Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Сафонов Антон Николаевич

Газонаполненные конструкционные материалы на основе имидсодержащих полимеров

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в отделе радикальной полимеризации акционерного общества «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом»

Научный руководитель:	**Ширшин Константин Викторович**, доцент, доктор химических наук, заместитель генерального директора по научным исследованиям и разработкам общества с ограниченной ответственностью «Компания Хома»
Официальные оппоненты:	**Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич,** профессор, доктор технических наук, исполняющий обязанности заведующего кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»
	Косенко Екатерина Александровна, доцент, доктор технических наук, доцент кафедры «Производство и ремонт автомобилей и дорожно-строительных машин» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»
Ведущая организация:	Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова»

Защита диссертации состоится «26» июня 2025 года в 16.00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте http://www.muctr.ru федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Автореферат разослан «____» _____ 2025 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.05

доктор химических наук, доцент Ю.В. Биличенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Конструкционные вспененные материалы в настоящее время широко используются в качестве легкой сердцевины при создании большинства современных многослойных композитных конструкций, применяемых в аэрокосмической, ветроэнергетической, морской и автомобильной промышленности. Основными преимуществами композитных деталей такого типа являются их высокая прочность и жесткость в сочетании с низкой плотностью, что позволяет снизить вес готовых деталей. Изготовление композитных деталей конструкционного назначения с использованием пенопласта в качестве легкого заполнителя часто проводится при повышенных температурах, что накладывает определенные ограничения на выбор материалов.

В качестве конструкционных газонаполненных полимерных материалов, удовлетворяющих указанным требованиям, чаще всего используются и поли(мет)акрилимидные (П(М)И) и полимер-полимерные поливинилхлоридные (ПВХ) пенопласты. П(М)И пенопласты в промышленности получают термообработкой блочных сополимеров (мет)акрилонитрила ((М)АН) и метакриловой кислоты (МАК) и выпускают под торговыми марками ROHACELL® (Evonik, Германия) и Акримид® (АО «НИИ Полимеров», Россия). Они обладают высокой удельной прочностью и термостойкостью (максимальная температура эксплуатации до 220 °С) благодаря наличию в структуре жестких имидных циклов. Наряду с определенными достоинствами, технология их получения имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что максимальные размеры листов пенопластов ограничены размерами и формой блоков исходных сополимеров, что делает затруднительным использование такого материала при изготовлении изделий больших габаритов. Данное ограничение возможно преодолеть при использовании в качестве «сырьевого» компонента не блочного, а порошкообразного сополимера.

ПВХ пенопласты получают путем введения в матрицу ПВХ различных реакционноспособных соединений, способных к образованию сшитых трехмерных сеток. Наиболее известными представителями данного класса пенопластов являются зарубежный материал торговой марки Divinylcell® (DIAB, Швеция) с максимальной температурой эксплуатации до 90 °С, а также отечественный материал торговой марки ПХВ-1 (максимальная температура эксплуатации до +60 °С), который значительно

уступает своему зарубежному конкуренту как по физико-механическим, так и по температурно-деформационным свойствам. Одним из возможных путей повышения эксплуатационных характеристик материала может стать введение в полимерную матрицу фрагментов, повышающих теплостойкость материала, например, имидных.

Поэтому исследование закономерностей синтеза термостойких газонаполненных конструкционных материалов на основе ПВХ и сополимеров АН-МАК и создание на этой базе современных технологий их получения являются актуальными задачами.

Степень разработанности. Синтез конструкционных пенопластов на основе ПВХ был предложен еще в первой половине двадцатого века. С тех пор было опубликовано значительное количество работ, посвященных модификации таких пенопластов с целью повышения прочностных и температурных показателей материала. Для этого в большинстве работ авторы предлагали вводить в матрицу ПВХ ангидриды различного строения, в том числе в сочетании с изоцианатами. Если роль ангидридов в этих процессах исследована к настоящему времени достаточно подробно, то влияние изоцианатов (их природы, строения и концентрации) на свойства пенопластов остается практически не изученным. Подавляющее большинство работ в области синтеза П(М)И пенопластов посвящены изучению влияния строения и соотношения исходных мономеров в системе (М)АК-(М)АН на состав и микроструктуру блочных сополимеров на их основе. Закономерности процесса вспенивания и влияния на этот процесс различных факторов остаются до настоящего времени практически не изученными.

Цель работы. Целью диссертационной работы является разработка научно-технических основ получения имидсодержащих термостойких газонаполненных конструкционных материалов на основе ПВХ и сополимеров АН-МАК.

Задачи работы. В соответствии с поставленными целями решались следующие задачи:

1. Изучение влияния природы и концентрации реакционноспособных изоцианатов на формирование структуры, основные физико-механические и температурно-деформационные характеристики газонаполненных материалов на основе ПВХ полимерной матрицы.

2. Определение влияния концентрации вспенивающего агента азобисизобутиронитрила (АИБН) на физико-механические свойства пенопласта на основе ПВХ.

3. Исследование процесса пенообразования порошкообразных сополимеров АН-МАК. Оценка влияния параметров процесса термической обработки сополимеров на формирование структуры полимерного материала.

4. Изучение влияния способа формирования ячеистой структуры посредством вспенивания порошкообразных сополимеров АН-МАК на морфологию, физико-механические и температурно-деформационные свойства П(М)И пенопластов.

Научная новизна:

1. Впервые показано влияние природы и концентрации изоцианатов на формирование химической структуры газонаполненных материалов на основе ПВХ, их основные физико-механические и температурно-деформационные характеристики.

2. Методом ИК-спектроскопии доказано образование в полимерной матрице пенопластов на основе ПВХ и изоцианатов фрагментов уретониминов и имидов.

3. Определено влияние вспенивающего агента (АИБН) в исследованных системах на физико-механические свойства пенопласта.

4. Получены и охарактеризованы П(М)И газонаполненные материалы на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК. Установлена связь способа получения пенопластов с их морфологией и физико-механическими свойствами.

5. Впервые показано влияние условий термической обработки порошкообразных сополимеров АН-МАК на процесс пенообразования и формирование структуры получаемых П(М)И пенопластов.

Теоретическая и практическая значимость. Разработаны рецептуры и условия получения ПВХ пенопластов, обладающих повышенными температурно-деформационными свойствами. Определены оптимальные условия процесса термической обработки порошкообразных сополимеров АН-МАК, позволяющие получать П(М)И пенопласты на их основе в диапазоне плотностей от 60 до 170 кг/м^3. Предложенная технология с использованием порошкообразных (мет)акриловых сополимеров позволяет получать вспененные детали сложной формы без использования последующих процессов механической обработки и склейки. На основе экспериментальных данных, полученных в процессе изучения вспенивания блочных

(мет)акриловых сополимеров, предложена методика определения кратности вспенивания ($K_{ВСП}$) для материалов такого типа. Полученные в работе закономерности в дальнейшем будут использованы при разработке термически стабильных пенопластов конструкционного назначения.

