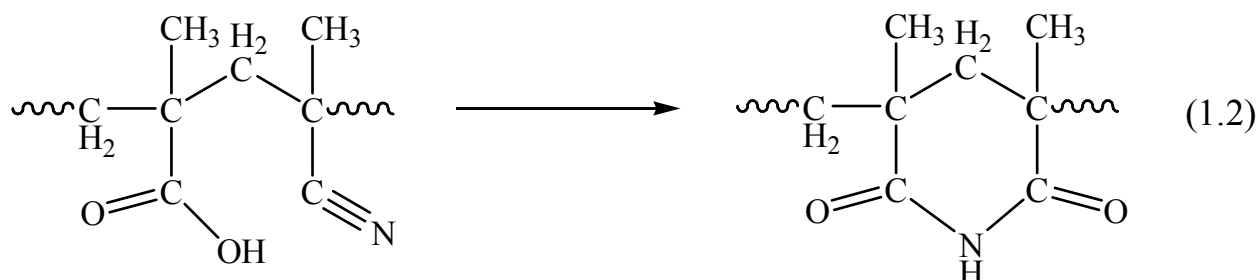
Так, в работе [5] на основе изучения ИК-спектров полимеров авторами было показано, что при радикальной циклополимеризация N-метилдиметакриламида при температуре 220-230 °С (7 ч) образуется полимер, содержащий только сукцинимидные звенья. Проведение анионной полимеризации этого же мономера приводило к образованию полимера, содержащего только glutarimидные группы (такой же продукт был получен встречным синтезом на основе полиметилметакрилата (ПММА) или полиметакриловой кислоты (ПМАК) и метиламина). Радикальной полимеризацией незамещенного диметакрилоилимида были синтезированы полимеры с преобладанием звеньев glutarимида и небольшим количеством сукцинимидных групп [6, 7]. Следует отметить, что исходные имидные мономеры были синтезированы из хлорангидрида МАК и метиламина (или аммиака). Дальнейшего развития это направление не получило и поисковые исследования по данному направлению были в целом завершены к началу 70-х годов двадцатого века.

В это же время начались интенсивные исследования полимераналогичных превращений, приводящих к образованию имидных звеньев в полимерных цепях. Целевые продукты могут быть получены как в результате взаимодействия функциональных групп соседних звеньев азотсодержащих полимеров, так и за счет реакций карбоксильных или сложноэфирных звеньев полимера с аммиаком или амином.

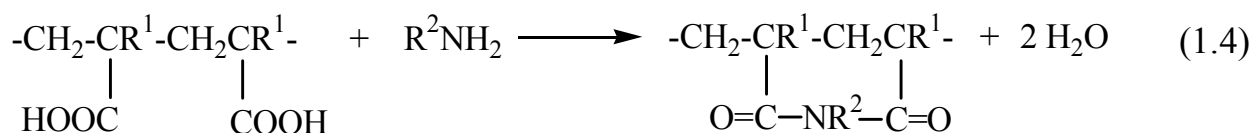
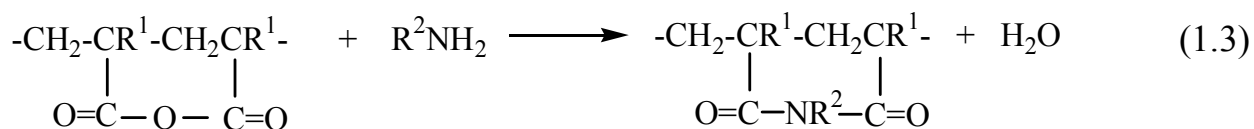
Известно, что двухосновные кислоты с карбоксильными группами в положениях 1,2 или 1,3 при нагревании до 200-300 °С с динитрилами образуют имиды (реакция 1.1) с высокими выходами [8]:

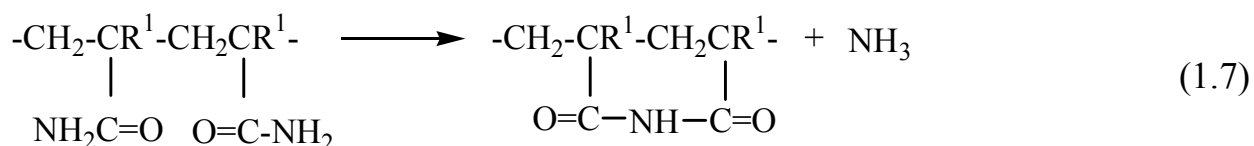
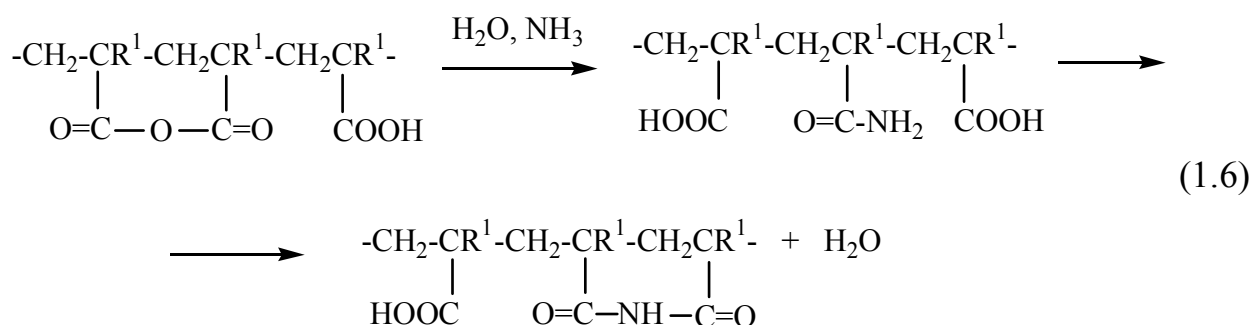
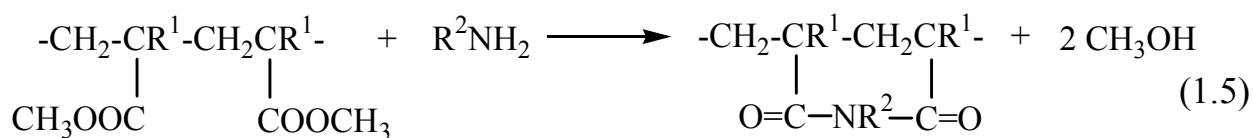


Реакция (1.1) была положена в основу метода получения ПМИ на основе сополимеров МАН и МАК, кислотные и нитрильные звенья которых при термообработке образуют глутаримидные циклы (1. 2) [9].



В работах [9, 10] показано, что получение полиглутаримидов возможно за счет реакции имидизации не содержащих азота (мет)акриловых полимеров при взаимодействии кислотных, эфирных или ангидридных групп полимеров с «внешними» агентами, такими как аммиак или первичные амины (1.3 – 1.5). Субстратом в подобных случаях могут быть ПМАК, полиакриловая кислота (ПАК), ПММА, сополимеры метилметакрилата (ММА) с другими (мет)акриловыми эфирами, (со)полимеры метакрилового ангидрида (МАНг). В работе [10] при изучении указанных реакций был сделан вывод о неравновесности процесса имидизации.





Ещё одним вариантом формирования глутаримидных групп в метакриловых (со)полимерах может быть взаимодействие кислотных (или ангидридных) звеньев с амидными, которые либо образуются на стадии термообработки сополимера [9], либо входят в состав сополимера при сополимеризации МАК с мономерными амидами, например, с акриламидом (АА) [11, 12] или при использовании гидролизованного полиакрилонитрила (ПАН) (1.6) [13, 14]. Также известен способ получения ПМИ на основе гомо- и сополимеров метакриламида (МАА) или его N-алкилпроизводных (1.7) [15-19].

Выводы о протекании перечисленных выше реакций были сделаны авторами на основе анализа выделенных полимеров – гомополимеров (М)АК, (М)АН, (М)АА, а также сополимеров (М)АК-АА, (М)АК-(М)АН, (М)АК-(М)АН-АА различного состава [9-14, 20-29], главным образом с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии.

На рис.1.1 и 1.2 представлены спектры сополимеров МАН и МАК (мольное отношение 1,56:1) до термолиза и после нагрева при температуре

120-210 °С в отсутствии и в присутствии мочевины (Мч) [9]. Для оценки степени протекания реакций в качестве характерных использовались сигналы при 8,0 м и 8,6 м (кислотные группы), 8,25 м (глутаримидные группы), 9,8 м и 5,9 м (ангидридные группы). Отмечено, что при введении Мч после нагрева больше возрастает интенсивность сигнала при 8,25 м и отсутствуют сигналы при 9,8 м и 5,9 м, т. е. имидизация в этом случае протекает более активно.

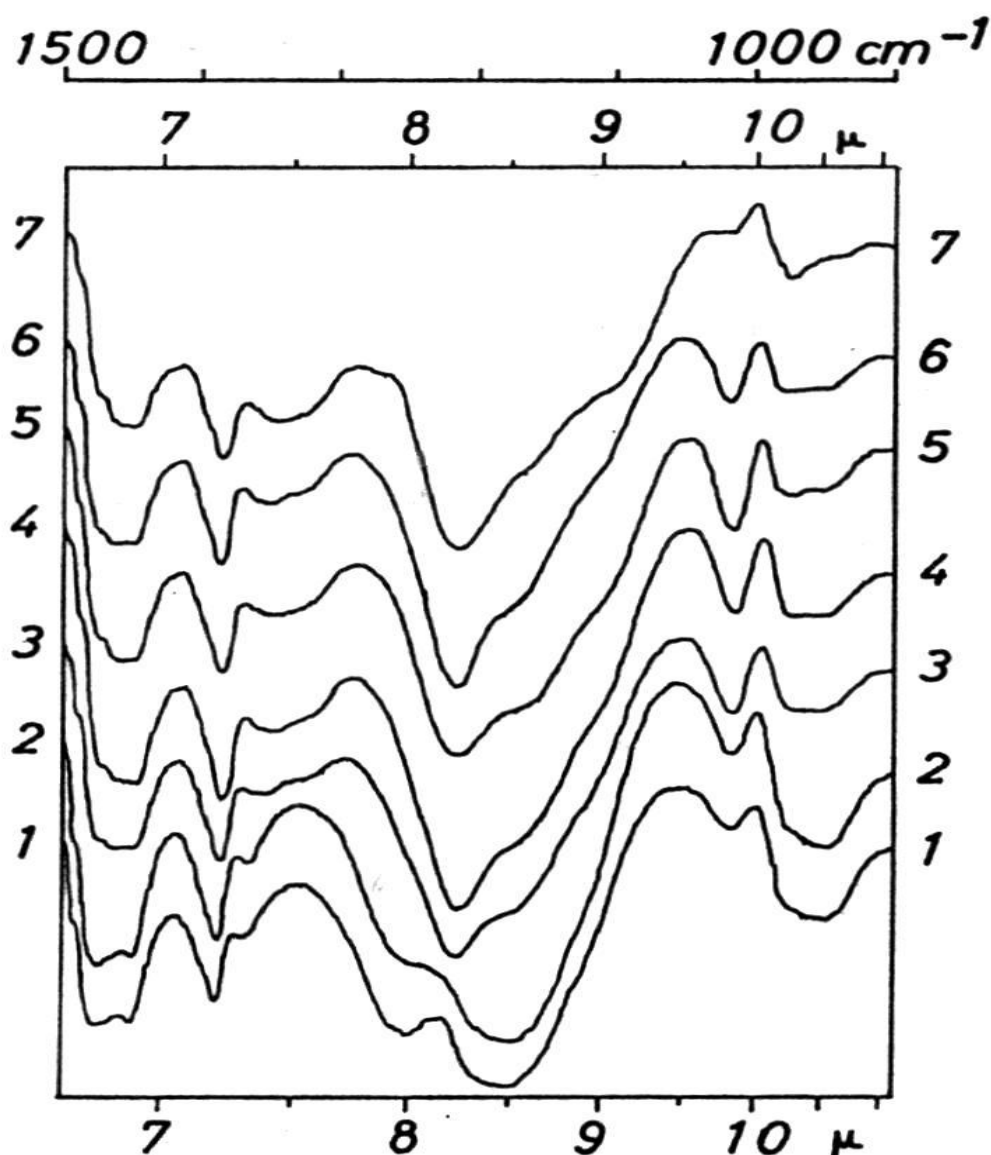


Рис.1.1. ИК-спектры сополимеров МАН и МАК (1,56:1) до термолиза (кр.1) и после нагрева в течение 3 ч при температурах 120 °С (кр.2), 150 °С (кр.3), 170 °С (кр.4), 180 °С (кр.5), 190 °С (кр.6), 210 °С (кр.7).

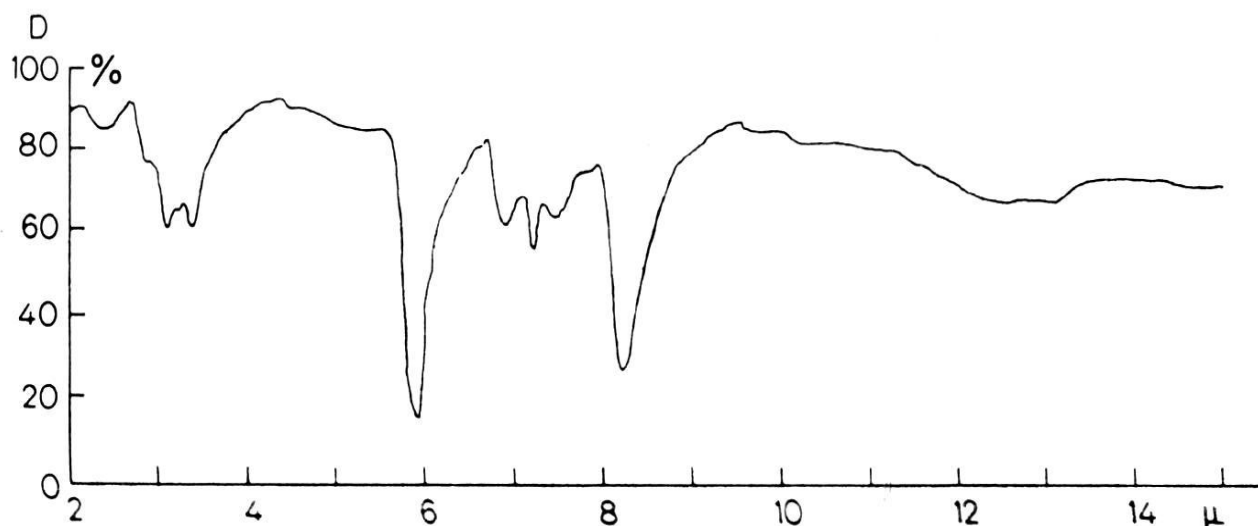


Рис.1.2. ИК-спектр сополимера МАН и МАК (1,56:1) после нагрева в течение 3 ч при температуре 180 °С в присутствии Мч (5 мас%).

В работе [29] на примере сополимеров МАК и диметакрилоилимида показано, что для изучения микроструктуры (мет)акриловых сополимеров, содержащих глутаримидные фрагменты, может быть использована ЯМР-спектроскопия. Для выяснения структуры полимеров (в частности, вклада разных триад и других последовательностей) снимались спектры как исходных полимеров, так и обработанных диазометаном и метилформамидом, в которых кислотные звенья превращались соответственно в сложноэфирные и N-метиламидные. Представленные на рис. 1.3, 1.4 ^{13}C и ^1H ЯМР-спектры (а также другие, имеющиеся в статье) могут быть использованы для расшифровки спектров ПМИ, полученных различными способами.

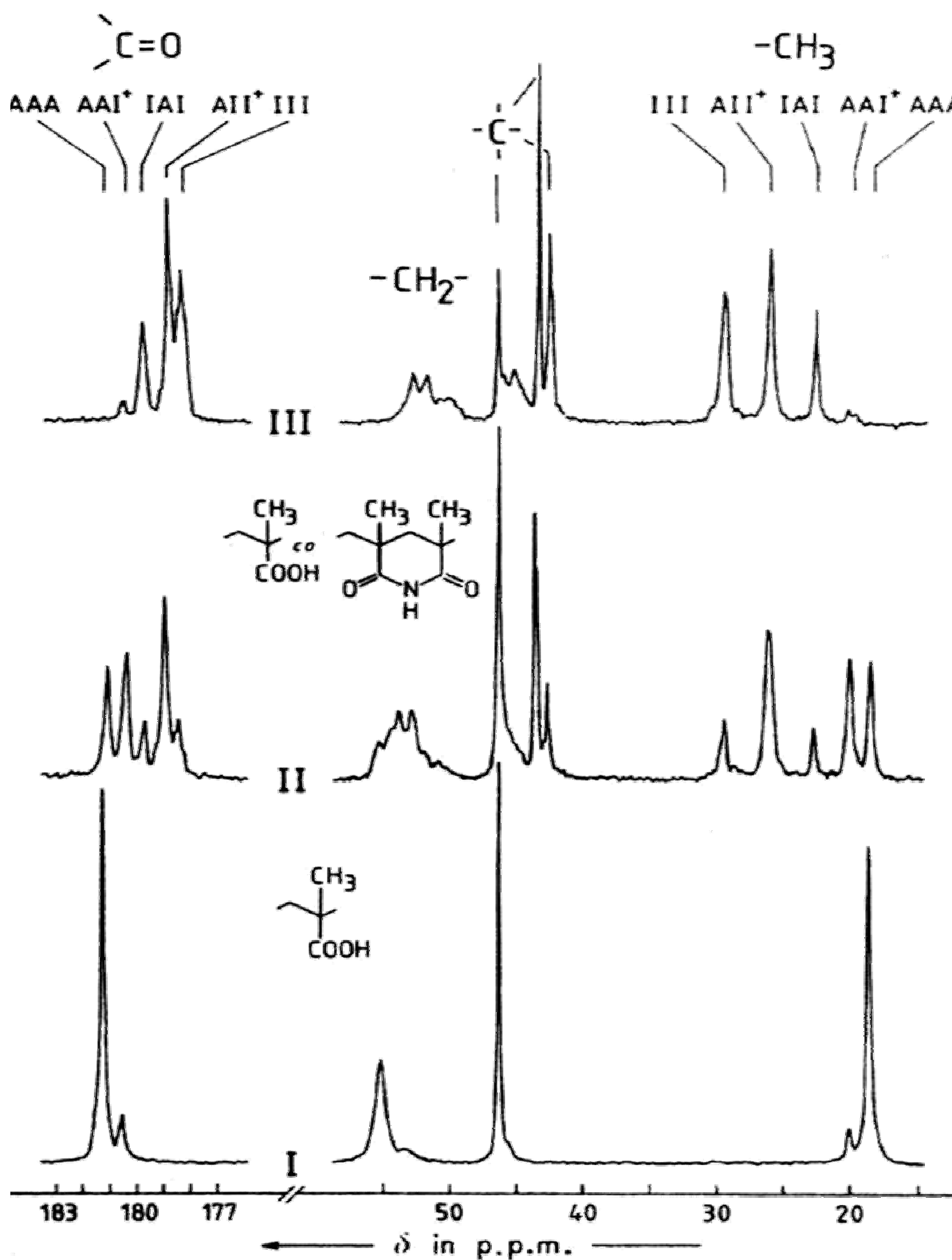


Рис. 1.3. ^{13}C ЯМР-спектр синдиотактических полиметакриловой кислоты (I) и сополимеров МАК-диметакрилоилимид с долей кислотных звеньев 0,48 (II) и 0,78 (III). Условия спектроскопии: растворитель пиридин- d_5 (90%) – вода (10%), 85°C , стандарт – TMS.

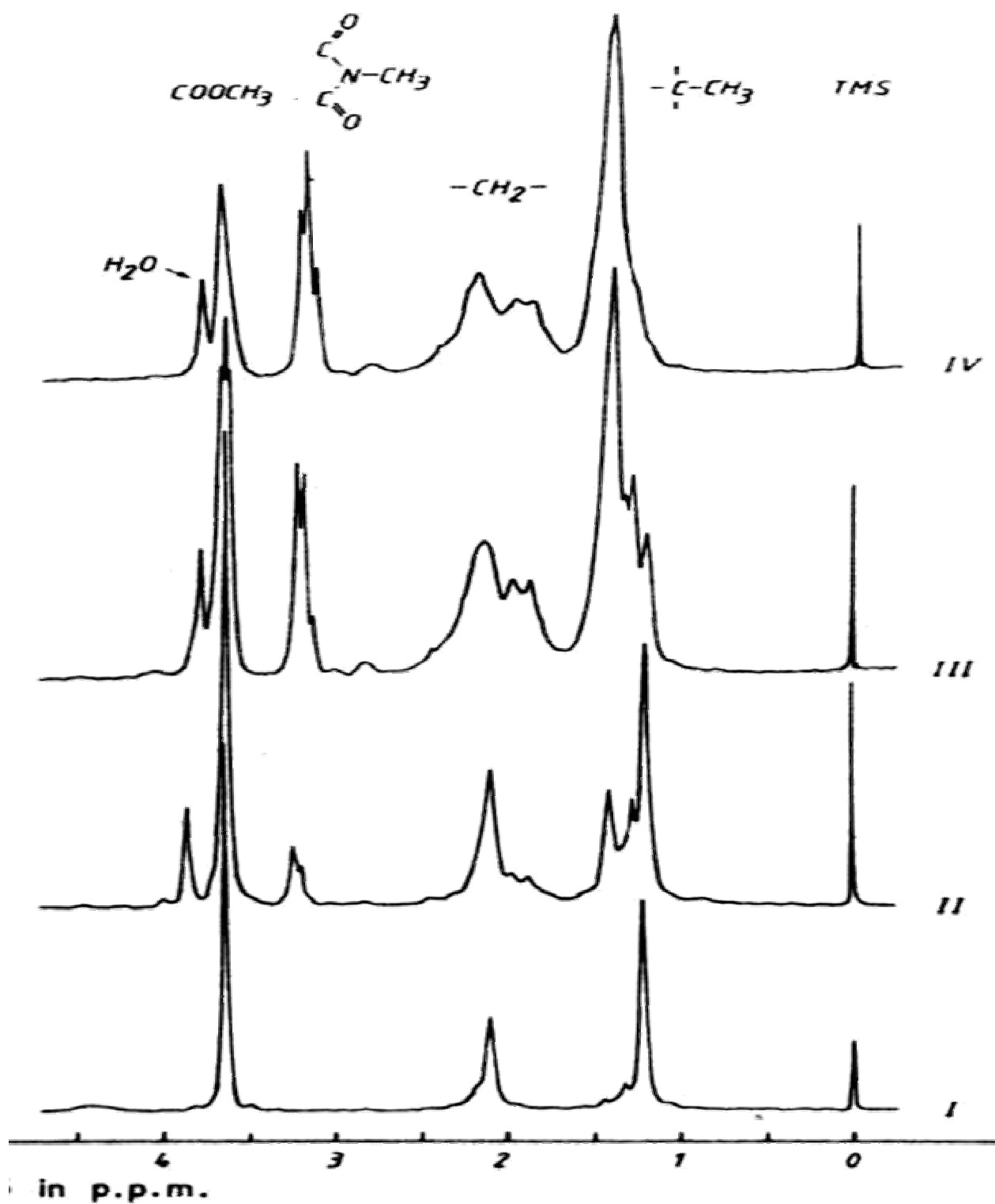


Рис.1.4. ^1H ЯМР-спектр синдиотактичных полиметакриловой кислоты (I) и сополимеров МАК- диметакрилоилимид с долей кислотных звеньев 0,15 (II), 0,48 (III) и 0,78 (IV). Условия спектроскопии: растворитель пиридин- d_5 , 90 $^\circ\text{C}$, стандарт – ТМС.

В работах [11, 12] методом ИК-спектроскопии были изучены реакции, протекающие при термообработке сополимеров АН-МАК и МАК-АА, а также терполимеров МАК-АН-АА. В частности, в сополимере МАК-АА при термоллизе наблюдалось усиление сигналов C-N-C, характерных для имидных или замещённых амидных групп (1220 см^{-1}), а также сигналов при 1020 см^{-1} и 1700 см^{-1} ; появлялось «плечо» при 1820 см^{-1} ; более слабой становилась полоса при 930 см^{-1} . Это указывало на протекание реакции (1.2) и, в меньшей степени, реакции образования ангидрида МАК.

О протекании реакции имидизации, в ходе нагрева сополимера АН-МАК, свидетельствовали интенсивный сигнал имидной группы при 1220 см^{-1} , а также исчезновение сигналов гидроксильных групп ($930\text{--}970$ и 1480 см^{-1}). Кроме того, зафиксировано появление слабых ангидридных сигналов при 1820 см^{-1} и $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$.

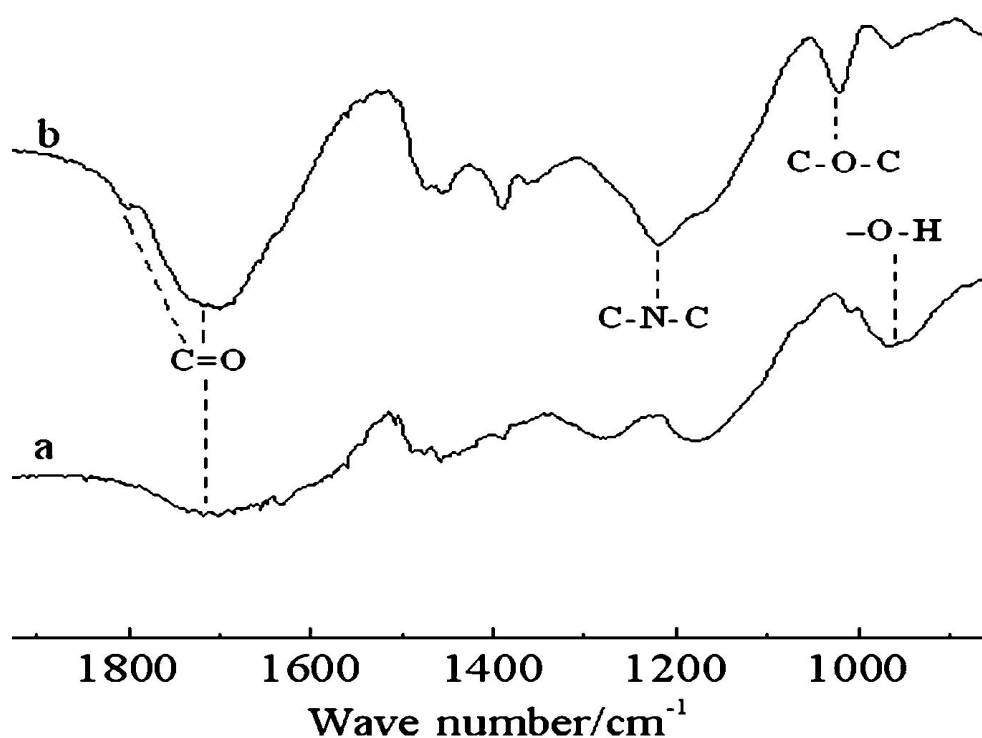


Рис. 1.5. ИК-спектр сополимера МАК-АА (80:20) до (а) и после (б) тепловой обработки.

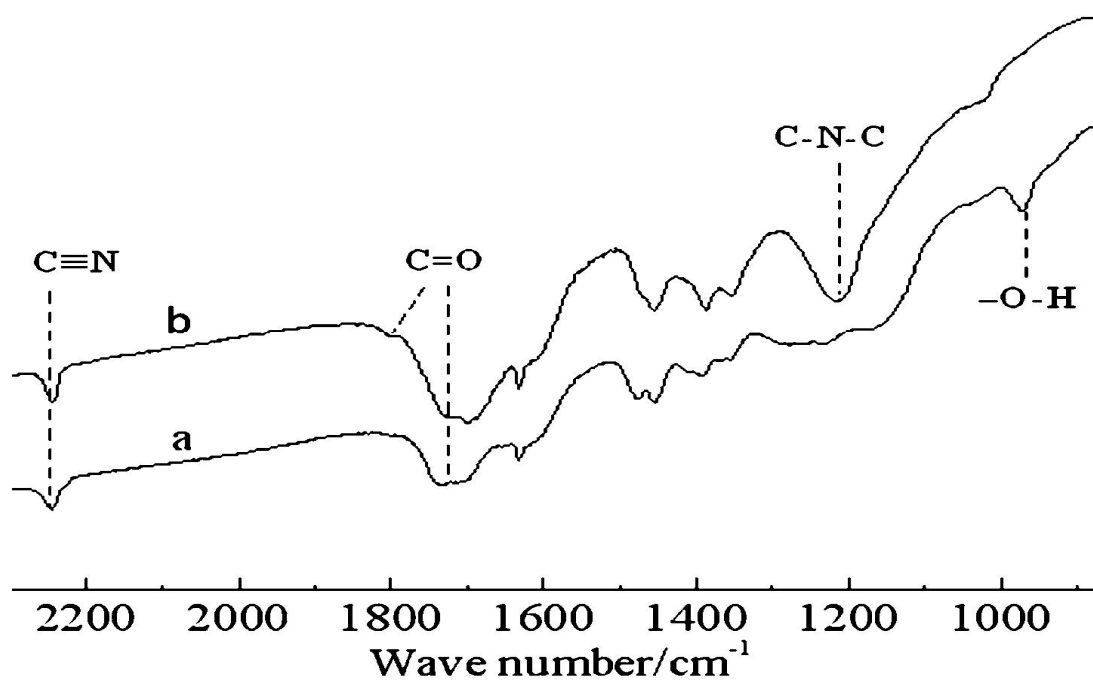


Рис.1.6. ИК-спектр сополимера АН-МАК (50:50) до (а) и после (б) тепловой обработки.

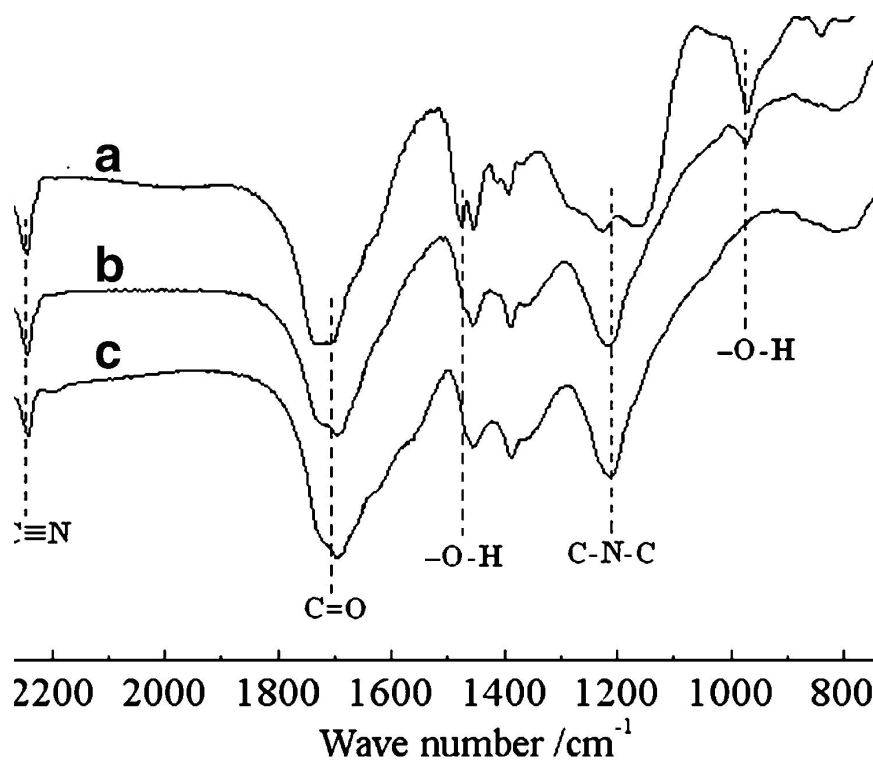


Рис.1.7. ИК-спектр терполимера МАК-АН-АА (42:58:2,6) до (а) и после (б, с) тепловой обработки (б – 150 °С, с – 200 °С).

