

**Акционерное общество  
«Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров  
имени академика В.А. Каргина с опытным заводом»**

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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, доцент  
Ширшин Константин Викторович

Дзержинск – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	10
1.1 Основы создания имидсодержащих пенопластов на основе ПВХ .....	10
1.1.1 Влияние рецептуры на технологию получения и свойства ПВХ пенопластов .....	10
1.1.2 Добавки для увеличения термических свойств ПВХ материалов .....	13
1.2 Основы создания П(М)И пенопластов на основе (мет)акриловых сополимеров .....	24
1.2.1 Влияние рецептуры на технологию получения и свойства П(М)И пенопластов на основе блочных сополимеров (М)АН-(М)АК .....	27
1.2.2 П(М)И пенопласты на основе порошкообразных сополимеров (М)АН- (М)АК .....	35
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	41
2.1 Характеристика исходных веществ .....	41
2.2. Методики получения пенопластов .....	42
2.2.1 Получение пенопластов на основе ПВХ .....	42
2.2.2 Получение П(М)И пенопластов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК .....	43
2.3. Методики исследования .....	44
2.3.1 Физико-механические испытания .....	44
2.3.2 ИК-спектроскопия .....	45
2.3.3 Микроскопия .....	45
2.3.4 Термический анализ .....	45
2.3.5 Методика исследования процесса пенообразования порошкообразных сополимеров АН-МАК .....	47
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	48
3.1 Получение газонаполненных материалов на основе ПВХ .....	48
3.1.1 Влияние природы изоцианатов на формирование полимерной матрицы	48

3.1.2 Влияние концентрации вспенивающего агента на основные свойства пенопластов на основе ПВХ .....	56
3.1.3 Физико-механические и температурно-деформационные свойства пенопластов на основе ПВХ .....	57
3.2 Получение П(М)И газонаполненных материалов на основе сополимеров АН-МАК.....	60
3.2.1 Влияние условий проведения процесса на реакции внутримолекулярной циклизации в порошкообразных сополимерах АН-МАК.....	61
3.2.2 Влияние условий на процесс вспенивания сополимеров АН-МАК.....	63
3.2.3 Физико-механические характеристики пенопластов на основе сополимеров АН-МАК .....	66
3.3 Практические аспекты получения и применения П(М)И газонаполненных материалов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК.....	74
3.3.1 Синтез П(М)И газонаполненных материалов на основе измельченных частиц сополимеров АН-МАК.....	74
3.3.2 Устойчивость П(М)И газонаполненных материалов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК к воздействию высоких температур	75
3.3.3 Применение П(М)И газонаполненных материалов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК.....	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	81
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	83
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	85
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	102
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	103
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	104

## ВВЕДЕНИЕ

**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 [1, 2].

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 RONACELL® (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 [3].

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<sup>3</sup>. 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-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2023 г.); XXXIII Российская молодежная научная конференция 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.

## **ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

### **1.1 Основы создания имидсодержащих пенопластов на основе ПВХ**

Разработанный доктором Линдемманом в 1930-1940-х годах пенопласт на основе поливинилхлорида и изоцианата стал первым синтетическим конструкционным пенополимером, который был использован в качестве легкой сердцевины в производстве композитных сэндвич-конструкций [4]. В промышленном масштабе ПВХ пенопласты начали выпускать с 1942 г. [5].

В настоящее время ПВХ пенопласты широко востребованы благодаря широкому ассортименту материалов, обладающих набором уникальных характеристик. Так, по степени жесткости, они подразделяются на эластичные, полуэластичные и жесткие [6]. Вспененные материалы на основе ПВХ можно получать с использованием различных способов переработки, таких как прессование, экструзия, каландрование, литье под давлением, а также свободным вспениванием.

Главными преимуществами пенопластов на основе ПВХ являются их низкая стоимость, высокие физико-химические характеристики, огнестойкость, способность к модификации различными полимерами и добавками, низким водопоглощением, что позволяет использовать их в самых разных областях [6-8].

#### **1.1.1 Влияние рецептуры на технологию получения и свойства ПВХ пенопластов**

Важную роль в процессе получения ПВХ пенопластов играет рецептура исходной смеси (пластизоля), которая будет различаться для пенопластов разной степени жесткости [9, 10]. Помимо самой ПВХ смолы, в состав смеси добавляются стабилизаторы, пластификаторы, вспенивающие и нуклеирующие агенты, смазки, наполнители, пигменты и технологические добавки. При этом, характеристики полимера и наличие определенных компонентов смеси влияют на технологические параметры процесса производства пенопласта, а также на его физико-механические и температурно-деформационные свойства.

Для получения пенопластов используются различные типы смолы ПВХ. [6]. Молекулярная масса (значение константы Фикентчера ( $K$ )) является ключевым параметром при выборе смолы в процессе получения экструзионного пенопласта, так как от нее напрямую будут зависеть вязкоупругие свойства расплава и механические свойства получаемого пенопласта. Самая низкая плотность наблюдается у пенопластов, полученных из ПВХ с значением  $K$ , равным 57-60. Увеличение  $K$  приводит к увеличению плотности ПВХ пенопластов, что способствует получению высокопрочных пеноматериалов [11,12].

Основными проблемами процесса получения пенопластов на основе ПВХ являются низкая температура термической деструкции смолы, и, как следствие, низкая текучесть расплава полимера ниже этой температуры [5, 6]. Облегчение формования изделий из ПВХ и придание им необходимых свойств осуществляется за счет введения в пластизол пластификаторов или жидких мономеров (или реакционноспособных олигомеров), способных пластифицировать полимер при повышенной температуре [5, 7].

Стабилизаторы вводятся в ПВХ пластизол с целью связывания хлороводорода и предотвращения деструкции ПВХ в процессе его переработки. Стабилизаторы делят на термостабилизаторы и антиоксиданты. Первые применяются для защиты ПВХ от процесса дегидрохлорирования. Традиционно для получения ПВХ пенопластов используют свинцовые, смешанные металлические (кальций-цинковые) и оловоорганические стабилизаторы [6]. При этом, некоторые из них выступают и в роли активаторов ХВА, например азодикарбонамида (АКА) понижая температуру их разложения [13, 14]. Роль антиоксидантов заключается в защите ПВХ, от окислительной деструкции в процессе высокотемпературного формования пенопластов. В качестве антиоксидантов используются вещества, способные остановить нежелательные цепные реакции окисления с участием ПВХ.

Для вспенивания ПВХ композиций используются физические (ФВА) и химические (ХВА) вспенивающие агенты. В качестве ФВА выступают различные

низкокипящие жидкости или фреоны, которые выделяют газ за счет изменения физического состояния, и инертные газы, которыми насыщают полимерную композицию [15, 16]. Действие ХВА основано на выделении газов при их термическом разложении. Как ФВА, так и ХВА, используются в различных технологиях приготовления ПВХ пенопластов. При выборе типа вспенивающего агента для конкретного метода производства пенопласта необходимо учесть, что ФВА применяются в тех процессах, в которых вспенивания пластизолой осуществляется до начала процесса гелеобразования [5]. Для получения пенопласта с мелкопористой структурой в композицию добавляют нуклеирующие агенты, которые выполняют роль активаторов процесса пенообразования и служат зародышами для образования ячеек [6].

При получении жестких ПВХ пенопластов методом экструзии обязательным компонентом являются смазки. Технологические смазки по степени совместимости с ПВХ делятся на хорошо совместимые (внутренние) и плохо совместимые (внешние) [17]. Задача внутренней смазки заключается в снижении вязкости расплава, в то время как внешняя смазка увеличивает поверхностное скольжение расплава и предотвращает его прилипание к металлической поверхности оборудования. Тщательный подбор смазывающих материалов позволяет регулировать процесс гелеобразования, вязкость расплава, параметры его течения, а также качество поверхности пенопласта.

При получении ПВХ пен методом экструзии для ускорения процесса плавления, повышения качества поверхности и улучшения способности композиции к растяжению часто используются различные технологические добавки на основе высокомолекулярных акриловых сополимеров. В качестве технологических добавок, повышающих устойчивость жестких ПВХ пенопластов к хрупкому разрушению используются акриловые модификаторы ударной вязкости, которые также могут положительно сказываться на упругости расплава, улучшении процесса диспергирования различных добавок и увеличении температурного интервала переработки композиций [18].

Важно отметить, что указанные добавки являются необходимыми компонентами в процессе получения ПВХ пенопластов, однако введением их в полимерную смесь невозможно повысить термостойкость готовых газонаполненных ПВХ материалов.

### **1.1.2 Добавки для увеличения термических свойств ПВХ материалов**

Методы повышения термостойкости ПВХ композиций можно разделить на две группы: модификация при смешивании и сшивка. Первый способ заключается в смешивании ПВХ смолы с различными гомо- и сополимерами с последующим формованием. Второй способ заключается в создании композиций, состоящих из ПВХ и различных реакционноспособных мономеров. При этом, в зависимости от природы этих мономеров и характера сшивки, при дальнейшей переработке композиций на их основе протекают различные химические реакции, такие как поликонденсация, прививка, циклоприсоединение, различные межмолекулярные взаимодействия и др. В конечном итоге полимерная матрица таких материалов состоит из полу-взаимопроникающих полимерных сеток (ПВПС), состоящих из термопластичного ПВХ (или привитого и из полученных разветвленных полимеров. Данная классификация весьма условна, так как существует большое количество работ, в которых использовалась комбинация данных методов.

Известен способ получения ПВХ пенопласта, модифицированного перхлорвинилом (ХПВХ) [7, 19]. Растворенные в ММА твердые компоненты (ХПВХ, ПВХ, ХВА) вальцуют в виде ленты или листов, которые полимеризуют в среде глицерина, а после вспенивают в ограничительной форме. Такая технология позволяет увеличить температурный предел применения пенопластов до +70 °С.

Введением акриловых гомо- и сополимеров можно значительно повысить температуру стеклования пластифицированного ПВХ. В работе [20] было изучено влияние концентрации ПММА на свойства ПВХ композиций, пластифицированных в этилметилкетоне. Показано, что введение небольших количеств ПММА (до 10%) приводит к понижению температуры стеклования ПВХ композиции с 72 до 66 °С. Увеличение концентрации ПММА (с 30 до 70 %) приводит к дальнейшему снижению температуры стеклования.

приводит к увеличению температуры стеклования с 86 до 95 °С. Температуры стеклования чистых ПВХ и ПММА составляют 72 и 107 °С соответственно.

Таблица 1.1 – Состав ПВХ композиций для получения термостойких пенопластов [22]

Компонент*, масс.ч.	№ рецептуры							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ПВХ	100	100	100	100	100	100	100	100
ПММА	-	30	-	-	-	-	-	20
АСР	-	-	10	-	-	-	-	10
САН	-	-	-	10	-	-	-	-
ХПЭ	-	-	-	-	30	-	-	20
ТПУ	-	-	-	-	20	15	30	-
ХПВХ	-	-	-	-	-	15	-	-
ПИЦ	30	-	-	-	-	30	100	80
ТДИ	-	100	-	-	-	30	-	-
МДИ	-	-	120	30	150	30	-	70
ФА	-	60	-	-	-	-	-	-
МА	-	-	30	-	-	-	-	-
ТГФА	-	-	-	20	-	-	-	-
СА	-	-	-	-	10	-	-	-
ГГФА	-	-	-	-	20	-	-	-
ТМА	-	-	-	-	25	-	-	-
МТГФА	-	-	-	-	-	30	-	-
МГГФА	-	-	-	-	-	30	-	80
ПМДА	-	-	-	-	-	10	-	-
T <sub>ст</sub> , °С	98,4	100,3	94,2	97,6	92,5	100,1	98,3	97,8

\* обозначение компонентов смеси представлено в списке сокращений и условных обозначений

Влияние состава на температуру термической деформации было исследовано с использованием различных стирольных полимеров, таких как поли- $\alpha$ -метилстирол-акрилонитрил (П- $\alpha$ -МСАН) и поли-акрилонитрил-бутадиен-стирол (ПАБС) [21]. Установлено, что термостойкость ПВХ может быть увеличена с 76,98 до 85,48 °С (при максимальном напряжении изгиба 0,45 МПа) при введении в ПВХ смолу П- $\alpha$ -МСАН в количестве 30 масс.ч на 100 масс.ч. ПВХ.