Методология и методы исследования. Получение пеноматериалов в данной работе осуществлялось на специализированном оборудовании для переработки пластмасс с использованием специально изготовленных пресс-форм. Анализ полученных материалов основан на комплексном подходе к изучению их химических, физико-механических и температурно-деформационных свойств, который заключается в использовании ряда современных теоретических и экспериментальных методов исследования. При выполнении данной диссертационной работы были применены следующие методы исследования такие как, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), термогравиметрический (ТГА) и термомеханический (ТМА) анализы. Также была проведена серия прочностных испытаний пенопластов согласно государственным стандартам РФ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние природы реакционноспособных изоцианатов на формирование полимерной матрицы газонаполненных материалов на основе ПВХ.
2. Синтез П(М)И газонаполненных материалов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК.
3. Влияние параметров процесса термической обработки на процесс пенообразования, формирование ячеистой и химической структур вспененных материалов на основе порошкообразного сополимера АН-МАК.
4. Исследование физико-механических и температурно-деформационных свойств полученных вспененных материалов.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов и сформулированных на их основе выводов подтверждаются выполнением работы с использованием современных экспериментальных и аналитических подходов и методов, а также основываются на изучении и анализе научно-технической литературы по химии и технологии термостойких пенопластов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: XXII и XXIII международные научно-технические конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (Обнинск, 2019 г. и 2024 г.); International conference «Materials science of the future: research, development, scientific training» (Нижний Новгород, 2020 г.); XVII и XVIII Международные научно-практические конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения (Нальчик, 2021 г. и 2022 г.); Международная научно-техническая молодежная конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» (Томск, 2022 г.); XXVI Всероссийская конференция молодых ученых-химиком (с международным участием) (Нижний Новгород, 2023 г.); XXXIII Российская молодёжная научная конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2023 г.); Региональная молодежная научно-техническая конференция «Научные перспективы-2023» (Дзержинск, 2023 г.); Девятая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры – 2024» (Москва, 2024 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 3 статьи в научных журналах, включенных в перечень ВАК. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 10 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Получен 1 патент РФ на изобретение.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений, списка литературы и приложений. Общий объем работы 104 страницы, включая 10 таблиц, 24 рисунка, библиографию из 136 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи исследования, раскрыта степень новизны, основные положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава представляет собой анализ и систематизацию литературы, посвященной синтезу и свойствам имидсодержащих пенопластов. Подробно

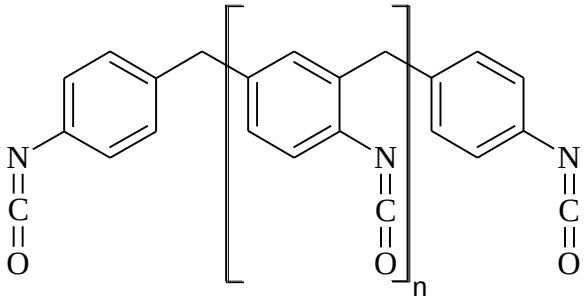
рассмотрены технологические и рецептурные особенности получения материалов на основе ПВХ и (мет)акриловых сополимеров. На основании проведенного анализа сделаны выводы и поставлены задачи научного исследования.

Во второй главе приведено описание объектов, используемого оборудования и методик для получения имидсодержащих пенопластов. Описаны химические и инструментальные методы анализов, а также физико-механические и температурно-деформационные методы испытаний полученных материалов.

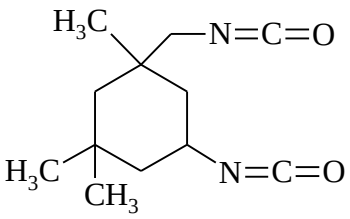
В третьей главе приведены результаты исследований и их анализ.

3.1 Получение газонаполненных материалов на основе ПВХ

В первой части работы были изучены особенности получения имидсодержащих пенопластов на основе ПВХ, ангидридов карбоновых кислот (гексагидрофталевого (ГГФА) и изометилтетрагидрофталевого (ИМТГФА)) и изоцианатов ароматической (ПИЦ) и циклоалифатической (ИФДИЦ) природы (рисунок 1).



Полиизоцианат (ПИЦ)



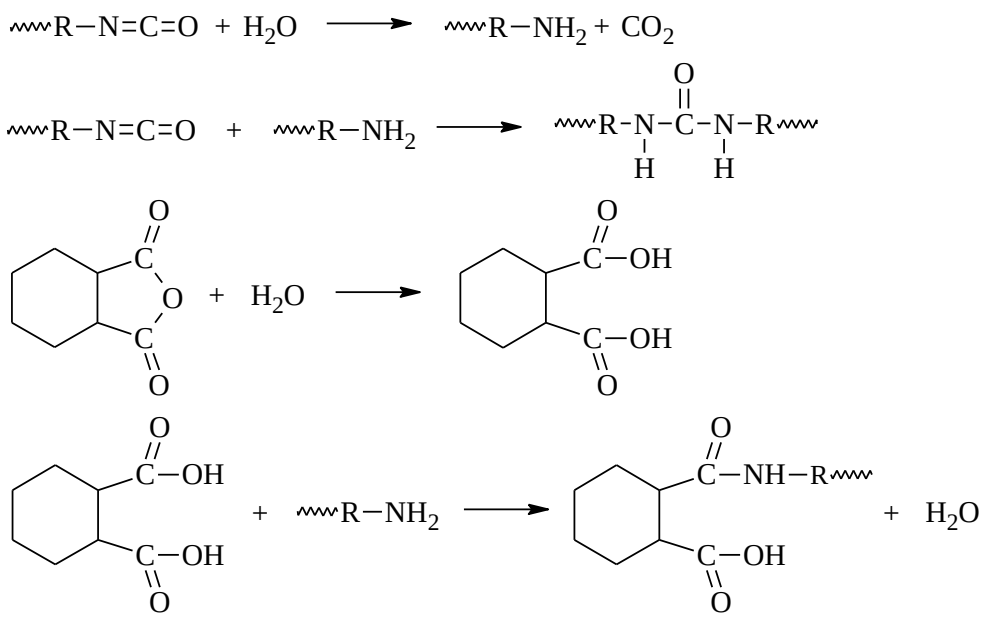
Изофорондиизоцианат (ИФДИЦ)

Рисунок 1 – Структурные формулы изоцианатов

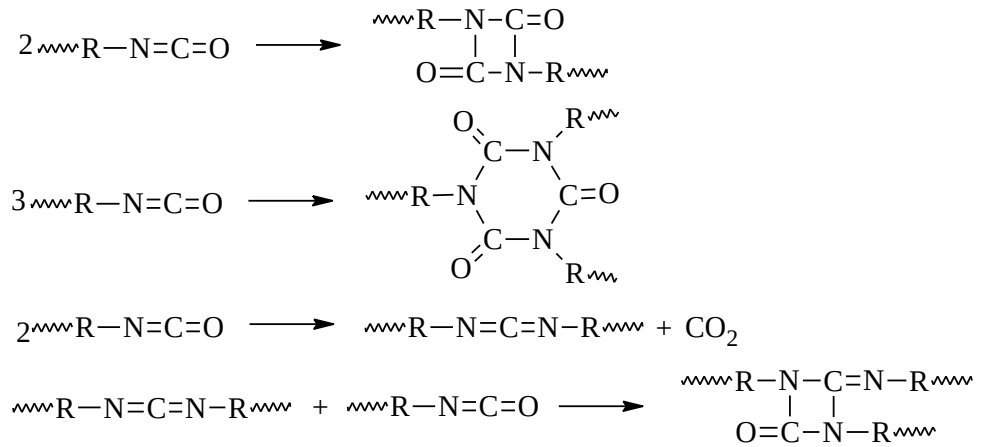
Таблица 1 – Содержание изоцианатов (ПИЦ и ИФДИЦ) в реакционных смесях в различных опытах. [ПВХ] = 100 масс.ч., [ГГФА] = 5 масс.ч., [ИМТГФА] = 5 масс.ч., [АИБН] = 8 масс.ч.