При нагреве терполимеров МАК-АН-АА основными изменениями в ИК-спектрах были рост полосы при 1220 см^{-1} и уменьшение сигналов кислотных групп ($930\text{--}970\text{ см}^{-1}$ и 1480 см^{-1}). Сигнал карбонила (1700 см^{-1}) сдвигался и раздваивался.

Как было указано выше, звенья амидов (или их N-замещённых аналогов) промежуточно могут образовываться и при имидизации не содержащих изначально амидных звеньев сополимеров (мет)акрилонитрила и (мет)акриловой кислоты, поэтому весь представленный в работах [11, 12] набор реакций можно приложить к разным вариантам «внутренней» имидизации азотсодержащих (мет)акриловых полимеров (хотя степень протекания конкурирующих реакций, конечно, сильно зависит от соотношения в них кислотных, нитрильных, амидных и других звеньев).

Кроме вышеупомянутых работ, можно отметить ещё ряд публикаций, где представлены ЯМР- и ИК-спектры сополимеров и терполимеров на основе (М)АК, (М)АН и АА. В основном они синтезированы в водно-органических растворителях и не подвергались последующей термической обработке, однако эти спектры могут использоваться при расшифровке продуктов блочной полимеризации указанных мономеров. Так, в работах [20, 21] приведены ИК-спектры сополимеров АН-МАК и АН-АК при доле кислотных звеньев до 18 % мольн. (частично описаны и их спектры протонного резонанса), ПАН (для него имеется и спектр ЯМР ^{13}C), а также для всех этих продуктов определена триадная тактичность по представленным в таблицах соотношениям сигналов соответствующих метиновых групп $-\text{CH}$ в спектре ЯМР ^{13}C . Для терполимеров АА-АК-АН (соотношение весовых частей 80:10:10, 60:20:20, 40:30:30, 20:40:40), гомополимеров АН и АА в работах [22, 23] представлены и обсуждены спектры ИК-, ЯМР ^{13}C и ^1H . Микроструктура (соотношение триад) в сополимерах АН-АК и АН-МАК изучена с помощью ЯМР ^{13}C и ^1H [24, 25].

Таким образом, для получения ПМИ можно использовать гомо- и сополимеры, полученные на основе (М)АН, (М)АК, (М)АА, эфиров (М)АК и других (мет)акриловых мономеров. Особенности получения вспененных ПМИ на основе (мет)акриловых сополимеров рассмотрены в следующих разделах.

1.2 Основные методы получения вспененных поли(мет)акрилимидов

В предыдущем разделе показано, что получение ПМИ проводят в две стадии: на первой стадии синтезируют (мет)акриловые (со)полимеры, а на второй – проводят термообработку полученного сополимера. В случае получения вспененных ПМИ необходимо введение вспенивающих агентов либо на стадии получения (со)полимеров, либо на стадии термообработки.

Анализ публикаций позволил выделить два основных технологических направления получения вспененных ПМИ:

- получение ПМИ пенопластов на основе блочных (мет)акриловых сополимеров;
- получение ПМИ пенопластов на основе (мет)акриловых сополимеров, синтезированных методами суспензионной, эмульсионной или растворной полимеризацией.

Первые упоминания о получении ПМИ на основе блочных сополимеров относятся к началу 70-х годов прошлого века. Для получения вспененных ПМИ была предложена двухстадийная технология на основе сополимеров (М)АН и (М)АК [9, 30-36]. На первой стадии полимеризацией в массе (в формах из силикатного стекла) получают сополимеры в виде листов. Процесс проводят в присутствии одного [33, 37-39] или нескольких [40-43] инициаторов (азо- или перекисных) радикальной полимеризации. Иногда используется

окислительно-восстановительное инициирование [44, 45] или фотополимеризация [46].

На второй стадии проводят высокотемпературную обработку полученных листовых сополимеров, в процессе которой протекают как имидизация, так и образование вспененной структуры. Вспенивание осуществляется за счет наличия в сополимерах вспенивающих агентов, введенных на стадии синтеза.

Одновременно с развитием технологии получения вспененных ПМИ на основе блочных (мет)акриловых сополимеров проводились исследования, направленные на создание технологии с использованием сополимеров, полученных растворной или дисперсионной полимеризацией. По данному методу предусматривалось получение на первой стадии мелкодисперсных полимеров, которые затем подвергались переработке (формование, прессование и т.п.). Важно отметить, что стадия термообработки таких сополимеров может быть либо совмещена с их переработкой, либо проведена отдельно.

Наиболее интересными в этом направлении были исследования фирм «Rohm» [30], «Matsumoto Yushi-Seiyaku Co.» [47-51], «Akzo Nobel N.V.» [52] и «Kureha Corporation» [53, 54], посвящённые получению способных к высокотемпературному вспениванию микрокапсульных (другое название – микросферические) продуктов, содержащих закрытые ячейки. Стенки ячеек образованы термопластичными полимерами с высокой температурой стеклования, внутри которых содержится вспенивающий агент с температурой кипения ниже, чем температура размягчения полимера. Основными мономерами, использованными для синтеза таких сополимеров, являлись МАН, АН, МАК и ММА.

В последние годы была опубликована серия работ, посвященная изучению особенностей получения вспененных материалов на основе водорастворимых сополимеров АН-МАК [55-57] и сополимеров АН-АК-АА, полученных щелочным гидролизом полиакрилонитрила [13, 14]. Отмечается, что

вспененные материалы получают в несколько стадий, включающих синтез (со)полимеров, их гидролиз, выделение и очистку, формование и термообработку полученных (со)полимеров. По мнению авторов полученные в работе пеноматериалы по основным свойствам не уступают пенам, синтезированным на основе блочных сополимеров МАН-МАК.

У каждого способа получения имеются свои преимущества и недостатки. Так, к достоинствам сополимеризации в массе можно отнести практически количественный выход продукта, простоту технологического оформления, возможность получения заготовок для пенообразования без дополнительных стадий (формование, прессование и т.п.), получение изотропных пенополимеров с высокими физико-механическими характеристиками (ФМХ), отсутствие отходов. Положительными сторонами технологии, использующей мелкодисперсные сополимеры, являются возможность регулирования свойств продуктов на стадии синтеза сополимеров, а также возможность получения многосоставных компаундов на стадии переработки.

К недостаткам технологии сополимеризации в массе относят большие трудозатраты по компоновке реакционных форм, относительно низкую производительность, а также сложность контролирования протекания сополимеризации, связанную со сложностью отвода тепла из блоков большой толщины. К недостаткам технологий, базирующихся на дисперсионной или растворной полимеризации, относят сложность аппаратного оформления технологических процессов, наличие промежуточных и дополнительных стадий (выделение и очистка сополимеров, переработка, формование и т.д.), относительно низкий выход сополимера на стадии синтеза, использование органических растворителей (спирты, амиды), наличие большого количества отходов и стоков, анизотропия структуры и свойств получаемых пенопластов.

Исходя из представленной информации можно сделать вывод о том, что наиболее технологичным является способ получения вспененных ПМИ блочным методом. По имеющейся информации в настоящее время в про-

мышленности фирмой Evonic организовано производство подобных пеноматериалов на основе МАН и МАК именно по «блочной» технологии. Такие пенопласты с успехом применяются в авиастроении и других областях промышленности [58-66]. Сведения о промышленном выпуске ПМИ пенопластов на основе (мет)акриловых сополимеров, полученных дисперсионной или растворной полимеризацией, отсутствуют.

1.3 Особенности получения ПМИ пенопластов на основе блочных (мет)акриловых сополимеров

1.3.1 Выбор и особенности сополимеризации (мет)акриловых мономеров

Для получения блочных (мет)акриловых сополимеров предложены практически все выпускаемые промышленностью (мет)акриловые мономеры: АН, МАН, АК, МАК, ММА, МАА и ряд других. Однако в подавляющей части публикаций, посвященных особенностям синтеза или разработке технологии получения ПМИ на основе блочных (мет)акриловых сополимеров, в качестве основных мономеров предлагаются МАН и МАК [30-43]. И это несмотря на то, что МАН является малотоннажным и достаточно дорогим мономером, производимым лишь ограниченным числом фирм, например, «Asahikasei Corp.» (Япония) [11].

Использование в качестве основных мономеров доступных АН или АА упоминается лишь в ряде случаев. Например, в работе [38] отмечено, что использование ММА или стирола (Ст) значительно ухудшает стойкость вспененного сополимера к тепловой деформации. В работах [44, 67, 68] для получения пенополимеров предложено использовать в основном мономеры акрилового ряда (АА, АК, АН) в различных сочетаниях. Однако авторы отмечают, что ещё до стадии вспенивания сополимеры являлись чересчур жёсткими и легко разрывались при высокотемпературном нагреве.

Выбор в пользу промышленного применения пары МАН-МАК обоснован в работах [9, 38, 39]. Показано, что при использовании АК вместо МАК резко повышается адгезия к силикатному стеклу, что приводит к браку при разъёмке полимеризационных форм, а сополимеризация МАН и АК при получении блочных листов идёт слишком медленно. При применении АН вместо МАН, напротив, полимеризация происходит настолько энергично, что её трудно контролировать. Это приводит к отсутствию воспроизводимости опытов не только в промышленных, но и в лабораторных условиях. На основании этого авторы делают вывод об оптимальности пары МАН-МАК, сополимеризацию которой можно проводить со скоростью, достаточной для теплоотвода в водяной ванне.

В ряде работ приведены значения относительных активностей для различных пар нитрил-кислота при их сополимеризации. Так, для пары МАН-МАК значения относительных активностей мономеров составили соответственно 0,62 и 1,64 [26], для пары АН-МАК – 0,42 и 3,34, а АН-АК – 0,38 и 2,35 [21]. При фотоинициированной сополимеризации в массе АН и АК константы сополимеризации составляли 0,98 и 3,79 [24]. По данным ЯМР-спектроскопии (для различных соотношений мономеров) для выделенных полимеров был определён триадный состав, незначительно отличающийся от расчётного. Важно отметить, что при таких же конверсиях при сополимеризации в массе МАН и МАК относительные активности мономеров оказались равными 0,59 и 1,63 [69].

Теоретически, максимальная концентрация имидных звеньев, образующихся при термообработке сополимеров, должна достигаться при использовании сополимеров со строгим чередованием нитрильных и карбоксильных звеньев. Однако, из представленных данных видно, что кислота является более активным мономером, чем нитрил, что приводит при сополимеризации к получению продуктов с большой неоднородностью состава. При этом видно, что для пары МАН-МАК разница в значениях относительных ак-

тивностях мономеров минимальна, что, видимо, является еще одной причиной применения именно этой пары в промышленном производстве ПМИ.

В серии работ по исследованию сополимеризации (М)АН с (М)АК в органических и водно-органических растворителях [70-75] представлены данные по относительным активностям мономеров.

Таблица 1.1 – Влияние растворителей на константы сополимеризации (М)АН с (М)АК (соотношение мономер-растворитель = 1:4) [70-75].

Растворитель	Нитрил	r_1	Кислота	r_2
ДМСО	МАН	0,72	МАК	0,50
ДМФА	МАН	1,57	МАК	0,29
ДМФА (90) – H ₂ O (10)	МАН	1,39	МАК	0,05
ДМФА (80) – H ₂ O (20)	МАН	0,73	МАК	0
ДМФА	АН	1,60	АК	0,48
ДМФА (80) – H ₂ O (20)	АН	1,44	АК	0,59
ДМФА (60) – H ₂ O (40)	АН	1,17	АК	0,46
ДМФА (40) – H ₂ O (60)	АН	1,38	АК	0,62
ДМФА (20) – H ₂ O (80)	АН	1,70	АК	0,86

Из данных таблицы 1.1 видно, что при сополимеризации нитрила и кислоты в полярных растворителях относительная активность нитрила увеличивается. Для объяснения полученных данных авторами привлечены представления о разной способности мономеров и радикалов образовывать ассоциаты с растворителями, об изменении констант диссоциации кислот и др.

В работах группы авторов РХТУ им. Д.И. Менделеева методами ЯМР ¹³С и ИК-спектроскопии изучались состав, микроструктура и свойства сополимеров АН-МАК до и после термообработки [55-57] и сополимеров АК-АА и АН-АК-АА, полученных щелочным гидролизом ПАН [13-14]. В работе [55] показано, что при сополимеризации АН с МАК в водной среде с ростом конверсии наблюдается получение нескольких фракций сополимера с различным составом (табл 1.2).

Таблица 1.2 – Мольное соотношение звеньев сополимера АН-МАК в зависимости от конверсии [55].

Конверсия, %	Первая фракция			Вторая фракция
	62	77	85	85
Мольное соотношение звеньев АН-МАК	1.0:1.9	1.0:1.0	1.0:0.8	1.0:0.3

Отмечено, что уменьшение микроблочности сополимера достигается применением смешанного растворителя вода-ДМФА, а также добавками солей хлорида лития и цинка. В работе [56] с использованием ИК-спектроскопии подробно изучены поли(мет)акрилимиды, полученные на основе сополимеров АН-МАК. Соплимеры получены осадительной полимеризацией в этаноле. Показано, что при термообработке (180⁰С, 8 ч) происходит образование сшитой структуры сополимера. В ИК-спектрах присутствовали сигналы, характерные для имидных связей (как внутримолекулярных, так и межмолекулярных) и кислородсодержащих циклов. Полученные данные позволили сделать вывод, что в результате сополимеризации в этаноле получен статистический сополимер АН-МАК с определенной долей нитрильных и кислотных блоков.

В работе [13] проведен сравнительный анализ ИК и ЯМР спектров сополимеров «Rohacell» и АА-АК, полученного гидролизом ПАН. Утверждается, что при термообработке в сополимерах протекают процессы образования имидных структур (рис. 1.8), что указывает на возможность применения АА в качестве основного мономера для получения ПМИ. В работах [14, 57] методами ИК и ЯМР спектроскопии исследованы процессы, протекающие при гидролизе ПАН и термообработке полученного сополимера АН-АА-АК.

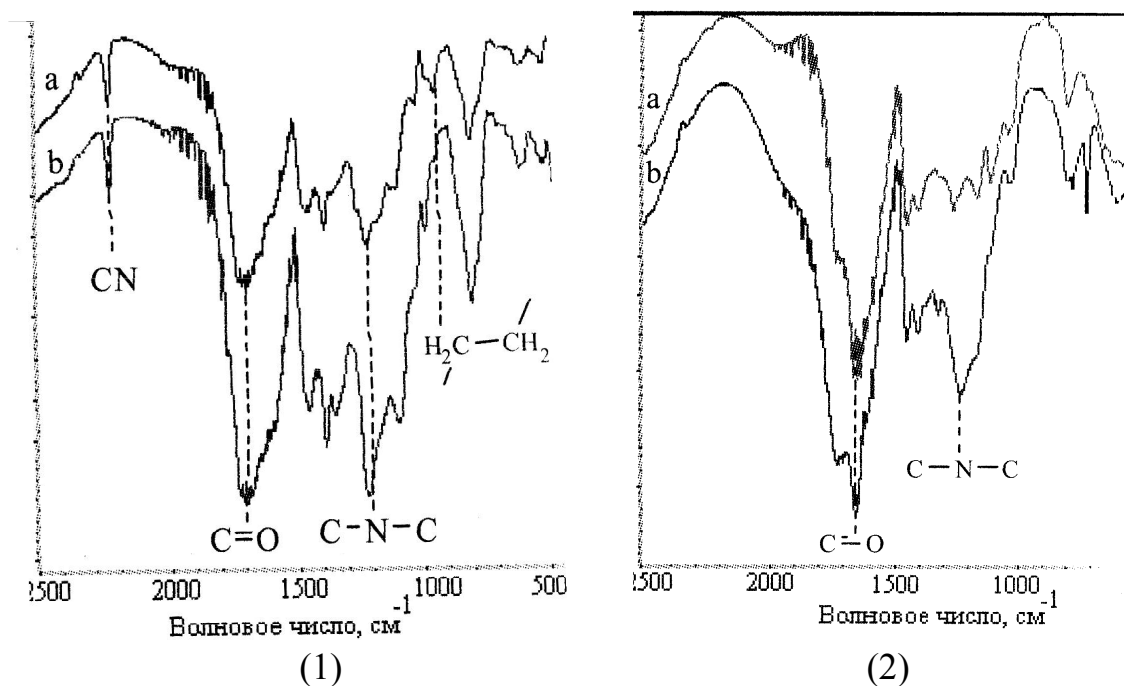


Рис. 1.8 ИК спектры сополимеров «Rohacell» (1) и АА-АК (2) до термообработки (а) и после термообработки при 180⁰С, 30 мин (б).

Заслуживает внимания серия работ по исследованию свойств сополимеров АН-МАК и АН-МАК-АА, а также П(М)И на их основе [11, 12, 46, 76]. Авторы работы [46] отмечают, что некоторое снижение степени неоднородности сополимера на основе АН и МАК может быть достигнуто за счет применения фотоинициированной форполимеризации. В работах [11, 12, 76] отмечается, что вспененные П(М)И, полученные на основе АН-МАК-АА, обладают хорошими ФМХ, находящимися на уровне аналогичных показателей пенопластов на основе метакриловых сополимеров. Однако эти исследования посвящены второй стадии процесса – имидизации и вспениванию блочных сополимеров, а закономерности первой стадии – сополимеризации нитрила и кислоты в массе не рассматриваются.

На основе анализа литературных данных логичным кажется проведение сравнительной оценки способности акриловых и метакриловых мономеров к сополимеризации в массе и проведение оценки ФМХ вспененных полимеров, полученных на основе этих сополимеров.

1.3.2 Вспенивающие агенты для получения ПМИ пенопластов

Для получения вспениваемых сополимеров необходимо применение вспенивающих агентов, вводимых на стадии синтеза. Вспенивающие агенты для сополимеров МАН-МАК, полученных в массе, можно условно разделить на две группы: «внешние» и «внутренние».

К группе «внешних» вспенивающих агентов можно отнести низкомолекулярные соединения, не входящие в состав сополимера, способные при высоких температурах разлагаться на легколетучие продукты. В работах [32, 33] описаны вспененные ПМИ на основе сополимеров МАН-МАК, полученные за счёт введения в мономерную смесь Мч или диметилмочевины (ДМч) в количестве 5-15 % в расчете на мономеры. Показано, что в зависимости от условий проведения синтеза и концентрации вспенивающего агента образуются материалы с плотностью от 30 до 90 кг/м³. Для лучшей растворимости и разложения (Д)Мч на аммиак (или метиламин) и СО₂ предложено также к мономерной смеси добавлять воду. Отмечается, что аммиак или амин являются не только вспенивающими газами, но и дополнительными реагентами, участвующими в процессе имидизации кислотных звеньев сополимера.

В патентах [30, 35, 36] в качестве пенообразующих агентов предложены муравьиная кислота (МК) и формамид (ФА). В большинстве примеров описывается применение смеси МК (2-6 вес.ч.) и ФА (3-5 вес.ч.). Использование смеси вспенивающих агентов позволило заметно повысить водостойкость полученных вспененных ПМИ при сохранении механической и термической стабильности (по сравнению с образцами, полученными в присутствии только одной Мч). Отмечается также, что какова ни была бы начальная концентрация пенообразователя, остаточное его содержание не должно превышать 2 % (во избежание катализа гидролиза имидных групп при эксплуатации).

В работе [77] показано, что Мч, используемая в качестве вспенивателя, имеет один существенный недостаток - плохую растворимость в мономерной смеси. Для предотвращения неоднородности получаемых полимерных листов за счёт осаждения частиц Мч при её использовании, авторы предлагают загущать мономерную смесь полимерами или вводить высокодисперсную кремниевую кислоту (антиосадитель). Недостатком такого порообразователя как ФА является необходимость использования его в достаточно больших концентрациях. Это приводит к получению ПМИ с низкой плотностью. Кроме того, частичное образование МК из ФА при переработке (или введение МК в паре с ФА) даёт неприятный запах и негативно влияет на поверхность оборудования. Эти недостатки отсутствуют при использовании в качестве вспенивателей алифатических спиртов $C_3 - C_8$. В работе [77] сообщается о применении таких спиртов, как пропанол, изопропанол (ИПС), бутанол, изобутанол, пентанол, изопентанол-1, гексанол, 2-этилгексанол, изоамиловый спирт. Отмечено, что структура ячеек и плотность получаемых ПМИ пенопластов в зависимости от применяемого спирта или их смесей варьируется в широком интервале значений.

Показано [77], что для вспенивания сополимеров МАН-МАК предпочтительно использование ИПС и трет-бутилового спирта (ТБС) или их смесей с водой. Отмечается, что применение ТБС даёт наиболее мелкие однородные поры, что, по мнению авторов, связано с лёгкостью его дегидратации. Применение спиртов при получении ПМИ на основе сополимеров МАН-МАК обеспечивает гомогенность мономерной смеси. В отличие от мочевиновых пенообразователей, выделяющих участвующий в реакции имидизации аммиак, спиртовые добавки являются нейтральными реагентами. Поэтому при использовании в качестве вспенивателей спиртов, соотношение нитрила и кислоты в исходной мономерной смеси должно быть близко к эквимольному. Ещё одним преимуществом применения спиртов является возможность по-

вышения температуры второй стадии, что позволяет снизить её продолжительность и расширить диапазон ФМХ получаемых продуктов.

В работах [78-81] сообщается о возможности применения смеси вспенивающих агентов, состоящей из ФА и спирта. В этом случае наличие ФА обеспечивает повышение степени имидизации кислотных групп за счёт их взаимодействия с образующимся при разложении ФА аммиаком. Кроме того, авторами показано, что при использовании только одного спирта для вспенивания образуется шероховатый рыхлый продукт. Хотя гомогенность реакционной смеси при этом сохраняется. Отмечается также, что из-за необходимости снижения содержания остаточного аммиака в материале, для полимеризации нежелательно использовать мономерную смесь с избытком нитрильных групп по сравнению с кислотными (чтобы часть кислотных звеньев на второй стадии расходовалась на реакцию с аммиаком), соответственно доля кислоты должна повышаться при больших загрузках ФА. Так, например, в работе [79] используется приём введения спиртовых или смесевых бинарных пенообразователей из числа: вода, ТБС, ФА, бутанол-1, пентанол-3, гексанол-1, 2-этилгексанол. Соотношение МАК:МАН меняется от эквимольного до существенного избытка МАК (до 70 %). Отмечено, что варьированием состава пенообразователей и режима второй стадии получены ПМИ с плотностью в широком интервале (от 25 до 360 кг/м³).

К группе «внутренних» вспенивающих агентов можно отнести ряд мономеров, содержащих группы, которые при термообработке разлагаются с образованием газообразных продуктов. С этой точки зрения интерес представляют работы [82, 83], в которых в качестве одного из основных мономеров при получении сополимера был предложен трет-бутилметакрилат (т-БМА). При этом полностью исключалось введение «внешних» пенообразователей, поскольку трет-бутильные группы в ходе термолиза на второй стадии процесса отщепляются с образованием пенообразующего газа – изобутилена. При этом в полимерной цепи увеличивается концентрация кислотных групп.

Этот приём вспенивания использовался и ранее для получения пенопластов на основе сополимеров т-БМА с другими (мет)акриловыми мономерами, винилсульфонатом натрия и трет-бутилмалеинатом [84].

В работе [82] проводили сополимеризацию т-БМА с МАН (при их соотношении от 2:3 до 3:2). Полученный полимер вспенивали при 180-240 °С, достигая степени вспенивания от 5 до 40. При этом плотность ПМИ изменялась в диапазоне от 20 до 250 кг/м³. К сожалению, полученный пенополимер имел неодинаковый размер ячеек и, как следствие, неоднородную плотность и невысокие ФМХ.

Этот недостаток был устранен за счет применения тройной полимеризационной системы, состоящей из МАН, т-БМА и МАК. При этом «внешний» пенообразователь в мономерную смесь по-прежнему не вводился. Использование терполимеров МАН-МАК-т-БМА позволяет получать вспененный ПМИ с одинаковыми мелкими ячейками (что приводит к хорошим ФМХ и низкому влагопоглощению) с плотностью 20-70 кг/м³. Авторы объясняют это тем, что содержание и распределение по макромолекулярной цепи эфирных звеньев приводит к образованию изобутилена в количествах, оптимальных для формирования одинаковых мелких ячеек, и кислотных звеньев в количествах, оптимальных для имидизации [83].

Примеры, приведенные в работе [85] показывают, что совместное использование т-БМА (при концентрации от 1 до 10 % от общей массы мономеров) и ТБС (от 1,5 до 7,5 %) позволяет получать вспененный полимер с однородными ячейками, что приводит к уменьшению смолопоглощения материала до очень низких значений (менее 0,04 кг/м²) при высоких температурно-механических характеристиках.

Тем не менее, несмотря на хорошие результаты, полученные с использованием различных пенообразователей или их смесей, в большинстве работ, посвященных промышленному выпуску вспененных ПМИ на основе сополимеров МАН-МАК, предпочтение отдается спиртам [40-43, 83, 85-90].

1.3.3 Модифицирующие агенты для получения ПМИ пенопластов

Достаточно большое число публикаций в области получения вспененных ПМИ посвящено их модификации с целью изменения основных свойств. Воздействовать на основные физико-механические свойства пенопластов можно за счет введения различных добавок (сомономеров, пластификаторов, нуклеаторов, регуляторов молекулярной массы и т.п.), либо за счет варьирования режимов вспенивания. В данном разделе рассмотрено влияние модифицирующих добавок на свойства ПМИ пенопластов.

Анализ публикаций позволил разделить модифицирующие добавки на две условные группы:

- функциональные добавки;
- модифицирующие добавки.

К функциональным добавкам можно отнести вещества, введение которых на стадии синтеза сополимеров позволяет придать пенопластам специальные функциональные свойства (пожаробезопасность, электропроводность, радиопоглощение и т.п.). К модификаторам следует относить немномерные и мономерные добавки, влияющие на такие свойства, как плотность, размер ячеек, прочностные параметры и т.п. В контексте данной работы интерес представляют именно вторая группа добавок.

В работах [34, 37] к основным мономерам (МАН и МАК) предлагается добавлять сшивающие агенты, содержащие две или три винильных группы, метилольные фрагменты и др. Например, диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ), N-изобутоксиметилметакриламид, меламинаформальдегидный олигомер. Введение сшивающих мономеров позволяет значительно увеличить плотность получаемых пенопластов.

Для снижения и унификации размеров ячеек предложено вводить полимерные простые и сложные эфиры, что значительно улучшает ФМХ и устойчивость к органическим растворителям пенополимеров [37].

В работах [30, 35, 36], с целью регулирования молекулярной массы полимера предлагается использовать добавки меркаптанов. Изменение молекулярной массы сополимеров позволяет варьировать ФМХ вспененных ПМИ.

С целью достижения высокой плотности вспененных ПМИ в [78-81] подробно рассмотрено влияние солей Cr (III), Zn (II), Mg, K, Al и др. метакриловой или уксусной кислоты. Отмечено, что указанные соли действуют фактически по принципу обратимого ионного сшивания, что приводит к “фиктивному” увеличению молекулярной массы и вызывает рост ФМХ вспененных ПМИ. При исследовании влияния добавок антипиренов [81] на свойства ПМИ было установлено, что их введение снижает ФМХ пенопластов, тогда как совместное использование антипиренов и сшивающего мономера аллилметакрилата (АлМА) приводило к повышению плотности ПМИ.

В патенте [88] с целью улучшения термомеханических характеристик продукта, предложено использовать систему сшивающего агента – АлМА (или триаллилцианурат (ТАЦ)) и (или) оксида магния. Поскольку сэндвич-материалы на основе ПМИ обычно получают в автоклавах при высоких температурах (на первой стадии – 200 °С и давлении 5-7 МПа, затем – 240 °С), то сохранение формы и сопротивление сдвигу при нагреве становится, наряду с присущей ПМИ высокой прочностью, одним из ключевых показателей. Как и при использовании (мет)акрилатов металлов, применяется обратимое ионное сшивание, но в качестве подобного агента предложено более простое соединение – оксид магния, который может дополняться «классическими» сшивающими агентами (содержащими несколько винильных групп). В общей части патента описывается также возможность введения меркаптанов на стадии полимеризации (в т.ч. бутил-, додецил-, трет-додецилмеркаптана и др.)

Важным направлением модификации ПМИ пенопластов является тонкое управление размером и однородностью пор. В частности, для изготовления сэндвич-материалов необходимо снижение размеров ячеек (чтобы оптимизи-

ровать впитываемость). Одним из способов для снижения размера пор стало введение в мономерную смесь нерастворимых мелкодисперсных (размер частиц до 100 мкм) нуклеаторов, к многочисленным частицам которых прикрепляются образующиеся при вспенивании полимеров пузырьки газов [89]. В качестве нуклеаторов могут использоваться SiO_2 (кварцевая мука), сульфид цинка, неорганические соли - NaCl , KCl . Для предотвращения осаждения этих добавок проводят загущение исходной мономерной смеси полимером.

Снизить и унифицировать размер ячеек без применения нерастворимых в мономерной смеси добавок удалось за счет использования в качестве пенообразователя ТБС в сочетании с введением в качестве сомономера т-БМА [85]. Небольшой размер ячеек в пенопласте достигнут и в работе [83] за счет введения т-БМА, но в этом случае применялись высокие концентрации инициаторов и не использовались сшивающие агенты. Это привело к пониженной молекулярной массе и ухудшению теплостойких свойств и ФМХ. Но даже со скорректированной рецептурой введение т-БМА без использования ТБС приводило к получению хрупкого, тяжело перерабатываемого продукта.

В работе [67] получение сополимеров МАН-МАК предлагается проводить в присутствии АА (13-15 %). Показано, что введение АА позволяет снизить неоднородность ячеек в готовых пенопластах и уменьшить количество брака, связанного с разрывом листов при их вспенивании. Использование АА в качестве сомономера приводит также к получению более жёсткой структуры пенопластов, что отражается на ФМХ пенопласта [11, 76].

1.3.4 Особенности термообработки (мет)акриловых сополимеров

Получение вспененных ПМИ на основе (мет)акриловых сополимеров заключается в термической обработке исходных сополимеров. При температурах от 180 до 220 °С протекает не только интенсивное вспенивание, но и реакция имидизации за счет взаимодействия нитрильных и карбоксильных

групп исходного сополимера (реакция 1.2). Протекание этих двух параллельных процессов значительно усложняет процесс. В многочисленных работах, посвященных промышленному получению ПМИ пенопластов на основе блочных сополимеров МАН-МАК, указывается, что изменяя температурно-временные параметры второй стадии можно тонко управлять основными свойствами получаемых ПМИ пенопластов. При этом в литературе предлагаются достаточно широкие температурный (140-240 °С) и временной интервалы (от 20 минут до нескольких часов) термообработки, а также различные варианты организации этого процесса – одностадийное, либо многостадийное вспенивание [91-96]. Выбор конкретных условий проведения процесса зависит от многих показателей, таких как необходимая степень имидизации, природа вспенивающего агента и скорость его вспенивания и ряда других.

Важно отметить, что реакция имидизации при термообработке блочных сополимеров (М)АН-(М)АК интенсивно протекает в интервале температур от 170 до 220 °С, что было установлено с использованием метода ИК-спектроскопии в работах [11, 12]. При более низких температурах реакция замедляется. Например, в работе [26] было показано, что даже после длительного (21 час) прогрева при температуре 140 °С сополимеров МАН-МАК образования имидных циклов зафиксировано не было. Использование для вспенивания температур выше 220 °С ограничено заметным протеканием реакции циклизации соседних нитрильных групп.

В зависимости от природы применяемых вспенивающих агентов возможно проведение вспенивания как одновременно с реакцией имидизации, так и отдельно. Однако в подавляющем большинстве работ описано именно одновременное проведение этих процессов. Так, в работах [79, 91, 92] предложены одностадийные варианты вспенивания сополимеров МАН-МАК в интервале температур от 180 до 200 °С, время процесса от 0,5 до 3 ч.