В патенте [22] приводится целый ряд рецептов для получения ПВХ пенопластов, обладающим высокими  $T_{ст}$  от 92,5 до 100,3 °С. Повышение термостойкости пенопластов в данном случае осуществляется при помощи методов модификации при смешивании, сшивания, а также при помощи их комбинации (таблица 1).

О влиянии ионной сшивки акрилового сополимера (АСР) и фталевого ангидрида (ФА) на  $T_{ст}$  пенопластов на основе ПВХ было заявлено Guo с коллегами [23]. Установлено, что добавление ФА в количестве 1 % способствует образованию сети ионных сшивок между АСР и ФА, которая характеризуется сильными ионно-дипольными эффектами, и ограничивает движение молекулярных цепей ПВХ при нагревании. В результате  $T_{ст}$  увеличивается с 86,94 до 89,14 °С.

В работе [24] был создан пенопласт с матрицей, состоящей из ПВХ/ТПУ и сшивающего агента глицидилметакрилата (ГМА). Модификация ПВХ осуществлялась следующим образом (рисунок 1.1):

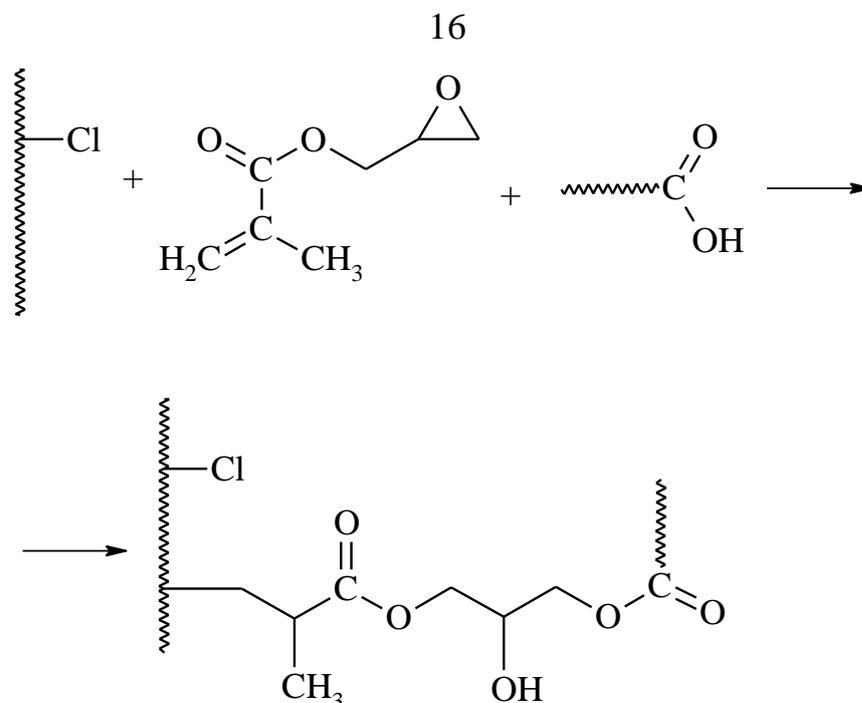


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение процесса сшивки ПВХ и ТПУ с использованием ГМА

$T_{ст}$  полученной системы ПВХ/ТПУ/ГМА при массовом соотношении 100/10/0,5 составляет 79,27 °С. Для чистого ПВХ и пенопласта на основе ПВХ/ТПУ  $T_{ст}$  составляет 86,45 °С и 84,23 °С соответственно, а  $T_{ст}$  чистого ТПУ составляет –25 °С.  $T_{ст}$  с ГМА была ниже, чем у ПВХ/ТПУ и приблизилась к рассчитанному значению температуры для чистых ПВХ и ТПУ (75,51 °С). Полученные данные указывают на улучшение совместимости двух полимерных матриц за счет сшивки ГМА.

В работе [25] было изучено влияние нуклеофильного замещения атомов хлора ПВХ аминосодержащими соединениями с длинноцепочечной структурой. Для этого, на основе метилстеарата и пропилендиамин был синтезирован аминоконцевой пластификатор-модификатор для ПВХ, добавление которого в соотношении 1:30 позволяет значительно снизить  $T_{ст}$  ПВХ до 42,66 °С. При этом, относительное удлинение при разрыве достигает 323,52 %, что свидетельствует о хорошем пластическом эффекте.

Аналогичный эффект наблюдается и при модификации ПВХ простым эфиром карданола, эпоксицированными сложным эфиром касторового масла и соевого масла [26]. Установлено, что  $T_{ст}$  образцов привитого ПВХ глицидиловым

эфиром карданола, эпоксицированным ацетилованным метиловым эфиром касторового масла и эпоксицированным соевым маслом составила 42,1, 43,8 и 37,9 °С соответственно, при этом эластичность полученных материалов была значительно увеличена.

Основным недостатком модификации ПВХ путем смешивания его с другими полимерами, имеющими более высокий  $T_{ст}$ , является увеличение вязкости расплава, и последующее охрупчивание полученных ПВХ композиций [27]. При этом, привитая сополимеризация ПВХ полимерами, обладающими более низкими термическими свойствами, понижает  $T_{ст}$  и увеличивает эластичность полученных материалов.

Сшивание посредством введения в полимерную композицию реакционноспособных сшивающих агентов является перспективным направлением в методах модификации ПВХ и играет активную роль в устранении его дефектов, таких как низкая температура размягчения и плохая стабильность размеров при повышенных температурах.

Модификация ПВХ соединениями, содержащими триазиновые циклы, осуществляется путем их прививки к цепочке ПВХ с помощью тиольных групп под воздействием оксида магния. Nakamura и Mori вместе с коллегами [28] изучали условия модификации и свойства ПВХ пенопласта, сшитого 6-дибутиламино-1,3,5-триазин-2,4-дитиолом. Установлено, что температура нулевой прочности, заданное значение сжатия и стабильность размеров при повышенных температурах могут быть значительно улучшены путем сшивания. Кроме того, сшитая пена обладает превосходной устойчивостью к изменению цвета при повышенных температурах.

В работе [29] сообщается о применении сшивающего агента микрокапсульного типа на основе 2-дибутиламино-4,6-диметилмеркаптан-1,3,5-триазина модифицированного меламинам и формальдегидом в процессах получения жестких ПВХ композитов методом экструзии, благодаря которому температура размягчения по методу Вика полученных композитов была увеличена с 79,3 до 86,2 °С по сравнению с чистым ПВХ.

Сшивание ПВХ органofункциональными силанами включает в себя два этапа: сначала силаны (аминосиланы, меркаптосиланы, эпоксиланы) прививаются к цепочке ПВХ, затем при их гидролизе образуются сшивающие структуры, состоящие из мостиков Si-O-Si, путем сочетания двух или более подвесных силановых групп. В работе [30] в качестве сшивающего агента был использован 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (KH560). Установлено, что  $T_{ст}$  ПВХ возможно повысить на 4,27 °C при введении в полимер органосиланового сшивающего агента в количестве до 5 %. Однако, дальнейшее увеличение концентрации сшивающего агента, приводит к уменьшению  $T_{ст}$  (рисунок 1.2). Данный эффект объясняется тем, что при добавлении избыточного количества (более 5 %) эпоксисилана, только часть его участвовала в прививке, а избыток диспергировался в системе, действуя в качестве пластификатора, уменьшая тем самым  $T_{ст}$  полимера.

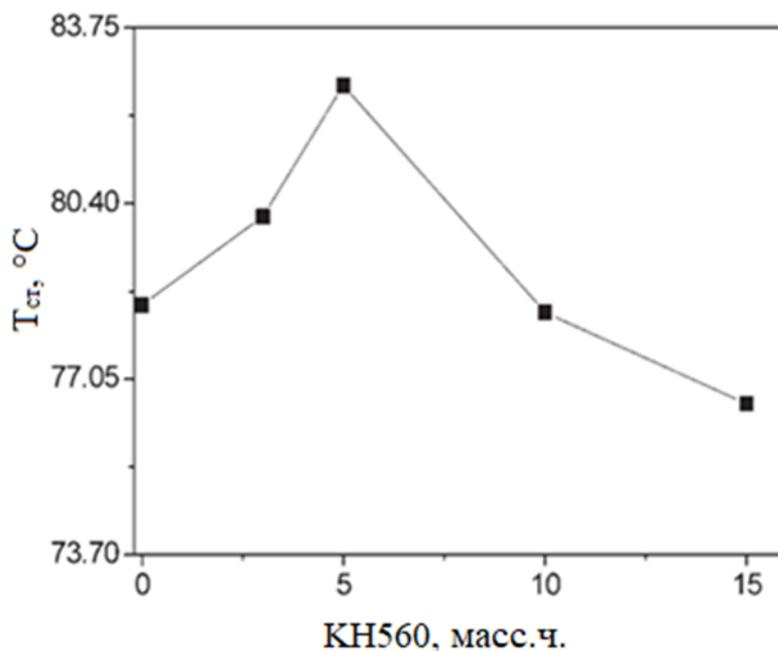


Рисунок 1.2 – Зависимость  $T_{ст}$  от содержания KH560. Концентрация KH560 на 100 масс.ч. ПВХ, масс.ч.: 0, 3, 5, 10, 15.

В дальнейшем этот подход применялся с целью получения термостойких сшитых ПВХ пенопластов. Jiang с коллегами [31] изучали влияние системы 3-

глицидоксипропилтриэтоксисилан (КН-561)/  $\text{NaHSO}_3$  в комбинации с ТДИ и ФА на механические свойства и термостойкость пенопластов на основе ПВХ. Установлено, что использование указанной сшивающей системы ГПТЭС / $\text{NaHSO}_3$  в количестве 3,0 и 1,0 % соответственно позволяет значительно увеличить  $T_{\text{ст}}$  с 72,2 до 78,1 °С без ухудшения прочности при сжатии. Дальнейшее увеличение концентрации компонентов до 5,7 и 1,9 % позволяет получить материал с  $T_{\text{ст}}$ , равной 81,0 °С, однако в этом случае прочность при сжатии значительно снижается.

Метод пероксидного сшивания заключается в прививке к цепочке ПВХ сшивающих агентов, содержащих двойные  $\text{C}=\text{C}$  связи с использованием пероксидных инициаторов. Gilbert с коллегами провели ряд работ, посвященных модификации ПВХ с целью повышения его термостойкости посредством триазиновой, органосилановой и пероксидной сшивками [32-35].

В работе [32] были изготовлены образцы эластичных ПВХ пенопластов и с использованием сшивающих систем ДБА/ $\text{MgO}$  и пероксид/ $\text{TMPTMA}$ . Установлено, что пероксидная сшивка оказалась более надежным методом получения вспененных и сшитых пластифицированных композиций ПВХ, позволяющих формировать сетку высокой плотности благодаря трифункциональной природе вспомогательного вещества по сравнению с сеткой, образующейся при использовании бифункционального триазина.

Эффективность пероксидной сшивающей системы также была сравнена с органосилановой. Так, было установлено [33], что жесткий ПВХ может быть сшит с использованием бис-(триметоксисилилпропил)амина в количестве 2 масс.ч. Однако, при использовании пероксидной системы  $T_{\text{ст}}$  ПВХ повышается уже при использовании всего 0,5 масс.ч. пероксида.