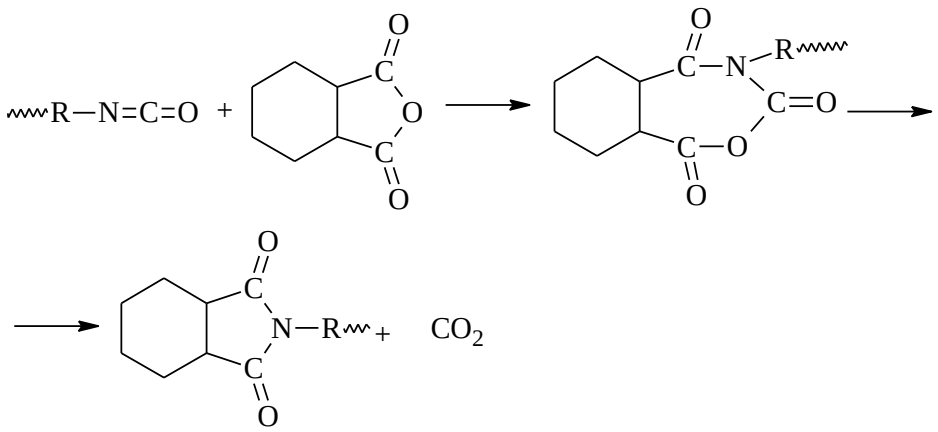
№ опыта	[ПИЦ], масс.ч.	[ИФДИЦ], масс.ч.	[-NCO$_{ПИЦ}$]/ [-NCO$_{ИФДИЦ}$]
1	-	76,0	0/1
2	22,5	57,0	0,25/0,75
3	45,0	38,0	0,5/0,5
4	67,5	19,0	0,75/0,25
5	90,0	-	1/0

Технология получения исследуемых пенопластов основана на получении полупродуктов методом термопрессования пластизоля при температуре 170-175 °С и их последующего вспенивания в камере тепла и влаги. В условиях экспериментов полимерная матрица пенопластов может формироваться за счет протекания различных процессов с участием молекул изоцианата, ангидрида и воды, приводящих к образованию первичных аминов (реакция 1), дизамещенной мочевины (реакция 2), карбоновых кислот (реакции 3) и амидов (реакции 4).



Возможны также различные межмолекулярные взаимодействия изоцианатов, приводящие к образованию димеров (реакция 5), тримеров (реакция 6) и карбодиимидов (реакция 7). Последние могут образовывать уретонимины (реакция 8). Взаимодействие же изоцианатов и ангидридов приводит к получению производных сукцинимидов, которое происходит через образование семичленного циклического интермедиата (реакция 9).





(9)

Методом ИК-спектроскопии (рисунок 2) установлено, что в пенопластах на основе ПИЦ, ИФДИЦ или их смесей присутствуют полосы, относящиеся к колебаниям связей C–N–C имидной группы и различным колебаниям амидных групп (таблица 2).

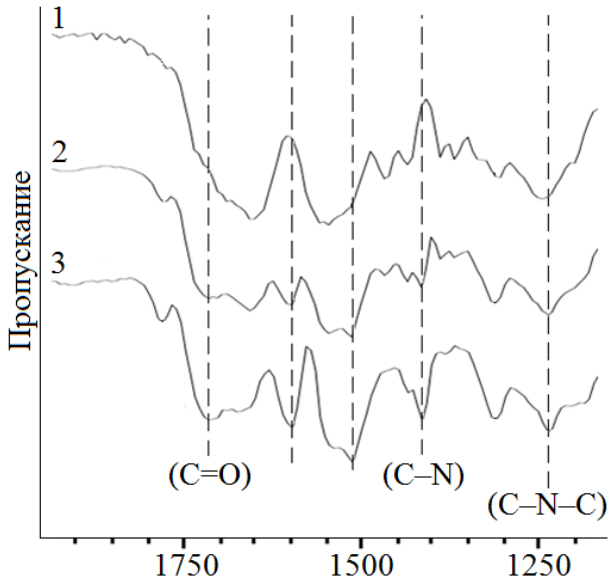


Рисунок 2. ИК-спектры образцов ПВХ пенопластов. [RNCO$_{ПИЦ}$], %: 0 (1), 50 (2) и 100 (3).

Таблица 2 – Структурные фрагменты в ИК-спектрах ПВХ пенопластов

Структурные фрагменты	Волновые числа, см$^{-1}$
C–N–C имидной группы	1245 – 1225
C–N st имидных колец	~1411
C=O st в имиде	1740 – 1670
Валентные колебания ароматического кольца	1600 – 1575 1525 – 1475
C=O st (Амид I)	1680 – 1630 1700 – 1665
Составные частоты NH δ, C–N δ (Амид II)	1570 – 1515 1550 – 1510
NH δ, C–N υ (Амид III)	1300 – 1260
C=N st в иминах	1690 – 1480

В спектрах полимеров, полученных с использованием ПИЦ, помимо валентных колебаний ароматического кольца, присутствуют также валентные колебания C–N связи имидных колец, валентные колебания C=N связей иминов и валентные колебания C=O имидной группы. Интенсивность перечисленных выше полос в ИК-спектрах пенопластов возрастает с увеличением содержания в них доли ароматического изоцианата, что связано с протеканием реакций, характерных в большей степени для ароматических изоцианатов. Так, колебания C=N связей иминов указывают на то, что молекулы ПИЦ вступают в реакцию с карбодиимидами с образованием фрагментов

уретониминов (реакция 8). Полосы, относящиеся к валентным колебаниям C–N связи имидных колец, валентным колебаниям C=O имида и колебаниям C–N–C имидной группы указывают на протекание реакции между ПИЦ и ангидридами с образованием имидных фрагментов (реакция 9). Увеличение доли ПИЦ приводит к заметному росту физико-механических свойств пенопластов (таблица 3).

Таблица 3 – Характеристики полученных ПВХ пенопластов

№ опыта*	Кажущаяся плотность, ρ (кг/м^3)	Прочность при сжатии, σ (МПа)
1	42,5	0,34
2	47,0	0,50
3	53,0	0,60
4	58,5	0,76
5	62,7	0,87

*номера опытов соответствуют номерам опытов в таблице 1.