В работе [5] предложено использовать двухступенчатый нагрев блочного сополимера. При этом на первой стадии материал сначала нагревают 7-

20 мин при температуре 160-190 °С без ограничения объема с образованием «недовспененного» листа с плотностью, большей необходимой. Отмечается также, что в промышленных условиях возможна непрерывная организация вспенивания за счет движения листов внутри термошкафов специальной конструкции. Затем для охлажденных или неохлажденных полимерных блоков проводят «довспенивание» в ограниченной по объему закрытой термокамере (например, имеющей все размеры в 2,7 раза больше, чем исходный невспененный материал, причём конечный пенополимер занимал весь её объём) при температуре 200-250 °С (20-45 мин) и, дополнительно, 60-75 мин при температуре 170-180 °С (дополнительный прогрев применялся не всегда). Плотность продуктов варьировалась в широком интервале (60-200 кг/м³). Целесообразность предлагаемого режима вспенивания объясняется в работе тем, что при одноступенчатом жёстком нагреве листы часто подвергаются перекосу уже на ранних стадиях или даже ломаются из-за неравномерного увеличения размеров в разных направлениях, связанного с локальными перегревами и разным временем достижения стенок в разных местах. Двухступенчатый вариант позволяет практически снять эту проблему (за счёт относительно небольшого изменения объёма при «довспенивании» в ограниченной по объему камере), получая материал требуемой формы.

Работа [9] стала логичным продолжением рассмотренного выше исследования. Авторы усовершенствовали предложенный в работе [5] двухступенчатый режим. По новому варианту он включает предварительный нагрев в течение 1.5 – 2 ч при относительно низкой температуре (140-180 °С) и последующий подъем температуры до 205-220 °С (2.5 ч). Это позволило снизить степень сжатия образцов при стандартных условиях испытаний (180 °С, 2 ч, 0,35 МПа) с 18 % (сравнительный пример № 1) до 1,3-4,6 % (примеры № 2-5), причём в случае небольшого повышения температуры второй стадии (с 205 до 210-220 °С) при более низкой плотности материала (168-203 кг/м³) получены лучшие ФМХ, чем в примере 1, где плотность материала была гораз-

до больше - 235 кг/м^3 . Кроме того, авторы отмечают, что при таком способе прогрева снижалось искривление листа и процент брака из-за трещин. При этом общее время стадии вспенивания при двухступенчатом нагреве увеличивается незначительно.

В общей части патента [9] указано, что нагрев листов осуществляется горячим воздухом в печах, через которые листы движутся с помощью транспортной системы с постоянной скоростью. Сначала листы нагреваются в первой зоне печи со скоростью $0,1-1$ град/мин до температуры ниже требуемой для полного вспенивания. После этого листы выдерживаются при температуре «предвспенивания» ($140-180^\circ\text{C}$). При этом, как считают авторы, тепло, выделяющееся в результате реакции имидизации, распределяется более равномерно в таком расплавленном материале, а фазовая сепарация матрицы и основное увеличение объема листа происходит только при окончательном более жестком нагреве. Отмечается также, что стадия предварительного нагрева может проводиться не только при постоянной температуре, но и при постепенном ее повышении.

Из печей листы выходят в готовом вспененном состоянии. Причиной их хороших ФМХ авторы считают повышенную однородность плотности материала, которая зависит от градиента температуры во время вспенивания. Поскольку при имидизации выделяется много тепла, а теплопроводность ПМИ низка, то при одноступенчатом варианте происходит более неравномерный разогрев во время вспенивания. Это может привести к трещинам и деструкции, что особенно характерно для производства пеноматериала с низкой плотностью. При двухступенчатом нагреве градиент температур уменьшается, т. к. сначала в более мягком режиме в основном проходит экзотермичная реакция имидизация, а затем в более жестком – происходят вспенивание и «доимидизация».

В работах [20, 26] сообщается, что одним из возможных приемов улучшения ФМХ может стать дополнительная термообработка пеноматериалов

(160 °C, 6 ч), в результате которой несколько улучшаются все прочностные показатели. Исследование вспененного материала методом ИК-спектроскопии позволило авторам определить причину улучшений ФМХ – более глубокое протекание реакции имидизации, в том числе межмолекулярной.

Анализ публикаций по получению вспененных ПМИ показал, что для их промышленного получения используются только «блочные» сополимеры на основе МАН и МАК. Применение в промышленности других мономеров акрилового ряда, таких как АН и АК до настоящего времени не рассматривалось. Хотя, как было показано выше, свойства ПМИ, полученных на основе сополимера АН-МАК близки аналогам, полученным на основе метакриловых сополимеров. Следует также отметить, что если стадии вспенивания и физико-механическим свойствам ПМИ уделяется достаточно большое внимание, то стадия синтеза исходных сополимеров в массе остается практически не изученной. Более того, как показывает анализ литературных источников научные статьи по рассматриваемой тематике практически отсутствуют и вся использованная информация была взята из патентных источников. Поэтому все это делает актуальными исследования в области синтеза вспененных ПМИ на основе (мет)акриловых мономеров.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Характеристика исходных веществ

В работе были использованы следующие мономеры: акрилонитрил (ГОСТ 11097-73), акриламид (ТУ 6-01-1049-92), акриловая кислота (ГОСТ 11105-89), метакриловая кислота (ТУ 6-01-914-79), метакрилонитрил (CAS 126-98-7, ф. Sigma-Aldrich), метакриламид (ТУ 6-09-14-1740-84), аллилметакрилат (CAS 36-05-9, ф. Sigma-Aldrich), диметакрилат этиленгликоля (ТУ 6-01-843-78) использовались без дополнительной очистки.

Гексагидро-1,3,5-триакрилоилтриазин синтезирован взаимодействием акрилонитрила, триоксана и серной кислоты, представляет собой белое кристаллическое вещество. Спектр ПМР (δ , м. д.): 7.05-5.40 (м, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 5.43 (с, $-\text{CH}_2-$). ИК спектр (см^{-1}): 1617 ($\text{C}=\text{C}$), 1656 ($\text{C}=\text{O}$, амид I). Найдено: С 58.1 %, Н 5.9 %, N 16.8 %, связи $\text{C}=\text{C}$ 3,99 ммоль/г. Вычислено: С 57.8 %, Н 6.0 %, N 16.9 %, связи $\text{C}=\text{C}$ 4,02 ммоль/г.

Трет-бутиловый спирт (ГОСТ 6006-78), N-метилформамид (CAS 123-39-7) N,N-диметилформамид (ГОСТ 20289-74), N,N-диметилацетамид (CAS 127-19-5), использовались без предварительной очистки.

2.2 Методики экспериментов

Методика синтеза сополимеров (мет)акрилонитрила и (мет)акриловой кислоты.

Получение сополимеров осуществляли методом сополимеризации в массе (в блоке) в две стадии: основная стадия процесса проводилась в водян-

ной ванне, дополимеризация – в воздушном шкафу. Реакция протекала по радикально-цепному механизму при использовании в качестве инициатора ди(4-трет-бутил-циклогексил)пероксидикарбоната (Р-16).

Форма для получения сополимера представляла собой два листа силикатного стекла размером 200х200х6 мм, уложенных плоско-параллельно относительно друг друга с определенным зазором. В качестве прокладочного материала использовали поливинилхлоридную трубку марки ПГП-90 с наружным диаметром 5,8 мм.

Для фильтрации готовой смеси мономеров использовали тарельчатый фильтр с двумя слоями шифона; перед заливкой смеси в форму ее еще раз фильтровали через волоконный патронный элемент.

Для установки окончательного зазора между силикатными стеклами формы после заливки полимеризационной смеси использовали калибр 4,8 мм.

Залитую смесь форму помещали в металлическую ванну, теплоносителем в которой являлась вода с температурой 30 °С. Через 24 часа форму вынимали и отправляли на дополимеризацию, проводимую в полимеризационном воздушном шкафу. Максимальная температура дополимеризации – 100 °С, допустимое отклонение температур на стадии полимеризации в водной среде ± 2 °С, в воздушной среде от ± 1 °С. После охлаждения форму разнимали. Размер получаемых образцов сополимеров составлял 150х150х5 мм.

Методика термообработки сополимеров (мет)акрилонитрила и (мет)акриловой кислоты.

Термообработку полученных в формах сополимеров проводили в воздушном термостате ф. Binder FED-50. Для этого после дополимеризации образцы сополимеров в виде листа размером 50х50х5мм помещались на метал-

личный поддон в нагретой до температуры 200⁰С камере шкафа и выдерживались в течение 60 мин.

Методика изучения сополимеризации акрилонитрила и метакриловой кислоты в массе и концентрированных растворах.

Сополимеризацию проводили в формах из силикатного стекла аналогично п. 2.2.1 при температуре 30⁰С в водной ванне. Перед началом экспериментов реакционные смеси продували азотом, индивидуальные концентрации мономеров оценивали с помощью газо-жидкостной хроматографии. По мере протекания полимеризации из форматов отбирались пробы реакционной смеси. Концентрации мономеров определялись с помощью газо-жидкостной хроматографии. По убыли мономеров рассчитывали состав сополимера.

2.3. Методы анализа

Хроматографический анализ. Для качественного и количественного определения состава реакционных смесей применяли методы газо-жидкостной и жидкостной хроматографии. Газо-жидкостную хроматографию проводили на стеклянных колонках, заполненных твердым носителем с неподвижной жидкой фазой. Анализ проводили на хроматографе "Цвет-500" с использованием пламенно-ионизационного детектора при следующих условиях: расход газа-носителя (азота) и водорода по $2 \cdot 10^{-3}$ м³/ч, воздуха $2 \cdot 10^{-3}$ м³/ч; температура испарителя 70-240⁰С, термостата колонок 50-210⁰С (в зависимости от состава анализируемой смеси). Для хроматографии использовались насадки: хроматон N-AW HMDS + 7 % СКТФТ-50, фракция 0.10-0.12 мм, длина колонки 3 м; - хроматон N-AW + 10 % полиэтиленгликольадипата, фракция

0.12-0.16 мм, длина колонки 1 м; 10 % полидиэтиленгликольсукцината на полисорбе-I, длина колонки 1 м.

ИК-спектры снимали на двухлучевых спектрофотометрах UR-22 и Specord M-80. Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с бромистым калием (в случае анализа жидкостей, вещества наносили на оптический кристалл из бромистого калия).

Определение состава и микроструктуры сополимеров проводили с помощью метода ЯМР - спектроскопии. Спектры ЯМР снимали на спектрометре Agilent DD2 400, растворитель – ДМФА-d₇, T=70⁰C.

Показатель преломления исследуемых растворов измеряли при температуре 25 ± 0.1 ⁰C с помощью рефрактометра ИРФ-22.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) образцов сополимеров проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH. Условия измерений: температурный диапазон: +20 ÷ +300 ⁰C, скорость нагрева: 2 К/мин, масса образца: до 10 мг. Для выполнения и сбора данных использовалось программное обеспечение Proteus для DSC 204 F1.

Сшивку сополимеров оценивали по равновесной степени набухания. Равновесная степень набухания определялась по увеличению массы образцов сополимеров (0.05÷0.1 г) после выдержки в ДМФА в течение 5 суток при 20±2⁰C.

Коэффициент линейного расширения сополимеров при термообработке оценивали путем определения увеличения линейных размеров образца сополимера размером 50х50х5 мм после термообработки.

$$K = a' / a = b' / b = c' / c, \text{ где}$$

a, b, c – размеры образца до термообработки

a', b', c' - размеры образца после термообработки.

Кажущуюся плотность вспененных сополимеров определяли на образцах 100х100х10 мм в соответствии с ГОСТ 409-77.

Прочностные испытания образцов вспененных сополимеров проводились на разрывной машине Testometric M350-AT (Великобритания, силоизмерение – 1000 кгс) в соответствии с ГОСТ 17370-71 и ГОСТ 23206-78.

Структура ячеек вспененных сополимеров оценивалась на электронном сканирующем микроскопе «Hitachi – S2500» (Япония).

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Исследование особенностей сополимеризации АН с (М)АК. Оценка возможности получения вспененного материала на основе полученных сополимеров.

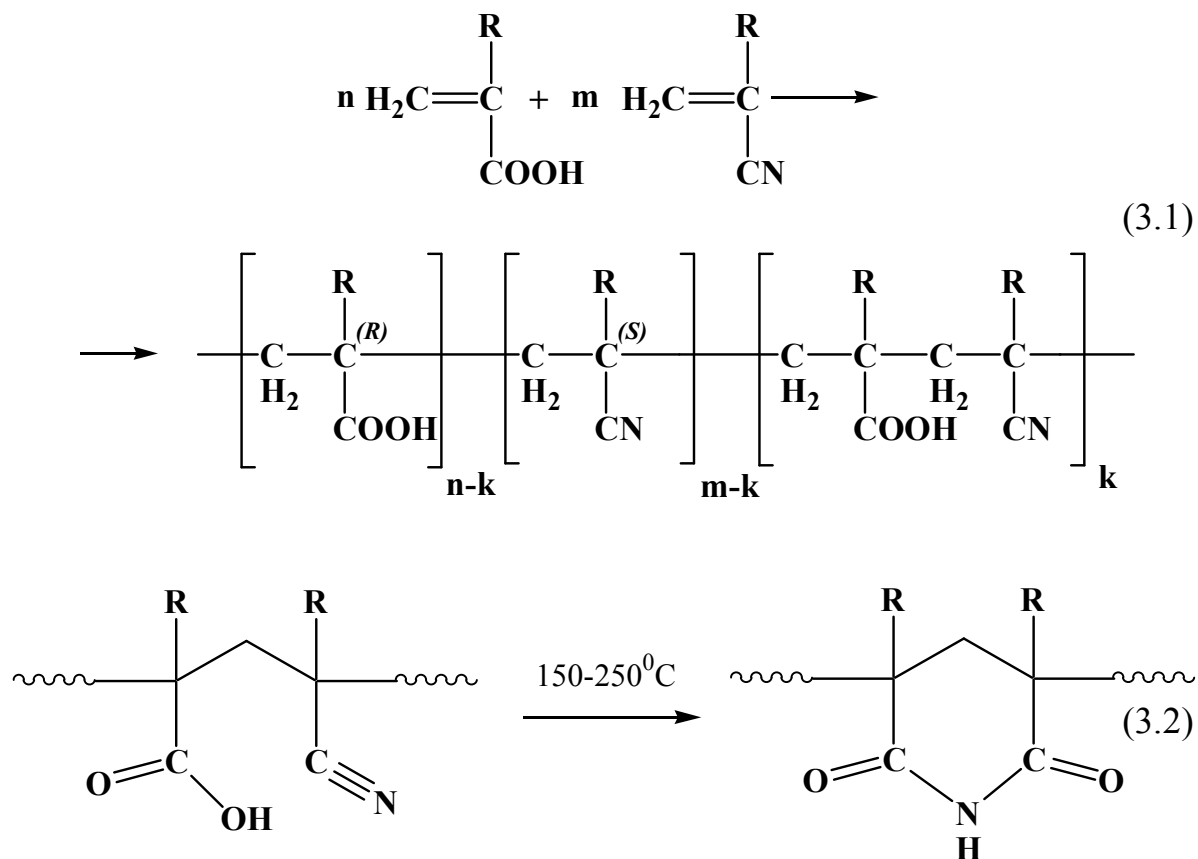
Как было показано в разделе 1.1, по литературным данным для промышленного получения ПМИ применяются только сополимеры на основе МАН и МАК. Информация о промышленном производстве пеноматериалов с использованием многотоннажных акриловых мономеров (АН, АК) отсутствует. В ряде работ показано, что вспененные П(М)И, полученные на основе АН и МАК, обладают не худшими физико-механическими свойствами, чем вспененные материалы на основе метакриловых сополимеров. Однако эти исследования посвящены второй стадии процесса – имидизации и вспениванию блочных сополимеров, а закономерности первой стадии – сополимеризации нитрила и кислоты в массе до настоящего времени в литературе не описаны.

Поэтому для сравнительной оценки способности акриловых и метакриловых мономеров к сополимеризации в массе и дальнейшему вспениванию были исследованы следующие пары мономеров: МАН-МАК, АН-АК и АН-МАК.

П(М)И получали в две стадии. На первой стадии по реакции (3.1) синтезировали сополимеры (М)АН и (М)АК в массе, которые на второй стадии подвергали термической обработке, в ходе которой по реакции (3.2) протекала имидизация смежных кислотных и нитрильных групп с образованием глутаримидных циклов.

Из представленных схем превращений видно, что на концентрацию образующихся в полимерной цепи глутаримидных звеньев существенное влияние должна оказывать микроструктура исходного сополимера. В идеале, для

достижения максимального содержания имидных звеньев в продукте, в исходном сополимере должно соблюдаться строгое чередование нитрильных и карбоксильных групп. В этой связи важным становится вопрос об относительных активностях мономеров.



Данные, представленные в табл. 3.1, показывают, что во всех рассматриваемых парах мономеров кислота является более активной, чем нитрил. При этом отношение r_2 к r_1 для разных пар мономеров не одинаково и изменяется от 2.7 (для пары МАН-МАК) до 41 (для АН-МАК). Следовательно, сополимер на основе АН и МАК должен обладать большей композиционной неоднородностью по сравнению с сополимерами, полученными на основе других мономеров: при низких конверсиях сополимер должен быть заметно обогащен звеньями кислоты, а при высоких – звеньями нитрила. Это подтверждают и экспериментальные данные, из которых видно, что в процессе полимеризации МАК расходуется значительно быстрее, чем АН (см. рис. 3.1). При проведении сополимеризации АН с МАК при эквимольном соот-

ношении мономеров было отмечено, что уже при конверсии 15 – 20 % наблюдалось высаждение сополимера из мономерной смеси, и далее процесс протекал в гетерогенных условиях с образованием непрозрачного блока белого цвета (рис. 3.2 *в*). Сополимеризация МАН с МАК и АН с АК при низких конверсиях также протекала в условиях ограниченной растворимости сополимеров в мономерной смеси. Однако при достижении высоких конверсий (более 60 %) реакционные смеси вновь становились гомогенными (рис 3.2 *а*, *б*).

Учитывая большую разницу значений коэффициентов относительных активностей использованных в работе мономеров (см. табл. 3.1), логично предположить, что свойства вспененных П(М)И, полученных при термообработке сополимеров на основе АН и МАК будут заметно отличаться от П(М)И, синтезированных на основе сополимеров АН-АК и МАН-МАК. Близкие значения констант сополимеризации в массе, полученные для пар МАН-МАК и АН-АК, дают основание предполагать схожесть микроструктуры этих сополимеров и, как следствие, близость физико-механических свойств ПМИ на их основе. Однако, как показали экспериментальные данные, после термообработки сополимеров АН-МАК и АН-АК, полученных полимеризацией эквимольных мономерных смесей, образования вспененных продуктов не наблюдалось (рис. 3.3 *б*, *в*, табл. 3.2, оп. 3, 4). Образцы сополимеров на основе МАН-МАК, полученные в аналогичных условиях, изотропно вспенивались с увеличением линейных размеров примерно в два раза и образованием жесткой закрытоячеистой структуры (рис. 3.3 *а*, табл. 3.2, оп. 1).

Таблица 3.1 – Значения относительных активностей (М)АН (r_1) и (М)АК (r_2) при их сополимеризации.

Нитрил (1)	Кислота (2)	r_1	r_2	r_2/r_1	Литература
МАН	МАК	0.59	1.63	2.76	[69]
		0.62	1.64	2.65	[26]
		0.59	1.46	2.48	Расчетные
АН	АК	0.35	1.15	3.29	[97]
		0.98	3.79	3.87	[21]
		0.38	2.35	6.18	[24]
		0.31	2.65	8.83	Расчетные
АН	МАК	0.13	5.37	41.31	[11]
		0.15	5.50	36.67	[98]
		0.19	3.70	19.47	[56]
		0.22	3.55	16.14	Расчетные

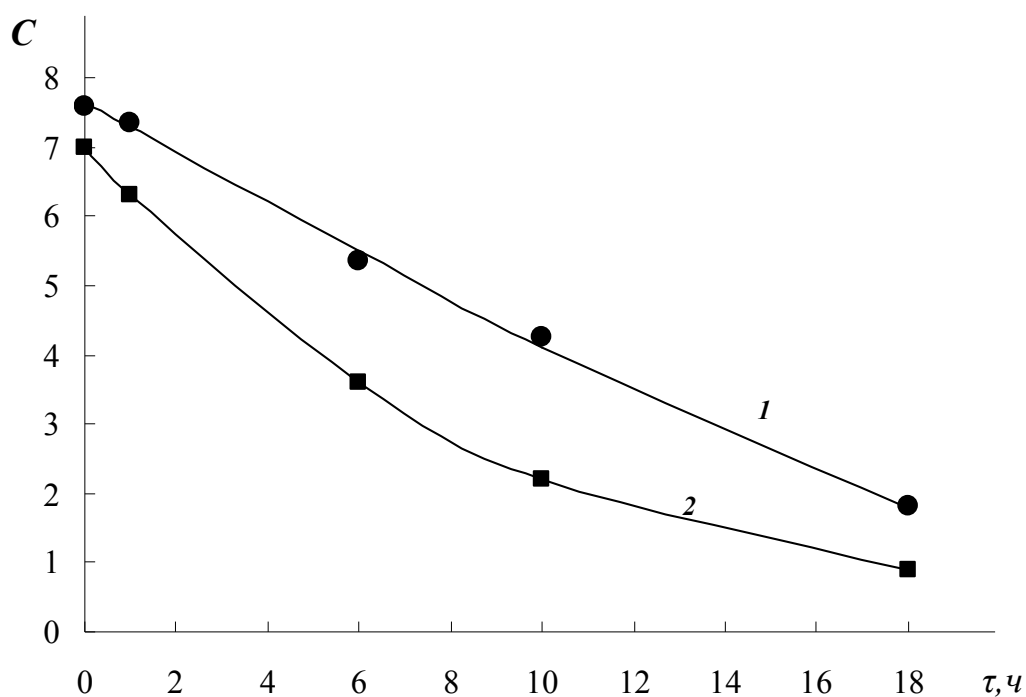


Рис 3.1. Изменение концентрации C (ммоль/г) АН (1) и МАК (2) при их сополимеризации в массе. $[АН]_0:[МАК]_0 = 52:48$, $30^\circ C$, $[P-16] = 0.2\%$.

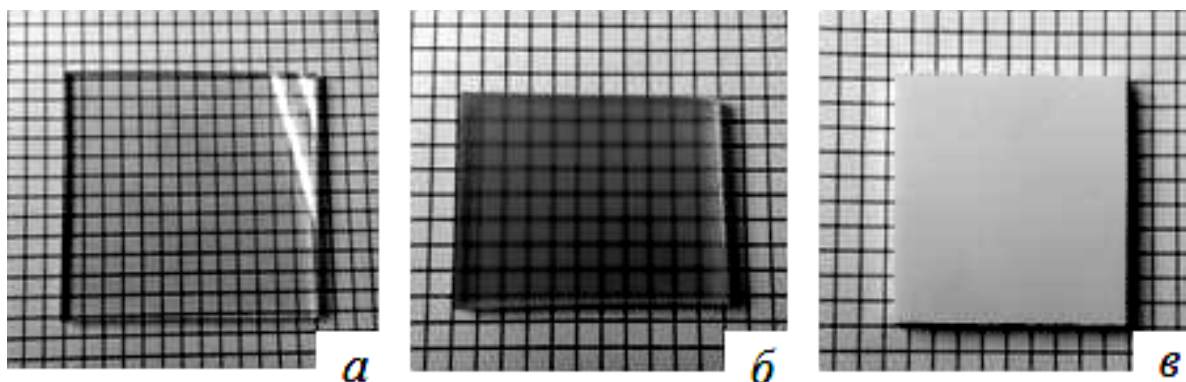


Рис 3.2. Образцы сополимеров МАН-МАК (а), АН-АК (б), АН-МАК (в).

$[(M)AN]_0:[(M)AK]_0 = 5:5$, 30^0C , $[P-16]=0.2\%$, $[TBC]=5\%$.

Таблица 3.2 – Свойства вспененных ПМИ, полученных на основе сополимеров (М)АН-(М)АК.

№	Сомономеры M_1-M_2	$[M_1]:[M_2]$	Степень вспени- вания сополи- мера	Плотность, $кг/м^3$	Прочность при сжа- тии, МПа	Размер ячеек, мкм
1	МАН-МАК	5:5	2.0	210	6.8	40 - 250
2	МАН-МАК	6:4	2.4	180	4.5	100 - 350
3	АН-МАК	6:4	1.5	230	6.0	5 - 40
4	АН-МАК	7:3	1.3	300	9.0	1 - 10
5	АН-МАК	8:2	1.1	800	-	0.1 – 5.0

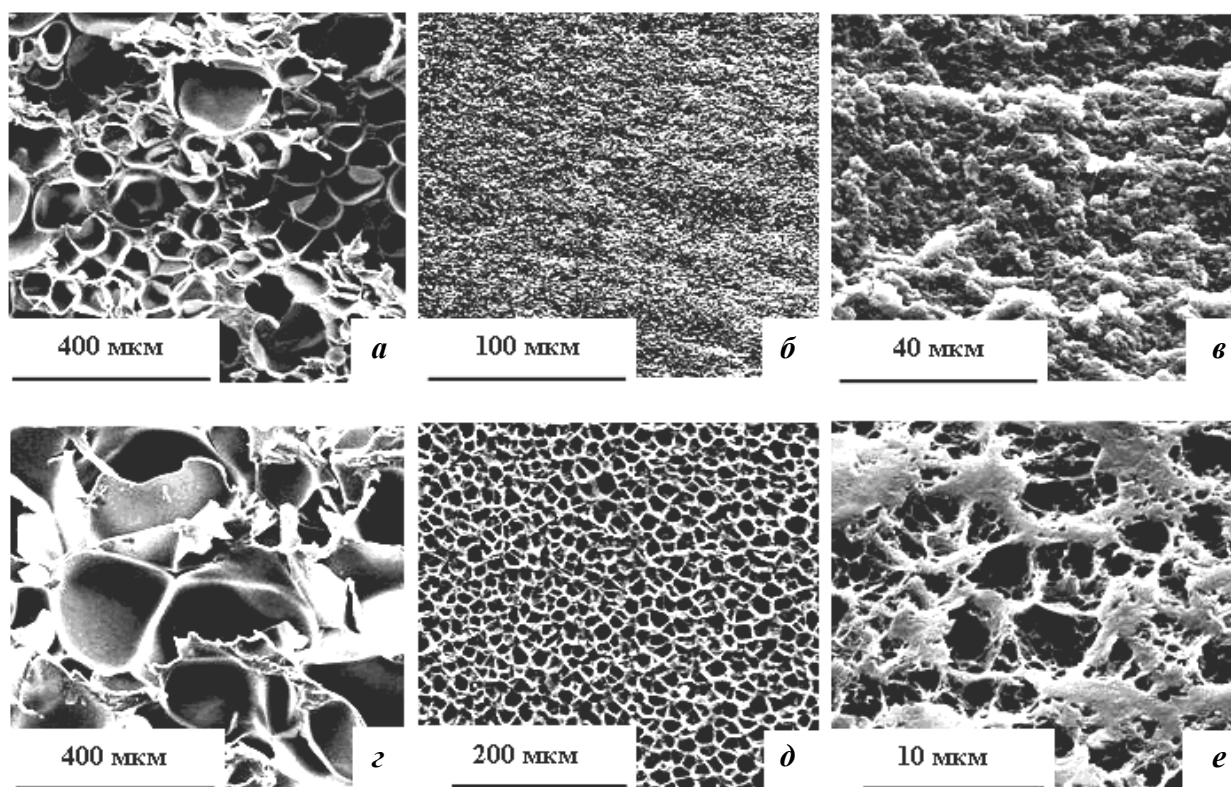
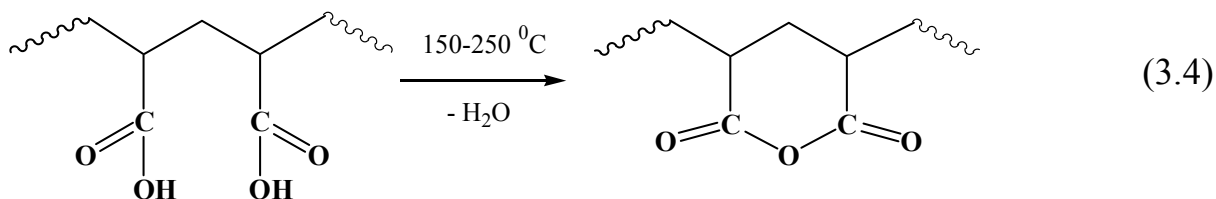
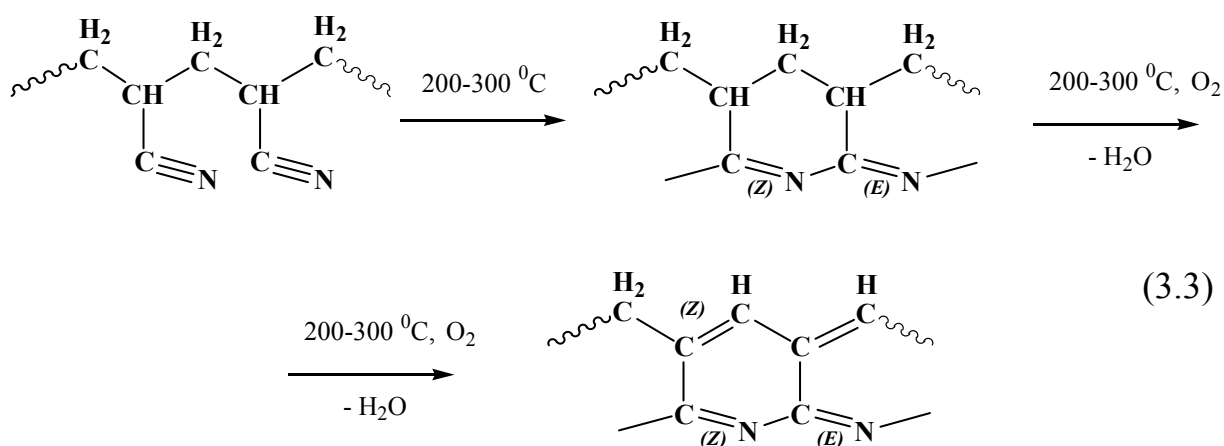


Рис. 3.3. Микрофотографии П(М)И на основе сополимеров МАН-МАК (*а, з*), АН-МАК (*б, д, е*) и АН-АК (*в*). $[(M)AN]_0:[(M)AK]_0 = 5:5$ (*а-в*), $6:4$ (*з, д*), $8:2$ (*е*), $[TBC]=5\%$.

Одна из основных причин такого различия в поведении сополимеров при термической обработке может быть связана с их микроструктурой, от которой зависит как направление, так и степень протекания химических превращений с участием кислотных и нитрильных групп.

Известно [11, 26, 99-102] что при термообработке сополимеров на основе (М)АН-(М)АК, в зависимости от расположения кислотных и нитрильных звеньев в полимерных цепях могут протекать процессы имидизации (реакция 3.2), циклизации смежных нитрильных групп (реакция 3.3), а также образование ангидридных звеньев (реакция 3.4).



В ИК-спектрах продуктов этих реакций должны присутствовать ярко выраженные сигналы C–N–C имидной группы ($1210 - 1220\text{ см}^{-1}$), связанный с деформационными колебаниями группы C–O–C сигнал при 1020 см^{-1} , два сигнала при 1750 и 1850 см^{-1} , относящиеся к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ групп ангидрида [11], а также мультиплетный широкий сигнал в области $1490 - 1690\text{ см}^{-1}$, соответствующий группе $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ сопряженной полициклической структуры (реакция 3.3) [26].