Изучение степени пероксидного сшивания на свойства непластифицированного жесткого ПВХ было изучено в работе [34]. Установлено, что композиция пероксида в количестве 0,5–2,0 масс.ч. и триметилпропан триметакрилата (ТМПТМА) в количестве 5-15 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ

эффективна для сшивания ПВХ. Самая высокая  $T_{ст}$  наблюдается у образца с концентрацией ТМПТМА/пероксид равной 10/0,5 (рисунок 1.3).

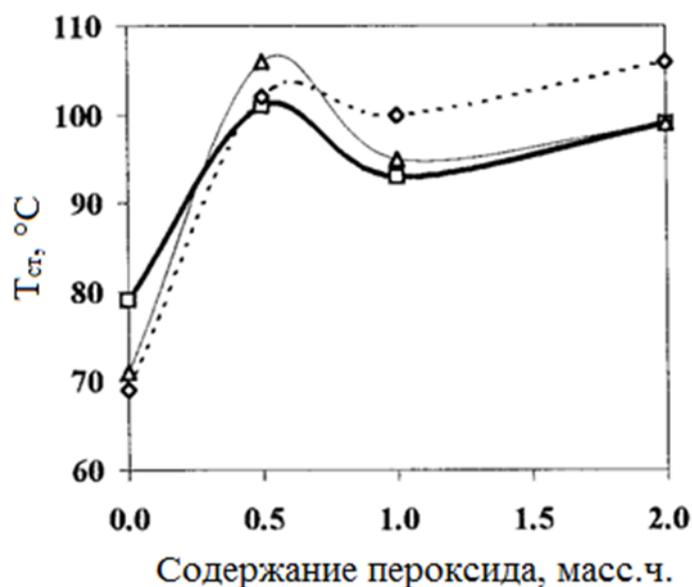


Рисунок 1.3 – Зависимость  $T_{ст}$  образцов модифицированного ПВХ от концентрации пероксида [34]. Концентрация ТМПТМА на 100 масс.ч. ПВХ, масс.ч.: (□) = 5; (Δ) = 10; (◇) = 15

Полученные в ходе проведения исследований данные указывают на то, что пероксидная сшивающая система является более благоприятной как с точки зрения улучшения механических свойств, так и с точки зрения термической стабильности сшитого ПВХ [35] по сравнению с органосилановой и триазиновой системами, что делает ее перспективной для использования в модификации различных продуктов на основе ПВХ. Так, в работе [36] с использованием пероксидной сшивки были получены три образца термостойких сшитых пенопластов на основе ПВХ, МДИ и метилгексагидрофталевого ангидрида (МГГФА), содержащие в качестве сшивающих агентов ТМПТМА, триаллилизотиоцианурат (ТАИЦ), а также смесь МА и АН. Их характеристики были сопоставлены с пенопластом, полученным без использования исследуемых модификаторов. Результаты испытаний показывают, что образцы на основе сшивающих систем состава ТМПТМА, ТАИЦ, МА/АН имеют более высокие

значения  $T_{ст}$  равные 101,4, 99,7 и 103,8 °С соответственно, по сравнению с  $T_{ст}$  образца, полученного без их использования (83,2 °С). Сшивка также положительно сказывается на температурах разложения полученных материалов, которые в указанном ряду составляют 214,9, 217,1, 218,8 и 207,0 °С соответственно. Установлено, что модифицированные материалы обладают хорошей стабильностью размеров при температурной обработке при 140 °С.

В настоящее время в качестве реакционноспособных мономеров для повышения термостойкости ПВХ пенопластов активно применяются изоцианаты. Одним из преимуществ, обуславливающим выбор данного класса соединений, является высокая полярность изоцианатных групп, благодаря которой они обладают хорошей совместимостью с ПВХ и выступают в качестве временного пластификатора [5]. Другим преимуществом является их высокая реакционная способность, благодаря которой они могут вступать в различные межмолекулярные реакции друг с другом, а также с другими компонентами смеси (ангидридами, полиолами, аминами и др.), образуя с матрицей ПВХ трехмерные ПВПС.

Использование мономерной пары изоцианат/ангидрид легло в основу получения многих промышленных ПВХ пенопластов [37-42]. Технологической особенностью получения таких материалов является применение водяного пара в процессе вспенивания, благодаря которому происходит ряд реакций, приводящих к сшитой полимерной структуре.

Shi с [36, 43] коллегами провели ряд работ по получению сшитых пенопластов на основе ПВХ, МДИ и МГГФА. Вспенивание материала осуществлялось в присутствии паров воды, молекулы которой вступали в реакцию с  $-NCO$  группами с образованием аминов (рисунок 1.4 реакция 1), а также с ангидридными группами с образованием карбоновых кислот (рисунок 1.4 реакция 2)

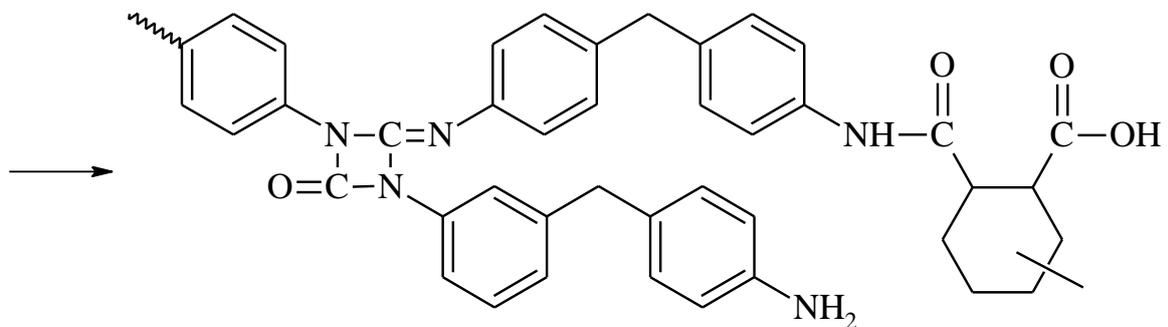
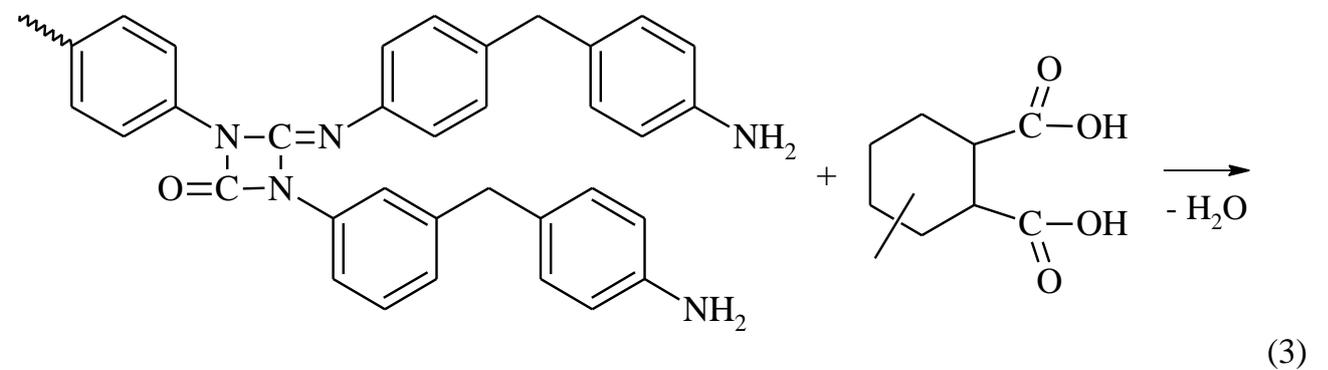
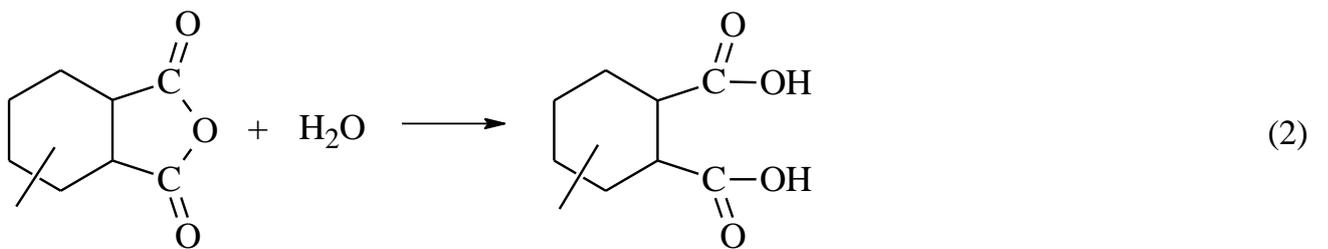
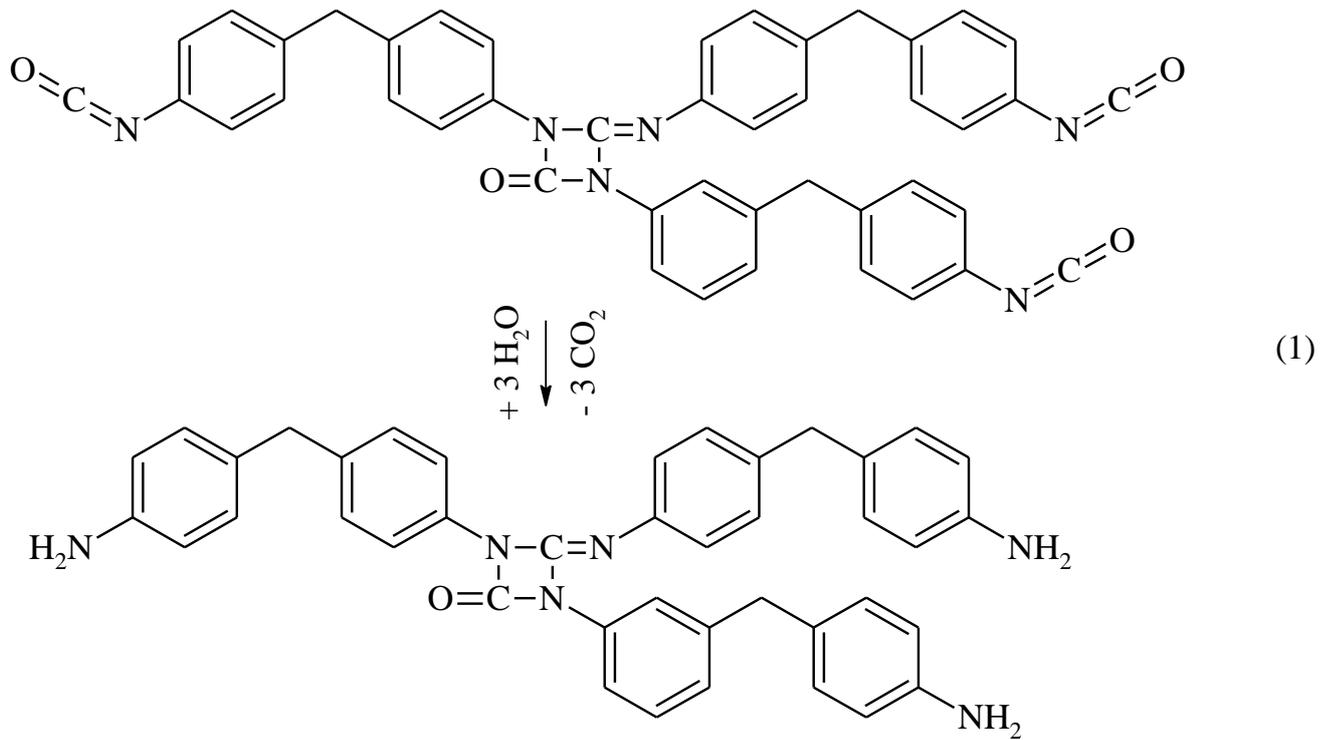


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение процесса сшивки с использованием в качестве сшивающих агентов МДИ и МГГФА [36, 43]

Сшивание материала происходило за счет реакции между образовавшимися аминами и кислотами, что приводило к формированию ПВПС с ароматическими амидами (рисунок 1.4 реакция 3). Полученные материалы обладали температурой стеклования от 81,0 до 83,2 °С.