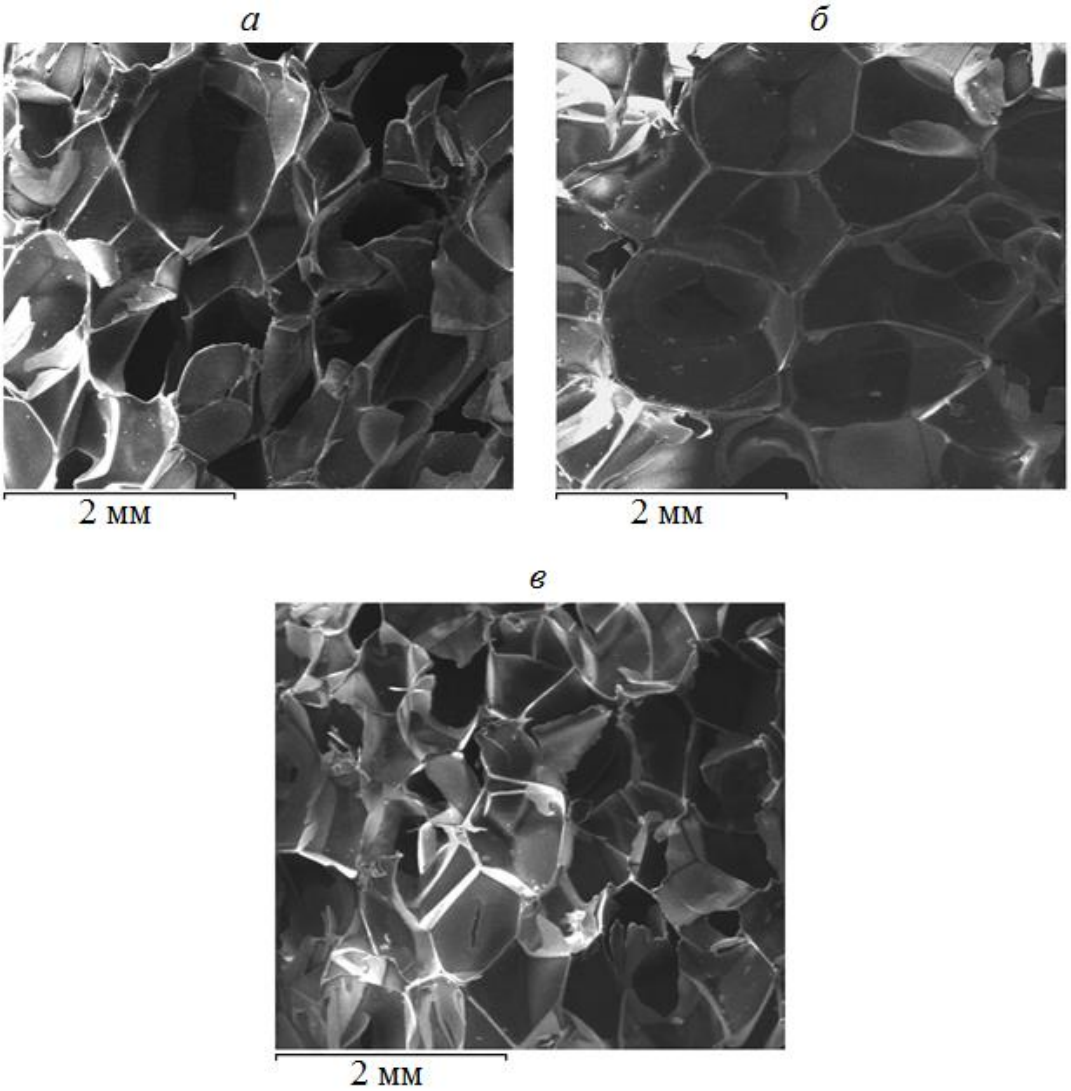


Рисунок 3 – Микрофотографии образцов ПВХ пенопласта. [-NCO$_{ПИЦ}$] / [-NCO$_{ИФДИЦ}$]: 0/1 (а), 0,5/0,5 (б) и 1/0 (в).

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было показано, что все пенопласты обладают закрытоячеистой структурой с относительно крупными размерами ячеек, которые составляют от 980 до 1350 мкм (рисунок 3*а*-3*в*). У пенопластов, синтезированных на основе ПИЦ (рисунок 3*в*), размер ячеек заметно меньше, чем у пенопластов, синтезированных с использованием ИФДИЦ (рисунок 3*а, 3б*). Такое уменьшение размера ячеек может быть связано с меньшей вязкостью пластизоля, полученного на основе ИФДИЦ.

Установлено, что стабильное насыщение полимерной матрицы газом и получение изотропной ячеистой структуры пенопласта наблюдается при концентрации АИБН от 3 до 14 масс.ч. При концентрации вспенивающего агента менее 3 масс.ч. возникают трудности в процессе вспенивания материала из-за недостаточной концентрации газовой фазы, необходимой для преодоления высокой жесткости полимерной матрицы, а при концентрации более 14 масс.ч. наблюдается появление анизотропии ячеистой структуры, а также разрушение полимерной матрицы (разрывы и трещины). Эти данные свидетельствуют о наличии критических минимальных и максимальных концентрациях АИБН для исследуемой системы. Увеличение доли ПВХ также приводит к росту физико-механических показателей пеноматериалов (рисунок 4).

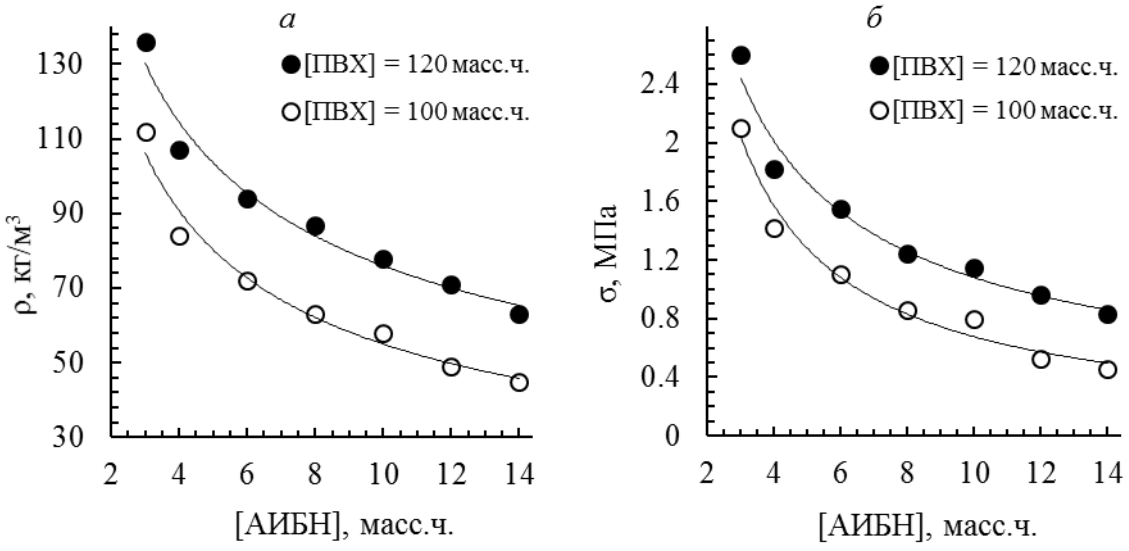


Рисунок 4 – Зависимость кажущейся плотности (*а*) и напряжения при 10%-ной относительной деформации сжатия (*б*) образцов ПВХ пенопластов от концентрации АИБН. [ПИЦ] = 90 масс.ч., [ИМТГФА] = 5 масс.ч., [ГГФА] = 5 масс.ч.

Методом ТМА установлено (рисунок 5*а*), что материал на основе ПИЦ имеет более высокую температуру стеклования (123,8 °С) по сравнению с материалом на основе ИФДИЦ (83,9 °С).