На рис 3.4 (1-3) представлены ИК-спектры термообработанных сополимеров (М)АН-(М)АК. Из качественного анализа спектров видно, что хотя сигнал имидной группы присутствует во всех трех проанализированных образцах, однако в П(М)И, полученных на основе сополимеров МАН-МАК и АН-АК, его интенсивность заметно выше. Концентрация ангидридных групп в термообработанных сополимерах также различается. Например, в спектре сополимера АН-МАК ярко выражены все три сигнала ангидридных групп ($1020, 1750$ и 1850 см^{-1}), в сополимере МАН-МАК указанные сигналы прояв-

ляются лишь в виде плеча при 1850 см^{-1} и слабого пика при 1020 см^{-1} , а на спектре сополимера АН-АК они вообще отсутствуют.

Присутствие в ИК-спектре термообработанного сополимера АН-МАК интенсивных сигналов ангидридных звеньев и менее выраженного сигнала имидной группы является подтверждением высказанного выше предположения о высокой степени микроблочности сополимера.

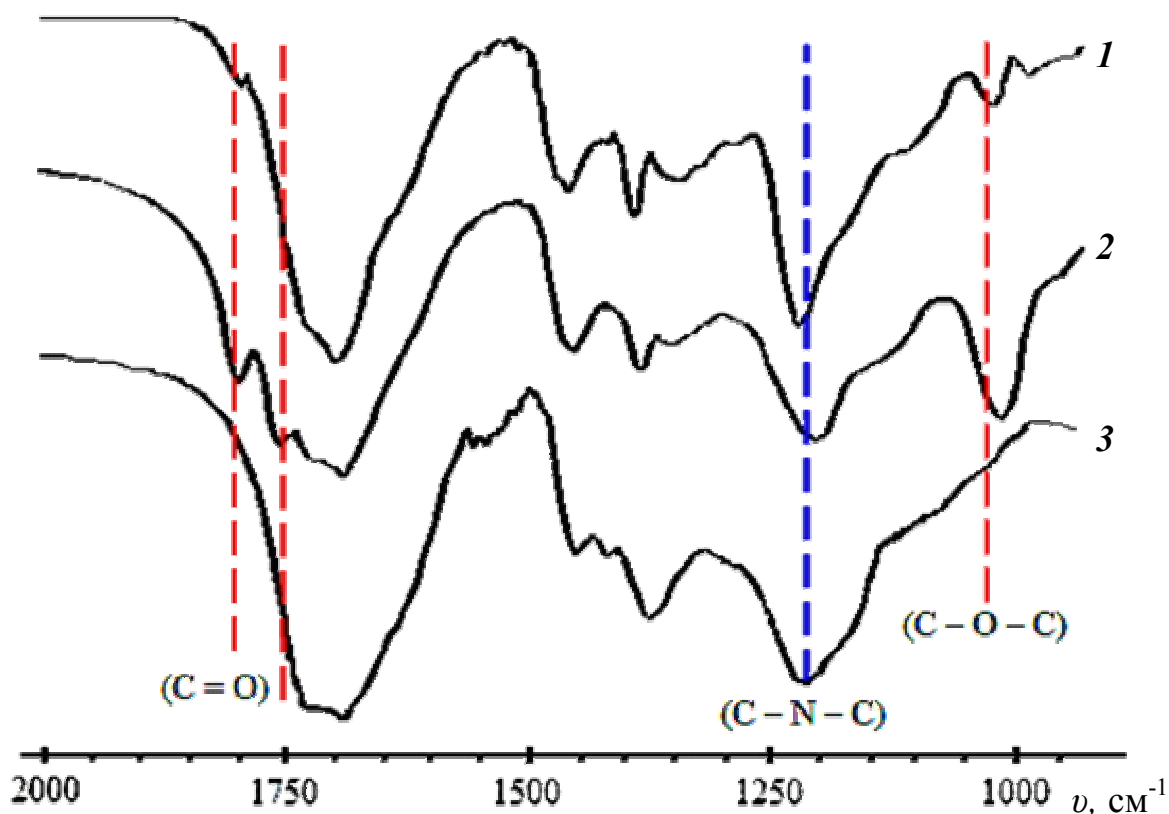


Рис 3.4. ИК-спектры П(М)И на основе сополимеров МАН-МАК (1), АН-МАК (2), АН-АК (3). $[(M)AN]_0:[(M)AK]_0 = 5:5$, $[TBC]=5\%$.

Условия синтеза: $T=30^{\circ}\text{C}$, $[P-16]=0.2\%$; условия термообработки: 200°C , 1 ч.

Интересно, что сополимер на основе АН и АК в процессе термообработки не вспенивался, хотя реакции имидизации протекали (ИК-спектры П(М)И на основе сополимеров АН-АК и МАН-МАК достаточно близки) (см. рис. 3.4 (1, 3)). Это может быть связано с известной особенностью полимеризации акриловых мономеров в массе – сшивкой макромолекул за счет протекания реакций передачи цепи на полимер. Косвенным подтверждением про-

текания такой побочной реакции сшивки сополимера АН-АК являются данные по растворимости сополимеров в полярных растворителях – ДМСО, ДМФА и диметилацетамиде (ДМАА). Так, сополимеры МАН-МАК и АН-МАК хорошо растворяются в перечисленных растворителях, а сополимер на основе акриловых мономеров лишь незначительно в них набухает. Зависимость степени набухания сополимера АН-АК в ДМФА от времени представлена на рис. 3.5.

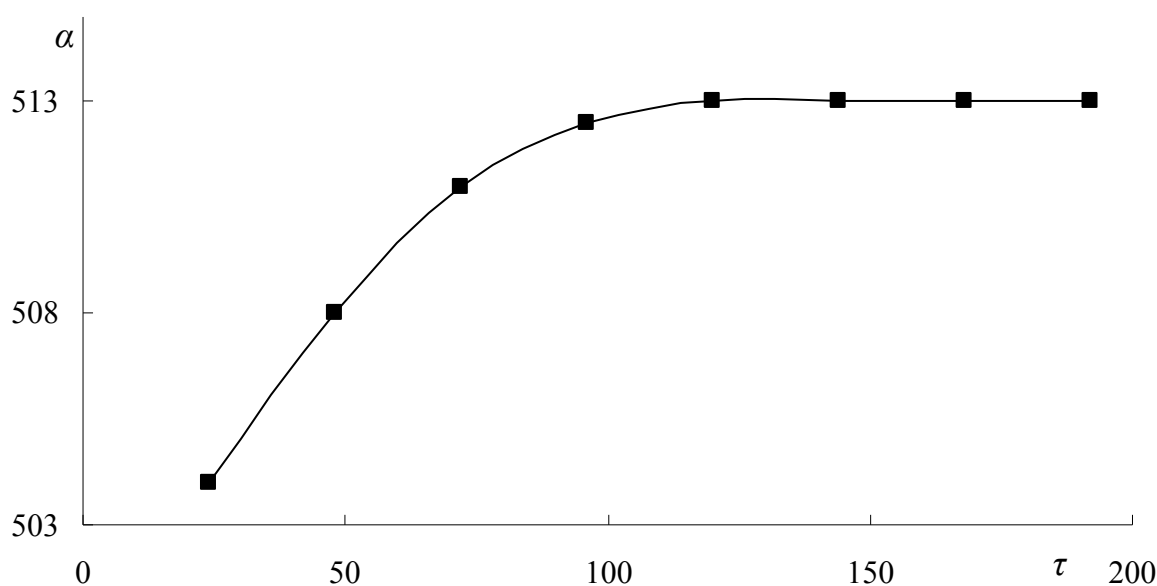


Рис 3.5. Зависимость степени набухания α (%) сополимера АН-АК (5:5) в ДМФА от времени τ (ч).

Таким образом, при термообработке сополимеров (М)АН-(М)АК, полученных полимеризацией эквимольных смесей мономеров, способностью к вспениванию обладали лишь сополимеры на основе метакриловых мономеров. Ограничения к вспениванию сополимера на основе АН-МАК связаны, видимо, с особенностями микроструктуры полимерных молекул (значительной микроблочности), а вспениванию сополимера на основе акриловых мономеров препятствует сшивка макромолекул. При этом, как видно из представленных на рис. 3.4 ИК-спектров, концентрация имидных групп после термообработки сополимеров на основе АН и АК близка к таковой для ПМИ,

полученных на основе МАН и МАК. Поэтому, если вспениваемость полимерного материала не является ключевой задачей, то на основе блочных сополимеров АК-АН могут быть получены интересные термостойкие материалы.

Главной задачей при получении П(М)И на основе АН и МАК является синтез сополимеров более однородной микроструктуры. Одним из способов снижения микроблочности сополимеров является увеличение концентрации малоактивного мономера в исходной реакционной смеси. Изучение влияния соотношения АН и МАК на протекание сополимеризации в массе показало, что изменение относительной концентрации нитрила в сополимере с 50 до 60 % (моль.) и выше приводит к получению прозрачных полимерных блоков.

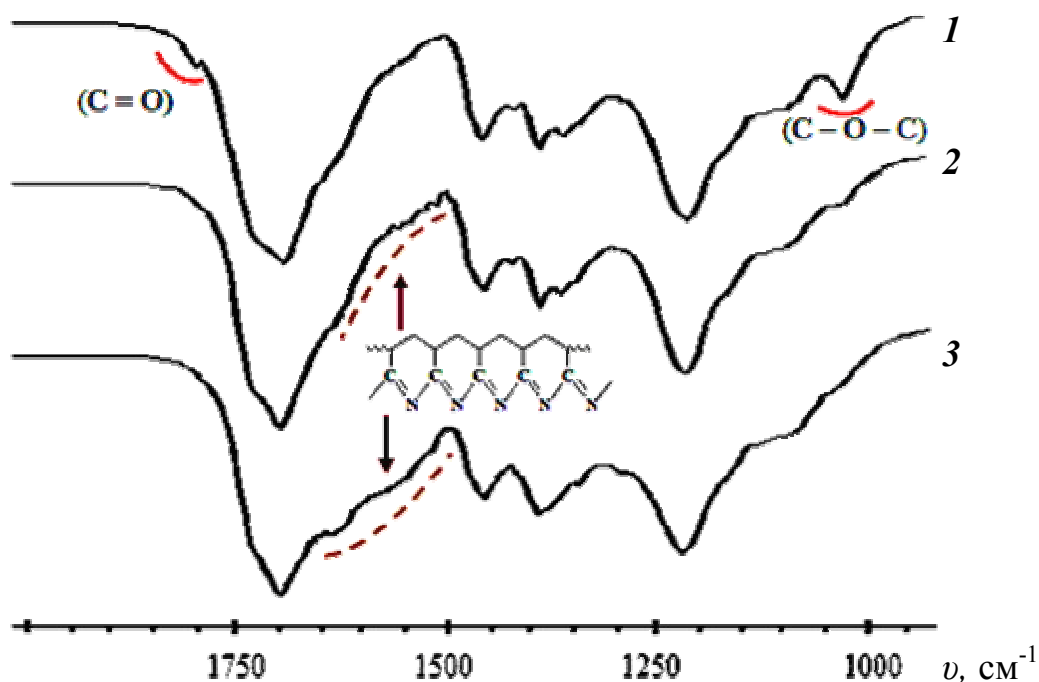


Рис 3.6. ИК-спектры П(М)И на основе сополимеров МАН-МАК (1), АН-МАК (2, 4-6), АН-АК (3). $[(M)АН]_0:[(M)АК]_0 = 5:5$ (1-3), 6:4 (4), 7:3 (5), 8:2 (6), $[ТБС]=5\%$. Условия синтеза: $T=30^{\circ}C$, $[P-16]=0.2\%$; условия термообработки: $200^{\circ}C$, 1ч.

Сравнение ИК-спектров П(М)И на основе сополимеров АН-МАК различного состава (рис. 3.4 (2) и рис. 3.6 (1-3)) показало, что увеличение доли нитрила в исходной мономерной смеси уже до 60 % (моль.) вызывает заметное уменьшение интенсивности ангидридных сигналов (рис. 3.6 (1)). Дальнейшее увеличение доли АН в реакционной смеси приводит к полному исчезновению этих сигналов в спектре термообработанного сополимера. Важно отметить, что сополимеры, полученные в избытке АН, достаточно хорошо вспенивались. Однако, как видно из рис. 3.3 д и табл. 3.2 (оп. 3), структура и свойства полученного пенопласта на основе сополимера АН:МАК (6:4) значительно отличаются от аналогичных параметров ПМИ, полученных из метакриловых мономеров (см. рис 3.3 (г-е) и табл. 3.2).

Видно, что с увеличением доли АН в сополимере значение плотности и прочности при сжатии полученных пеноматериалов возрастает, тогда как для сополимера МАН-МАК увеличение доли нитрила приводит к снижению этих показателей (табл. 3.2). Заметно отличается и структура полученных пенопластов. Например, размер ячеек П(М)И на основе сополимера АН:МАК (6:4) в 8 – 15 раз меньше по сравнению с размерами ячеек в ПМИ, полученных из сополимеров МАН-МАК аналогичного состава. В целом, с увеличением доли нитрила в сополимере АН-МАК размер ячеек пенопласта, а также линейное расширение образцов сополимера снижаются (табл. 3.2, оп. 3 - 5, рис. 3.3 (д, е)), а при концентрации АН в мономерной смеси более 80 % (моль.) сополимер теряет способность к вспениванию. Это может быть связано с увеличением содержания жестких сопряженных полициклических структур (см. схема 3) в сополимере, что подтверждается изменением сигналов в ИК-спектре в области $1500-1650\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.6 в). Этим же, вероятнее всего, объясняется и появление интенсивной коричневой окраски после термообработки сополимеров, полученных в избытке нитрила.

3.2 Исследование особенностей сополимеризации АН с МАК в концентрированных растворах N-замещенных амидов. Оценка возможности получения вспененного материала на основе полученных сополимеров.

В разделе 3.1 показано, что свойства вспененных П(М)И существенно зависят от микроструктуры исходного сополимера, полученного на первой стадии процесса. На примере пары АН-МАК показано, что варьирование соотношением мономеров позволяет изменять микроструктуру образующихся сополимеров и получать вспененный полимер. Однако, в отличие от ПМИ на основе сополимеров МАН-МАК, полиимиды на основе сополимеров АН-МАК, полученные в избытке нитрила, имеют очевидную тенденцию к снижению вспенивания с ростом доли АН в сополимере. Это связано, по нашему мнению, с образованием значительного количества сопряженных структур микроблочных нитрильных участков в сополимере АН-МАК, что приводит к значительному возрастанию жесткости полимера при термообработке. Кроме того, значительно снижается степень имидизации таких сополимеров. Увеличение степени имидизации сополимеров АН-МАК и, соответственно, уменьшение содержания жестких сопряженных полинитрильных участков возможно достичь при близком к эквимольному соотношению кислотных и нитрильных звеньев в сополимере за счет изменения относительной активности основных мономеров.

Одним из способов влияния на реакционную способность ионогенных мономеров является использование растворителей, образующих Н-комплексы с мономерами [103]. Поэтому в данной главе будет рассмотрено влияние таких растворителей на сополимеризацию АН с МАК.

В разделе 1 было показано, что сополимеры МАН-МАК различного состава хорошо растворяются в уксусном ангидриде, диэтиленгликоле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде (ДМФА), диметилацетамиде (ДМАА),

этаноламине, N-метилпирролидоне, пиридине, тетраметилмочевине, триметил- и триэтилфосфате.

Наши исследования растворимости сополимеров АН-МАК также показали их хорошую растворимость в сильнополярных растворителях, таких как метилформамид (МФА), ДМФА и ДМАА. Поэтому в данном разделе изучение сополимеризации АН с МАК проводилась в присутствии этих растворителей.

Из данных таблицы 3.3 видно, что при введении МФА в мономерную смесь в количестве 10 % и более, процесс протекает в гомогенных условиях и в результате образуются твердые прозрачные блоки. Увеличение концентрации амида (более 20 %) приводит к образованию вязких гелей, которые сложно использовать для получения П(М)И. Необходимо также отметить, что при увеличении доли растворителя в реакционной смеси наблюдается снижение конверсии мономеров. Аналогичные результаты были получены и при использовании в качестве растворителей ДМФА и ДМАА.

Из рисунков видно, что введение даже небольших количеств растворителей (5-10 %) в мономерную смесь приводит к заметному снижению относительной активности МАК (см. рис 3.1, рис 3.7 (а, б), рис 3.8 (а), рис 3.9 (а)).

Данные, представленные на рис. 3.10, показывают, что если при проведении реакции в массе сополимер АН-МАК обогащен звеньями МАК, то уже при введении в реакционную смесь 10 % МФА происходит обогащение сополимера звеньями нитрила. Интересно, что введение в мономерную смесь 5 % МФА позволяет перевести сополимеризацию в режим, близкий к азеотропному.

Таблица 3.3 – Влияние концентрации МФА на сополимеризацию АН с МАК (52:48). [Р-16] = 0.2 %, 30 °С.

Концен- трация МФА в мономер- ной сме- си, %	Результат полимеризации		
	Конверсия мономеров, %	Высаждение полимера	Внешний вид сополимера после 24 ч синтеза
0	92	+++++	Твердый белый непрозрачный
3	90	+++	Твердый белый непрозрачный
5	89	++	Твердый белый непрозрачный
7	89	++	Твердый мутный непрозрачный
10	88	-	Твердый прозрачный
15	80	-	Твердый прозрачный
20	72	-	Твердый прозрачный
30	50	-	Высоковязкий прозрачный гель
40	35	-	Высоковязкий прозрачный гель
60	33	-	Низковязкий прозрачный гель

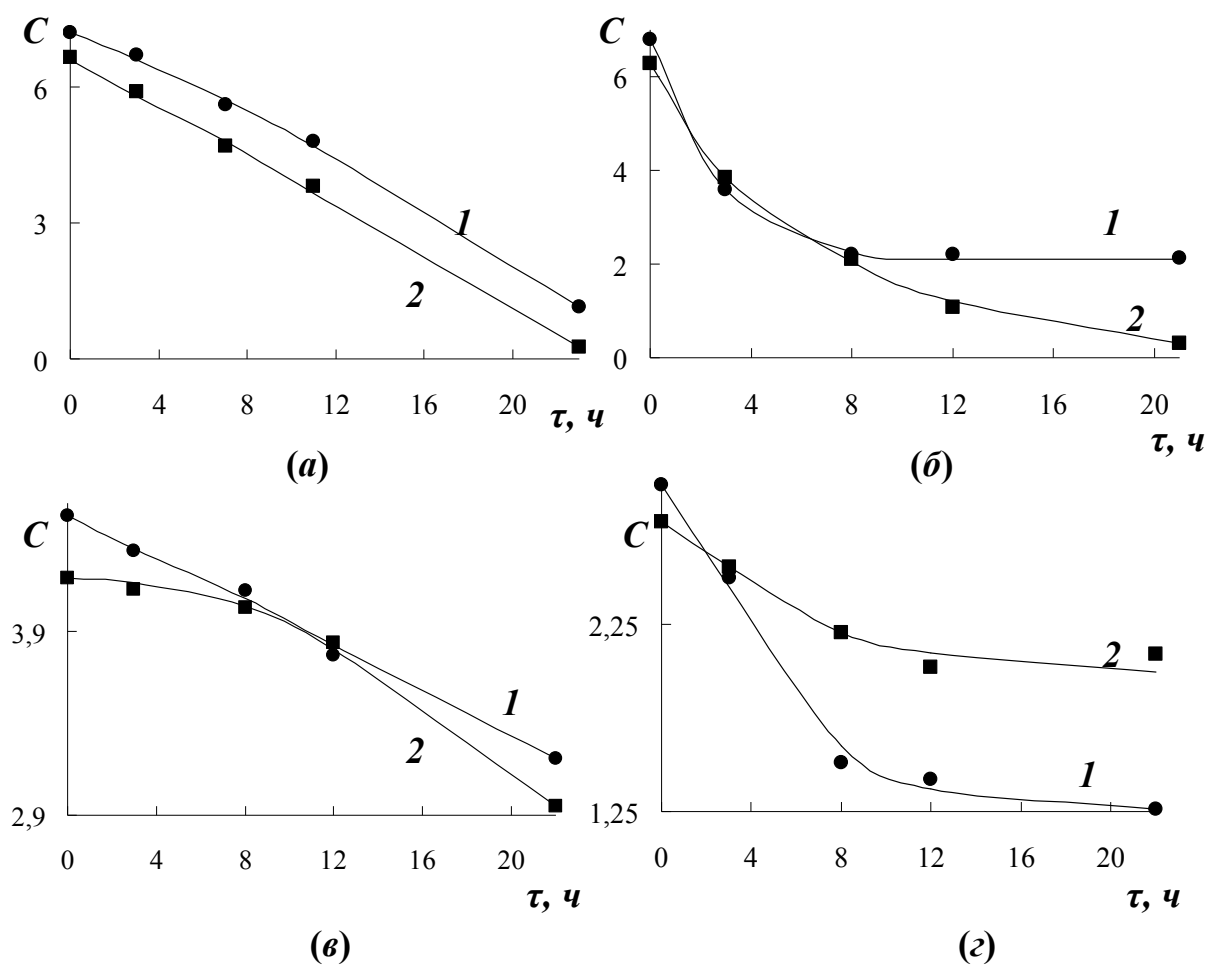


Рис 3.7. Изменение концентрации C (ммоль/г) АН (1) и МАК (2) при их сополимеризации в присутствии МФА. $[АН]_0:[МАК]_0 = 52:48$, 30°C , $[P-16] = 0.2\%$. Содержание МФА, %: а-5, б-10, в-40, г-60.

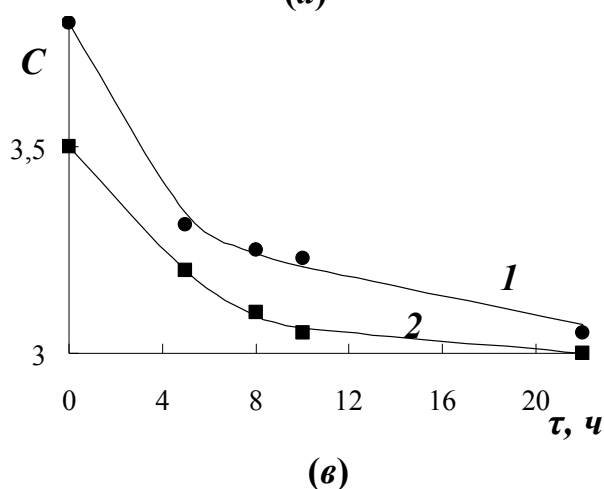
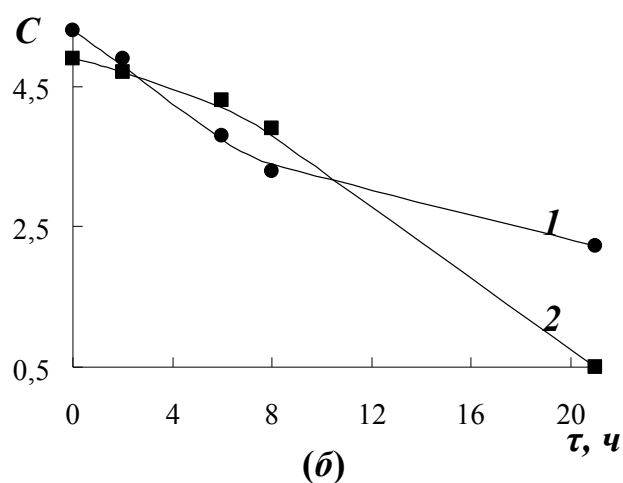
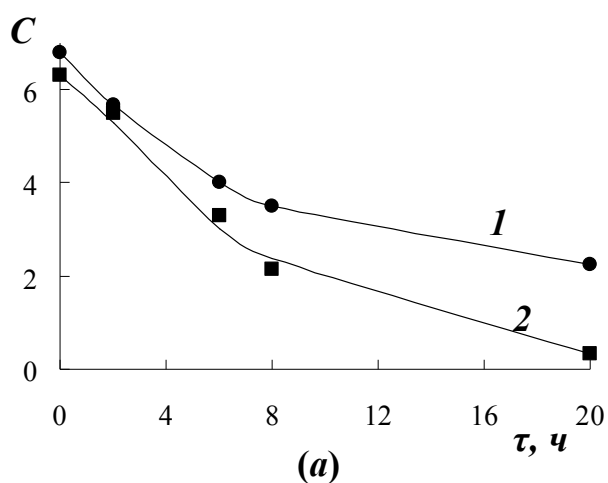


Рис 3.8. Изменение концентрации C (ммоль/г) АН (1) и МАК (2) при их сополимеризации в присутствии ДМАА. $[АН]_0:[МАК]_0 = 52:48$, 30°C , $[P-16] = 0.2\%$. Содержание ДМАА, %: а-10, б-30, в-50.

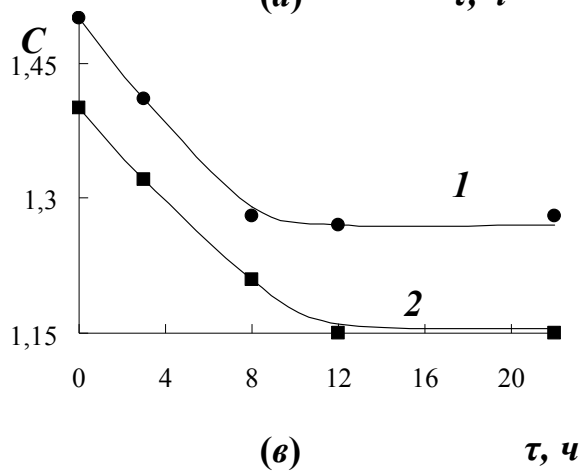
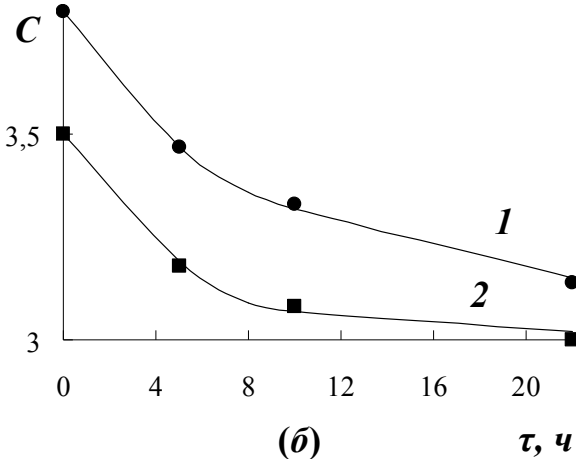
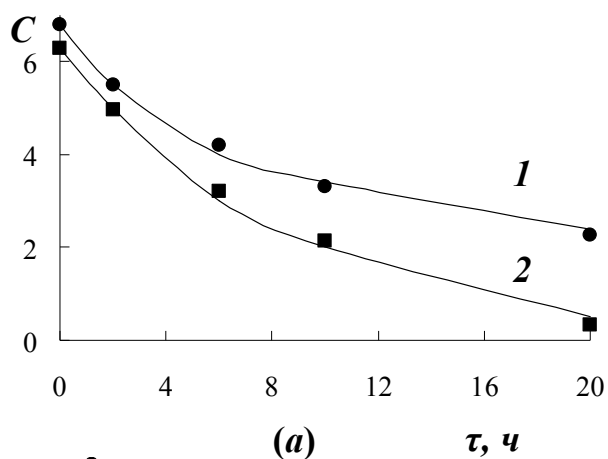


Рис 3.9. Изменение концентрации C (ммоль/г) АН (1) и МАК (2) при их сополимеризации в присутствии ДМФА. $[АН]_0:[МАК]_0 = 52:48$, 30°C , $[P-16] = 0.2\%$. Содержание ДМФА, %: а-10, б-50, в-80.

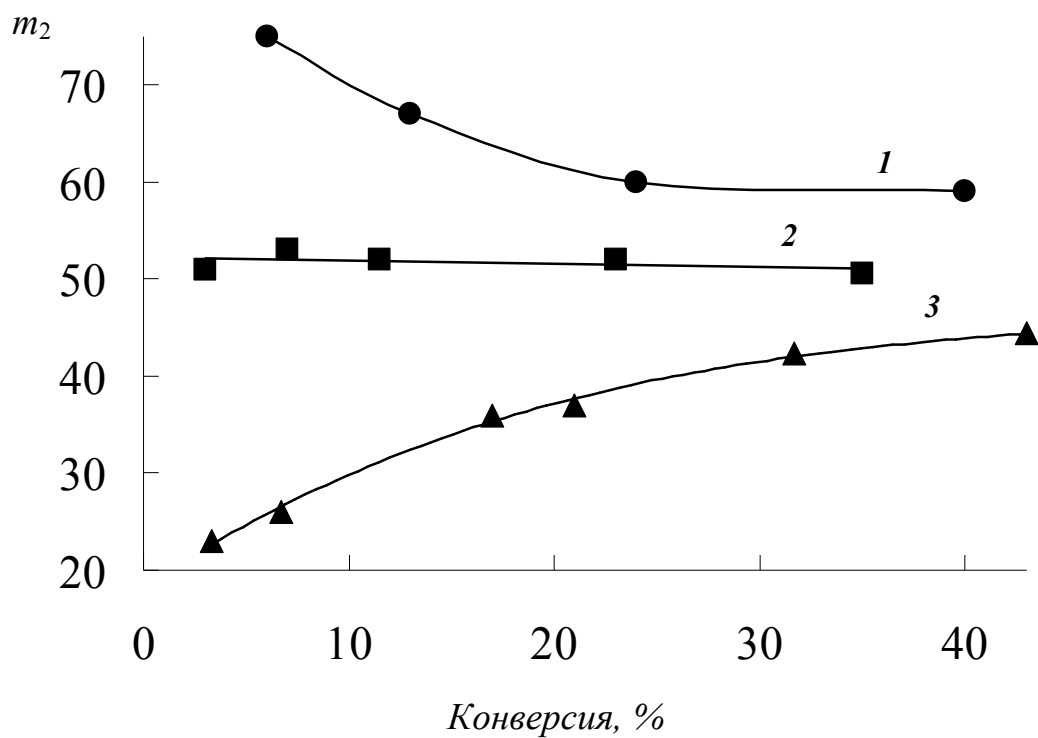


Рис. 3.10. Влияние концентрации МФА на состав сополимера АН с МАК (m_2) (%). $[АН]_0:[МАК]_0 = 5:5$, $[МФА]$, %: 0 (1); 5 (2); 10 (3).

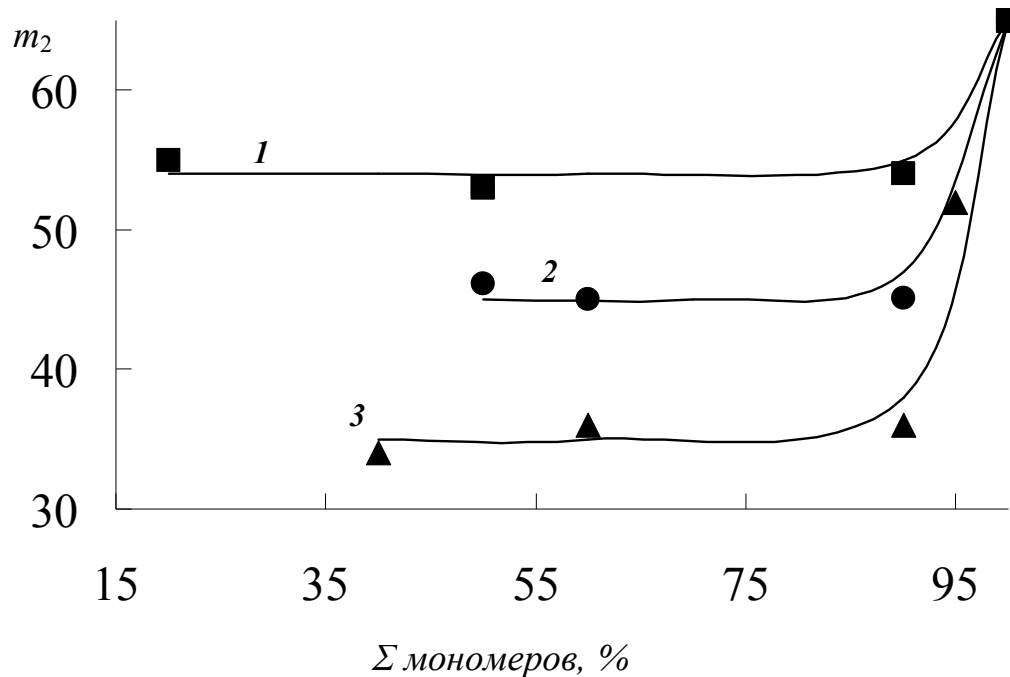


Рис 3.11. Влияние строения амидов на состав сополимера АН с МАК (m_2) (%) при конверсии мономеров 15 %. $[АН]_0:[МАК]_0=5:5$, амиды: 1 - ДМФА; 2 – ДМАА; 3 – МФА.