Li с соавторами [44] получили образцы ПВХ пенопластов с использованием ТДИ, различных ангидридов, таких как ФА, метилгексагидрофталевый ангидрид (МГГФА) и пиромеллитовый диангидрид (ПМДА). Результаты также были сравнены с образцом, полученным без использования ангидридов. Установлено, что для исследуемой системы при одинаковых технологических условиях, реакция сшивки зависит от типа ангидридного соединения. Было обнаружено, что при использовании в качестве ангидридов ФА и МГГФА, процесс вспенивания материалов характеризуется высокой скоростью, а образцы ПВХ пенопластов обладают изотропной ячеистой структурой при низкой плотности.  $T_{ст}$  образцов на основе ФА, МГГФА, ПМДА и образца без ангидрида составляли 72,2, 75,6, 85,8 и 88,0 °С соответственно. Однако, благодаря имидной структуре, термическая стабильность образца с ПМДА выше, чем у системы, не содержащей ангидрида.

В работе [45] были получены ПВХ пенопласты на основе смеси ТДИ и ПИЦ с использованием двух различных ангидридов – тримеллитового (ТМА) и ФА. Установлено, что использование ТМА позволяет повысить  $T_{ст}$  пеноматериалов почти на 6 % (с 86 до 91 °С), по сравнению с материалами на основе ФА. Авторы связывают данный эффект с большим количеством сшивок, которые образуются благодаря дополнительной карбоксильной группе ТМА.

О вкладе реакции ангидридов с аминами, образующимися в результате реакции изоцианатов с водой, при получении сильносшитого вспененного материала описано в [42]. Упоминается также о роли ангидрида, как отвердителя эпоксицианированных соединений, введенных в исходную смесь. В результате получен низкоплотный материал (30-200 кг/м<sup>3</sup>) с хорошими прочностными свойствами.

Ряд работ посвящен возможности замены ангидридов карбоновых эпоксидными соединениями при разработке ПВХ пенопластов [46-48]. Jiang с

коллегами [47, 48] исследовали возможность замены ФА эпоксидной смолой на основе бисфенола-А (Е51), главной особенностью которой является наличие двух эпоксидных групп на концах молекулы. При анализе химической структуры полученных пенопластов было установлено, что эпоксидные компоненты соединяются в полимочевинную сетку путем образования аллофанатной группы, благодаря наличию которой улучшаются механические свойства пенопласта, такие как деформация и модуль упругости при сдвиге.

Анализ литературы показал, что температурно-деформационные свойства пенопластов на основе ПВХ сильно зависят от характера и степени межмолекулярной сшивки. При модификации ПВХ путем привитой сополимеризации с другими термопластами возможно как увеличение, так и уменьшение  $T_{ст}$  формируемой полимерной матрицы. Наиболее перспективными сшивающими агентами, повышающими теплостойкость ПВХ матрицы являются изоцианаты и ангидриды карбоновых кислот, которые, за счет различных взаимодействий между собой и другими компонентами системы, образуют разветвленную полимерную матрицу состоящую из жестких сшитых фрагментов, благоприятно влияющих на температурно-деформационные свойства получаемых материалов. Следует отметить, что роль изоцианатов в таких реакциях в настоящее время изучена недостаточно. Поэтому изучение закономерностей синтеза вспененных материалов на основе ПВХ и реакционноспособных изоцианатов является актуальной задачей.

## **1.2 Основы создания П(М)И пенопластов на основе (мет)акриловых сополимеров**

Поли(мет)акрилимиды – это класс материалов, имидная структура которых образуется в результате различных внутримолекулярных и/или полимераналогичных превращений с участием функциональных групп (мет)акриловых гомо- и сополимеров. В результате протекания данных химических превращений формирование полимерной цепи П(М)И происходит за

счет образования сукцинимидных (рисунок 1.5а) или глутаримидных (рисунок 1.5б) циклов.

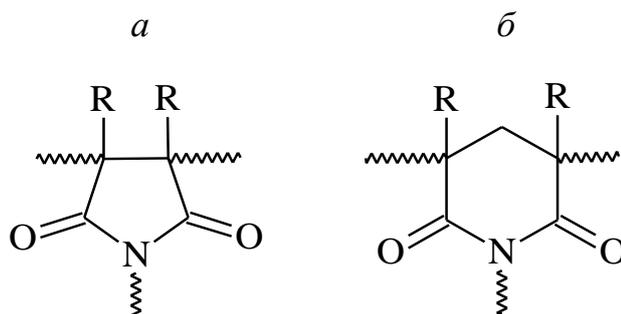


Рисунок 1.5 – Структуры имидных фрагментов в П(М)И пенопластах.

*a* – сукцинмид; *б* – глутаримид.

Благодаря уникальному сочетанию свойств, таких как высокая удельная прочность и термостойкость, закрыто-ячеистая структура, основным направлением переработки П(М)И пенопластов является их использование в качестве легких заполнителей в многослойных конструкциях в процессах изготовления различных ответственных элементов космических ракет, самолетов и вертолетов, а также в ряде других областей, таких как производство спортивного инвентаря и автомобильных деталей [49-57].

В литературе представлено множество вариантов получения имидсодержащих продуктов из различных (мет)акриловых гомо- и сополимеров, однако не все методы можно применять именно при получении П(М)И пенопластов.

Активно проводились исследования по разработке П(М)И пенопластов на основе поли(мет)акриламидов (П(М)АА) [50, 58-60]. В этом случае образование фрагментов циклических имидов происходит при термической обработке П(М)АА при температуре свыше 200 °С (рисунок 1.6).

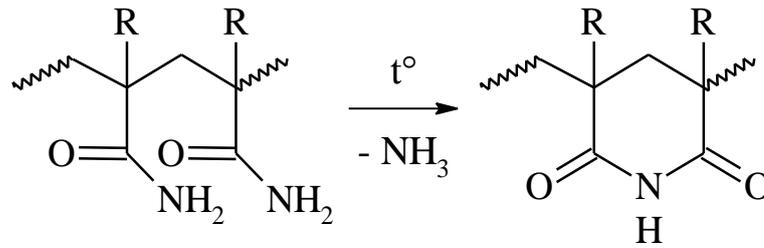


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение реакции внутримолекулярной циклизации П(М)АА. R – CH<sub>3</sub>, H.

Ряд работ группы исследователей из СПбГТИ(ТУ) посвящен разработке научно-технических основ получения П(М)И пенопластов на основе порошкообразных композиций и гидрогелей полиакриламидов [58-60]. Подробно изучено влияние вспенивающих агентов и различных реакционноспособных модификаторов на физико-механические и температурно-деформационные свойства полученных П(М)И пенопластов. Установлено, что полимерная матрица полученных полимеров состоит из глутаримидных циклов [58, 59], а сами пенопласты являются перспективными материалами для производства изделий, применяемых в разных отраслях промышленности (машиностроение, приборостроение и др.)

Другим активно развивающимся направлением в области разработки П(М)И пенопластов является изучение особенностей синтеза пеноматериалов на основе гидролизованного полиакрилонитрила (ПАН):

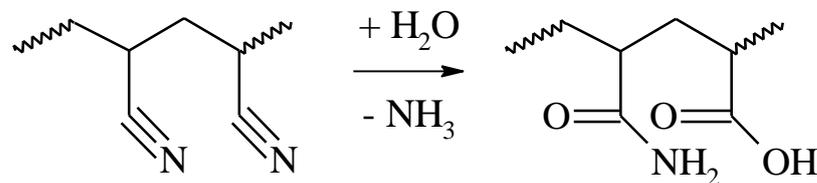


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение реакции гидролиза ПАН

Значительных успехов в этом направлении добился коллектив исследователей из РХТУ им. Д.И. Менделеева [61-64]. Так, в работе [61] была изучена кинетика щелочного гидролиза ПАН и определены условия синтеза пенообразующей композиции на основе сополимеров акриламида (АА) и

акриловой кислоты (АК) с преимущественным чередованием звеньев. Последующие работы [62-64] были направлены на изучение влияния различных компонентов пенообразующей композиции (пластифицирующие добавки, вспенивающие агенты) и условий синтеза на процессы, происходящие при переработке и вспенивании полученных композиций, и свойства конечных П(М)И пенопластов.

Основной объем промышленно выпускаемых П(М)И пенопластов занимают материалы, полученные методом термической обработки блочных сополимеров (мет)акрилонитрила и (мет)акриловой кислоты:

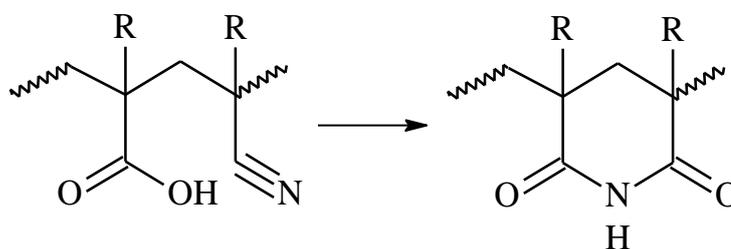


Рисунок 1.8 – Схематическое изображение реакции внутримолекулярной циклизации сополимеров (М)АН-(М)АК

Пенопласты такого типа, получаемые термической обработкой сополимеров МАН-МАК, были разработаны компанией Evonik (ранее Degussa) в 1970-х годах и выпускаются по сей день под торговой маркой Rohacell® [49-51]. Стараниями ученых из АО «НИИ полимеров» были разработаны научно-технические основы получения отечественных конструкционных П(М)И пенопластов из блочных сополимеров АН-МАК [65-68]. Их успехи и позволили определить направления дальнейших научных изысканий в области конструкционных П(М)И пенопластов.

### 1.2.1 Влияние рецептуры на технологию получения и свойства П(М)И пенопластов на основе блочных сополимеров (М)АН-(М)АК

Блочные (мет)акриловые сополимеры в виде листов синтезируют методом радикальной полимеризации в массе. Основными мономерными компонентами для получения имидообразующих (мет)акриловых сополимеров являются (мет)акрилонитрил и (мет)акриловая кислота. При этом в процессе могут

использоваться и другие мономеры акрилового и винилового ряда, вводимые в композицию для выполнения функций вспенивания и сшивки (будут рассмотрены далее).

Важным свойством способных к вспениванию (мет)акриловых сополимеров является регулярное чередование элементарных звеньев исходных мономеров, которое обеспечивает высокую степень имидизации полимерной матрицы в полученных П(М)И пенопластах. Данные по значениям относительных активностей для различных пар мономеров представлены в таблице 2:

Таблица 1.2 – Значения относительных активностей (мет)акриловых мономеров [65]

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_2/r_1$
АН	АК	0,35	1,15	3,29
АН	МАК	0,13	5,37	41,31
МАН	МАК	0,59	1,63	2,76

Из данных таблицы видно, что нитрилы являются менее активными мономерами, чем кислоты, в случае их сополимеризации. При этом, наименьшей разницей в значения относительной активности мономеров обладает пара МАН-МАК, что и является ключевой причиной использования данных мономеров в промышленном производстве П(М)И пенопластов [69-80].

Стоит отметить, что П(М)И пенопласты на основе сополимеров МАН-МАК имеют высокую стоимость, обусловленную дороговизной и труднодоступностью МАН, что побуждает множество исследователей работать над новыми подходами к созданию такого рода материалов. Одним из таких направлений является разработка научно-технических основ получения П(М)И пенопластов с использованием более доступного акрилонитрила [49, 50, 65-68, 81].