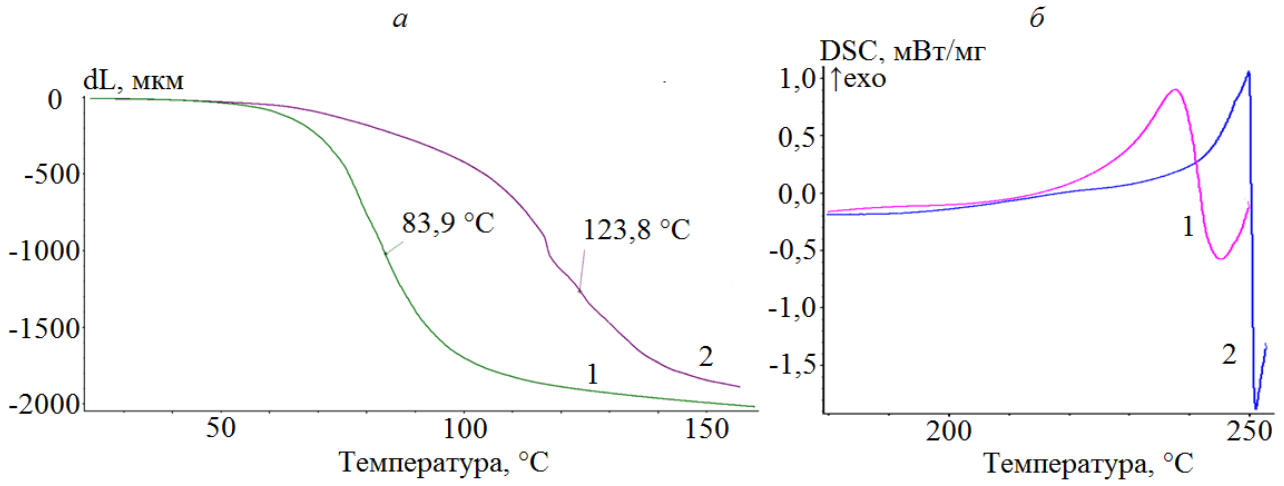
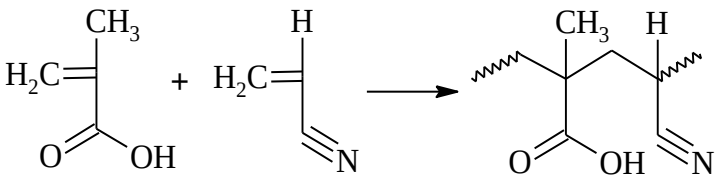


Рисунок 5 – Кривые ТМА (*а*) и ДСК (*б*) образцов ПВХ-пенопластов, полученных на основе ИФДИЦ (1) и ПИЦ (2)

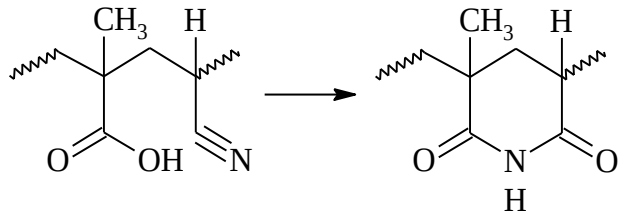
Методом ДСК установлено (рисунок 5*б*), что у пенопласта, полученного с использованием ПИЦ, температура деструкции (250 °С) на 7 % выше, чем у пенопласта на основе ИФДИЦ (235 °С). Такая разница температурно-деформационных свойств материалов может быть связана с содержанием жестких циклических фрагментов в полученных на основе ароматического изоцианата полимерах.

3.2 Получение П(М)И газонаполненных материалов на основе сополимеров АН-МАК

П(М)И пенопласты на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК получали в три этапа. На первом этапе методом блочной сополимеризации синтезировали сополимеры АН и МАК (реакция 10), содержащие в качестве вспенивающих агентов трет-бутиловый спирт (ТБС) и метилформамид (МФА). На втором этапе полученные блоки измельчали для получения порошкообразных сополимеров размером от 1 до 10 мм, которые на третьем этапе подвергали термической обработке, при которой одновременно протекали процессы вспенивания и реакция циклизации между карбоксильными и нитрильным группами с образованием глутаримидных циклов (реакция 11).



(10)



(11)

Методом ИК-спектроскопии (рисунок 6*а*) показано, что целевая реакция имидизации протекает во всем диапазоне исследованных температур. На это указывает полоса поглощения имидной группы C−N−C (1210−1220 см$^{-1}$) и полоса при 1710 и 1700 см$^{-1}$, отвечающие колебаниям C=O-связей глутаримидных фрагментов.

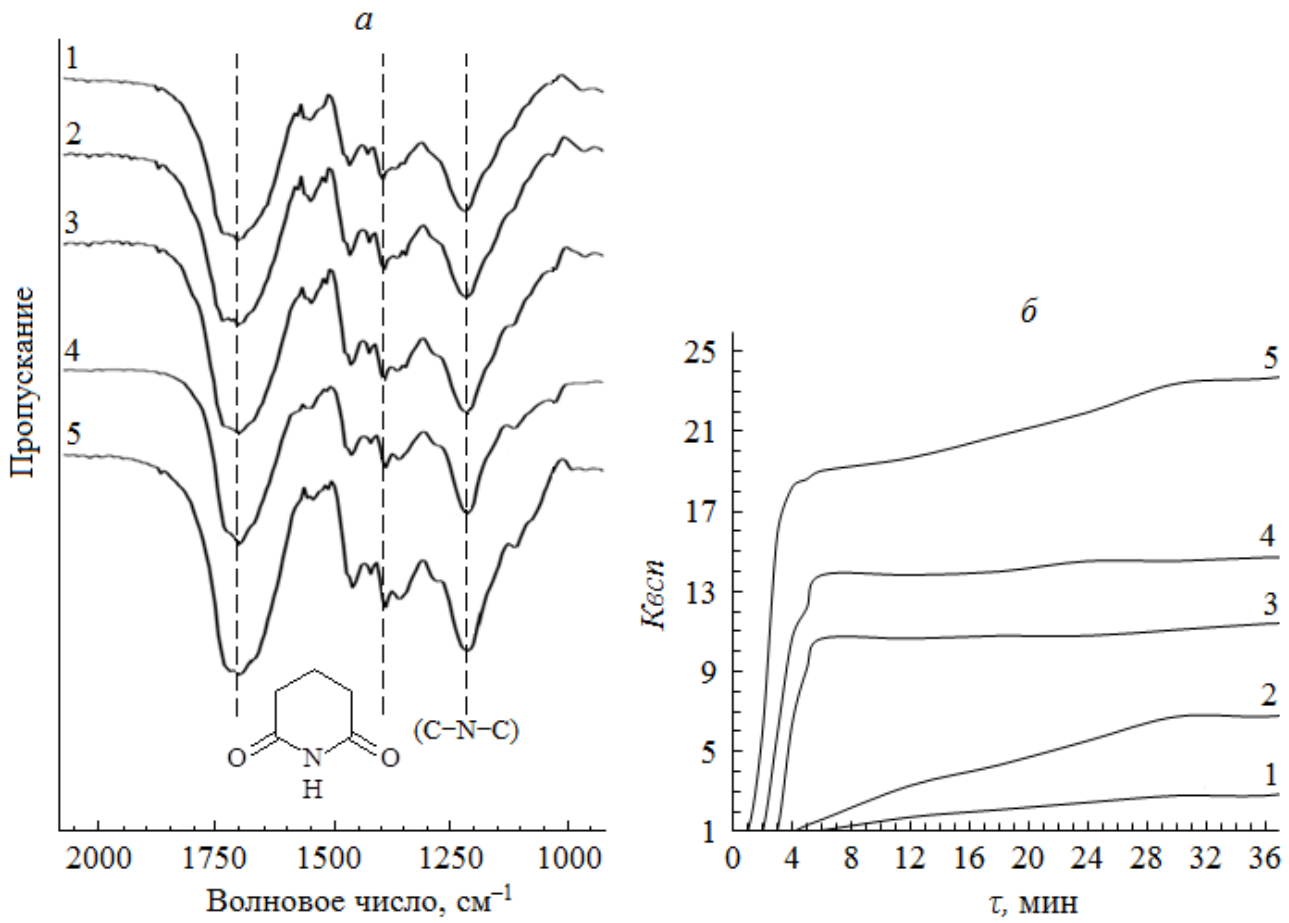


Рисунок 6 – ИК-спектры образцов полиимидных пенопластов на основе АН-МАК (*а*). Зависимость кратности вспенивания частиц сополимера АН-МАК от времени термической обработки (*б*). $[АН]_0$:$[МАК]_0$ = 5:5, [МФА] = 7,1 масс.%, [ТБС] = 4,4 масс.%. Условия термообработки, °С: 1 – 170; 2 – 180; 3 – 190; 4 – 200; 5 – 210.