Исследование влияния строения амидных растворителей на состав сополимеров АН-МАК показало, что эффективность действия амидов уменьшается в ряду МФА-ДМАА-ДМФА и в заметной степени проявляется только в концентрированных растворах. Например, данные рис. 3.11 показывают, что при содержании амидов в реакционных смесях более 20 % обнаруженный эффект практически нивелируется.

Одновременно с изменением состава сополимеров при варьировании строения и концентрации растворителей происходит и изменение их микроstructures, что подтверждается данными спектроскопии ЯМР C^{13} . Об этом же свидетельствуют и данные ИК-спектроскопии, полученные при анализе П(М)И.

Как видно из рисунков 3.12 и 3.13 в спектрах ЯМР C^{13} сополимеров АН-МАК присутствуют выраженные сигналы углерода группы $C=O$ в области 176,0 – 180,2 м.д. и группы $C\equiv N$ в области 119,5 - 124,5 м.д. При этом сигналы в области 178,4 – 180,2 м.д. и 119,5 – 120,5 м.д. принадлежат углеродным атомам гомополимеров МАК и АН и относятся соответственно к триадам типа ААА и NNN в сополимерах АН-МАК. Видно, что с увеличением содержания МФА в мономерной смеси с 7 до 10 % интенсивность сигналов триад ААА в сополимере снижается, а интенсивность сигнала 176,3 – 177,3 м.д., соответствующего триадам ААН, увеличивается.

Расчет состава сополимера АН-МАК при различном содержании МФА, приведенный в таблице 4, показывает, что при содержании МФА в сополимере 7 % доля А-центрированных триад существенно больше N-центрированных, а при увеличении содержания МФА до 10 % процентное соотношение практически выравнивается, что говорит о снижении активности МАК в реакции сополимеризации.

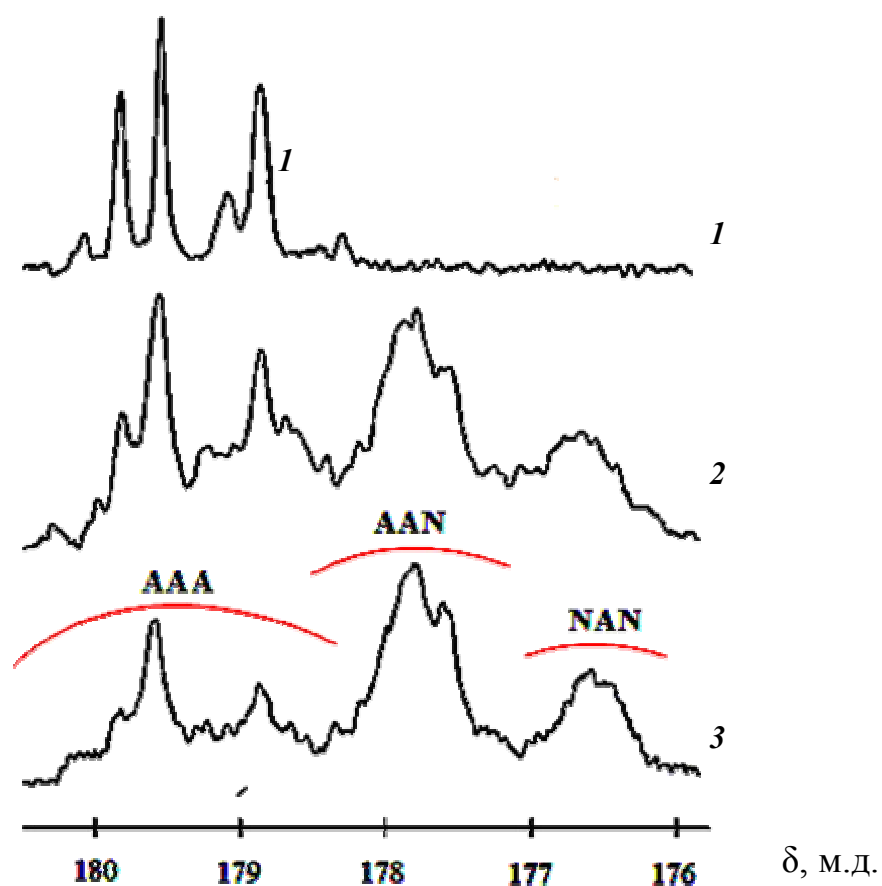
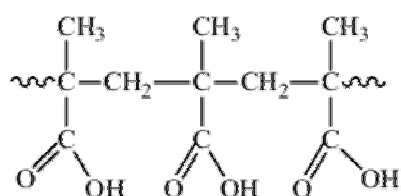
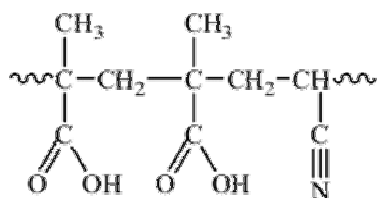


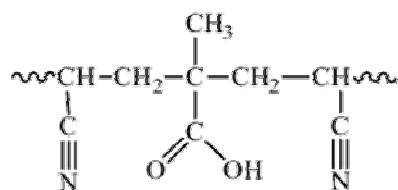
Рис. 3.12. Влияние концентрации МФА на микроструктуру сополимера АН-МАК (5:5). полиМАК (1), [МФА], %: 7 (2), 10 (3).



Триада тип AAA, $\delta = 178,3-180,2$ м.д



Триада тип AAN, $\delta = 177,3-178,3$ м.д



Триада тип NAN, $\delta = 176,2-177,3$ м.д

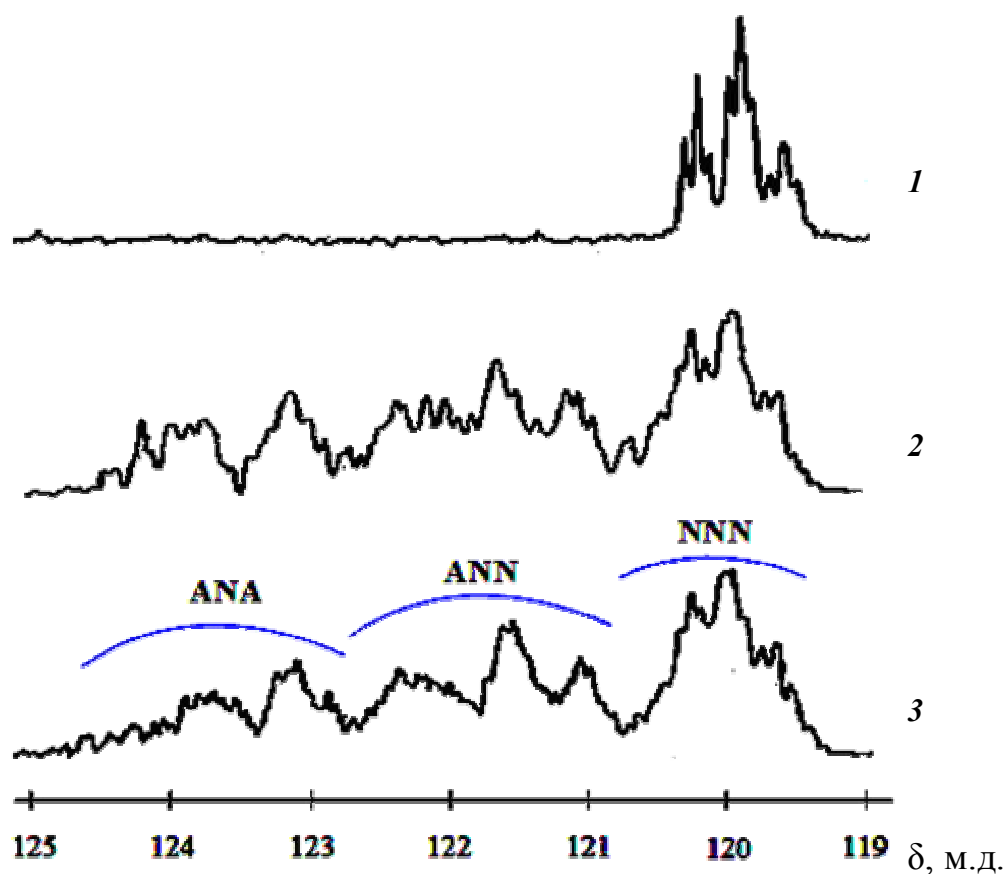
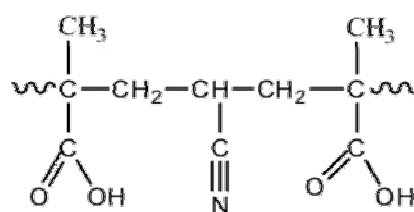
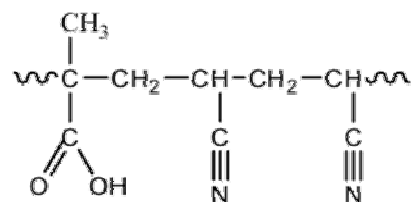


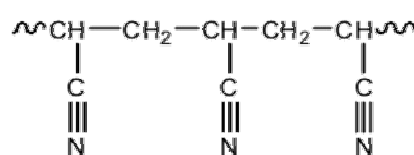
Рис. 3.13. Влияние концентрации МФА на микроструктуру сополимера АН-МАК (5:5). полиАН (1), [МФА], %: 7 (2), 10 (3).



Триада тип АНА, $\delta = 122,9-124,6$ м.д



Триада тип ANN, $\delta = 120,8-122,8$ м.д



Триада тип NNN, $\delta = 119,5-120,9$ м.д

Такие изменения в микроструктуре сополимеров приводят к тому, что суммарная доля звеньев, способных к образованию ангидридных циклов при термообработке снижается, а имидных и нитрильных циклов возрастает. Методом ИК-спектроскопии показано (рис. 3.14), что последовательное увеличение концентрации МФА в реакционной системе приводит сначала к уменьшению интенсивности сигналов ангидридных групп, а затем и к их полному исчезновению. Одновременно наблюдается увеличение интенсивности сигналов, характерных для сопряженных полинитрильных циклов. При увеличении содержания МФА с 10 до 20 % заметных изменений в спектре не наблюдается, что подтверждает приведенные выше данные по составу сополимеров АН-МАК.

Таблица 3.4 – Влияние концентрации МФА на триадный состав сополимеров АН-МАК (5:5).

[МФА], %	Группа	δ м.д.	Триады	Доля триад в сополимере, %	C, моль%
7	CN	119,5-120,9	NNN	41,85	14,53
		120,9-122,9	ANN		16,85
		122,9-124,6	ANA		10,47
	CO	178,3-180,2	AAA	58,15	23,84
		177,3-178,3	AAN		23,26
		176,2-177,3	NAN		11,05
10	CN	119,5-120,8	NNN	49,50	17,68
		120,8-122,8	ANN		19,19
		122,8-124,6	ANA		12,63
	CO	178,3-180,3	AAA	50,50	18,18
		177,2-178,3	AAN		22,98
		176,3-177,2	NAN		9,34

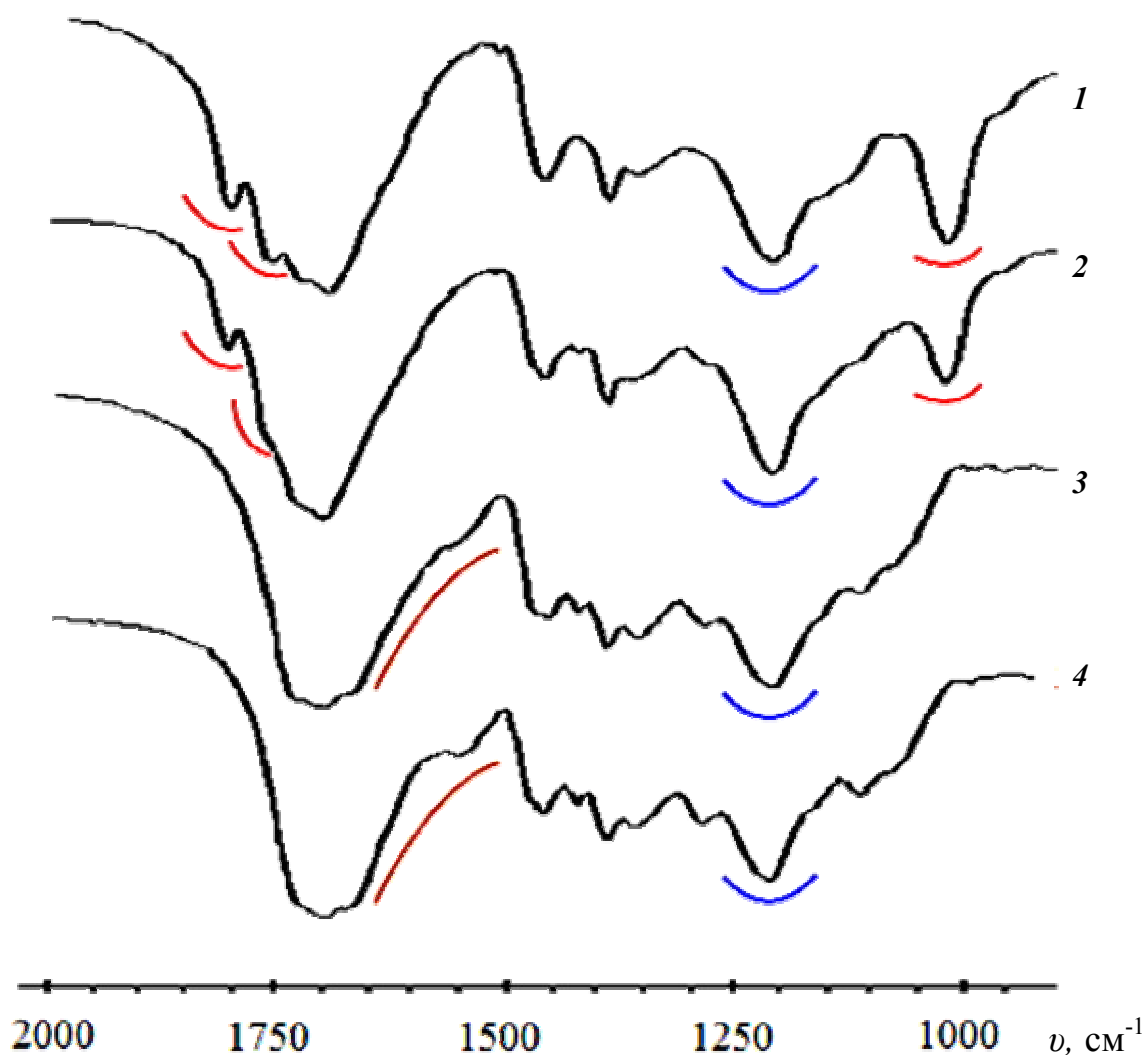
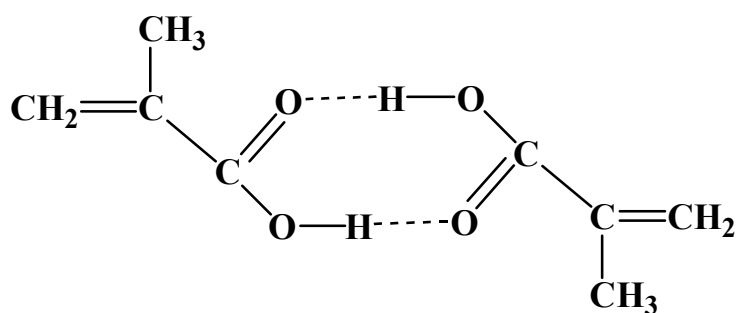


Рис 3.14. ИК-спектры термообработанных сополимеров АН-МАК (5:5) с различным содержанием МФА. [МФА], %: 5 (1), 7 (2), 10 (3), 20 (4).

Существенное изменение активности мономеров в присутствии растворителей связано, видимо, с изменением предреакционного состояния МАК, которая в массе находится в основном в ассоциированной (димеризованной) форме.



При добавлении растворителей, обладающих сильной протонно-акцепторной способностью, димеры кислоты разрушаются и в системе образуются Н-комплексы МАК-растворитель. Происходящие процессы перестройки мономерных ассоциатов в системах МАК-МФА и АН-МАК-МФА были подтверждены методами ИК-спектроскопии и рефрактометрии.

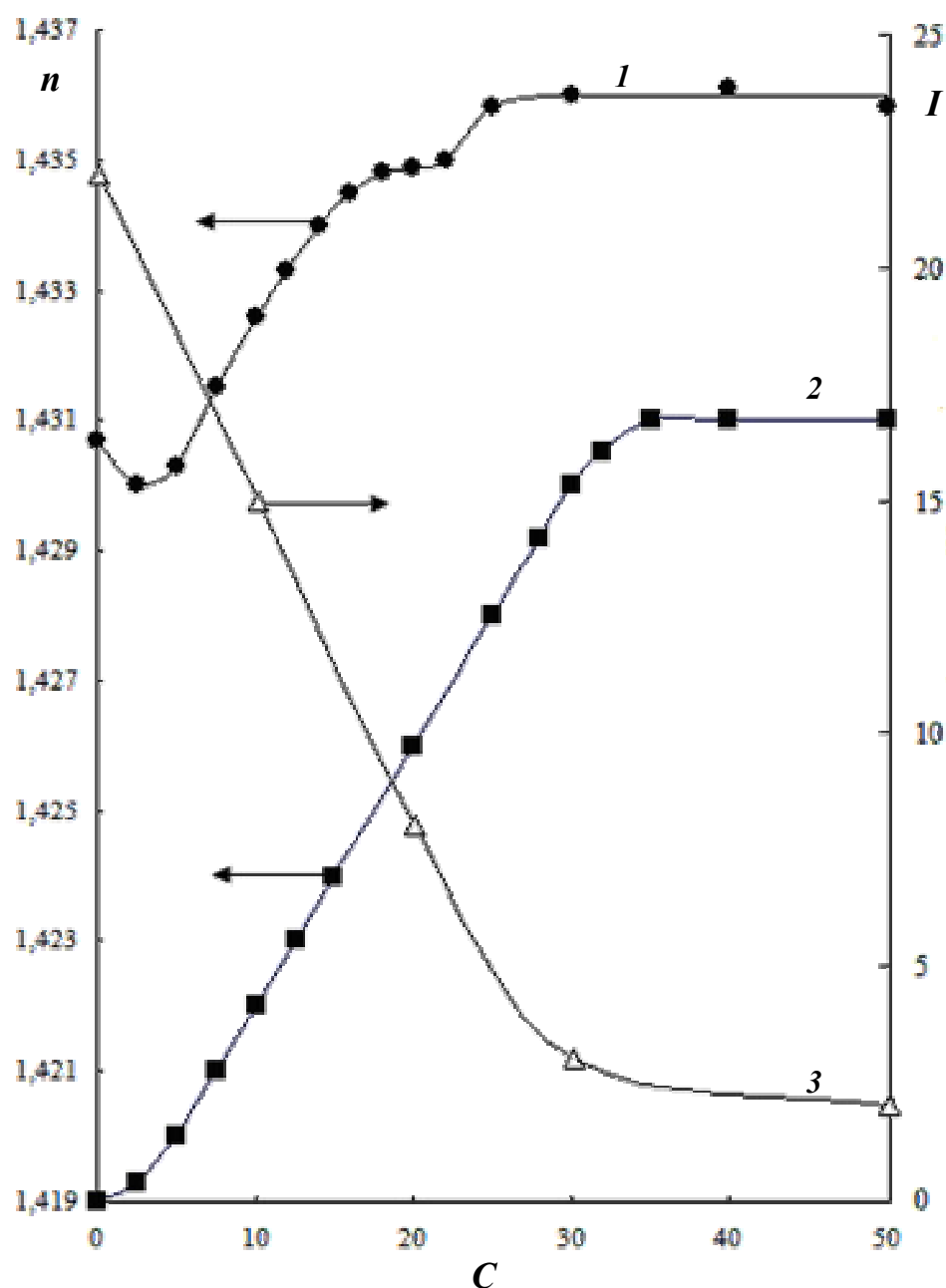


Рис. 3.15. Влияние концентрации МФА C (%) в системах МАК:МФА (1, 3) и (АН-МАК):МФА (2) на показатель преломления n и интенсивность сигнала I (мм) димера МАК (1430см^{-1}).

Как видно из рис. 3.15 и 3.16, при добавлении к МАК растворителя происходит резкое уменьшение интенсивности сигнала димера кислоты в области 1430 см^{-1} ИК-спектров растворов МАК, которые соответствуют плоским деформационным колебаниям О-Н димера [104]. При концентрации МФА 25-30 % сигнал димера МАК на спектре практически отсутствует. Об этом же свидетельствует и отчетливый перегиб на зависимости показателя преломления растворов от концентрации МФА в том же диапазоне концентраций.

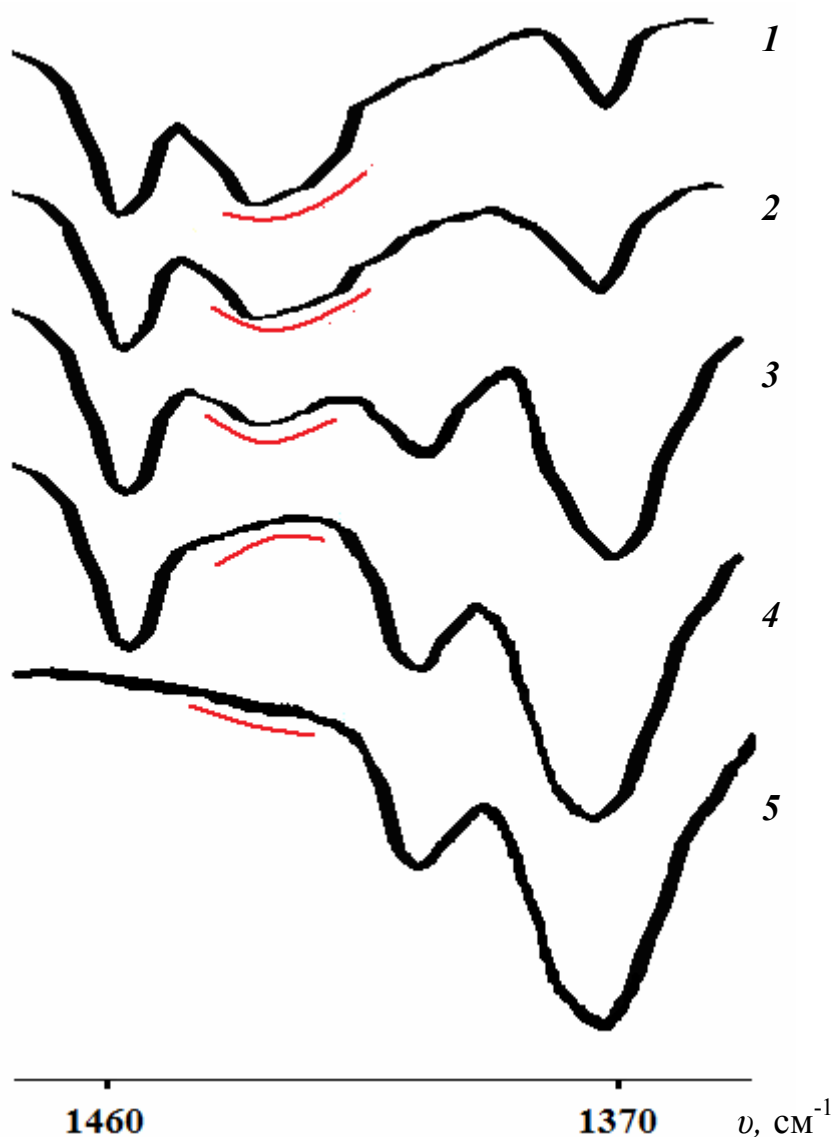
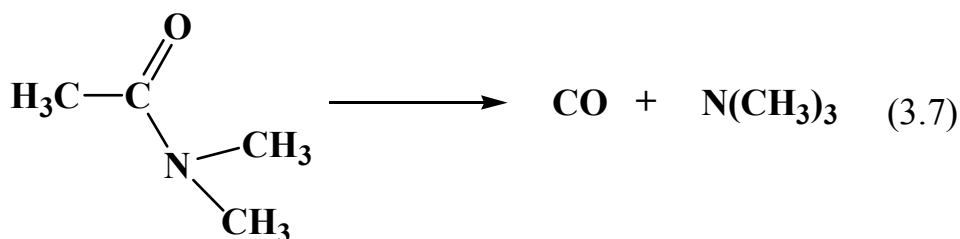
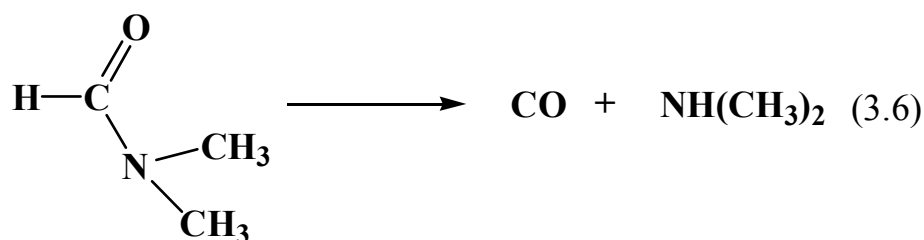
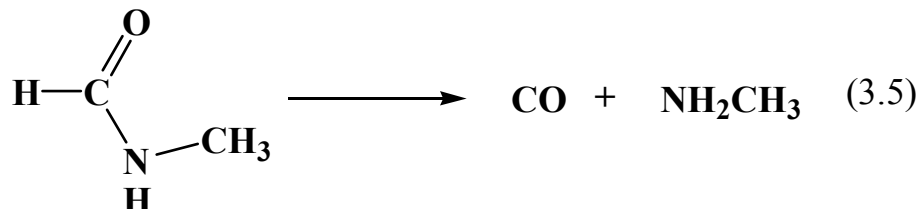


Рис 3.16. ИК-спектры смеси МАК и МФА. [МАК]:[МФА]: 10:0 (1), 9:1 (2), 8:2 (3), 7:3 (4), 0:10 (5).

Важно отметить, что использованные в работе амиды в условиях термообработки сополимеров АН-МАК (200⁰С) способны разлагаться с образованием газообразных продуктов (реакции 3.5 – 3.7), которые могут способствовать образованию вспененной структуры.



Так, было показано, что при термообработке сополимеров АН-МАК, полученных в присутствии 7-9 % МФА, ДМФА и ДМАА, образовывались вспененные блоки с неизотропной структурой. При концентрации амидов в мономерной смеси от 10 до 20 % структурная анизотропия исчезала и происходило формирование закрытоячеистой структуры (рис. 3.17). Здесь важно отметить, что формирование вспененной структуры блоков происходило лишь при использовании МФА и ДМФА. В случае применения ДМАА во всех опытах наблюдалось лишь вскипание сополимера, что, скорее всего, связано с низкой степенью разложения ДМАА. При содержании амидов более 20 % образование изотропной структуры пенопласта прекращалось

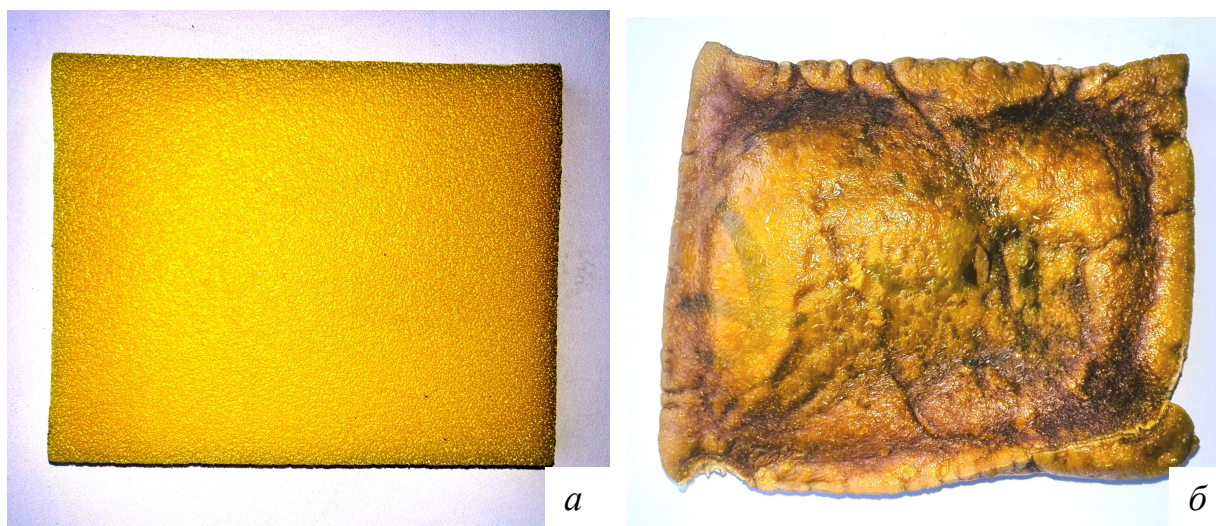


Рис 3.17. Структура пенопластов на основе сополимеров АН-МАК=5:5 с 10 % (а) и 20 % (б) МФА.

Таким образом, в ходе исследований было показано, что проведение сополимеризации АН с МАК в концентрированных растворах N-замещенных амидов позволяет изменять относительную активность МАК, что приводит к образованию более однородных сополимеров, способных при повышенных температурах формировать вспененный полимер. Исследование структурных особенностей и основных свойств пенопластов на основе сополимеров АН-МАК представлены в следующей главе.

3.3 Исследование влияния вспенивающих агентов и модифицирующих мономеров на физико-механические свойства пенопластов.

3.3.1 Влияние природы и концентрации вспенивающих агентов на основные свойства пенопластов на основе сополимеров АН-МАК.

В разделе 3.2 было показано, что использование растворителей амидной природы при сополимеризации АН-МАК позволяет заметно влиять на микроструктуру сополимеров, от которой во многом зависят свойства пенопластов. Все использованные в работе растворители при повышенных температурах способны к разложению, что позволяло использовать их в качестве вспенивающих агентов. Поэтому представляло интерес рассмотреть влияние природы и концентрации растворителей на основные физико-механические свойства П(М)И пенопластов на основе сополимеров АН-МАК.

В ходе предварительных экспериментов было показано, что концентрация растворителей оказывает значительное влияние на физико-механические свойства получаемых пенопластов. Однако управление основными свойствами пенопластов только за счет варьирования концентрации растворителя в сополимере оказалось недостаточно эффективным, что демонстрируют данные, представленные в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Влияние концентрации МФА на свойства П(М)И на основе сополимеров АН-МАК.

[МФА], %	Свойства пенопласта			
	Плотность, кг/м ³	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Размер ячеек, мкм
10	100	3.9	1.7	200-300
13	55	1.4	0.5	400-500
15	38	0.9	0.2	600-800
20	20-30	-	Менее 0.15	1000-2000

На примере МФА было показано, что увеличение концентрации вспенивающего агента с 10 до 15 % приводит к уменьшению плотности продукта в 2.5 раза, а прочностных показателей в 4.3 – 8.5 раз. Дальнейшее увеличение концентрации МФА (до 20 %) приводит к получению низкоплотного хрупкого крупноячеистого пеноматериала. Такое сильное влияние концентрации вспенивающего агента на физико-механические свойства пенопласта может стать серьезной проблемой при его промышленном изготовлении, так как будет сложно сохранять неизменность свойств продукта от партии к партии.