В работе [49] была изучено влияние процесса термической обработки сополимеров АН-МАК на формирование ячеистой структуры пенопластов. Методом ИК-спектроскопии было установлено, что основной реакцией в

процессе термической обработки сополимеров является внутримолекулярная имидизация. Аналогичные исследования [50] были проведены на сополимерах АН-МАК-АА. Установлено, что структура вспененных полимеров состоит в основном из циклизированных имидных и нитрильных звеньев, которые приводят к повышению жесткости молекулярной цепи и придают пенопластам отличные механические и термические свойства.

В статье [65] было изучено влияние строения и соотношения различных (мет)акриловых мономеров на химическую структуру блочных сополимеров на их основе и на происходящие при их термообработке процессы. Методом ИК-спектроскопии установлено, что структура термообработанных сополимеров МАН-МАК, АН-АК и АН-МАК с эквимольным мономерным составом состоит из имидных фрагментов. Однако, в спектрах сополимера АН-МАК присутствует ярко выраженные сигналы ангидридных групп, что свидетельствует о высокой композиционной неоднородности сополимеров, а вспенивание сополимера не происходило. При изменении соотношения мономеров с эквимольного до  $[АН]:[МАК] = [6]:[4]$  на ИК-спектрах регистрировалось заметное уменьшение интенсивности сигналов ангидридных групп, а сополимеры такого состава были способны к вспениванию. Эти данные легли в основу разработки технологии промышленного получения П(М)И пенопластов на основе сополимеров АН-МАК под торговой маркой Акримид® в широком диапазоне плотностей от 35 до 200 кг/м<sup>3</sup> и прочности при сжатии от 0,3 до 3,0 МПа [68].

Группой китайских исследователей [81] был также разработан способ получения П(М)И пенопластов на основе сополимеров АН-МАК. Авторы заявляют, что полимерная матрица полученных материалов в основном состоит из внутри- и межмолекулярных имидных фрагментов. Указанные пенопласты имеют плотность в диапазоне от 30 до 150 кг/м<sup>3</sup> и тем самым уступают отечественному аналогу.

Вспенивающие агенты (ВА) для получения пенопластов на основе сополимеров (М)АК-(М)АН имеют свою собственную классификацию и разделяются на внутренние и внешние. Внутренние (сополимеризуемые) ВА

представляют собой ряд ненасыщенных мономеров, встраиваемых в цепочку сополимера и содержащих функциональные группы, которые при нагреве разлагаются с образованием газообразных продуктов. Внешние ВА представляют собой различные низкомолекулярные соединения, не встраивающиеся в матрицу сополимера, выделяющие газ за счет изменения своего физического состояния. Важно отметить, что особенности синтеза способных к вспениванию сополимеров (М)АН-(М)АК подразумевают введение ВА в композицию на стадии синтеза.

Сообщается [82] об использовании трет-бутилметакрилата (ТБМА) в качестве сополимеризуемого вспенивающего агента в смеси мономеров МАК-МАН-ТБМА. Полученные пенопласты имеют плотность от 20 до 70 кг/м<sup>3</sup>, обладают высокими прочностными свойствами и изотропной мелкоячеистой структурой.

В работе [69] в качестве внешних ВА использовались производные мочевины. Так, П(М)И пенопласты плотностью от 30 до 90 кг/м<sup>3</sup> на основе терморасширяемых сополимеров МАН-МАК были получены за счёт введения в мономерную композицию мочевины (Мч) или диметилмочевины (ДММч) в количестве 5-15 масс.ч. на 100 масс.ч. мономеров. Отмечается [70], что использование производных мочевины в качестве ВА в процессах получения сополимеров (М)АН-(М)АК осложняется их плохой растворимостью в смеси мономеров, что, в свою очередь, может привести к их неравномерному распределению в объеме блок-сополимера и, как следствие, получению вспененных материалов с анизотропной ячеистой структурой. Также их недостатком является выделение реакционноспособного по отношению к карбоксильным группам сополимера аммиака, вступающего с ними в реакцию имидизации.

Множество работ посвящено получению П(М)И пенопластов с использованием в качестве ВА алифатических спиртов. В патенте [76] сообщается о возможности использования ряда спиртов (пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, бутанол-2, изобутанол, пентанол-1, пентанол-2, пентанол-3, изопентанол-1, гексанол-1, гексанол-3, трет-бутанол) для получения П(М)И пенопластов из

блочных сополимеров МАН-МАК. Авторы сообщают, что на ячеистую структуру и плотность получаемых пенопластов влияет тип и количество используемых спиртов.

В работах [83, 84] предлагается совместное использование внутренних и внешних ВА при получении порошкообразных сополимеров (М)АН-(М)АК. Так, утверждается [83], что при комбинации ВА ТБМА /ТБС в количестве 0,9-9,4 и 1,9-7,4 масс.%. соответственно удастся получать вспененные полимеры с изотропной ячеистой структурой плотностью от 57 до 81 кг/м<sup>3</sup>. При этом с использованием ТБМА и ТБС по отдельности в количестве 20 и 7,4 масс.%. удастся получить пенопласты плотностью 75 и 61 кг/м<sup>3</sup> соответственно. Также установлено, что с увеличением концентрации ТБМА размер ячеек уменьшается с 35 до 5 мкм.

Большой популярностью в качестве ВА пользуются производные формамида [75, 81, 85], которые очень часто используются в комбинации со спиртами. ФАм, как и Мч, разлагаются с образованием реакционноспособного аммиака, который предлагается химически связывать с полимерной матрицей сополимера посредством повышения доли карбоксилсодержащего мономера. Данный прием был реализован в работе [85], где в качестве ВА были использованы различные спирты (ТБС, бутанол-1, пентанол-3, гексанол-1, 2-этилгексанол) в сочетании с водой или формамидом (ФАм). В системах с использованием ФАм мольное соотношение [МАН]:[МАК] изменялось в сторону увеличения доли МАК до соотношения [МАН]:[МАК] = 3:7.

Возможность применения внутренних или внешних вспенивающих агентов, а также их смесей, при получении терморасширяемых сополимеров (М)АН-(М)АК определяется условиями их синтеза. Так, внутренние ВА используются в основном в тех случаях, когда введение низкомолекулярного внешнего ВА в сополимер является трудноразрешимой задачей, например, в процессах получения терморасширяемых порошкообразных сополимеров (М)АК-(М)АН методами суспензионной и растворной полимерации, когда низкомолекулярные ВА (в основном алифатические спирты) растворяются в водной фазе и не

инкапсулируются в частицы полимеров. Подавляющее большинство промышленных П(М)И пенопластов на основе блочных сополимеров (М)АН-(М)АК получают с применением в качестве ВА алифатических спиртов  $C_3-C_8$  отдельно или в смеси с различными производными формамида (ФАм, МФА, ДМФА).

Важными компонентами при получении П(М)И пенопластов являются различные сшивающие агенты, использование которых оказывает положительное влияние на однородность ячеистой структуры и физико- и термомеханические свойства пен, а также позволяют получать материалы с микропористой структурой. По характеру сшивки сшивающие агенты делятся на полиненасыщенные мономеры (ди(мет)акрилат диэтиленгликоля, аллил(мет)акрилат и т.д.), на реакционноспособные по отношению к функциональным группам сополимера мономеры (полиспирты) и на ионные сшивающие агенты (вещества, содержащие металлы постоянной и/или переменной валентности, образующие ионные мостики между кислотными группами сополимеров) [73, 86].

В патенте [71] описано использование в качестве сшивающего агента N,N'-4,4'-диаминодифенилметанбисмалеимида для получения П(М)И пенопластов высокой плотности от 200 до 320 кг/м<sup>3</sup>. Введение небольших количеств аллилметакрилата (до 0,4 масс.ч.) позволяет получать механически стабильные пенопласты в диапазоне плотностей от 65 до 105 кг/м<sup>3</sup> [72].

В патенте [73] предлагается использовать в качестве сшивающих агентов различные полифункциональные спирты (этиленгликоль, 1,10-декандиол, глицерин, политетрагидрофуран).

В документе [74] описан способ получения П(М)И пеноматериалов с добавлением MgO в качестве ионного сшивающего агента, а также пенопластов с использованием комбинации MgO с мономерными сшивающими агентами (триаллилциануратом (ТАИЦ) или аллилметакрилатом (АлМА)). Полученные материалы обладают значительно улучшенными термомеханическими свойствами. Так, после температурной обработки при 200 °С при давлении 0,2-0,7 МПа течение 4 часов пенопласты демонстрировали высокую степень сохранения

габаритных размеров (97-98 % от первоначального размера). Аналогичный принцип используется при получении мелкопористых П(М)И пенопластов в патенте [83], где в качестве сшивающих агентов используется смесь, состоящая из АлМА, ТБМА и MgO. Полученные материалы имеют плотность от 30 до 300 кг/м<sup>3</sup>.

Образование ионных связей между карбоксильными группами сополимера и катионов металлов происходит за счет отдельного или совместного введения в композицию гидроксидов, хлоридов, фосфатов и карбонатов металлов различной валентности (натрия, калия, лития, кальция, цинка, бария, никеля, железа, меди, магния, алюминия) [87].

В патенте [88] указано, что П(М)И пенопласты высокой плотности возможно получить с использованием солей различных поливалентных металлов ( $Mg^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $TiO^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ ) (мет)акриловой и уксусной кислоты, ацетилацетона.

Важной особенностью технологии получения П(М)И пенопластов на основе (мет)акриловых сополимеров является совместное протекание процесса формирования ячеистой структуры и реакции имидизации при термической обработке исходных сополимеров, что, в свою очередь, накладывает определенные ограничения на процесс. Известно, что реакция имидизации с участием функциональных групп блочных сополимеров (М)АН-(М)АК интенсивно протекает при температурах от 170 до 220 °С [51, 89]. На процесс формирования ячеистой структуры и свойства пенопластов будут влиять тип и концентрация ВА и режимы процесса вспенивания (температура, время выдержки, количество стадий и т.д.). В большинстве случаев термическую обработку сополимеров (М)АН-(М)АК проводят в интервале температур от 150 до 250 °С. Время выдержки и прогрев зависят от размера блоков и увеличиваются с их увеличением и варьируется от нескольких десятков минут (для особо тонких блоков сополимера) до нескольких часов. Процесс вспенивания полимерных листов можно осуществлять как в свободном объеме, так и используя специальные ограничительные формы [77].

Одной из проблем в процессе вспенивания блочных (мет)акриловых сополимеров является возникновение значительного градиента температуры внутри ячеистой структуры материала, которое происходит вследствие тепловыделения в результате образования имидных фрагментов в совокупности с уменьшением теплопроводности формируемой вспениваемой матрицы. В результате большое количество тепла «задерживается» внутри определенных участков материала и приводит к химической или механической деструкции полимерной матрицы пенопласта, а также к анизотропии его ячеистой структуры, и, как следствие, к неоднородности свойств. Эту проблему возможно решить путем двухстадийной (или многостадийной) термической обработки сополимеров, основная суть которой заключается в сглаживании тепловыделений реакции имидизации при зарождении ячеистой структуры (если в системе имеется легкокипящий ВА) при пониженных температурах (предварительное вспенивание), с последующим вспениванием при повышенных температурах.

В патенте [75] описано влияние стадии предварительного вспенивания блочных сополимеров МАН-МАК (сшитых и не сшитых) на механическую деформацию листов пенопласта. При одностадийном вспенивании листов сополимера при 200-205 °С в течение 2,5 часов наблюдалась сильная деформация листов готовых пенопластов, при этом, в случае с несшитым сополимером, полученный материал имел плотность 31 кг/м<sup>3</sup> и характеризовался большим количеством трещин, а в случае с сшитым сополимером, полученный материал с ориентировочной плотностью 235 кг/м<sup>3</sup> был вспенен не полностью и был сильно изогнут. Установлено, что при предварительном вспенивании несшитого сополимера при температуре 160 °С в течение 1 часа 30 минут с последующим вспениванием при температуре 205 °С в течение 2 часов 30 минут был получен пенопласт плотностью 31 кг/м<sup>3</sup> без каких-либо повреждений. Предварительное вспенивание сшитых сополимеров при температурах 140-180 °С в течение 1,5-2,5 часов с последующим вспениванием при температурах 205-220 °С в течение 2,5 часов были получены пенопласты плотностью от 168 до 238 кг/м<sup>3</sup> без каких-либо повреждений. Данные примеры наглядно демонстрируют, что температурно-

временные параметры процесса предварительного вспенивания позволяют не только избежать повреждений листов пенопластов в процессе вспенивания, но и регулировать плотность получаемых материалов в широком диапазоне.