На спектрах также присутствует полоса, связанная с имидной структурой (находится в области 1390−1369 см$^{-1}$ и отвечает валентным колебаниям шестичленного цикла). Отсутствие в исследованных системах полос поглощения, относящихся к колебаниям ангидридных групп (1020, 1750 и 1850 см$^{-1}$) и мультиплетной полосы, относящейся к колебаниям C=N−C связей сопряженной полициклической структуры (1490−1690 см$^{-1}$), свидетельствует о высокой композиционной однородности исходного сополимера АН-МАК.

Изучено влияние режимов термообработки порошкообразного сополимера АН-МАК на процесс пенообразования (рисунок 6*б*). Видно, что формирование ячеистой структуры пенопласта протекает с достаточно высокой скоростью. При одинаковом содержании газообразователя максимальная кратность вспенивания зависит от температуры процесса. При температурах ниже 170 °С вспенивание материала практически не происходит. Например, при температуре 160 °С $K_{ВСП}$ не превышал значения 1,3. Увеличение температуры вспенивания до 220 °С приводит к получению пенопластов с низкими значениями физико-механических характеристик. Кроме того, получение пенопластов при высоких температурах (220 °С и более) приводит к изменению цвета полимеров, что может являться следствием полимеризации или циклизации нитрильных групп. Вспенивание материала происходит в одну стадию, а кривые вспенивания имеют стандартный вид, характеризующийся наличием стадии индукционного периода, время которого уменьшается с увеличением температуры, стадии непосредственно вспенивания и стадии завершения процесса.

Таблица 4 – Термостабильность П(М)И пенопластов, вспененных при различных температурах

Температура вспенивания, °С	Температура потери 5 масс.%, °С	Температура потери 10 масс.%, °С	Температура потери 50 масс.%, °С
170	233,5	292,1	380,8
180	256,1	324,3	387,8
190	261,5	333,5	389,7
200	270,0	338,7	391,4
210	291,0	346,4	394,1

Методом ТГА установлено (таблица 4), что исследуемые пенопласты обладают высокой термостабильностью. Так, начальная температура разложения материалов

составляет около 350 °С. Потеря массы в области до 300 °С обусловлена в большей степени наличием остаточного количества вспенивающего агента и продуктов его разложения в полимерной матрице, а также наличием влаги, поглощенной материалом из атмосферы. Значения температур потери 5 и 10 масс.% существенно зависят от температуры вспенивания материала и возрастают с ее увеличением. На наш взгляд, данный эффект связан с наличием в полимере остаточного количества газообразователя (МФА). Чем ниже температура вспенивания материала, тем больше в нем остается вспенивающего агента, и тем раньше материал проявляет склонность к потере массы.

Методом СЭМ была изучена морфология П(М)И пенопластов на основе измельченных блочных сополимеров АН-МАК. Показано, что формирование структуры пенопласта посредством вспенивания частиц сополимера включает в себя два процесса: расширение частиц (вспенивание) и их соединение. В результате протекания этих процессов вспененная матрица материала представляет соединенные между собой частицы интегрального П(М)И пенопласта со вспененной сердцевиной и тонкой невспененной оболочкой. Белыми пунктирными линиями на рисунке 7 показаны области раздела фаз между соседними частицами.

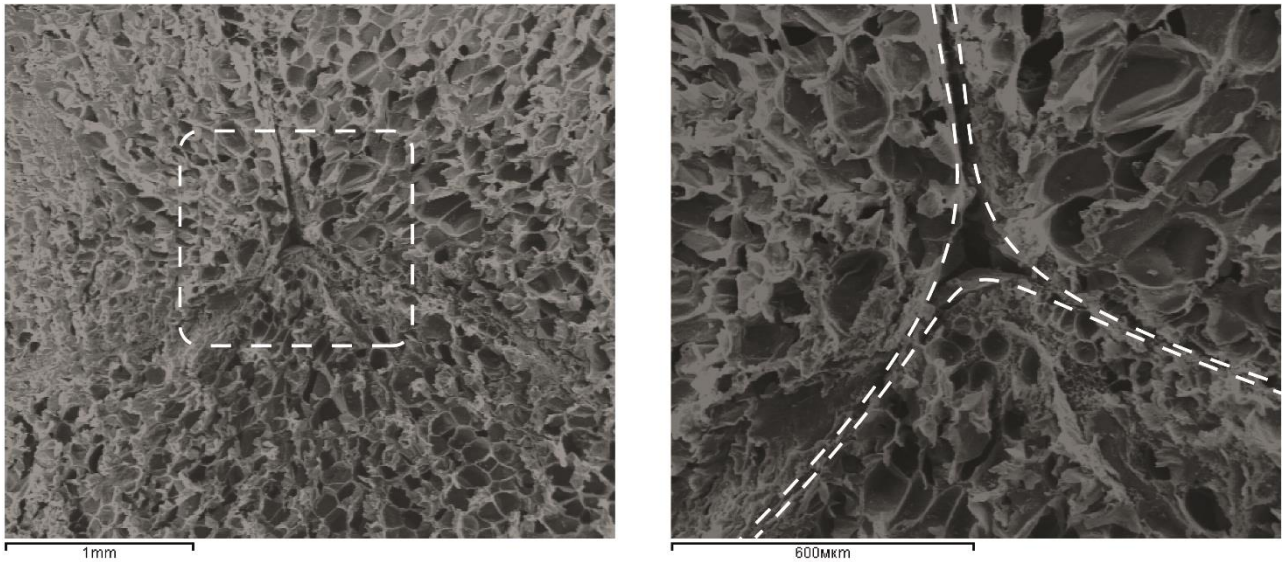


Рисунок 7 – Микрофотографии ячеистой структуры П(М)И пенопластов на основе измельченных блочных сополимеров АН-МАК.

Результаты сравнительных физико-механических испытаний образцов пенопластов, полученных на основе порошкообразных сополимеров, и образцов промышленно выпускаемых пенопластов марки Акримид® (рисунок 8)

свидетельствуют о линейном характере зависимости прочностных параметров обоих типов материала от их плотности. Установлено, что с увеличением плотности материала, предел прочности при сжатии исследуемого материала возрастает с 50 до 83 %, а предел прочности на разрыв – с 51 до 62 % от соответствующего показателя материала Акримид® в диапазоне исследуемых плотностей.