Данную проблему удалось решить за счет использования системы вспенивающих агентов, состоящую из амида и спирта, например ТБС, целесообразность использования которого для вспенивания сополимеров на основе МАН и МАК было показано в разделе 1.3.

Применение системы вспенивающих агентов амид-спирт позволяет получать изотропные по структуре пенопласты. Из рис. 3.18 видно, что совместное применение МФА и ТБС позволяет получать пригодные для вспенивания сополимеры при меньшей концентрации растворителя. Это может быть связано с тем, что спирты являются слабыми акцепторами протонов и могут также взаимодействовать с МАК за счет водородных связей, тем самым разрушая димерные ассоциаты и снижая активность МАК в сополимеризации с АН.

Показано, что применение смешанного порообразователя позволяет более тонко управлять основными свойствами пенопластов. Так, использование систем ДМФА-ТБС и МФА-ТБС приводит к более сглаженным зависимостям физико-механических свойств вспененных ПМИ от концентрации вспенивателей (рис. 3.19 и 3.20).

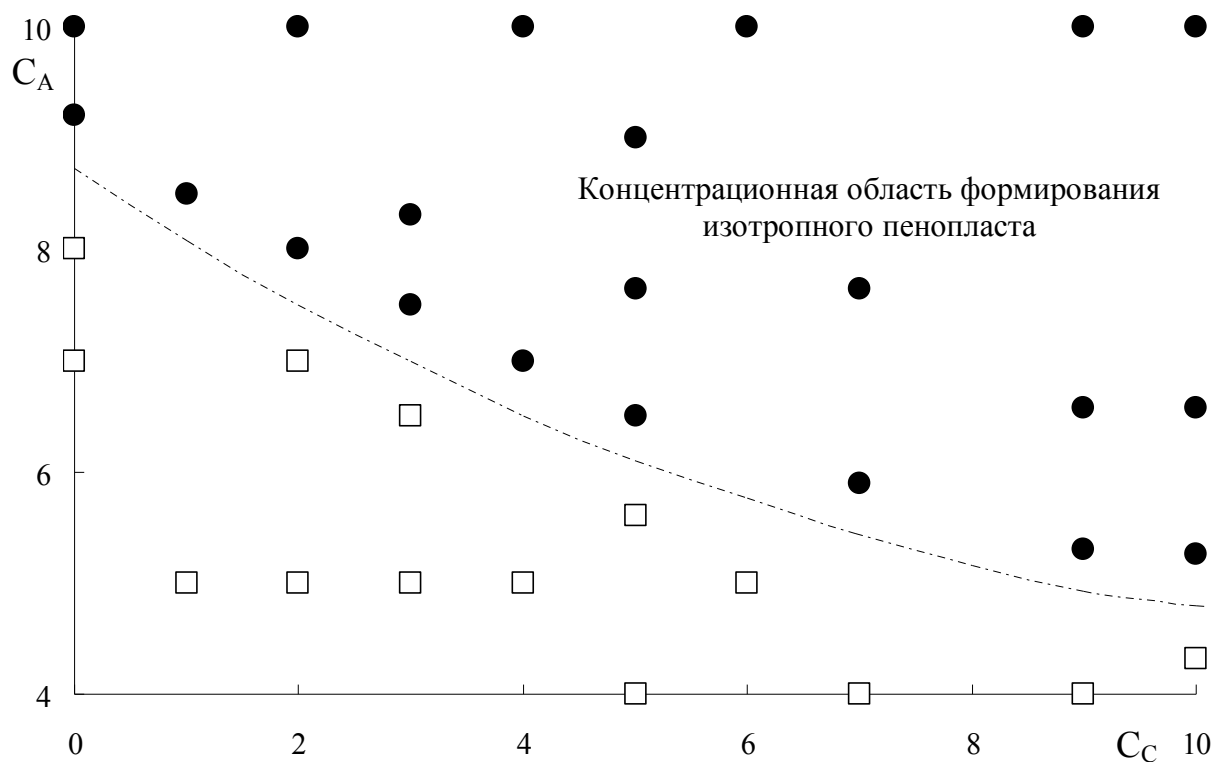


Рис. 3.18. Область получения пенопластов с изотропной структурой при использовании системы вспенивающих агентов амид-спирт $C_A - C_C$ (мас%).

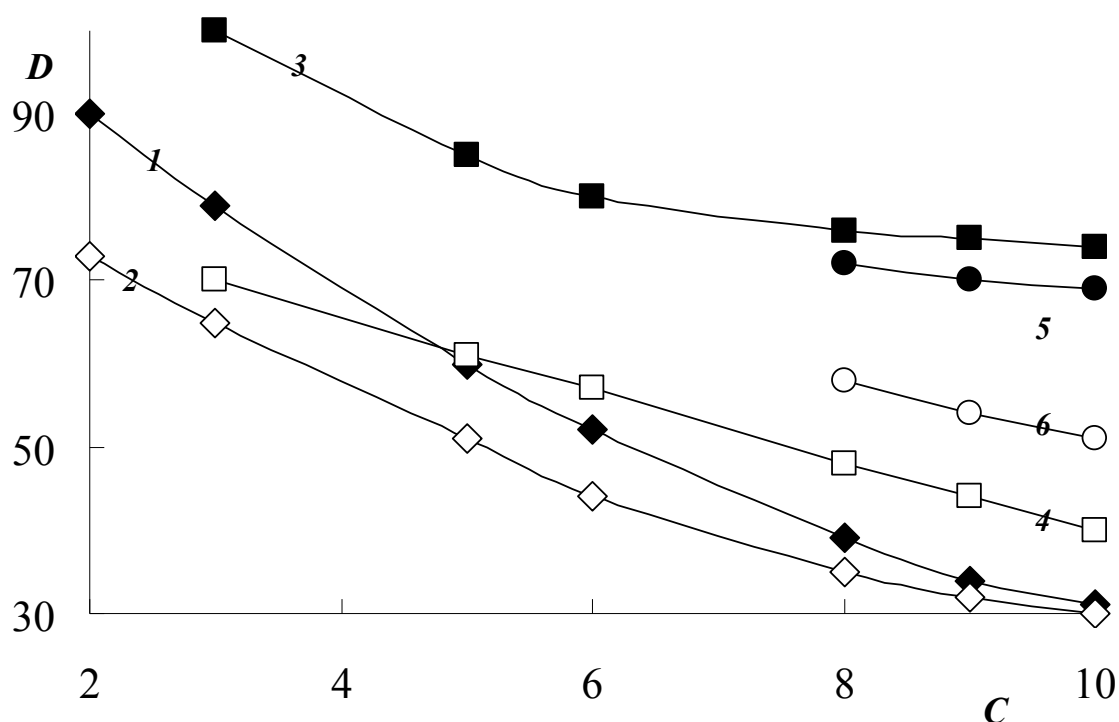


Рис. 3.19. Влияние концентрации ТБС C (%) на плотность D (кг/м³) пенопласта в присутствии амидов. Амиды: МФА (1, 3, 5), ДМФА (2, 4, 6). Концентрация амидов, %: 5 (5, 6), 7 (3, 4), 10 (1, 2).

Варьирование концентрациями формамидов и ТБС позволило нам получать пенопласты в достаточно широком интервале плотностей (от 30 до 100 кг/м³), сохраняя при этом хорошие прочностные характеристики. Как показывают экспериментальные данные, применение МФА является более предпочтительным, чем ДМФА. Образцы пенопласта, полученные в присутствии системы МФА-ТБС различного состава, имеют относительно более высокие значения плотностей и, как следствие, более высокие прочностные показатели по сравнению с аналогичными образцами на основе системы ДМФА-ТБС (см. рис. 3.20).

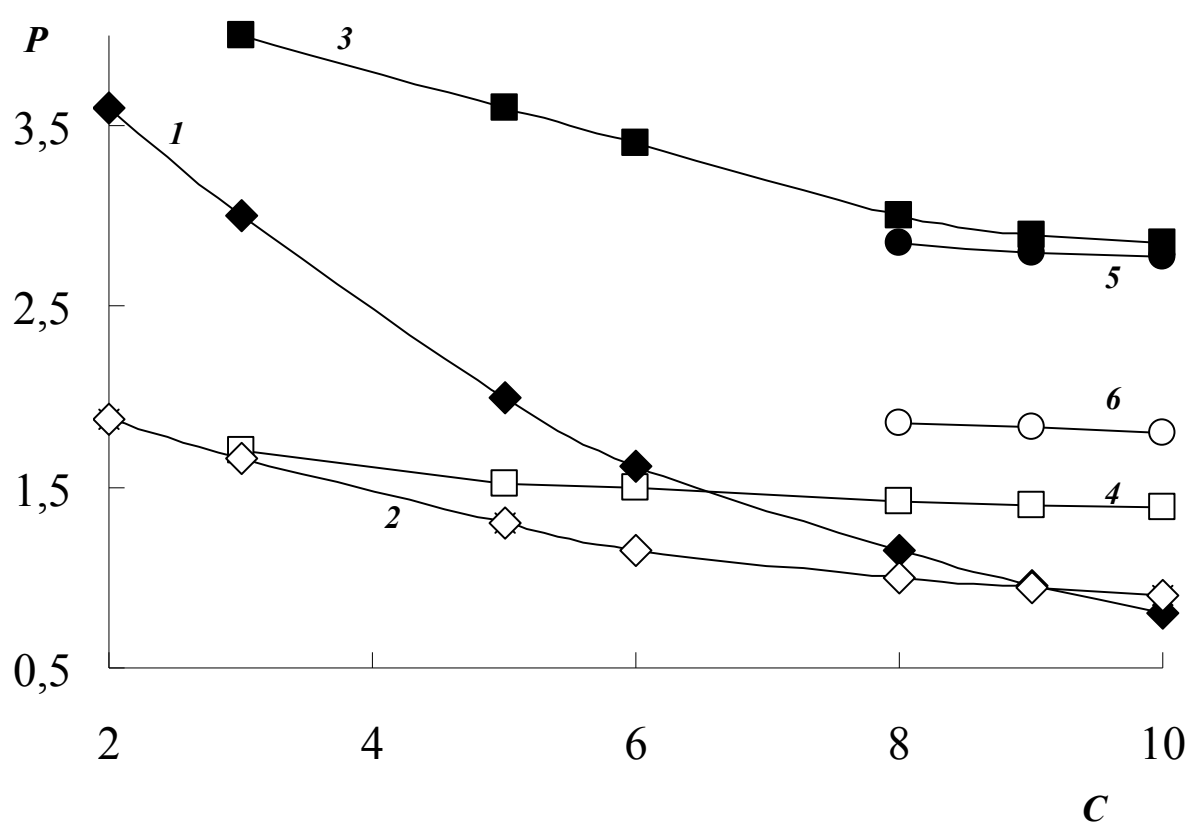


Рис. 3.20. Влияние концентрации ТБС C (%) на прочность при растяжении пенопласта P (МПа) в присутствии амидов. Амиды: МФА (1, 3, 5), ДМФА (2, 4, 6). Концентрация амидов, %: 5 (5, 6), 7 (3, 4), 10 (1, 2).

Из рисунка также видно, что при использовании системы вспенивающих агентов (Д)МФА-ТБС с концентрацией амида 5 – 7 %, показатели прочности пенопластов, полученных в присутствии МФА, в 1.5 – 2.5 раза выше, чем при использовании ДМФА (при близких значениях плотностей). При дальнейшем увеличении концентрации амидов в исходных сополимерах эти отличия нивелируются.

Отмеченное выше возрастание прочностных характеристик связано, по нашему мнению, с изменением размера ячеек пенопластов. Как видно из рис. 3.21, у пенопластов, синтезированных в присутствии МФА, размер ячеек существенно меньше, чем при использовании дизамещенного амида. Это приводит к возрастанию числа ребер жесткости на единицу объема материала и к увеличению его прочностных характеристик.

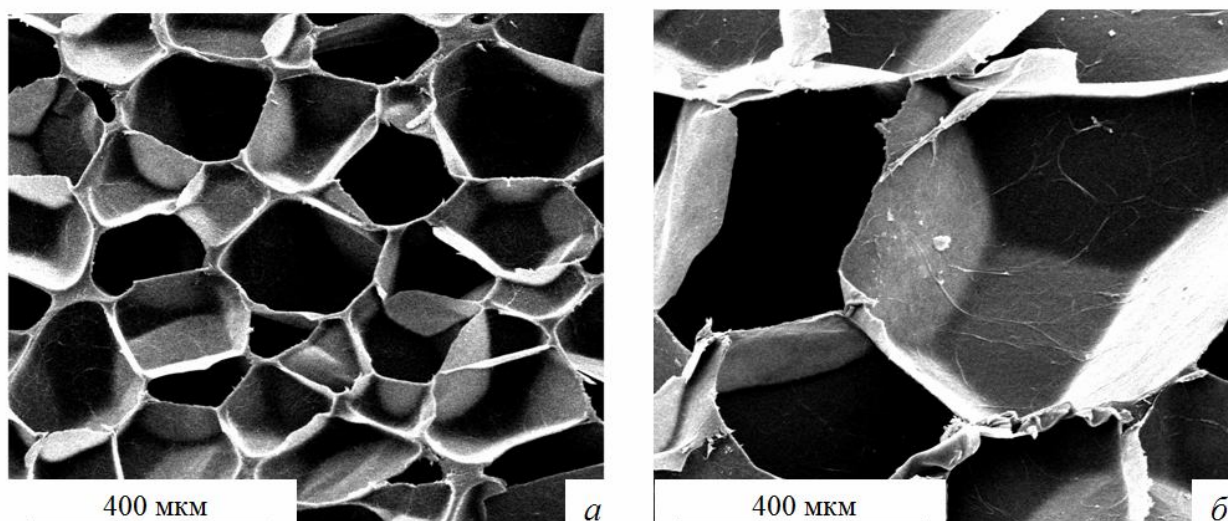


Рис. 3.21. Микроструктура пенопластов, полученных в присутствии системы вспенивающих агентов МФА-ТБС (а) и ДМФА-ТБС (б). Концентрация вспенивающих агентов, мас%: МФА, ДМФА – 7, ТБС – 5.

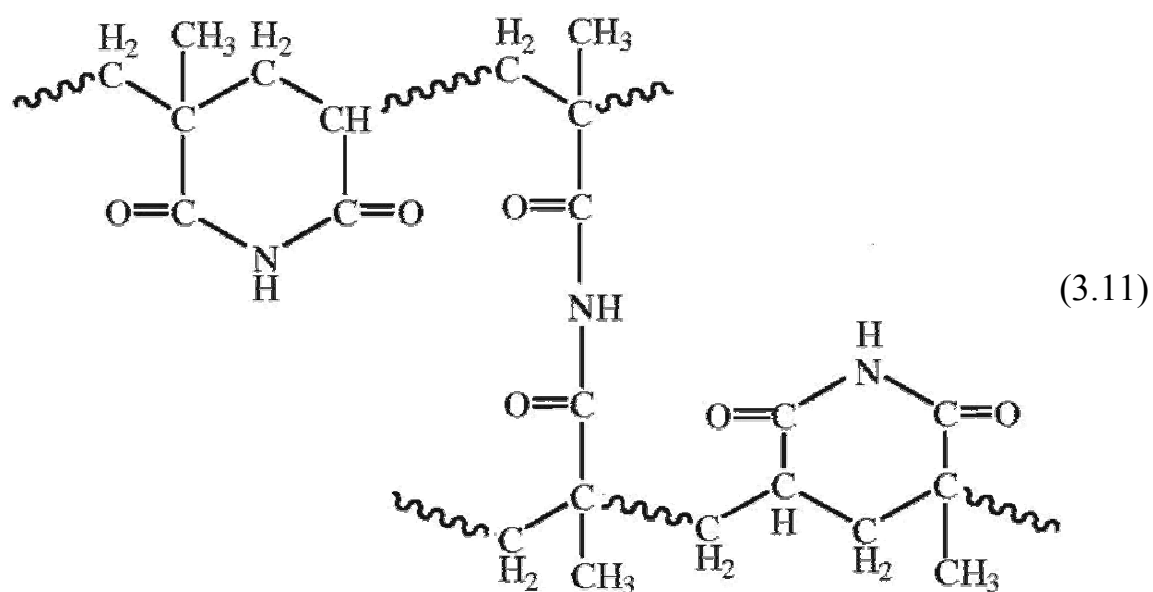
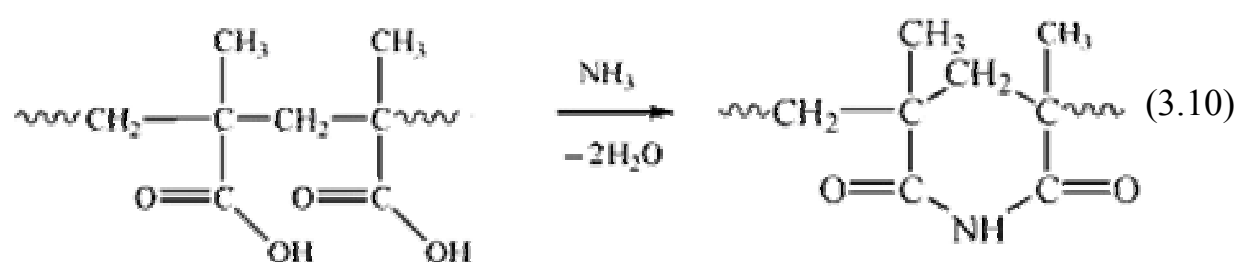
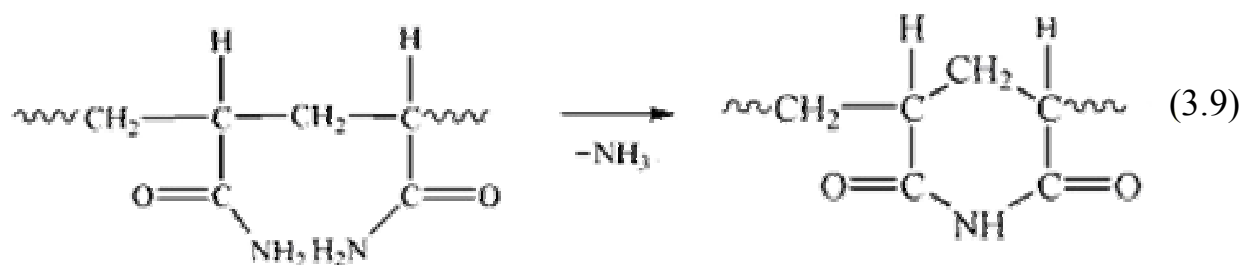
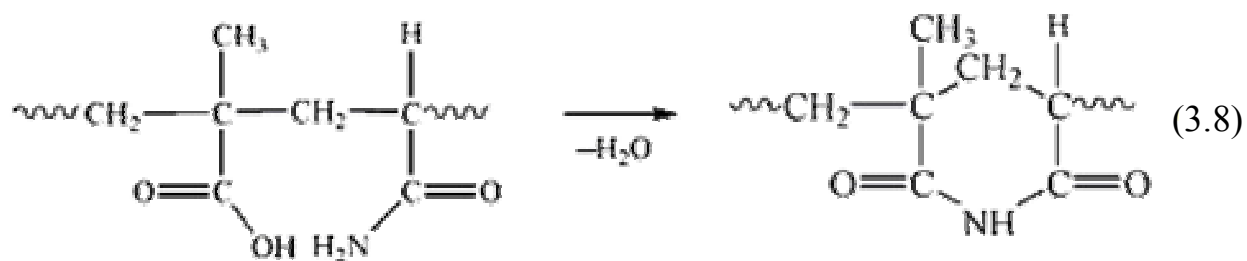
Таким образом, варьируя концентрации МФА и ТБС в сополимерах, полученных на основе АН и МАК, можно получать однородные мелкоячеистые пенопласты с высокими прочностными характеристиками в достаточно широком интервале плотности от 30 до 100 кг/м³.

3.3.2 Влияние введения мономерных амидов на основные свойства пенопластов на основе сополимеров АН-МАК.

Известно, что глутаримидные циклы в сополимерах могут образовываться не только за счет взаимодействия нитрильных и карбоксильных групп, но также в результате реакций с участием амидных групп (см. реакции 3.8 – 3.10). Поэтому представляло интерес оценить влияние замены части нитрильных звеньев в сополимере звеньями акриламида (АА) и метакриламида (МАА) на физико-механические свойства образующихся пенополимеров.

Как видно из рис. 3.22, введение амидных звеньев в исходный сополимер приводит к интересным эффектам, проявляющимся в экстремальных зависимостях плотности и прочности пенопластов от концентрации амидных звеньев в сополимере.

Введение даже в небольших концентрациях звеньев АА в сополимер приводит к значительному росту плотности и прочностных характеристик пенопластов. Например, при содержании в сополимере всего лишь 2.5% звеньев АА значение плотности пенопласта увеличивается на 35%, а прочности – на 15%. Такое заметное изменение физико-механических показателей продукта может быть связано с увеличением доли межмолекулярных имидных мостиков, образующихся с участием амидных групп в процессе термообработки исходного терполимера (схема 3.11). Подобные сшивки могут образовываться как при взаимодействии амидных групп с кислотными, так и амидных звеньев друг с другом. Межмолекулярная имидизация должна приводить к увеличению молекулярной массы полимера и образованию более плотной сетчатой структуры. Действительно, косвенно о большей степени сшивки в процессе термообработки терполимера АН-МАК-АА, по сравнению с сополимером АН-МАК (рис 3.21, *а*), свидетельствует последовательное уменьшение размеров ячеек пенопласта (рис 3.23, *а*).



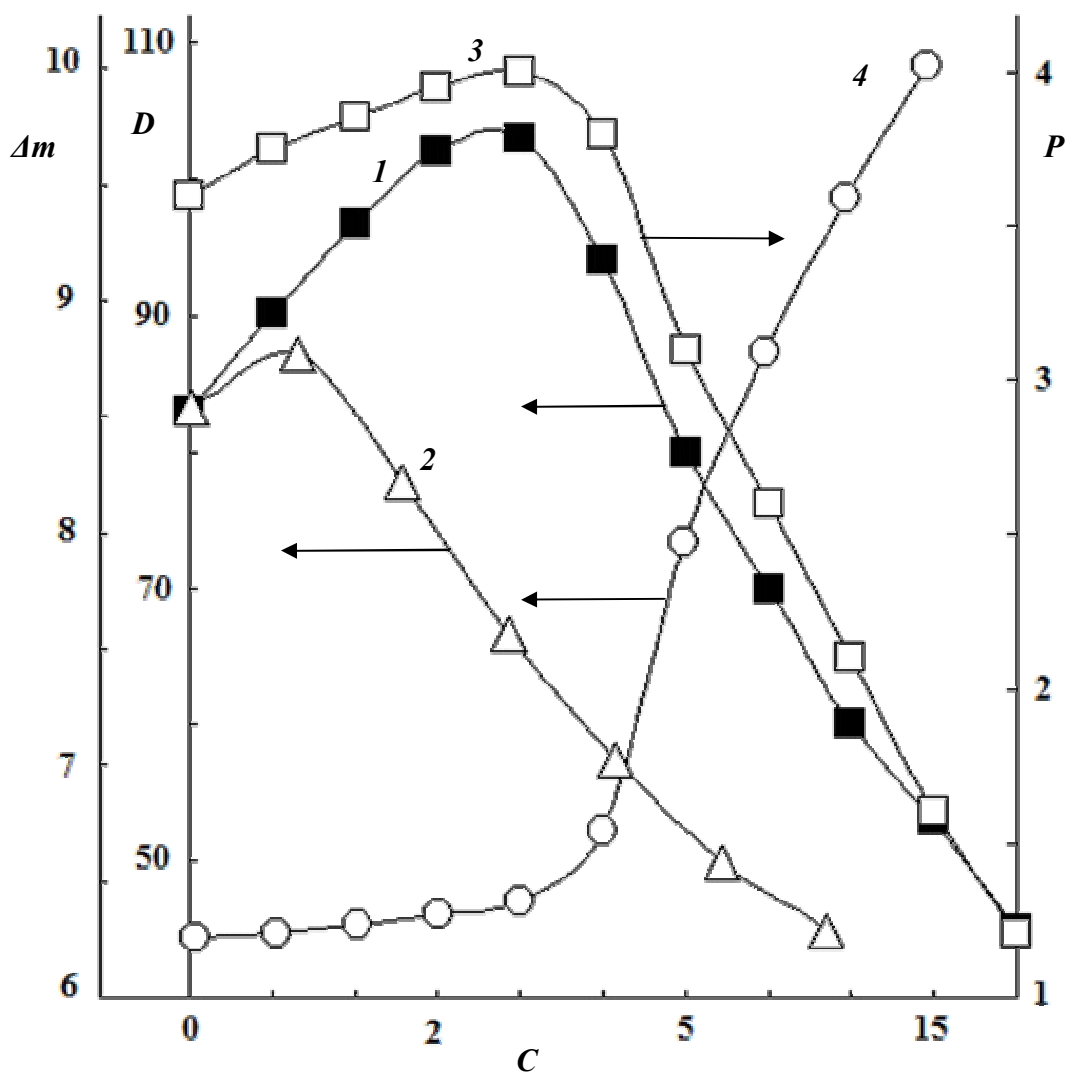


Рис. 3.22. Влияние концентрации АА (1, 3, 4) и МАА (2) C (моль%) в сополимере АН-МАК-(М)АА на плотность пенопласта D (кг/м³) (1, 2), прочность при растяжении пенопласта P (МПа) (3) и потерю массы Δm (%) сополимера при вспенивании (4). $[АН+(М)АА]_0:[МАК]_0=5:5$, $[МФА]=7\%$, $[ТБС]=5\%$.

Дальнейшее увеличение доли звеньев АА (более 2.5%) в терполимере приводит к снижению плотности и прочностных показателей пеноматериалов при одновременном увеличении размеров ячеек (рис. 3.23, б – г). Снижение физико-механических показателей продукта, скорее всего, связано с увеличением концентрации низкомолекулярных компонентов (аммиака и воды), образующихся в ходе процесса имидизации с участием амидных звеньев (см.

реакции 3.8 – 3.10). Аммиак и вода в условиях термообработки выполняют роль дополнительных вспенивающих агентов. Это, в частности, подтверждают данные по потере массы при вспенивании образцов сополимеров АН-МАК-АА различного состава, представленные на рис. 3.22 (4). Аналогичную тенденцию показывает и терполимер АН-МАК-МАО.

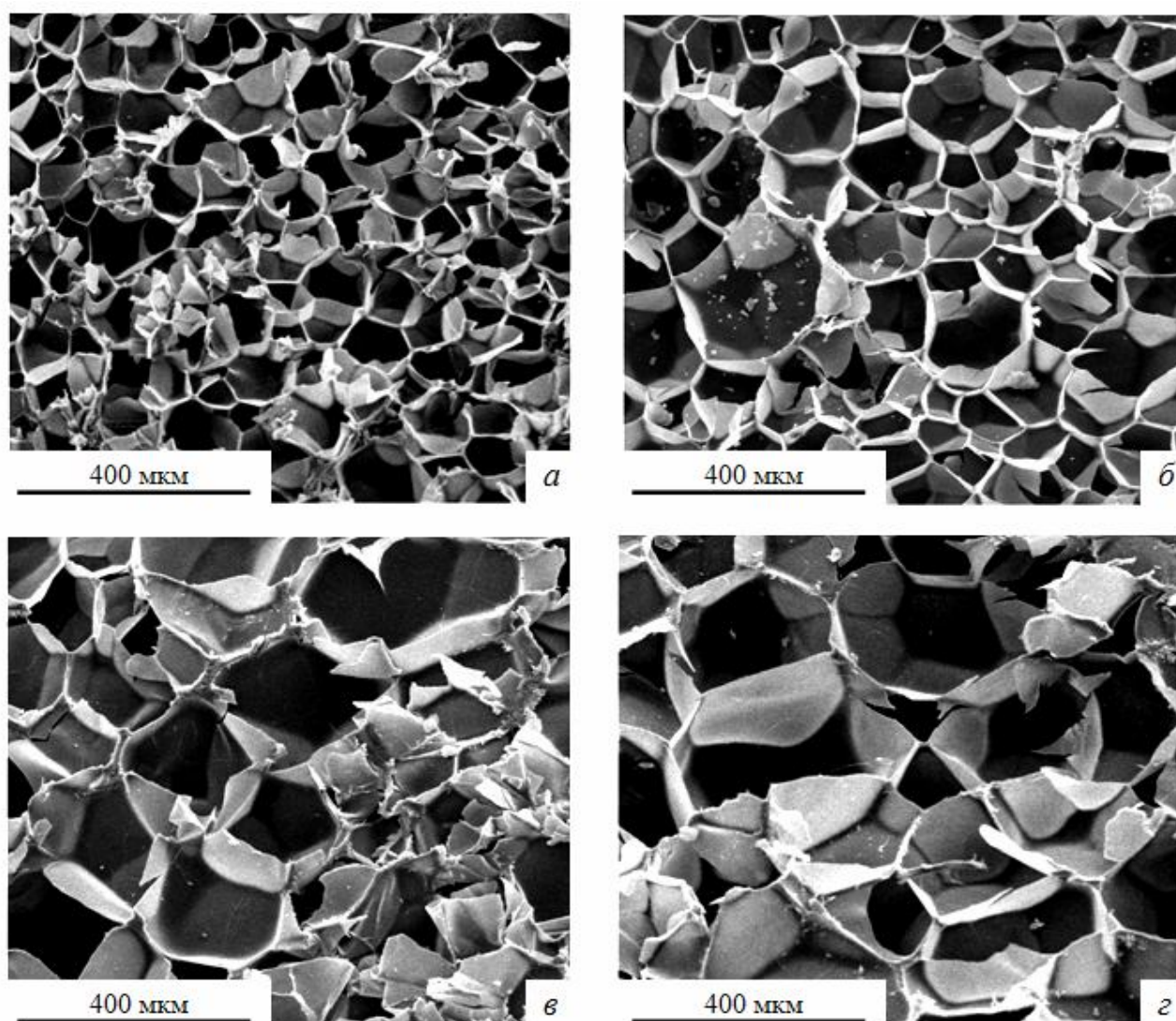


Рис. 3.23. Микроструктура пенопластов на основе терполимеров АН-МАК-АА.

Концентрация вспенивающих агентов, мас%: МФА – 7, ТБС – 5.

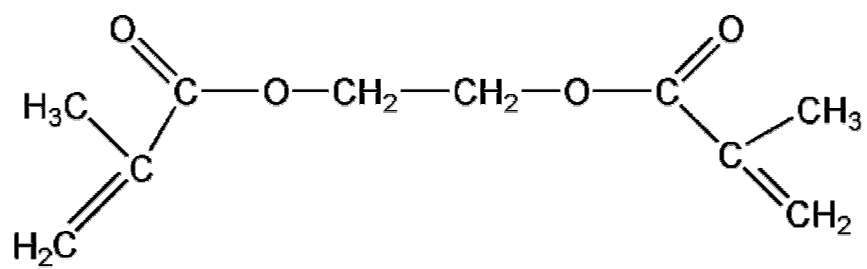
Содержание звеньев АА в сополимере, %: а – 2,5, б – 5, в – 9,7, г – 15,3.

3.3.3 Влияние сшивающих мономеров на основные свойства пенопластов на основе сополимеров АН-МАК.

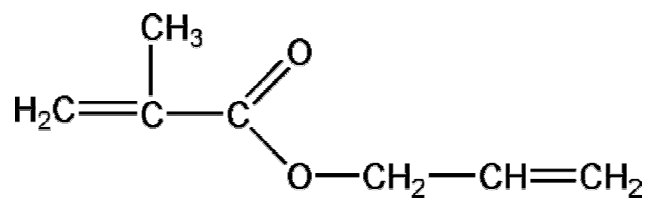
В разделе 1.3 было показано, что одним из эффективных способов повышения физико-механических характеристик вспененных ПМИ на основе метакриловых мономеров является использование на стадии синтеза сополимеров сшивающих мономеров. Однако, до настоящего времени систематического анализа влияния введения агентов сшивки на ФМХ пенопластов не проводилось. Поэтому целью следующего раздела работы стало исследование влияния природы и концентрации сшивающих мономеров на плотность и прочностные параметры пеноматериалов на основе сополимеров АН-МАК.