Вспенивание блоков сополимеров происходит не только при помощи их термической обработки. Так, в патенте [78] описаны способы получения П(М)И пенопластов плотностью 38-40 кг/м<sup>3</sup> с использованием микроволновых и высокочастотных полей.

### **1.2.2 П(М)И пенопласты на основе порошкообразных сополимеров (М)АН-(М)АК**

Несмотря на реализованность в промышленном масштабе технологии получения П(М)И пенопластов на основе блочных (мет)акриловых сополимеров, она имеет ряд технологических ограничений. Например, размеры листов пенопластов ограничены размерами блоков исходных сополимеров (М)АН-(М)АК. Это приводит к тому, что при необходимости получения вспененных полимеров больших габаритов появляется дополнительная стадия склеивания материала. Эта «лишняя» стадия приводит не только к увеличению времени технологического процесса, но и может оказывать ключевое влияние на физико-механические свойства целевого вспененного полимерного изделия. Указанные выше ограничения может снять процесс формирования пенопластов не из монолитных блоков, а из порошкообразных сополимеров.

Технологию получения П(М)И пенопластов на основе порошкообразных сополимеров можно разбить на две ключевые стадии: получение частиц и их последующая термическая обработка (формование). В свою очередь существует два способа получения частиц порошкообразных сополимеров (М)АН-(М)АК: получение непосредственно сополимерных порошков методами дисперсной [84, 90-99] или растворной полимеризации [100, 101] и измельчение блочных сополимеров [104-107].

Большое количество исследований посвящено получению методом суспензионной полимеризации способных к термическому расширению

микрокапсул на основе термопластичных (мет)акриловых сополимеров с микрокапсулированным вспенивающим агентом, который становится газообразным при температуре ниже точки размягчения полимера [90-98].

Известен способ получения [90] микрокапсул диаметром от 0,6 до 1,0 мм на основе МАН-МАК, содержащих формамид в качестве ВА. Установлено, что при нагревании полученных полимеров в течение 30 минут при температуре 240 °С в закрытой форме получается пенопласт с плотностью пены 132 кг/м<sup>3</sup>. В другом патенте [91] сообщается о возможности получения микрокапсул диаметром примерно 0,5 мм, объемная плотность которых после нагревания при 220 °С предпочтительно составляет 8,2–65,2 кг/м<sup>3</sup>.

Несмотря на то, что во всех рассмотренных работах по получению микрокапсул на основе (мет)акриловых сополимеров основными компонентами являются мономеры, содержащие нитрильные и карбоксильные группы, в подавляющем большинстве случаев нитрильный компонент в системе находится в избытке (80 и более %), что оказывает пагубное влияние на формирование имидных фрагментов в терморасширенных микрокапсулах. Повышение термостойкости в этом случае реализуется несколькими способами, а именно добавкой к мономерной смеси различных сшивающих агентов [92-96] (би- и многофункциональные виниловые и (мет)акриловые мономеры), введением мономеров, образующий гомополимеры с  $T_{ст}$  от 50 до 200 °С [94-96] (монофункциональные (мет)акриловые и виниловые эфиры, галогенсодержащие мономеры), а также введением мономеров, содержащих имидные циклы [97] (N-замещенные малеимиды). Полученные расширенные микрокапсулы предлагается использовать в качестве добавок, снижающих вес полимерных материалов, наполнителей для лакокрасочных покрытий, средств, предотвращающих усадку, а также при производстве вспененных обоев [94, 99].

Описан способ [84] получения суспензионных сополимеров (М)АН-(М)АК, содержащих АлМА и этиленгликоль диметакрилат (ЭГДМА) в качестве сшивающих агентов, трет-бутил(мет)акрилат, изопропил(мет)акрилат и циклогексил(мет)акрилат в качестве внутренних ВА и алифатические спирты С<sub>3</sub>-

С7 в качестве внешних ВА. Полученные полимеры имели диаметр частиц от 0,2 до 0,6 мм, а при их термической обработке в диапазоне температур от 150 до 250 °С были получены пенопласты в диапазоне плотностей от 20 до 300 кг/м<sup>3</sup> с диаметром ячеек от 20 до 250 мкм.

В работе [99] были синтезированы сверхлегкие П(М)И пенопласты на основе суспензионных сополимеров МАН-МАК с использованием в качестве ВА различных углеводородов (изобутан, изопентан, изооктан и изододекан).

Суспензионной сополимеризацией (М)АН и (М)АК возможно решить проблему отвода теплоты реакции, однако, учитывая различия констант сополимеризации, получение статистически однородного сополимера является актуальной задачей. Ряд работ посвящены исследованию сополимеров АН-МАК, полученных методом растворной полимеризации в этиловом спирте и в водных растворах некоторых солей (хлориды цинка и лития) и некоторых органических веществ (ДМФА), а также исследованию продуктов их термолиза [100, 101]. Установлено [100], что присутствие  $ZnCl_2$  и  $LiCl$  в водных растворах в количестве до 10,8 масс.% позволяет поддерживать мольное соотношение звеньев в сополимере [АН]:[МАК] в пределах 1:1,1 – 1:1,6 при конверсии мономеров до 85 %. Осуществление полимеризации в равнообъемной смеси вода-ДМФА в присутствии  $LiCl$  в количестве 8,3 масс.% приводит к получению сополимера с мольным соотношением [АН]:[МАК] = 1:0,7 при конверсии мономеров 88 %. Наличие ДМФА также приводит к резкому снижению молекулярной массы сополимера в результате реакции передачи цепи на растворитель. В работе [101] при проведении растворной полимеризации в этиловом спирте с избытком АН, равным 10 масс.%, были получены статистические сополимеры с равномольным соотношением звеньев АН и МАК (конверсия 20 %). Методом ИК-спектроскопии было установлено, что термолиз полученных сополимеров при температуре 180 °С приводит к образованию сшитого полимера, включающего в себя фрагменты имидных циклов, межмолекулярных имидных и ангидридных связей, а также кислородсодержащие циклы.

Несмотря на большое количество проведенных исследований, П(М)И пенопласты на основе (мет)акриловых сополимеров, полученных дисперсионной или растворной полимеризацией, в настоящее время не выпускаются, а единственными представителями данного класса конструкционных материалов являются пенопласты торговой марки ROHACELL® Triple F (Evonik), получаемые с использованием измельченных блочных сополимеров [102-108].

В процессе формования П(М)И пенопластов на основе порошкообразных сополимеров применяются частицы размером от 0,1 до 30 мм. При этом, в зависимости от формы получаемых деталей или метода их производства, размеры более предпочтительных фракций будут изменяться. В целом, размер частиц оказывает прямое влияние на их распределение в форме, а также на однородность получаемого материала и его прочностные свойства. Более мелкие частицы могут быть распределены более равномерно, в то время как более крупные частицы приводят к механически несколько более стабильным пенопластам.

Если в процессе получения П(М)И пенопластов на основе блочных сополимеров (М)АН-(М)АК не всегда применяются закрытые пресс-формы, то при получении пенопластов из порошкообразных сополимеров их использование необходимо. Однако, в этом случае на процесс формования действуют гравитационные силы между частицами и дном формы, приводящие к оседанию частиц, и, как следствие, к их неравномерному распределению в объеме формы, а полученные таким способом материалы характеризуются анизотропным распределением плотности. Изложенные выше проблемы возможно решить с помощью предварительного вспенивания частиц перед их загрузкой в форму до объемной плотности, обеспечивающей очень высокую степень заполнения формы компонентом (примерно до 80-90 % от объема формы). В работе [102] измельченные частицы сополимера МАК-МАН с насыпной плотностью 600-700 кг/м<sup>3</sup> выдерживали 45 минут в сушильной печи при температуре от 175 °С. По окончании процесса частицы имели насыпную плотность равную 360-460 кг/м<sup>3</sup>. Сообщается также, что с помощью обработки частиц сополимера ИК-излучением возможно достичь значительно более низких значений объемной плотности по

сравнению с температурной обработкой за более короткое время. Так, были получены частицы с насыпной плотностью около  $130 \text{ кг/м}^3$  из частиц с насыпной плотностью  $600\text{-}700 \text{ кг/м}^3$  при воздействии на них ИК-излучением с различной длиной волны от 1,2 до 2,5 мкм в течение 2-5 минут.

Процесс формования пенопластов из порошкообразных сополимеров не только снимает ограничения, связанные с габаритными размерами, но и позволяет производить различные профильные детали (стержни) и детали различной геометрической формы [103, 104]. Также значительно расширяется список технологических способов переработки такого рода материалов. Известен способ [105] получения различных сэндвич-конструкций путем вспенивания частиц сополимеров в специальной форме с покрывающими ее внутреннюю поверхность слоями пластика. Сообщается также [106], что П(М)И пенопласты на основе порошкообразных сополимеров были применены в качестве наполнителя при получении полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе различных термопластичных смол (полиамидов, полиолефинов, сложных полиэфиров, их сополимеров или смесей) методом литья под давлением.

Пенопласты на основе порошкообразных сополимеров обладают меньшей механической прочностью, по сравнению с материалами на основе блочных сополимеров, что является следствием наличия границ раздела между вспененными частицами. Повышение физико-механических характеристик возможно осуществить при помощи различных промоторов адгезии [107], в качестве которых можно использовать различные клеи-расплавы или реакционные клеи на основе полиамида (ПА), полиметилметакрилата (ПММА), поли-N-метил-метакрилимиды или реакционноспособных аминов. В качестве примера в работе были получены образцы различных П(М)И пенопластов плотность  $110 \text{ кг/м}^3$ , а именно один образец на основе блочного сополимера, один образец на основе частиц измельченного сополимера без добавления промотора адгезии и два образца на основе частиц с добавлением в качестве промоторов ПА 6 и ПММА. Значения показателей прочности при сжатии и при растяжении материала на основе частиц без использования промоторов достигают около 50 и

30 % соответственно от значений показателей материала на основе блока. Добавление ПА 6 и ПММА в количестве 5 % от массы частиц позволяет повысить предел прочности при сжатии на 15 и 8 % и прочность при растяжении примерно на 35 и 5% соответственно.