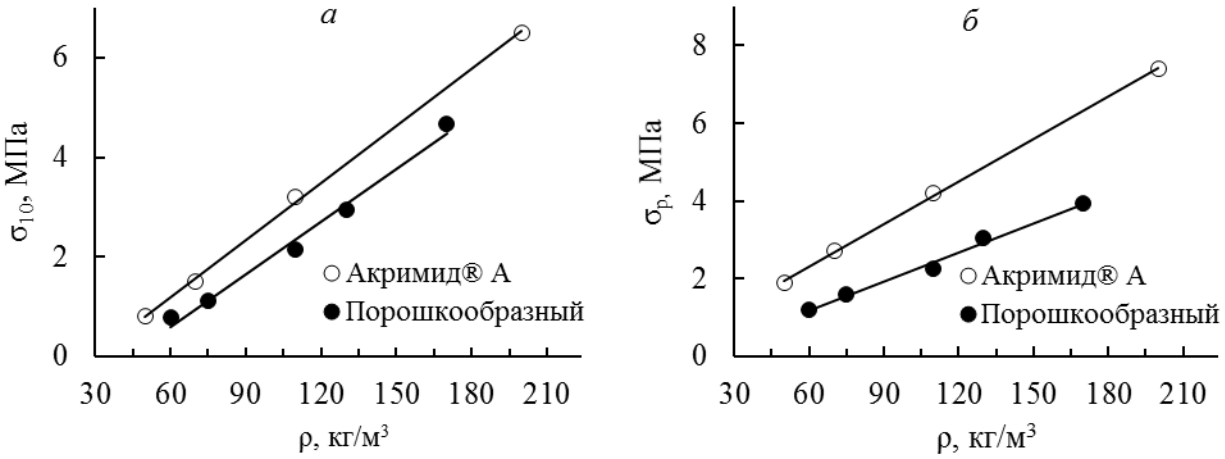


Рисунок 8 – Зависимость напряжения при 10%-ной относительной деформации сжатия (*а*) и разрушающего напряжения при растяжении (*б*) от кажущейся плотности П(М)И пенопластов

Формирование полимерной матрицы пенопласта посредством вспенивания частиц сополимера оказывает наибольшее влияние на значение показателя разрушающего напряжения при растяжении, в то время как предел прочности при сжатии для таких материалов с увеличением их плотности стремится к показателям пенопласта на основе монолитного блока.

3.3 Практические аспекты получения и применения П(М)И газонаполненных материалов на основе сополимеров АН-МАК

Результаты проведенных гравиметрических испытаний показывают, что с увеличением температуры и времени термообработки, потеря массы образцов пенопласта постепенно увеличивается (рисунок 9). При этом видно, что всех случаях величина Δm при термообработке уменьшается с увеличением плотности материала. Так, минимальная потеря массы для пенопласта плотностью 63,2 кг/м^3 составила 1,54 % при 150 °С, а максимальная – 1,78 % при 190 °С. Для пенопласта плотностью 128,5 кг/м^3 данные показатели составляют 0,64 % при 150 °С и 1,25 % при 190 °С.

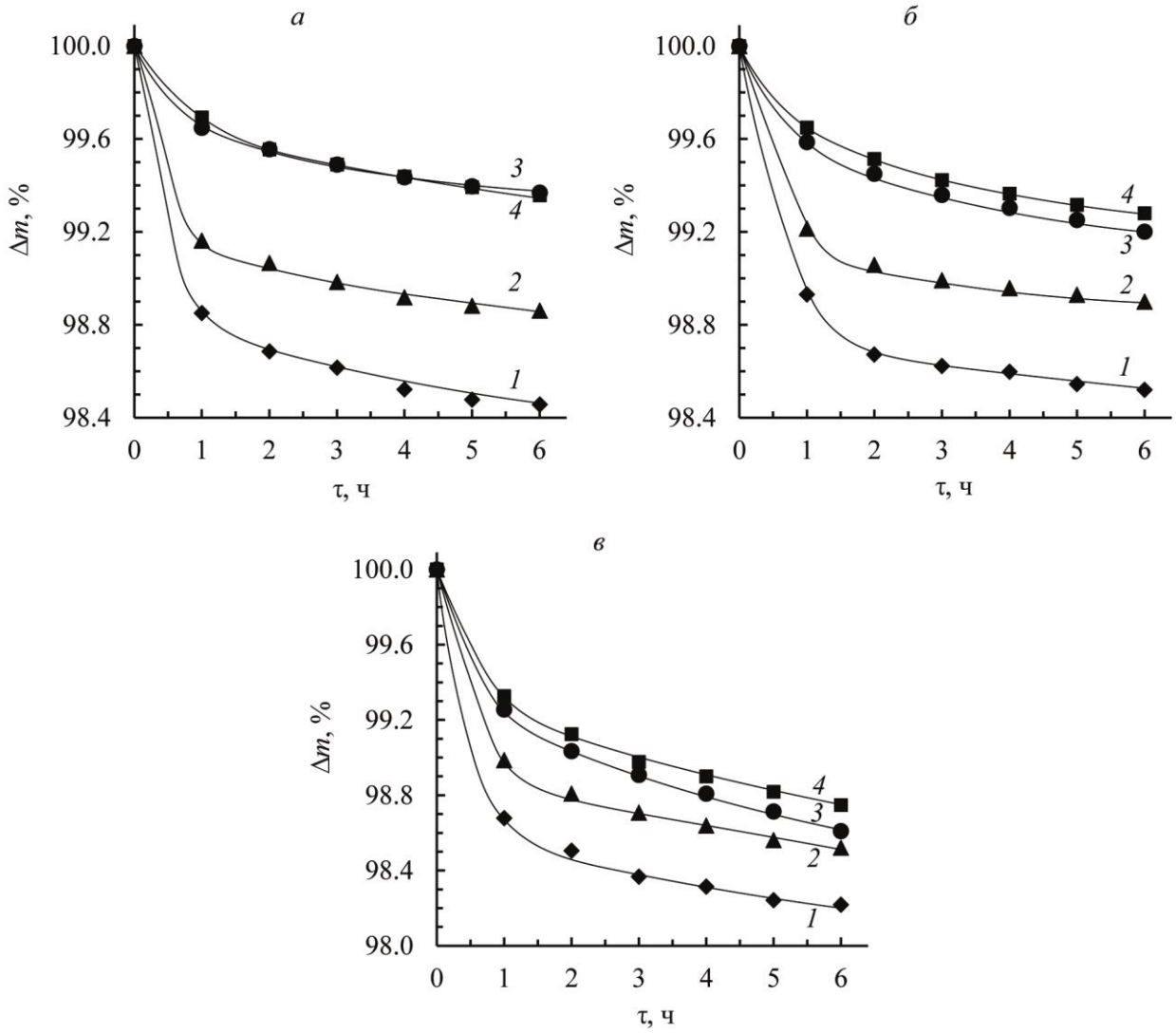


Рисунок 9 – Зависимость изменения массы пенопласта (Δm) от времени термообработки (τ, ч) при температуре 150 (*а*), 170 (*б*) и 190 °С (*в*). Плотность пенопласта, кг/м^3: 63,2 (1); 75,3 (2); 105,4 (3), 128,5 (4).

Кратность вспенивания образцов пенопласта в случаях термической обработки при 150 и 170 °С практически не изменяется (в среднем $K_{ВСП}$ составляет 1,004 и 1,01 при 150 и 170 °С соответственно). В случае термообработки при 190 °С наблюдается максимальное увеличение габаритных размеров (в среднем $K_{ВСП}$ составляет 1,183). Увеличение объема при этом было равномерным и не сопровождалось какими-либо деформациями полимерной матрицы (внутренними разрывами, трещинами). Установлено (таблица 5), что температурная обработка образцов пенопластов при 150 и 170 °С приводит к незначительному уменьшению плотности (в среднем на 1,34 % при 150 и 2,02 % при 170 °С) и не оказывает заметного влияния на их прочностные

свойства. Повышение температуры до 190 °С приводит к более значительному (в среднем на 16,5 %) уменьшению плотности при снижении прочностных параметров материала до соответствующих данной плотности численных значений (рисунок 8). Конечные высокие значения прочностных характеристик указывают на то, что жесткая циклическая структура материала не подвергается деструкции при термообработке, а изменения свойств могут быть связаны с процессами массопередачи в полимерной матрице (диффузия остаточного количества вспенивающего агента и продуктов его разложения, продуктов протекания химических процессов в полимере).