В качестве сшивающих мономеров были использованы диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ), аллилметакрилат (АлМА), триаллилизотиоцианурат (ТАИЦ) и гексагидротриакрилоилтриазин (ГТТ).

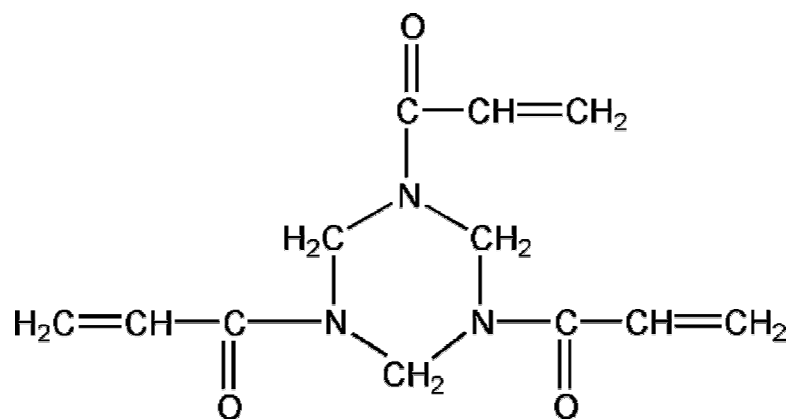
Как видно из рис. 3.24, введение в исходную мономерную смесь даже небольших количеств сшивающих мономеров приводит к заметному увеличению плотности пенопласта. Например, уже при концентрации 0.01 % сшивающих добавок происходит увеличение плотности вспененных продуктов: на 30% при использовании ТАИЦ и на 60 – 65% в случае применения АлМА или ДМЭГ. Дальнейшее повышение концентрации АлМА или ДМЭГ (до 0.1 %) позволяет увеличить плотность получаемых пенопластов до 200 кг/м³. Применение ТАИЦ в этом же концентрационном диапазоне приводит лишь к незначительному возрастанию плотности.



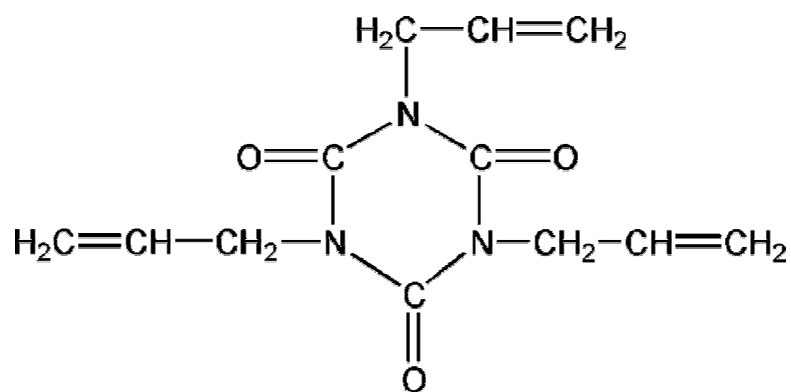
ДМЭГ



АЛМА



ГТТ



ТАИЦ

Такое заметное отличие в свойствах получаемых пенопластов связано, скорее всего, с различием в активностях аллильных групп в молекуле ТАИЦ и метакрилатных групп остальных мономеров в радикальных реакциях на стадии синтеза сополимеров. С учетом меньшей активности двойной связи аллильной группы, на стадии полимеризации конверсия ДМЭГ должна быть заметно выше, чем ТАИЦ. Следовательно, сополимеры АН-МАК-ДМЭГ должны иметь «более сшитую» структуру.

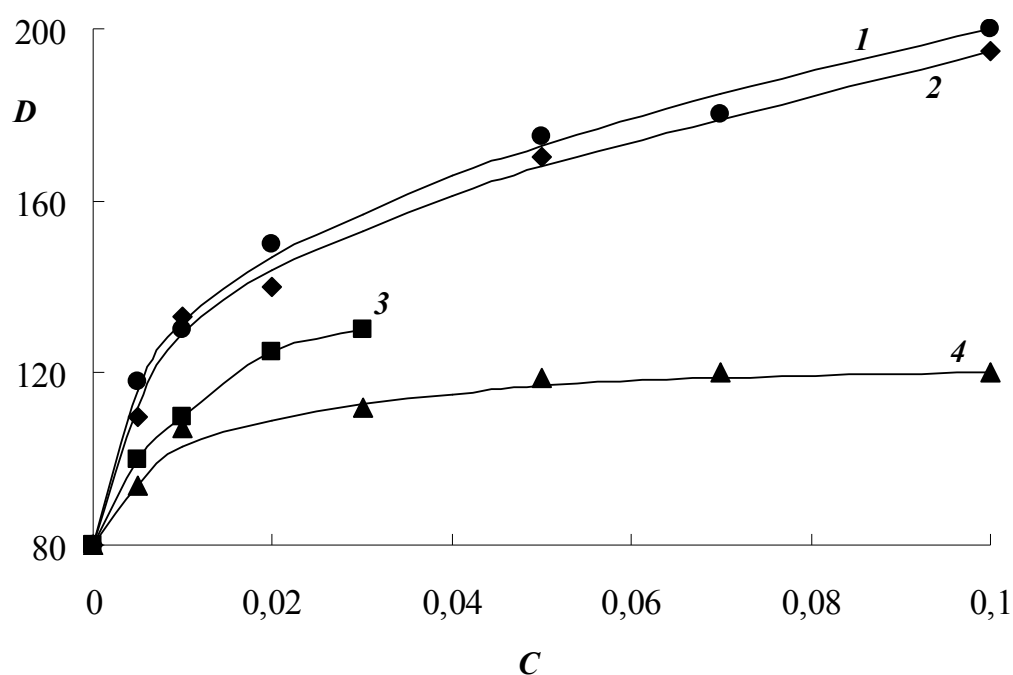


Рис 3.24. Зависимость плотности пенопласта D (кг/м³) от концентрации сшивающих мономеров C (%). $[АН]_0:[МАК]_0=5:5$, $[МФА]=7\%$, $[ТБС]=5\%$, сшивающие мономеры: 1 - ДМЭГ, 2 - АлМА, 3 – ГТТ, 4 – ТАИЦ.

Таблица 3.6 – Влияние природы и концентрации сшивающих мономеров на степень набухания сополимеров АН-МАК.

Сшивающий мономер	Концентрация сшивающего мономера, мас%	Степень набухания сополимера, %
-	-	растворим
ТАИЦ	0.01	2425
	0.05	1850
	0.07	1760
	0.10	1660
АлМА	0.01	1095
	0.05	685
ДМЭГ	0.005	2095
	0.010	1440
	0.030	960
	0.050	670
	0.070	735
	0.100	535

Известно, что сшитые полимеры не растворяются, а набухают в органических растворителях, при этом величина равновесной степени набухания обратнопропорциональна плотности сшивки. Поэтому по значениям степени набухания сополимеров, полученных в присутствии сшивающих агентов, можно косвенно судить о плотности сшивки сополимеров и о её влиянии на свойства пенопластов (см. таблицу 3.6 и рис. 3.25).

Из рис. 3.25 хорошо видна зависимость плотности пенопластов от степени набухания сополимеров АН – МАК. Интересно, что, независимо от природы мономера, все образцы сополимеров с близкой степенью набухания давали пенопласты с одинаковой плотностью.

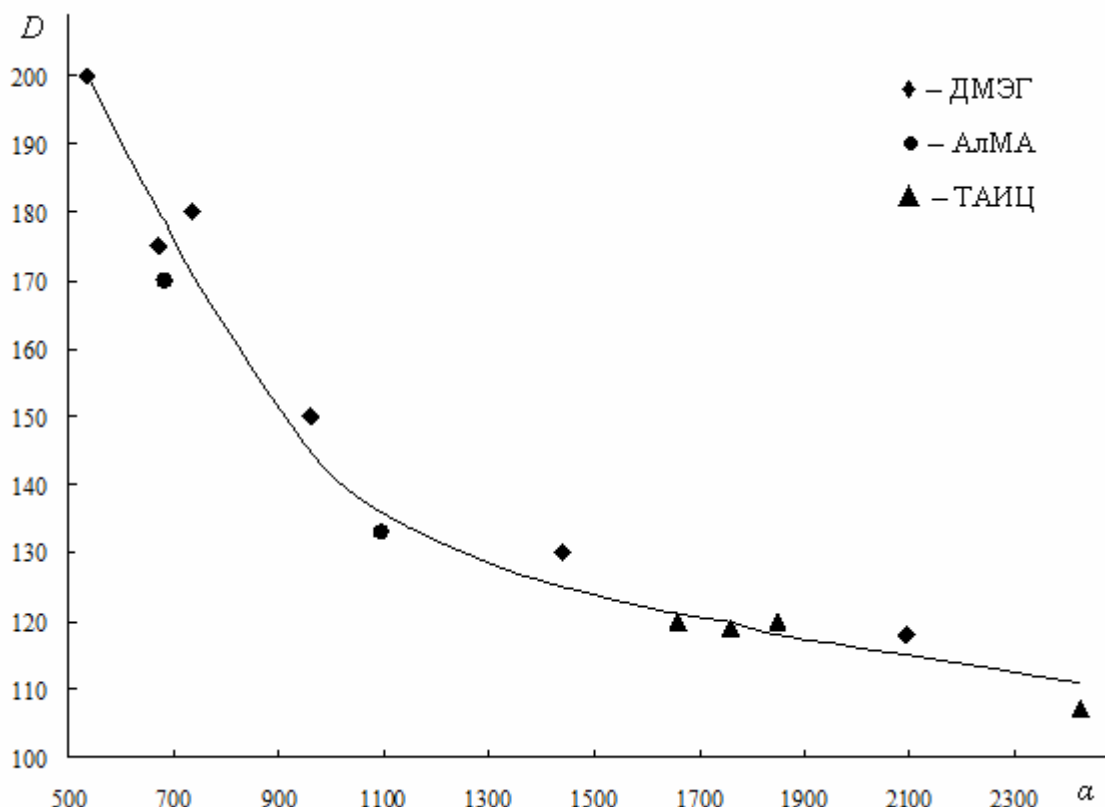


Рис. 3.25. Зависимость плотности пенопластов D (кг/м³) от степени набухания α (%) исходных редкосшитых сополимеров АН-МАК.

Величина плотности сшивки сополимеров оказывает также существенное влияние и на структуру получаемых пенопластов. Так, из сравнения приведенных на рис. 3.26 (*а*, *б*) микрофотографий пенопластов, полученных на основе несшитого сополимера АН-МАК и сшитого сополимера АН-МАК-ДМЭГ, видно, что появление сшитой структуры макромолекул приводит к заметному снижению (примерно в 10 раз) среднего размера ячеек. Аналогичная тенденция наблюдается при использовании АлМА и ТАИЦ. Следует отметить, что уменьшение размеров ячеек пенопластов приводит к увеличению их стойкости к сорбции клеевых смол и влаги, что благоприятно сказывается на технологии получения многослойных изделий.

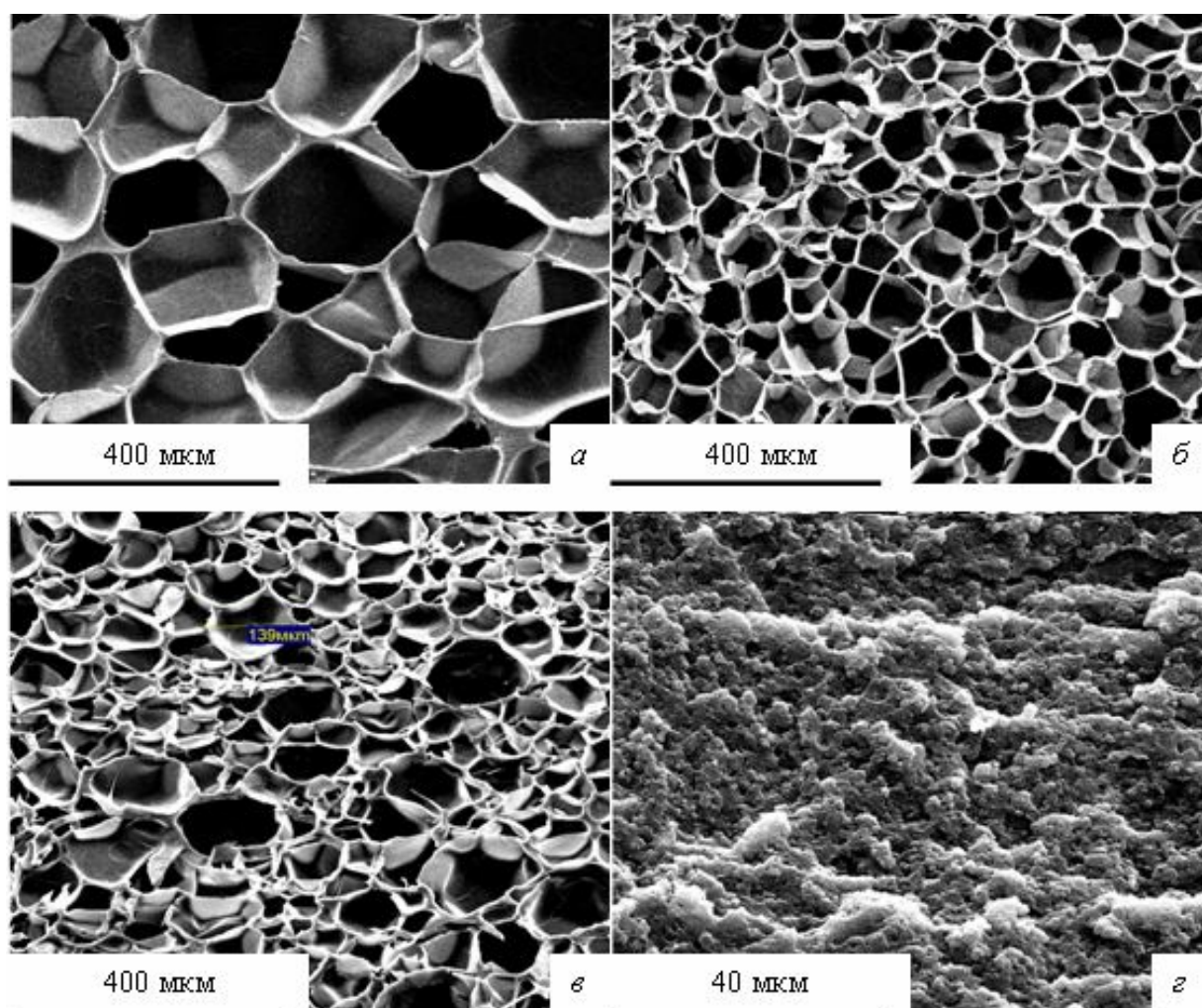


Рис. 3.26. Микрофотографии ПМИ на основе сополимеров АН-МАК, полученных в присутствии ДМЭГ.

Концентрация ДМЭГ, мас%: 0 (а), 0.05 (б), 0.10 (в), 1.00 (г).

Однако, снижение размеров ячеек и получение изотропных по структуре пенопластов путем введения сшивающих мономеров возможно лишь до определенного предела. Было показано, что при термообработке сополимеров АН-МАК-ДМЭГ, у которых значения степени набухания составляют менее 600 % (см. таблицу 3.6), происходит разрушение тяжёлых ячеек. В результате образуются пенопласты с большим количеством микро- и макротрещин, размер которых достигает нескольких сантиметров. Такие дефекты образуются из-за малой степени свободы при диффузии газов вспенивания из середины листа к поверхности. На рис. 3.26 (г) представлена микрофотография

пенопласта, который не пригоден к использованию в конструкционных деталях из-за повышенной хрупкости и расслоения. При дальнейшем увеличении плотности сшивки (при увеличении содержания ДМЭГ до 1 мас%) сополимеры практически не набухают в ДМФА, а при их термообработке происходит вырождение ячеек и тяжёлой с образование мелких полостей (рис. 3.26 (з)).

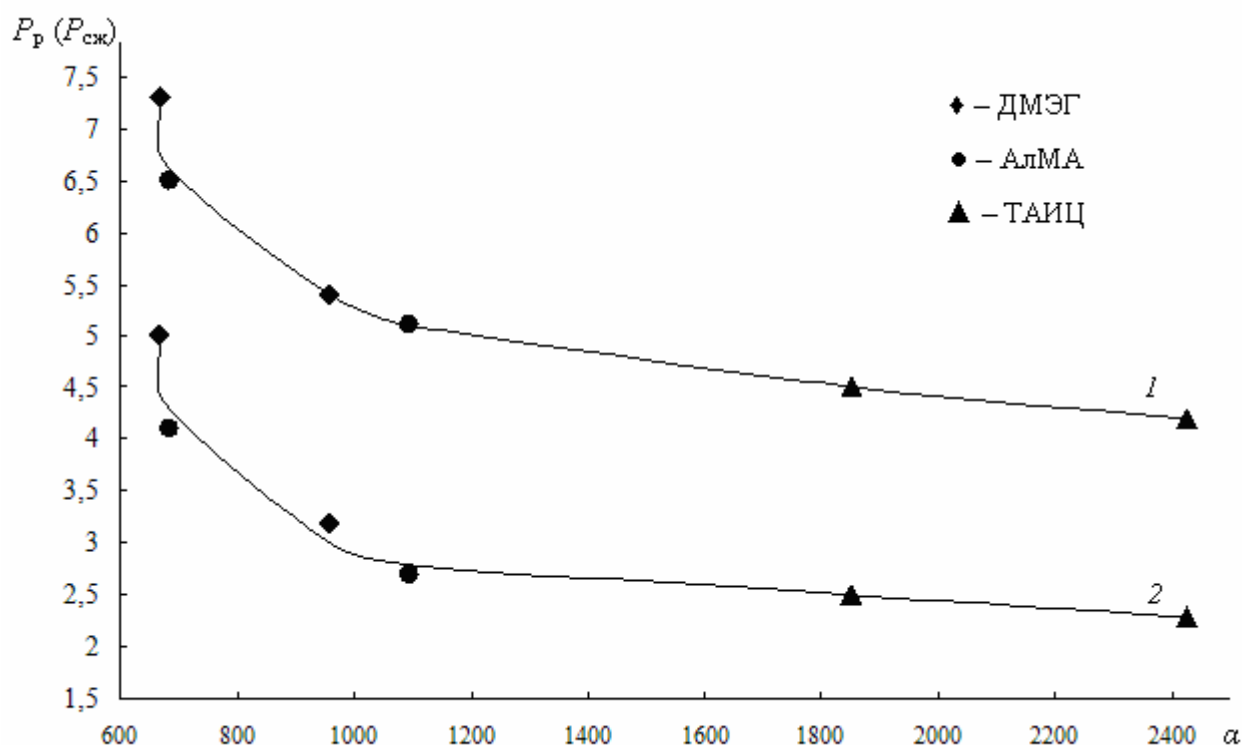


Рис. 3.27. Зависимость напряжения при растяжении P_p (МПа) (1) и напряжения сжатия при 10 % деформации $P_{сж}$ (МПа) (2) пенопласта от степени набухания сополимера α (%).

Одновременно с увеличением плотности сшивки сополимеров происходит возрастание и прочностных характеристик пеноматериалов. Так, из данных рис. 3.27 и 3.28 видно, что прочность при растяжении и сжатии пенопластов на основе сшитых сополимеров (степень набухания 650 – 1000%) увеличиваются в 2 – 3 раза по сравнению с пенопластами на основе несшитых сополимеров. Зависимости физико-механических характеристик пенопластов от степени набухания (1000 – 2500 %) сополимеров близки к линей-

ным, что дает возможность легко управлять получением продуктов с заданными свойствами.

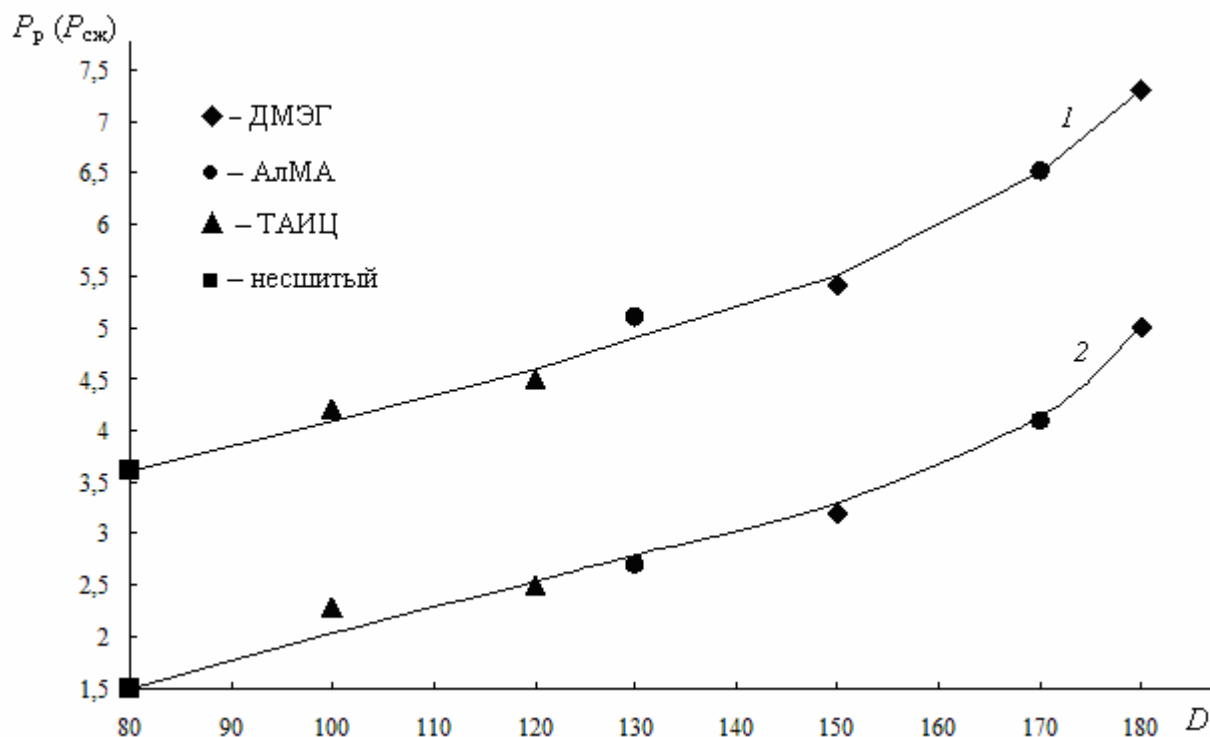


Рис. 3.28. Зависимость напряжения при растяжении P_p (МПа) (1) и напряжения сжатия при 10 % деформации $P_{сж}$ (МПа) (2) пенопластов на основе редкосшитых сополимеров АН-МАК от плотности D (кг/м³).

В заключении следует отметить, что использование сшивающих мономеров позволяет существенно расширить интервал плотностей получаемых пенопластов (от 100 до 180 кг/м³) на основе сополимера АН-МАК. Кроме того, существенным преимуществом использования таких добавок является увеличение прочностных характеристик пеноматериалов с одновременным уменьшением размеров ячеек, что важно при изготовлении материалов конструкционного назначения.

3.3.4 Практические аспекты получения полиимидных пенопластов на основе (мет)акриловых сополимеров

Полученные в ходе работы данные по синтезу и свойствам (мет)акриловых сополимеров и пенопластов на их основе имеют важную практическую значимость для разработки промышленной технологии получения листовых термостойких вспененных материалов.

В частности показано, что зависимость прочностных параметров получаемых пенопластов линейно зависит от их плотности (рис. 3.29). Это дает возможность получать и прогнозировать необходимые значения ФМХ при промышленном получении пеноматериалов.

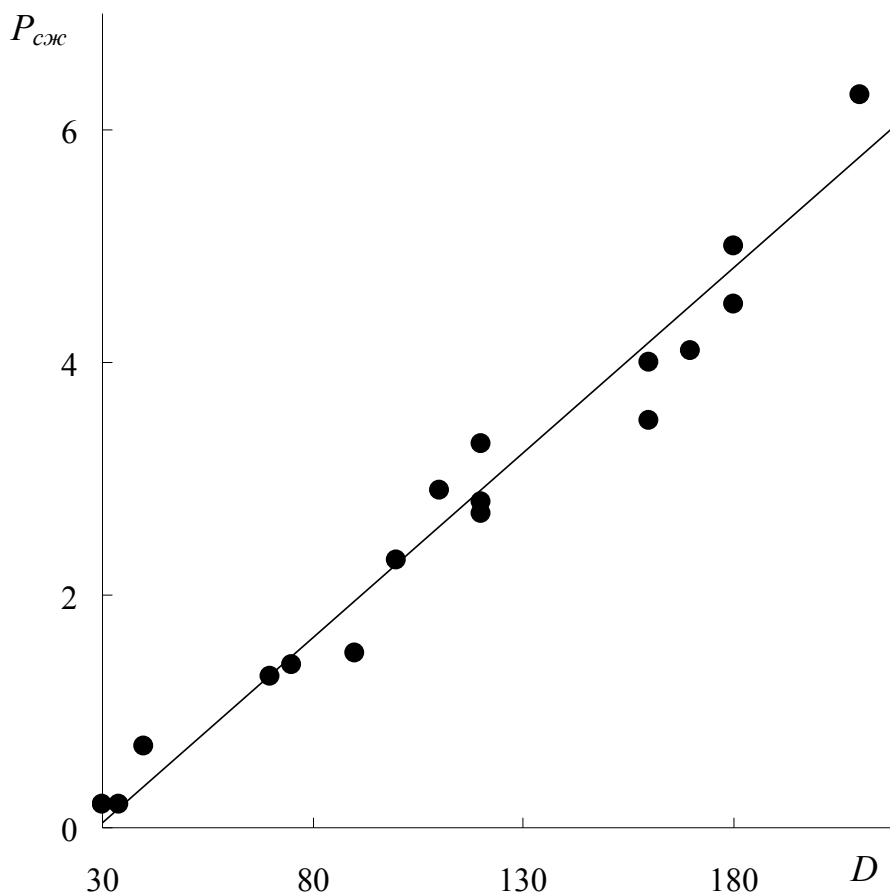


Рис. 3.29 Зависимость напряжения сжатия при 10 % деформации $P_{сж}$ (МПа) пенопластов на основе различных сополимеров АН-МАК от плотности D (кг/м³).

Установлено, что плотность пенопластов возможно регулировать за счет варьирования температурно-временных режимов стадии термообработки сополимеров. Важно отметить, что для определения оптимальных режимов необходимо учитывать такие факторы, как формирование изотропного по структуре и свойствам пенопласта и полноту протекания реакции имидизации. Так, методом ИК-спектроскопии показано, что при одноступенчатом режиме вспенивания сополимеров АН-МАК, скорость образования имидных групп в сополимере интенсивно возрастает в течение 30-40 минут, после чего заметно снижается (см. рис. 3.30, *а*). Тогда как зафиксированная методом ТГА интенсивная потеря массы такого сополимера при 200 °С продолжается в течение 2 часов (рис. 3.30, *б*). Это говорит о том, что процесс имидизации и вспенивания хоть и протекают при одних и тех же температурах, но имеют разную конверсию по времени.

Из данных рис. 3.31 видно, что при температурах 180 – 200 °С значения плотности образцов пенопластов становятся постоянными после достижения определенных времен термообработки. Так, термообработка сополимера АН-МАК (вспенивающие агенты МФА (10%) и ТБС (5%)) при 180 °С в течение 5 – 6 часов позволяет получать пенопласт с плотностью 120 кг/м³, а при 200 °С время термообработки до достижения постоянной плотности сокращается до 2-3 часов. Плотность получаемых при таком режиме пенопластов составляет 50 – 55 кг/м³.

Для достижения максимальной конверсии обоих процессов, а также стабильных параметров пенопластов были определены оптимальные температурно-временные режимы одностадийного вспенивания для сополимеров АН-МАК (см. таблицу 3.7).

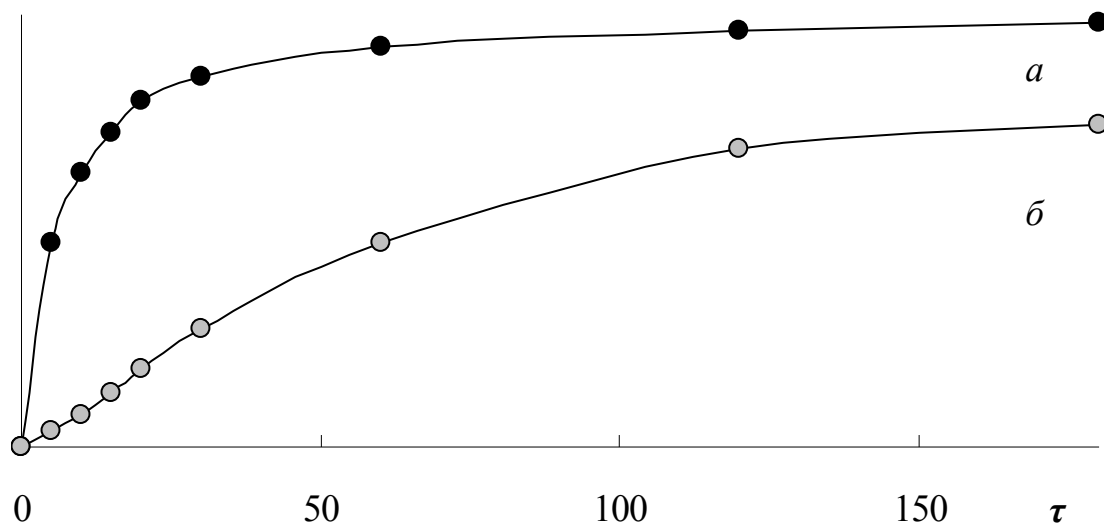


Рис. 3.30. Изменение интенсивности сигнала ИК-спектра имидной группы (1210 см^{-1}) (а) и потери массы (б) от времени обработки (τ , мин) сополимера АН-МАК=1:1 (в присутствии 10% МФА) при 200°C .

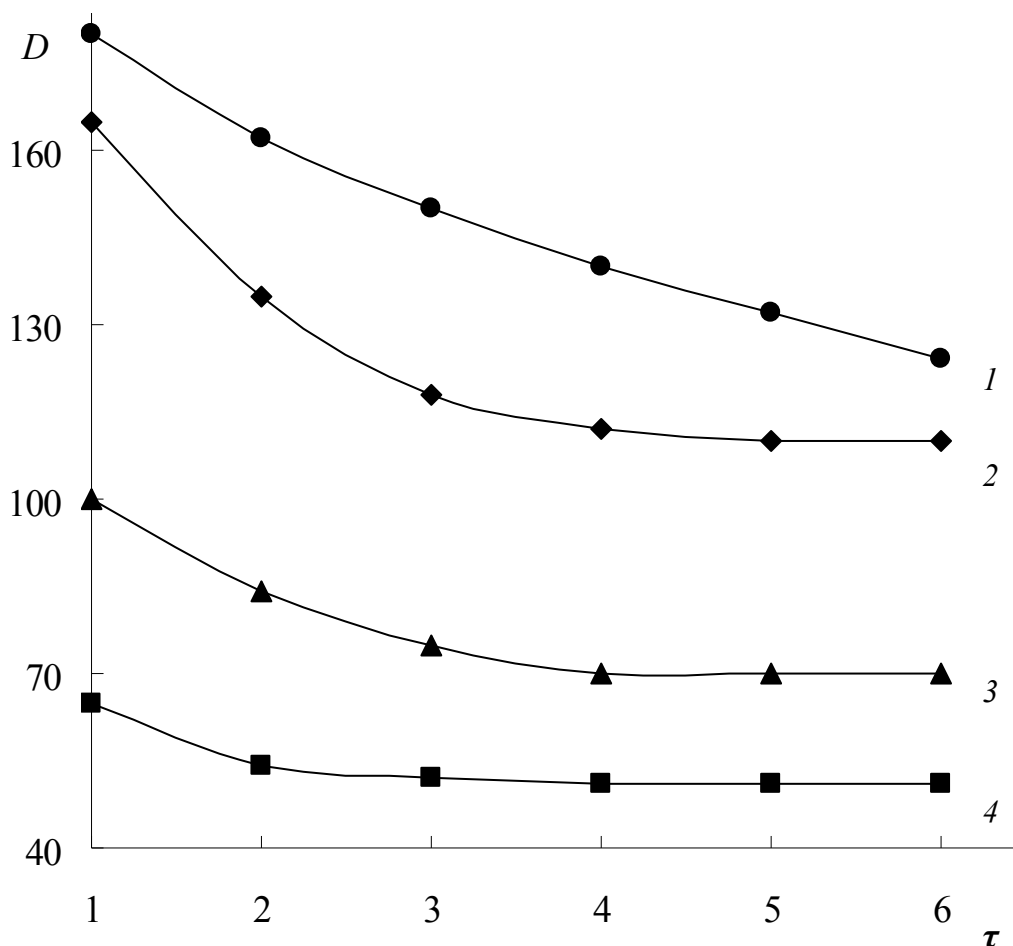


Рис. 3.31. Зависимость плотности пенопласта D (кг/м^3) от времени термообработки сополимера τ (ч).