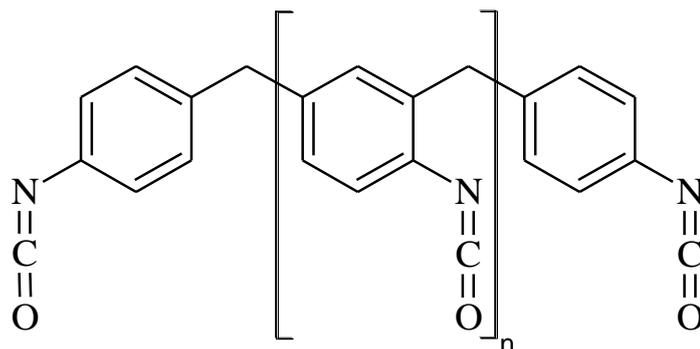
Анализ публикаций по получению П(М)И пенопластов на основе порошкообразных сополимеров (М)АН-(М)АК показал, что для их промышленного получения используются измельченные частицы блочных сополимеров МАН-МАК. В России сегмент П(М)И пенопластов представлен только материалами на основе блочных сополимеров АН-МАК. Следует также отметить, что если процессу получения частиц сополимеров и изделий из них уделяется достаточно большое внимание, то закономерности процесса вспенивания частиц остаются не изученными. Более того, как показывает анализ литературных источников, научные статьи по рассматриваемой тематике практически отсутствуют, а подавляющее количество использованной информации было взято из патентных источников. Поэтому изучение закономерностей синтеза П(М)И пенопластов на основе измельченных частиц блочных сополимеров АН-МАК является актуальной задачей.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

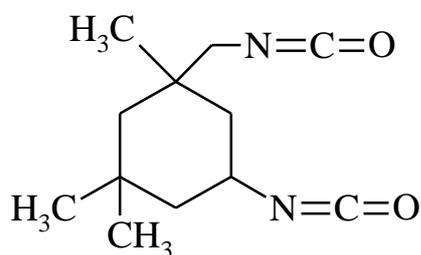
### 2.1 Характеристика исходных веществ

Для синтеза ПВХ пенопластов были использованы следующие реактивы без дополнительной очистки:

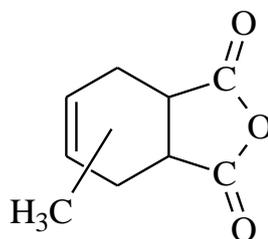
- полимерный метилендифенилдиизоцианат (полиизоцианат) (CAS 9016-87-9, Wannate PM-200, Wanhua, Китай);



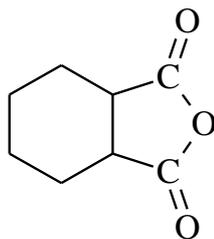
- изофорондиизоцианат (CAS 4098-71-9, Desmodur I, Covestro, Германия);



- изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ТУ 2418-399-05842324-2004 изм.1-4, марка А, АО НИИ «Ярсинтез», Россия);



- гексагидрофталевый ангидрид (CAS 13149-00-3, Acros Organics, Китай);



- поливинилхлорид 367 NF (РусВинил, Россия);

- 2,2'-азобисизобутиронитрил (Biolar, Латвия).

Для синтеза блочных сополимеров были использованы следующие реактивы без дополнительной очистки:

- акрилонитрил (СТО 47773778-001-2017, ООО «Саратоворгсинтез», Россия);

- метакриловая кислота (ТУ 6-01-914-79 изм.1-4, АО «НИИ полимеров», Россия);

- трет-бутиловый спирт (CAS 75-65-0, ООО «Кемикал Лайн», Россия);

- N-метилформамид (CAS 123-39-7, Henan Tianfu Chemical Co., Ltd, Китай);

- ди(4-трет-бутилциклогексил) пероксидикарбонат (CAS 15520-11-3, Perkadox 16, Nouryon).

## 2.2. Методики получения пенопластов

### 2.2.1 Получение пенопластов на основе ПВХ

Получение пенопластов проводили в три стадии. На первой стадии готовили пластизоль. Для этого в фарфоровом стакане при помощи верхнеприводной мешалки смешивали все компоненты (кроме ПВХ) при комнатной температуре и постоянном перемешивании со скоростью 150–250 об/мин в течение 20-30 минут. Далее с помощью лабораторного диссольвера Dispermill Discovery 200 (ATP Engineering B.V., Нидерланды) с быстроходной мешалкой типа зубчатой фрезы производили смешивание всех компонентов. Процесс осуществляли в течение 5-8 минут при комнатной температуре и скорости перемешивания 1000-1400 об/мин. Затем убавляли скорость перемешивания до 30-60 об/мин, при помощи вакуумного насоса создавали

разряжение равное 0,08-0,09 МПа (0,8-0,9 Бар) и продолжали процесс еще 5-7 мин.

На второй стадии получали вспененный полупродукт. Для этого определенное количество пластизоля помещали в цилиндрическую пресс-форму с внутренним диаметром 110 мм и глубиной 20 мм. Далее с использованием гидравлического лабораторного пресса Polystat 200 T (Servitec, Германия) осуществляли процесс термопрессования при температуре 170-175 °С и давлении 30-40 МПа (300-400 Бар) в течение 15-20 минут, после чего отключали нагрев и охлаждали плиты пресса до температуры 50-60 °С, и только после этого сбрасывали давление и извлекали получаемую заготовку.

На третьей стадии получали пенопласт путем вспенивания полупродукта под воздействием тепла и влаги. Для этого охлажденный до комнатной температуры полупродукт помещали в климатическую камеру НСР 240 (Memmert, Германия) и выдерживали при температуре 85 °С и относительной влажности 35 % в течение 24 часов.

### **2.2.2 Получение П(М)И пенопластов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК**

Получение пенопластов проводили в три стадии. На первой стадии получали блочный сополимер акрилонитрила и метакриловой кислоты методом полимеризации в массе. Для этого собирали полимеризационную форму, которая представляла собой конструкцию, состоящую из двух листов силикатного стекла с габаритными размерами 600×600×8 мм и уложенной между ними по периметру ПВХ трубкой марки ППП-90 с наружным диаметром 28-29,5 мм, стянутых между собой струбцинами из нержавеющей стали. Необходимый зазор между стеклами, равный 25 мм, регулировался с использованием калиброванных металлических пластин. После сборки формы в нее при помощи щелевой воронки заливали предварительно отфильтрованную через волоконный патронный элемент реакцию смесь, состоящую из мономеров (АН и МАК), вспенивающих агентов (ТБС и МФА) и инициатора (Р-16). Заполненную полимеризационную

форму помещали в полимеризационную ванну с дистиллированной водой в качестве теплоносителя. Процесс полимеризации проводили при  $30\pm 2$  °С в течение 72 часов, после чего форму вынимали и помещали в сушильный шкаф FED-720 (Binder, Германия) с воздушным обогревом для проведения дополимеризации при температуре  $100\pm 1$  °С в течение 1 часа. После охлаждения форму разнимали. Размер получаемых образцов сополимеров составлял  $500\times 500\times 20$  мм.

На второй стадии полученные блоки сополимеров измельчались с использованием режущей мельницы (Zerkleinerungsmaschinenbau, Германия), после чего с использованием ситового анализатора А 20 (Вибротехник, Россия) был произведен рассев. Для получения пенопластов была отобрана фракция измельченных частиц размером от 1 до 10 мм.

На третьей стадии полученные частицы измельченных сополимеров помещали в специальную пресс-форму, после чего осуществляли процесс формования с использованием сушильного шкафа FED-720 при температуре 160–220 °С в течение 1–2 часов. Размер получаемых образцов пенопластов составлял  $200\times 200\times 50$  мм.

## **2.3. Методики исследования**

### **2.3.1 Физико-механические испытания**

Кажущуюся плотность исследуемых газонаполненных полимеров определяли в соответствии с ГОСТ 409-2017.

Разрушающее напряжение исследуемых газонаполненных полимеров при 10%-ной относительной деформации сжатия определяли в соответствии с ГОСТ 23206-2017.

Разрушающее напряжение исследуемых газонаполненных полимеров при растяжении определяли в соответствии с ГОСТ 17370-2017.

Прочностные испытания проводились на универсальных разрывных машинах Testometric M350-AT (Великобритания, силоизмерение – 1000 кгс) и

Mecmesin Multitest 25i (Великобритания, силоизмерение 2500 кгс) в соответствии с ГОСТ 17370-2017 и ГОСТ 23206-2017.

Ударную вязкость по Шарпи исследуемых блочных сополимеров АН-МАК определяли в соответствии с ГОСТ 4647-2015 на образцах без надреза.

### **2.3.2 ИК-спектроскопия**

Синтезированные пенопласты были исследованы методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-спектрофотометра Shimadzu IRAffinity-1 (Япония). Образцы получали в виде таблеток, спрессованных с бромистым калием. Регистрацию спектров проводили в режиме пропускания при температуре окружающей среды в диапазоне 4000–700 см<sup>-1</sup>.

### **2.3.3 Микроскопия**

Микрофотографии пенопластов были получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi-S2500.

### **2.3.4 Термический анализ**

Теплостойкость полученных образцов ПВХ пенопластов определялась при помощи метода дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия). Условия измерений: температурный диапазон от 20 до 300 °С; скорость нагрева 2 К/мин; масса образца до 10 мг. Для выполнения и сбора данных использовалось программное обеспечение Proteus для DSC 204 F1.

Температуры стеклования образцов полученного ПВХ-пенопласта определялись с помощью термомеханического анализа (ТМА). Использовался прибор динамического механического анализа ДМА 242 С (Netzsch, Германия). Измерения для образцов проводились в стандартном ТМА – режиме сжатия, диаметр пуансона 15 мм. Параметры испытания: статическая сила 0,2 Н; динамическая сила 6,0 Н; коэффициент пропорциональности 1,1; амплитуда 20 мкм; частота 0,1 Гц; нагрев со скоростью 2 К/мин; высота образца 2,6-2,7 мм.

Термостабильность и теплостойкость пеноматериалов, полученных при различных температурах вспенивания, определяли на приборе TG 209 F3 Tarsus (Netzsch, Германия) методом термогравиметрического анализа (ТГА). Условия измерений: температурный диапазон от 40 до 300 °С, скорость нагрева 10 К/мин, масса образца до 10 мг. Для выполнения и сбора данных использовалось программное обеспечение Proteus для DSC 204 F1.

Температуру размягчения блочных сополимеров АН-МАК по Вика (VST) определяли в соответствии с ГОСТ 15088-2014 с использованием метода В50. Условия измерений: нагрузка 50 Н; скорость повышения температуры 50 °С/ч.

Изучение устойчивости П(М)И пенопластов к длительному воздействию высоких температур представляет собой частный случай термогравиметрического анализа П(М)И пенопластов. Данные исследования проводились на образцах в форме правильного гексаэдра с длиной ребра  $40 \pm 0,1$  мм. Перед началом испытаний была проведена сушка образцов при температуре 95 °С в течение не менее 10 часов. До и после испытаний образцы взвешивали с точностью до 0,001 г и при помощи штангенциркуля с точностью до 0,01 мм фиксировали линейные размеры. Термическую обработку пенопластов осуществляли в сушильном шкафу FED-720 при температурах 150, 170 и 190 °С в течение 6 часов.

Влияние температуры и времени выдержки образцов П(М)И пенопластов на изменение массы и геометрических размеров определяли при помощи уравнений:

$$K_{\text{всп}} = V_{\text{T}} / V,$$

$$\Delta m = (m - m_{\text{T}}) / m \times 100, \%,$$

$$\Delta \rho = (\rho - \rho_{\text{T}}) / \rho \times 100, \%,$$

где  $V$ ,  $m$ ,  $\rho$  – объем, масса и плотность образца пенопласта до термообработки;  
 $V_{\text{T}}$ ,  $m_{\text{T}}$ ,  $\rho_{\text{T}}$  – объем, масса и плотность образца пенопласта после термообработки.

### 2.3.5 Методика исследования процесса пенообразования порошкообразных сополимеров АН-МАК

При выполнении работы был предложен способ исследования процесса пенообразования порошкообразных сополимеров АН-МАК, который основывался на изучении поведения реальных измельченных частиц сополимеров посредством использования их моделей. Для этого из блочного сополимера АН-МАК, было выпилено определенное количество образцов в форме правильного гексаэдра с длиной ребра  $10 \pm 0,1$  мм. Далее образцы взвешивали, рассчитывали среднюю массу одного образца, помещали в сушильный шкаф FED-720 и проводили термическую обработку при температуре  $160-220$  °С в течение 1 часа. Через установленные промежутки времени из шкафа случайным образом извлекали определенное количество образцов, взвешивали их с точностью до  $0,001$  г, и при помощи штангенциркуля с точностью до  $0,01$  мм фиксировали увеличение их линейных размеров.

Для определения эффективности процесса термической обработки (вспенивания) сополимеров был использован показатель кратности вспенивания ( $K_{всп}$ ):

$$K_{всп} = V / V_0,$$

где  $V_0$  – объем образца сополимера до термообработки ( $\text{кг}/\text{м}^3$ );  $V$  – объем образца после термообработки ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ).