Таблица 5 – Влияние термообработки* на свойства П(М)И пенопластов**

Темп. обр., °С	Уменьшение плотности, %				Прочность при сжатии, МПа			
	№ образца							
	1	2	3	4	1	2	3	4
150	1,50	1,40	1,24	1,21	0,90	1,06	2,12	3,16
170	2,30	1,80	1,89	2,07	0,90	1,06	1,99	3,07
190	19,92	13,69	15,02	17,68	0,73	0,89	1,62	2,25

* продолжительность термообработки 6 часов;

** номера образцов соответствуют номерам образцов на рисунке 9.

Высокая термостабильность исследуемых в данной работе П(М)И пенопластов делает их перспективными материалами для использования в качестве внутреннего заполнителя в высокотемпературных процессах склейки и формования многослойных композитов. Полученная совокупность данных о проходящих процессах позволят сформулировать основу алгоритма разработки материала с заданными и прогнозируемыми свойствами. Образцы П(М)И пенопластов прошли успешные испытания в АО «Кронштадт» в качестве материала заполнителя в технологии изготовления многослойных элементов для специальных летательных аппаратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изоцианаты ароматической природы в сочетании с ангидридами карбоновых кислот являются эффективными модификаторами для пенопластов на основе поливинилхлорида. Они повышают их температурно-деформационные и физико-механические свойства благодаря образованию сшитых трехмерных сеток, содержащих фрагменты циклических имидов.

Разработанная технология термического вспенивания порошкообразных сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты позволяет перейти к промышленному выпуску конструкционных деталей сложной формы из поли(мет)акрилимидных пенопластов для авиационной техники.

Выводы:

1. Изучено влияние природы и концентрации изоцианатов на формирование химической структуры газонаполненных материалов на основе ПВХ. Методом ИК-спектроскопии показано, что в присутствии изоцианатов алифатической и ароматической природы в полимерной матрице ПВХ происходит образование фрагментов уретониминов и имидов.

2. Показано, что использование ароматического изоцианата позволяет получать термостойкий имидсодержащий пеноматериал с температурой стеклования 123,8 °С и температурой деструкции до 250 °С.

3. Установлено, что применение в качестве вспенивающего агента АИБН в количестве от 14 до 3 масс.ч. позволяет получать изотропные пенопласты с кажущейся плотностью от 45 до 136 кг/м^3 и прочностью при сжатии от 0,46 до 2,6 МПа соответственно.

4. Исследован процесс пенообразования порошкообразных сополимеров АН-МАК. Показано, что эффективное формирование ячеистой структуры пенопластов происходит в интервале температур от 170 до 210 °С с увеличением кратности вспенивания от 3,7 до 25,2 соответственно.

5. Определены условия синтеза П(М)И газонаполненных материалов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК, позволяющие получать пенопласты в широком диапазоне плотностей от 60 до 170 кг/м^3 с напряжением при 10 %-ной относительной деформации сжатия 0,78 – 4,67 МПа и разрушающим напряжении при растяжении 1,21 – 3,95 МПа.

6. Исследована морфология синтезированных П(М)И газонаполненных материалов. Установлено, что полученные пенопласты имеют сложную структуру, состоящую из соединенных между собой частиц интегрального пенопласта со вспененной сердцевиной и тонкой невспененной оболочкой.

7. Установлено, что полученные в исследуемых условиях материалы на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК обладают высокой термостабильностью (до

350 °С), обусловленной формированием глутаримидных циклов в полимерной матрице пенопластов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Сафонов А.Н. Имидсодержащие пенопласты на основе поливинилхлорида и реакционноспособных изоцинатов / А.Н. Сафонов, П.В. Корниенко, К.В. Ширшин, С.Д. Зайцев // Пластические массы. – 2023. – № 3-4. – С. 16-19 (**ВАК**).

2. Сафонов А.Н. Особенности получения жестких сшитых пенопластов на основе поливинилхлорида / А.Н. Сафонов, П.В. Корниенко, А.Е. Смирнов, Е.А. Тарлаковская // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 75. – № 8. – С. 41-47 (**ВАК**).

3. Сафонов А.Н. Получение конструкционного полиимидного пенопласта на основе блочного сополимера акрилонитрила и метакриловой кислоты / А.Н. Сафонов, П.В. Корниенко, К.В. Ширшин // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96. – № 4. – С. 397-402 (**ВАК**).

4. Сафонов А.Н. Конструкционные пенопласты на основе виниловых (со)полимеров / К.В. Ширшин, П.В. Корниенко, А.В. Живодеров, А.Н. Сафонов // XXII международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». Обнинск. – 2023. – С. 77.

5. Safonov A.N. Preparation of new rigid cross-linked PVC foams / A.N. Safonov, P.V. Kornienko, S.D. Zaytsev, K.V. Shirshin // International conference «Materials science of the future: research, development, scientific training». Nizhny Novgorod. – 2020. – P. 58.

6. Сафонов А.Н. Конструкционные полимер-полимерные пенопласты на основе поливинилхлорида / А.Н. Сафонов, П.В. Корниенко, К.В. Ширшин, С.Д. Зайцев // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения : Материалы XVII Международной научно-практической конференции. Нальчик. – 2021. – С. 201.

7. Сафонов А.Н. Особенности вспенивания полиимидных пенопластов на основе (мет)акриловых мономеров / А.Н. Сафонов, П.В. Корниенко Э.Х. Фаттахова // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения : Материалы XVIII Международной научно-практической конференции. Нальчик. – 2022. – С. 317.

8. Сафонов А.Н. Температурно-деформационные характеристики конструкционных полиимидных пенопластов на основе (мет)акриловых сополимеров / А.Н. Сафонов, П.В. Корниенко // Перспективные материалы конструкционного и

функционального назначения : сборник научных трудов Международной научно-технической молодежной конференции. Томск. – 2022. – С. 262.

9. Сафонов А.Н. Влияние температуры на формирование полимерной ячеистой структуры в поли(мет)акрилимидных пенопластах / А.Н. Сафонов, П.В. Корниенко // XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) : тезисы докладов. Нижний Новгород. – 2023. – С. 226.

10. Сафонов А.Н. Влияние природы реакционноспособных изоцианатов на свойства конструкционных пенопластов / А.Н. Сафонов, П.В. Корниенко // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXXIII Рос. молодеж. науч. конф. с международ. участием, посвящ. 100-летию со дня рожд. проф. В. Ф. Барковского. Екатеринбург. – 2023. – С. 73.

11. Сафонов А.Н. Изучение конструкционных поли(мет)акрилимидных пенопластов / А.Н. Сафонов, П.В. Корниенко // Научные перспективы-2023: материалы Региональной молодежной научно-технической конференции. Дзержинск. – 2023. С. 128.

12. Сафонов А.Н. Новые конструкционные термоформуемые поли(мет)акрилимидные пенопласты / А.Н. Сафонов, И.А. Шалагинова, П.В. Корниенко // Девятая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2024». Москва. – 2024. – С. 544.

13. Сафонов А.Н. Конструкционные полиглутаримидные пенопласты на основе (со)полимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты / А.Н. Сафонов, И.А. Шалагинова, П.В. Корниенко // XXIII международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». Обнинск. – 2024. – С. 275.

14. Пат. 2813748 Российская федерация, МПК C08J 9/00, C08F 2/44, C08F 220/44. Способ получения термостойкого конструкционного полиимидного пенопласта на основе (мет)акриловых мономеров / Ладилова Н.Ю., Сафонов А.Н., Корниенко П.В., Ширшин К.В.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом» - № 2023108656; заявл. 05.04.2023, опубл. 16.02.2024. Бюл. № 5. – 6 с.