1 – 170°C , 2 – 180°C , 3 – 190°C , 4 – 200°C .

Таблица 3.7 – Влияние параметров вспенивания на плотность пенопласта (сополимер АН-МАК, МФА-10%, ТБС-5%)

Температура вспенивания, °С	Время вспенивания, ч	Плотность пенопласта, кг/м ³
180	6	115
190	4	80
200	2	55

Все полученные в ходе исследований вспененные материалы на основе сшитых и несшитых сополимеров АН-МАК и терполимеров АН-МАК-(М)АА характеризуются высокой термической стабильностью, что отражают типичные кривые ДСК для термообработанных сополимеров (см. рис. 3.32).

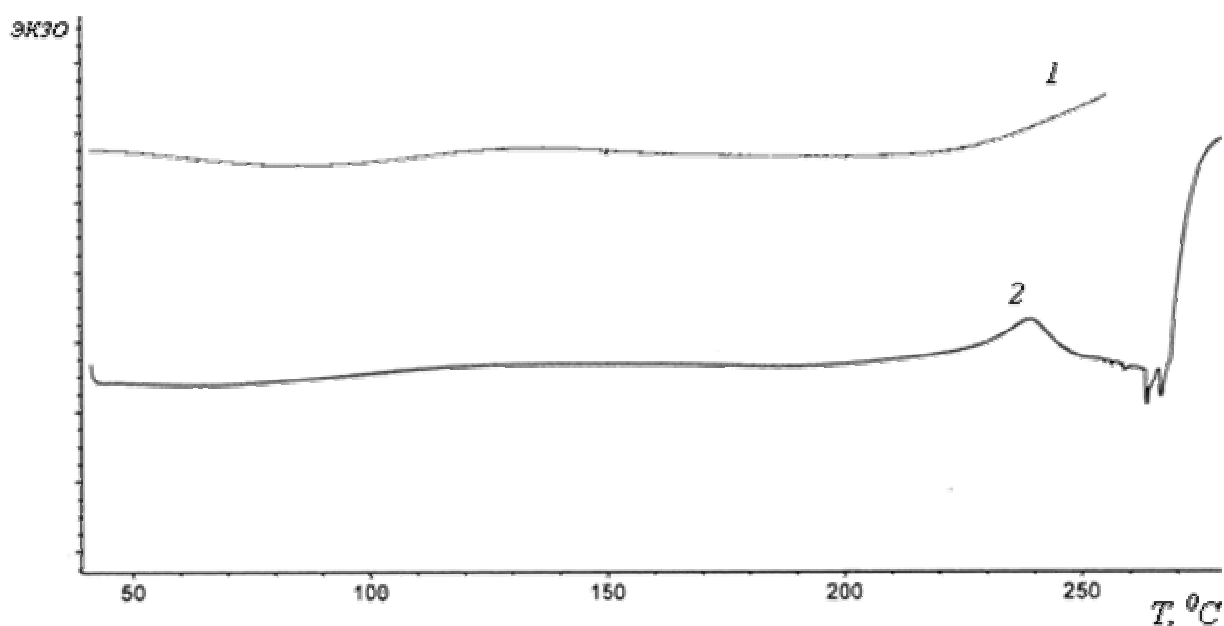


Рис. 3.32. Кривые ДСК пенопластов на основе сополимеров АН-МАК, полученных в присутствии 0.01 мас% ДМЭГ (1) и АлМА (2).

Видно, что в интервале температур 100 – 210⁰С пенопласты не подвержены каким-либо деструктивным процессам, а интенсивное разложение начинается при температуре выше 250⁰С. Так как температурный интервал

склеивания большинства многослойных деталей составляет от 130 до 190⁰С, то ПМИ пены на основе сополимеров АН-МАК в этих условиях должны сохранять стабильность геометрии и массы.

Полученные в ходе работы результаты легли в основу новой технологии получения первого отечественного термостойкого вспененного П(М)И на основе сополимеров АН-МАК.

Таблица 3.8 – Основные свойства вспененных сополимеров АН-МАК

Плотность пено- пласта, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при рас- тяжении, МПа	Термостойкость, °С
30 – 200	0.3 – 6.0	0.7 – 9.0	200 – 210

На основе проведенных исследований были разработаны:

- исходные данные на проектирование нового производства;
- Технические условия на сополимеры АН-МАК и вспененные П(М)И;
- технологический регламент производства пенопластов.

Разработанный пеноматериал был зарегистрирован под торговой маркой «Акримид». В настоящее время на базе опытного производства ФГУП «НИИ полимеров» выпущена серия опытных партий вспененного материала «Акримид», которые прошли успешные испытания во ФГУП «ВИАМ», НКТБ «Пьезоприбор» (приложение 1), ОАО «ИМЦ концерн «Вега» (приложение 2), ФГУП «Крона», ОАО «НПП «Аэросила» в качестве конструкционного пенопласта-заполнителя для склейки различных многослойных деталей.

ВЫВОДЫ

1. Показано влияние строения и соотношения исходных мономеров на физико-механические свойства П(М)И. Вспененные П(М)И на основе МАН и МАК образуются при эквимольном соотношении мономеров, на основе АН и МАК – только при избытке нитрила, а при использовании АН и АК вспененные ПМИ не образуются.

2. Показано, что введение в мономерную смесь небольших добавок растворителей амидной природы (до 10 %) приводит к заметному изменению микроструктуры образующихся сополимеров и отражается на физико-механических свойствах П(М)И.

3. Предложены вспенивающие системы на основе спиртов и амидных растворителей, позволяющие получать полиимидные пенопласты на основе сополимеров АН-МАК в диапазоне плотности $30 - 100 \text{ кг/м}^3$ и прочности при сжатии $0.3 - 1.5 \text{ МПа}$.

4. Найдено, что введение в сополимер АН-МАК звеньев АА, МАА и сшивающих виниловых мономеров (ДМЭГ, АлМА, ТАИЦ, ГТТ) позволяет значительно повысить основные характеристики полиимидных пенопластов (плотность до 200 кг/м^3 , прочность при сжатии до 5.0 МПа).

5. Полученные в ходе исследования результаты (рецептуры, температурно-временные параметры синтеза сополимеров и П(М)И) легли в основу создания промышленной технологии получения вспененных П(М)И на основе сополимеров АН-МАК.

Благодарности

Выражаю огромную благодарность моему научному руководителю Ширшину Константину Викторовичу за мудрое руководство, неоценимую помощь и поддержку в работе.

За помощь в проведении исследований и обсуждении результатов выражаю благодарность сотрудникам ФГУП «НИИ полимеров», ДПИ НГТУ имени Р.Е. Алексеева, ННГУ имени Н.И. Лобачевского, а именно:

- Горелову Ю.П. (ФГУП «НИИ полимеров»)
- Кузнецовой А.В. (ФГУП «НИИ полимеров»)
- Гущиной О.В. (ФГУП «НИИ полимеров»)
- Смирнову В.С. (ФГУП «НИИ полимеров»)
- Червяковой Г.Н. (ФГУП «НИИ полимеров»)
- Белодед Л.Н. (ФГУП «НИИ полимеров»)
- Беспаловой О.В. (ФГУП «НИИ полимеров»)
- Хохловой Т.А. (ФГУП «НИИ полимеров»)
- Ждановой О.Г. (ФГУП «НИИ полимеров»)
- Казанцеву О.А. (ДПИ НГТУ имени Р.Е. Алексеева)
- Малышевой Ю.Б. (ННГУ имени Н.И. Лобачевского)

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа «У.М.Н.И.К.» 2011-2012 гг. (приложение 3)) и Министерства промышленности и инноваций Нижегородской области (программа «У.М.Н.И.К. – НН – 12» 2012 г.). На 14-й конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области (Нижний Новгород, 2011г.) работа «Определение общих закономерностей влияния функциональных добавок на свойства полиметакрилимидных пенопластов» заняла 1 место (приложение 4).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. – М. – Наука. – 1980. – 504 с.
- [2] Клемпнер Д. Полимерные пены и технология вспенивания: Пер. с вггл. / Под ред. к.т.н. А.М. Чеботаря. – СПб. – Профессия. – 2009. – 600 с.
- [3] Дурасова Т.Ф., Лезнов Н.С., Лямина И.Н., Моисеев А.А. // Термостойкие пенопласты на основе полиимидных смол // Пласт. массы. – 1975. – №9. – С.62-63.
- [4] Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких соединений. – Л. – Наука. – 1983. – 328 с.
- [5] Schroder G. // Die aminolyse von polymethylmethacrylat und anderen derivaten der polymethacrylsaure // Makromol. Chem. – 1966. – B.7. – №96. – S.227-244.
- [6] М.М. Котон, Т.А. Соколова, М.Н. Савицкая, Т.М. Киселёва // Повышение термостабильности полимеров путем циклизации в цепях макромолекул при их частичной деструкции // ЖОХ. – 1957. – Т.27. – С.2239.
- [7] Т.А.Соколова, Г.Д.Рудковская // Циклическая полимеризация. I. N-метилдиметакриламид // ВМС. – 1961. – Т.3. – №5. – С.706-710.
- [8] Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. – М. – Химия. – 1972. – 448 с.
- [9] Ganzler W., Huch P., Metzger W., Schroder G. // Die polymeranaloge bildung von imidgruppen in methacrylsaure/methacrylnitril-copolymeren // Makromol. Chem. – 1970. – B.11. – № 119. – S.91-108.
- [10] Gotzen V., Schroder G. // Die cyclopolymerisation von dimethacrylamid und seinem N-methyl-derivat // Makromol. Chem. – 1965. – B.6. – №88. – S.133-148.
- [11] Liu T., Zhang G.-C., Liang G., Chen T., Zhang C. // In situ cyclization reactions during the preparation of high-performance methacrylic acid/acrylonitrile/acrylamide ternary copolymer foam// J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – V.106. – P.1462-1469.

- [12] Chen T., Zhang G.-C., Zhao X. // Structure and properties of AN/MAA/AM copolymer foam // J. Polym. Res. – 2009. – DOI 10.1007/s10965-009-9303-x.
- [13] Гребенева Т.А., Дятлов В.А., Прудсков Б.М., Колотилова Н.В., Ильина М.Н., Киреев В.В. // Термическая имидизация акриловых сополимеров, содержащих нитрильные, кислотные и амидные звенья // Пластические массы. – 2011. – №12. – С.19-22.
- [14] Дятлов В.А., Гребенева Т.А., Рустамов И.Р., Коледенков А.А., Колотилова Н.В., Киреев В.В., Прудсков Б.М. // Особенности гидролиза полиакрилонитрила водным раствором карбоната натрия // Высокомолекулярные соединения. – 2012. – Серия Б. – Т.54. – № 3. – С. 491-497.
- [15] Патент № 899342 Великобритания. Polymeric products. Опубликовано: 20.06.1962.
- [16] Патент № 3246904 Германия. Polymers containing imide groups, and process for their preparation. Опубликовано: 20.06.1984.
- [17] Заявка № 2006/0035992 США. Derivatisation of polymethacrilimides with a high molecular weight. Опубликовано: 16.02.2006.
- [18] Патент № 5324793 США. Method for making polymethacrylimide polymers. Опубликовано: 1994.
- [19] Заявка № 2007142588 США. Method for the synthesis of copolymers for producing polymethacrilimides. Опубликовано: 21.06.2007.
- [20] P.Bajaj, D.Paliwal, A.Gupta // Acrylonitrile-acrylic acids copolymers. I. Synthesis and characterization // J. Appl. Pol. Science. – 1993. – V.49. – P.823-833.
- [21] P.Bajaj, K.Sen, S.Bahrami. // Solution polymerization of acrylonitrile with vinyl acids in dimethylformamide // J. Appl. Pol. Science. – 1996. – V.59. – P.1539-1550.
- [22] B.Iyer, I.Mathakiya, A.Shah, A.Rakshit. // Terpolymers of acrylamide, acrylic acid and acrylonitrile: further characterization and biodegradation studies // Pol. International. – 2000. – V.49. – P.685-690.

- [23] I.Mathakiya, V.Vangani, A.Rakshit. // Terpolymerization of acrylamide, acrylic acid, and acrylonitrile: synthesis and properties // J. Appl. Pol. Science. – 1998. – V.69. – P.217-228.
- [24] A.Brar, K.Dutta. // Microstructure and compositional sequence determination of acrylonitrile/acrylic acid copolymers by NMR spectroscopy // Europ. Pol. J. – 1998. – P.1585-1597.
- [25] A.Brar, K.Dutta, G.Kapur. // Complete spectral assignments and microstructures of photopolymerized acrylonitrile/methacrylic acid copolymers by NMR spectroscopy // Macromolecules. – 1995. – V.28. – P.8735.
- [26] N.Grassie, I.McNeill. // Thermal degradation of polymethacrylonitrile. Part II. The coloration reaction // J. Pol. Science. – 1958. – V.27. – P.207-218.
- [27] S.Nacamura, T.Otace, K.Matsuzaki. // Thermal behavior of polymethacrylonitrile // J. Appl. Pol. Sci. – 1972. – Vol.16. – P.1817-1825.
- [28] A.Nagata, K.Ohta, R.Iwamoto. // Infrared spectroscopic study of the structural change of polymethacrylonitrile following heat-treatment and subsequent treatment with water // Macromol. Chem. Phys. – 1996. – V.197. – P.1959-1971.
- [29] Ziegenberg K., Klesper E. // Copolymere aus methacrylsäure und dimethacryloimid und die abhängigkeit ihrer NMR-spektren vom neutralisationsgrad // Makromol. Chem. – 1983. – B.24. – №184. – S.1705-1726.
- [30] Патент № 3627711 США. Foamable synthetic resin composition. Опубликовано: 14.12.1971.
- [31] Патент № 3708444 США. Foamed and foamable copolymers. Опубликовано: 01.02.1973.
- [32] Патент № 1494308 Германия. Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylimid. Опубликовано: 30.01.1969.
- [33] Патент № 1045229 Великобритания. Foamable thermoplastic synthetic resins. Опубликовано: 12.10.1966.
- [34] Патент № 1645231 Германия. Verfahren zur Herstellung von schäumbaren Kunststoffen. Опубликовано: 22.10.1970.

- [35] Патент № 2041736 Германия. Verfahren zur Herstellung von Folien und Fasern aus Polymethacrylimid. Опубликовано: 24.02.1972.
- [36] Патент № 1346676 Великобритания. Foamable synthetic resins. Опубликовано: 13.02.1974.
- [37] Патент № 1183152 Великобритания. Foamable Synthetic Resins. Опубликовано: 04.03.1970.
- [38] Патент № 3553160 США. Heat stable methacrylonitrile methacrylic acid copolymers. Опубликовано: 05.01.1971.
- [39] Патент № 3734870 США. Preparation of foamed bodies using a urea blowing agent. Опубликовано: 22.05.1973.
- [40] Патент № 5698605 США. Flame-resistant polymethacrylimide foams. Опубликовано: 16.12.1997.
- [41] Заявка № 2005/0090568 США. POLYMETHACRYLIMIDE PLASTIC FOAM MATERIALS WITH REDUCED INFLAMMABILITY IN ADDITION TO A METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF. Опубликовано: 28.04.2005.
- [42] Международная заявка WO 2004024806. NOVEL, FLAME-RESISTANT POLYMETHACRYLIMIDE FOAMS AND METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF. Опубликовано: 25.03.2004.
- [43] Патент № 6670405 США. Method for producing block-shaped polymethacrylimide foamed materials. Опубликовано: 30.12.2003.
- [44] Патент № 3489700 США. Process for producing a multicellular synthetic resin structure. Опубликовано: 13.01.1970.
- [45] Патент № 3673129 США. Synthetic resin multicellular product whose main component is acrylonitrile and process for preparation thereof. Опубликовано: 27.06.1972.
- [46] T.Liu, Y.Zheng, G.Zhang, T.Chen. // Application of photo initiation copolymerization during the preparation of polymethacrylimide copolymer foam // J. Of Applied Polymer Sci. – 2009. – V.112 – P. 3041-3047.

- [47] Патент № 62-286534 Япония. Manufacture of thermal expansion microcapsule. Опубликовано: 12.12.1987.
- [48] Патент № 6235394 США. Heat-expandable microcapsules, process for producing the same, and method of utilizing the same. Опубликовано: 2001.
- [49] Патент № 6984347 США. Thermo-expansive microcapsules and their application. Опубликовано: 10.01.2006.
- [50] Патент № 6235800 США. Heat-expandable microcapsules and method of utilizing the same. Опубликовано: 22.05.2001.
- [51] Патент № 5536756 США. Thermo expandable microcapsule and production. Опубликовано: 16.07.1996.
- [52] Патент № 6509384 США. Chemical product and method. Опубликовано: 21.01.2003.
- [53] Патент № 7252882 США. Thermally foamable microsphere and production process thereof. Опубликовано: 7.08.2007.
- [54] Европейская заявка № 1964903. HEAT-EXPANDABLE MICROSPHERES, PROCESS FOR PRODUCTION OF THE SAME AND USES THEREOF. Опубликовано: 03.09.2008.
- [55] Дятлов В.А., Киреев В.В., Прудсков Б.М., Тимошенко Н.В., Филатов С.Н. // Синтез сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты в водных средах // Пластические массы. – 2012. – № 6. – С. 27-31.
- [56] Гребенева Т.А., Дятлов В.А., Прудсков Б.М., Колотилова Н.В., Киреев В.В. // Особенности термоллиза сополимеров акрилонитрила с метакриловой кислотой. // Пластические массы. – 2011. – № 7. – С. 16-20.
- [57] Дятлов В.А., Тимошенко Н.В., Коледенков А.А., Гребенева Т.А., Киреев В.В., Рустамов И.Р. // Влияние строения основной цепи полиакрилимидообразующих сополимеров на предельную степень термической имидизации // Высокомолекулярные соединения. – 2013. – Серия Б. – Т.55. – № 5. – С. 562-567.

- [58] Зайберт Г., Чумин О. // Пены на основе ПМИ: высокие технологии для авиастроения // Пластикс. – 2006. – №7-8. – С.46-48.
- [59] Кремер Р., Рос М., Чумин О. // ПМИ-пены против нагрузок и изгибов // Пластикс. – 2007. – №5. – С.37-38.
- [60] H.Seibert. // Application for PMI foams in aerospace sandwich structures // REINFORCEDplastics. – 2004. – №5. – S.44-48.
- [61] A.Jacob. // Sandwich solutions // REINFORCEDplastics. – 2004. – №5. – S.30-33.
- [62] M.Roth, Dr.-Ing. // Manufacturing, design and testing of A-stringer stiffened CFRP-shells // J.Sandwich Structures and Materials. – 2007. – V.9. – №3. – P.27-28.
- [63] R.Kramer, M.Roth. // Experimental and numerical analysis of hollow and foam-filled A-stringer/A-former under axial compression load and bending moment // J.Sandwich Structures and Materials. – 2007. – V.9. – №3. – P.197-208.
- [64] Q.Li, R.Mines, R.Birch. // The crush behaviour of Rohacell-51WF structural foam // Intern. J. Solids and Structures. – 2000. – V.37. – P.6321-6341.
- [65] V.Rizov, A.Shipsha, D.Zenkert. // Indentation study of foam core sandwich composite panels // Composite Structures. – 2005. – V.69. – P.95-102.
- [66] N.Daphalapurcar, J.Hanan, N.Phelps, H.Bale, H.lu. // Tomography and simulation of microstructure evolution of a closed-cell polymer foam in compression // Mechanics of Advanced Materials and Structures. – 2008. – V.15. – P.594-611.
- [67] Патент № 4939019 США. Compositions and process for producing foam plastics. Опубликовано: 03.07.1990.
- [68] Патент № 3513112 США. Process for producing multicellular synthetic resin structures. Опубликовано: 19.05.1970.
- [69] G.Cameron, D.Grant, N.Grassie, J.Lamb, I.McNeill. // Copolymerization of methacrylic acid esters with methacrylonitrile //J. Pol. Science. – 1959. – V.36. – P.173-182.

- [70] Д.В.Циценайте, С.М.Нугарайте, Г.И.Баёрас. // Получение водорастворимых сополимеров метакрилонитрила и метакриловой кислоты в водно-диметилформамидной среде // Физ.-хим. основы синтеза и переработки полимеров. – 1977. – Вып.2. – С.17-19.
- [71] Д.В.Циценайте, О.Ю.Якубаускайте, Г.И.Баёрас. // Влияние смешанного растворителя диметилформамид – вода на кинетику сополимеризации акриловой кислоты и акрилонитрила // Физ.-хим. основы синтеза и переработки полимеров. – 1977. – Вып.2. – С.14-16.
- [72] Г.И.Баёрас, Г.В.Гусакова, Р.Ю.Макушка и др. // Роль комплексообразования при гомо- и сополимеризации метакрилонитрила и акриловой кислоты в растворах диметилсульфоксид – вода // ВМС, серия А. – 1983. – Т.25. – №7. – С.1496-1504.
- [73] Г.И.Баёрас, Р.Ю.Макушка. // Влияние протолитической среды сополимеризации на композиционную неоднородность сополимеров метакрилонитрила и акриловой кислоты // Физ.-хим. основы синтеза и переработки полимеров. – 1980. – Вып.5. – С.20-23.
- [74] Р.Ю.Макушка, Г.И.Баёрас, С.М.Будрене, М.З.Балявичюс. // Активность акрило-, метакрило- и кротононитрилов в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации // ВМС, серия А. – 1987. – Т.29. – №4. – С.685-691.
- [75] Г.И.Баёрас, Т.Н.Алишаускене, Н.Н.Славницкая и др. // Влияние гексаметилфосфортриамида и воды на гомополимеризацию акриловой и метакриловой кислот и их сополимеризацию с метакрилонитрилом // ВМС, серия Б. – 1981. – Т.23. – №2. – С.86-89.
- [76] Liu T., Zhang G.-C., Chen T., Shi X.-T., Zhang C. // Mechanical properties of methacrylic acid/acrylonitrile copolymer foam // Polymer Engineering and Science. – 2007. – P.314-322.
- [77] Патент № 4139685 США. Method for the preparation of polyacrylimide and polymethacrylimide foams. Опубликовано: 1979.

- [78] Патент № 4187353 США. Foamable polymer material, Guenter Schroeder. Опубликовано: 1980.
- [79] Патент № 4205111 США. Laminates comprising a foamed polyimide layer. Опубликовано: 27.05.1980
- [80] Патент № 4665104 США. Foamable synthetic resin compositions. Опубликовано: 12.05.1987.
- [81] Патент № 4576971 США. Flame-retarded polyacrylamide or polymethacrylimide synthetic resin foam. Опубликовано: 18.03.1986.
- [82] Патент № 04170408 Япония. New Foamed plastics and production thereof. Опубликовано: 18.06.1992.
- [83] Патент № 5225449 США. EXPANDABLE PLASTICS AND THEIR FOAMS. Опубликовано: 06.07.1993.
- [84] Патент № 361573 СССР. Способ получения пенопластов. Опубликовано: 07.12.1972.
- [85] Заявка № 2007077442 США. Thermostable microporous polymethacrylimide foams. Опубликовано: 05.04.2007.
- [86] Патент № 7169339 США. Method for producing polymethacrylimide foams. Опубликовано: 30.01.2007.
- [87] Заявка № 10052239 Германия. Zusammensetzungen zur Herstellung von Poly(meth)arylimid-Schaumstoffen mit verminderter Entflammbarkeit, Poly(meth)acrylimid-Formmassen, Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe sowie Verfahren zur Herstellung. Опубликовано: 02.05.2002.
- [88] Патент № 5928459 США. Process for the production of polymethacrylimide foam materials. Опубликовано: 27.07.1999.
- [89] Заявка 10212235 Германия. Polymethacrylimid foams, methods to the production and application of the foams. Опубликовано: 2003.
- [90] Патент № 2292363 Россия. METHODS OF PRODUCTION OF THE COPOLYMERS FROM NONSATURATED MONOCARBOXYLIC ACID AND THE DERIVATIVE OF THE MONOUNSATURATED CARBOXYLIC ACID

AND THE MATERIAL PRODUCED BY THE GIVEN METHODS. Опубликовано: 27.01.2007.

[91] Патент № 4740530 США. Method for foaming synthetic resin bodies with microwave or high frequency energy. Опубликовано: 26.04.1988.

[92] Патент № 4387066 США. Method of making a foamed resin sheet. Опубликовано: 07.06.1983.

[93] Патент № 2114524 Германия. VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHAUMSTOFFEN MIT ERHOEBTER FESTIGKEIT. Опубликовано: 12.07.1973.

[94] Заявка № 4324904 Германия. Process for producing a thermoplastic polymeric foam. Опубликовано: 26.01.1995.

[95] Патент № 4036052 Германия. Stress relaxation in blocks of poly-methacryl-imide foam - by heating block surfaces to 75-180 deg. C at rate so inside temp. does not exceed 70 deg. C. then cooling to room temp. Опубликовано: 14.05.1992.

[96] Патент № 4003637 Германия. Moulding curved e.g. poly:methacryl:imide foam - using flat sheet of rigid foam by covering with glass cloth and thicker similar foam, thermo-forming, cooling and removing ancillary layers. Опубликовано: 08.08.1991.

[97] Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по химии ВМС. М. – Высшая школа. – 1984. – 224 с.

[98] Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. // Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управления ростом полимерной цепи // Успехи химии. – 2001. – Т.70. – Вып.5. – С.486 – 510.

[99] S.Bahrami, P.Bajaj, K.Sen. // Thermal behavior of acrylonitrile carboxylic acid copolymers // J. Appl. Pol. Sci. – 2003. – Vol.88. – P.685-698.

[100] С.П. Дорофеев, П.А. Окунев, О.Г. Тараканов. // Пенопласты из сополимеров акрилонитрила // Пласт. массы. – 1972. – №8. – С.25-26.

[101] С.П. Дорофеев, П.А. Окунев, О.Г. Тараканов. // Новый пеноматериал – пенополиакрилонитрил // Пласт. массы. – 1972. – №8. – С.52-53.

- [102] Митрофанов А.Д., Мамонтов В.М., Окунев П.А. // Термостойкие пенопласты на основе сополимера акрилонитрила с акриловой кислотой // Тез. Докл. II Всесоюзн. Совещания «Новые способы получения газонаполненных полимеров и области их применения» (г. Владимир, 24-26 окт. 1978 г.). – С. 146-148.
- [103] Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М. – Химия. – 1987. – 256 с.
- [104] Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое руководство. / пер. с англ. К.х.н. Куплетская Н.Б., Эпштейн Л.М. Под ред. к.х.н. Мальцева А.А. – М. – Мир. – 1965. – 216 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ



ГАЗДЕВАЙС

Закрытое акционерное общество



д. Ащерино, промбаза ОАО «Стройтрансгаз», Ленинский район, Московская область, 142717,
тел. (498) 657-81-42, факс (498) 657-81-52, e-mail: secretar@gazdevice.ru, www.gazdevice.ru
ОКПО45737844, ОГРН1025700767696, ИНН/КПП15003024552/500301001

06.09.2012 № 2-430
на № _____ от _____

Генеральному директору
ФГУП НИИ Полимеров
Луконину В.П.

606000, Россия, г. Дзержинск,
Нижегородской обл.
Тел.: (8313)25-25-25, 25-50-00
Факс: (8313)27-10-81, 26-13-18

Уважаемый Вадим Павлович!

Сообщаем Вам, что вспененный материал, разработанный в ФГУП НИИ Полимеров, прошел положительные испытания в НКТБ «Пьезоприбор» в качестве согласующегося слоя разрабатываемых для нас ультразвуковых преобразователей.

Предлагаем Вам рассмотреть возможность производства и поставки в адрес НКТБ «Пьезоприбор» г. Ростова-на-Дону указанного вспененного материала со следующими техническими характеристиками:

- плотность: 50 – 100 кг/м³;
- прочность при сжатии (10% деформации): 0,5 – 1,5 МПа;
- рабочая температура - до 180°C.

Вспененный материал просим изготовить в виде таблеток, изготавливаемых термоформованием, с диаметром 17 мм и толщиной 3 мм в количестве 2000 шт. Поверхности таблеток должны быть гладкими.

В процессе изготовления опытных партий, возможно, потребуется некоторая корректировка параметров.

С уважением,
Технический директор

В.А. Бородин

Исп.: Денисов С.А.
Т./ф (498) 657-41-67



ИМЦ Концерна «ВЕГА»®

Открытое акционерное общество
«Инженерно-маркетинговый центр Концерна «Вега»

Ул. Балтийская, д. 14, Москва, 125190

Тел.: (495) 787-43-81, факс: (499) 151-55-01, e-mail: mail@imc-vega.ru, http://www.imc-vega.ru, http://имцвега.рф
ОКПО 17660092, ОГРН 1037743058803, ИНН/КПП 7743084892/774301001

24.03.15 № 47/13-353

На № _____ от _____

Генеральному директору ФГУП
«НИИ химии и технологии полимеров
имени академика В.А.Каргина
с опытным заводом»

В.П.Луконину

Уважаемый Вадим Павлович!

Сообщаем Вам, что вспененный поли(мет)акрилимидный материал, разработанный в ФГУП «НИИ полимеров», прошел испытания в ОАО «ИМЦ Концерна «Вега» с положительными результатами и планируется к применению в элементах конструкций авиационной техники.

В частности, экспериментальные образцы пенопластов с плотностью 90 - 100 кг/м³ при повышенных температурах (до 180⁰С) показали высокие прочностные характеристики (при сжатии более 0,5 МПа). В сочетании с хорошими радиотехническими характеристиками разработанные пеноматериалы перспективны для применения в качестве легких заполнителей многослойных конструкций радиотехнического назначения, разрабатываемых на нашем предприятии.

Заместитель генерального
директора по науке



Н.С. Колпаков

Лебедев С.Р.
(495) 995-55-58, доб.2218

Министерство образования и науки Российской Федерации
Фонд содействия развитию малых форм предприятий
в научно-технической сфере

ПОЧЕТНАЯ ГРАМОТА

НАГРАЖДАЕТСЯ

Жоржикенко

Гавен Владимирова

Победитель(и) программы «Участник Молодежного
Научно-Инновационного Конкурса» («У.М.Н.И.К.»)

Председатель
Наблюдательного совета
Генеральный директор
Фонда содействия развитию
малых форм предприятий
в научно-технической сфере



И.М. Бортник

С.Г. Поляков





ГРАМОТА

I место

Награждается

сотрудник НИИ химии и технологии полимеров им.
академика В.А. Каргина

Корниенко Павел Владимирович

за доклад на Четырнадцатой конференции молодых
ученых – химиков Нижегородской области
(17 – 19 мая 2011 г.)

Декан химического факультета ННГУ
д.х.н., профессор

Гущин А.В.