## **ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

### **3.1 Получение газонаполненных материалов на основе ПВХ**

Как известно, ассортимент промышленно выпускаемых в России жестких пенопластов на основе ПВХ довольно широк, что делает их весьма популярными и востребованными материалами во многих отраслях. Однако, по некоторым причинам, отечественные марки ПВХ пенопластов не нашли применение в качестве материала-заполнителя в многослойных конструкциях, которые зачастую производят при помощи высокотемпературных процессов склейки и формования. Так, основными недостатками таких материалов являются их низкие прочностные свойства, а также их низкий температурный предел применения (до +60 °С).

В разделе 1.1 было показано, что одним из способов «устранения» у пенопластов на основе ПВХ данных недостатков является их модификация путем внедрения в полимерную композицию различных реакционноспособных компонентов, таких как изоцианаты и ангидриды карбоновых кислот. Пенопласты, полученные таким способом представляют собой полимер-полимерные материалы с химической структурой, состоящей из линейного ПВХ и сетчатого полимера, который образуется в результате комплекса химических взаимодействий с участием остальных реагентов. Как было отмечено выше, роль изоцианатов в таких реакциях в настоящее время изучена недостаточно. Поэтому ниже представлены результаты исследований по влиянию природы ди- и полиизоцианатов и ангидридов карбоновых кислот на формирование полимерной матрицы материала на основные свойства пенопластов на основе ПВХ.

#### **3.1.1 Влияние природы изоцианатов на формирование полимерной матрицы**

В первой части работы были изучены особенности синтеза имидсодержащих пенопластов на основе ПВХ, ангидридов карбоновых кислот (гексагидрофталевого (ГГФА) и изометилтетрагидрофталевого (ИМТГФА)) и

изоцианатов. Как было отмечено выше, роль изоцианатов в таких реакциях в настоящее время изучена недостаточно.

С целью изучения влияния природы изоцианатов на формирование структуры полимерной матрицы, основные физико-механические и температурно-деформационные свойства пенопластов на основе ПВХ были выбраны изоцианаты ароматической (ПИЦ) и циклоалифатической (ИФДИЦ) природы (рисунок 1).

Пенопласты были получены как с использованием изоцианатов по отдельности (образцы 1 и 5 таблица 3.1), так и с использованием комбинации изоцианатов в различных пропорциях (образцы 2-4 таблица 3.1).

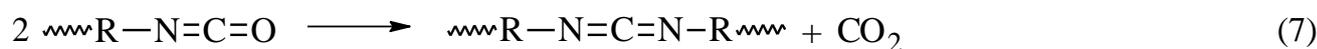
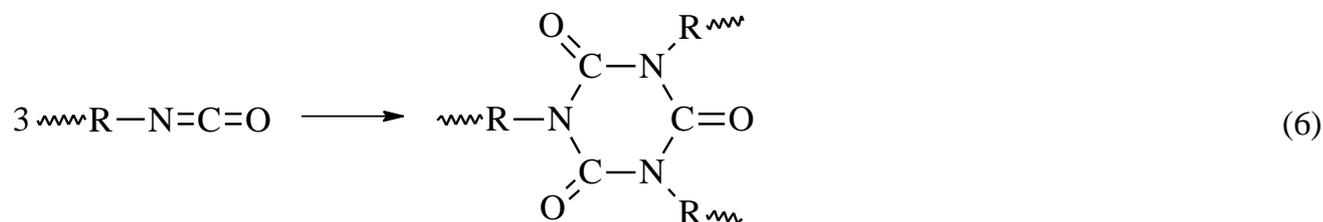
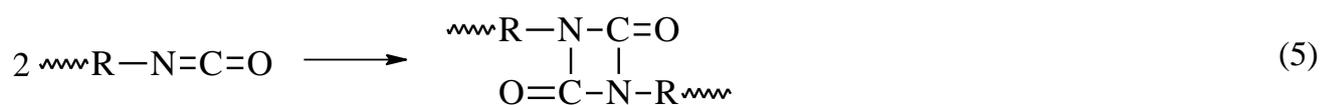
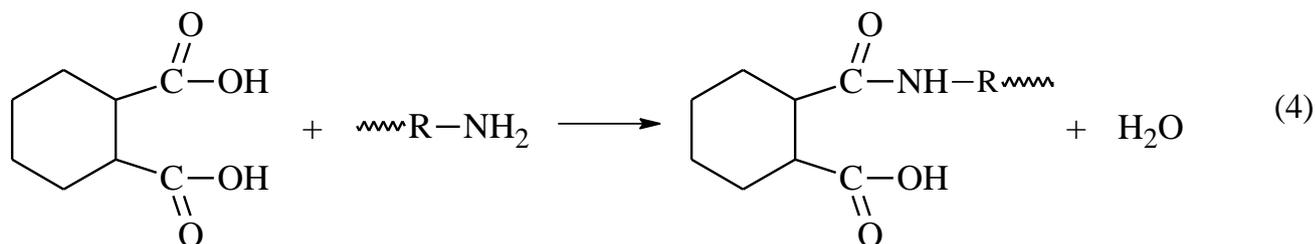
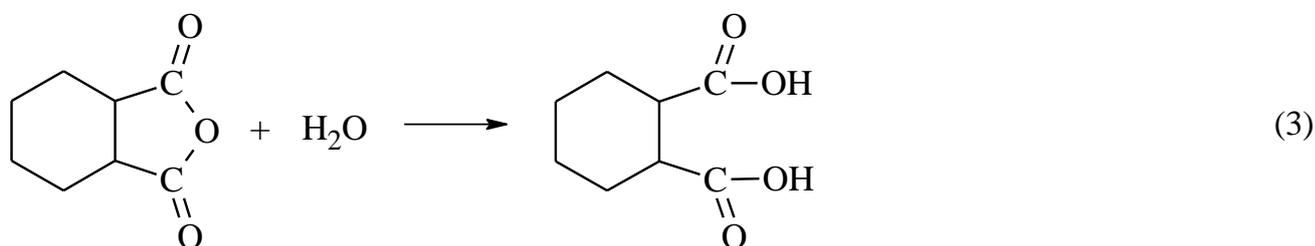
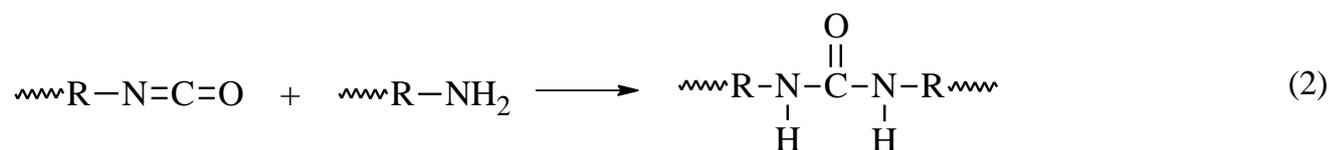
Таблица 3.1 – Содержание изоцианатов (ПИЦ и ИФДИЦ) в реакционных смесях в различных опытах. [ПВХ] = 100 масс.ч., [ГГФА] = 5 масс.ч., [ИМТГФА] = 5 масс.ч., [АИБН] = 8 масс.ч [109].

№ опыта	ПИЦ, масс.ч.	ИФДИЦ, масс.ч.	$[-\text{NCO}_{\text{пиц}}]:[-\text{NCO}_{\text{ифдиц}}]$
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

Как указано ранее в литературном обзоре, технология получения пенопластов на основе ПВХ и реакционноспособных изоцианатов основана на получении полупродукта методом термопрессования пластизоля при температуре 170-175 °С и его последующего вспенивания в камере тепла и влаги. В условиях экспериментов полимерная матрица пенопласта могла формироваться за счет протекания различных процессов с участием молекул изоцианата, ангидрида и воды.

Так, при взаимодействии с молекулами воды протекают реакции с образованием первичных аминов (рисунок 3.1 реакция 1), которые далее могут

взаимодействовать с изоцианатами с образованием фрагментов дизамещенной мочевины (рисунок 3.1 реакция 2) и с карбоновыми кислотами с образованием амидов (рисунок 3.1 реакции 3 и 4).



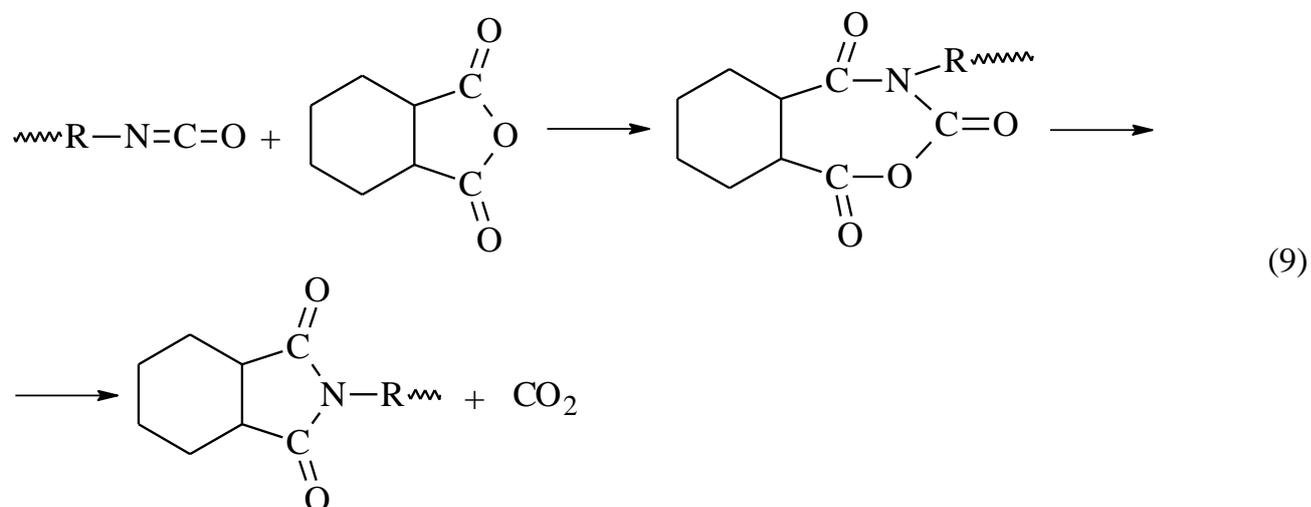
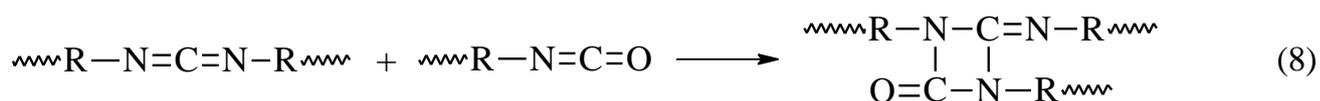


Рисунок 3.1 – Схематическое изображение реакций с участием реакционноспособных изоцианатов и ангидридов

Известно, что при использовании ароматических би- и полифункциональных изоцианатов (МДИ, ПИЦ, ТДИ), полимерная матрица формируется также за счет взаимодействия продуктов межмолекулярных взаимодействий изоцианатов: димеров (рисунок 3.1 реакция 5), тримеров (рисунок 3.1 реакция 6) и карбодиимидов (рисунок 3.1 реакция 7) [41]. Последние могут образовывать уретонины (рисунок 3.1 реакция 8) [110], что может приводить к разветвлению полимерной цепи). Взаимодействие же изоцианатов и ангидридов приводит к получению производных сукцинимидов, которое происходит через образование семичленного циклического интермедиата (рисунок 3.1 реакция 9).

Для оценки влияния природы реакционноспособных изоцианатов на структуру получаемых пенопластов использовался метод ИК-спектроскопии (рисунок 3.2). Диапазоны полос поглощения характерных структурных фрагментов указаны в таблице 3.2.

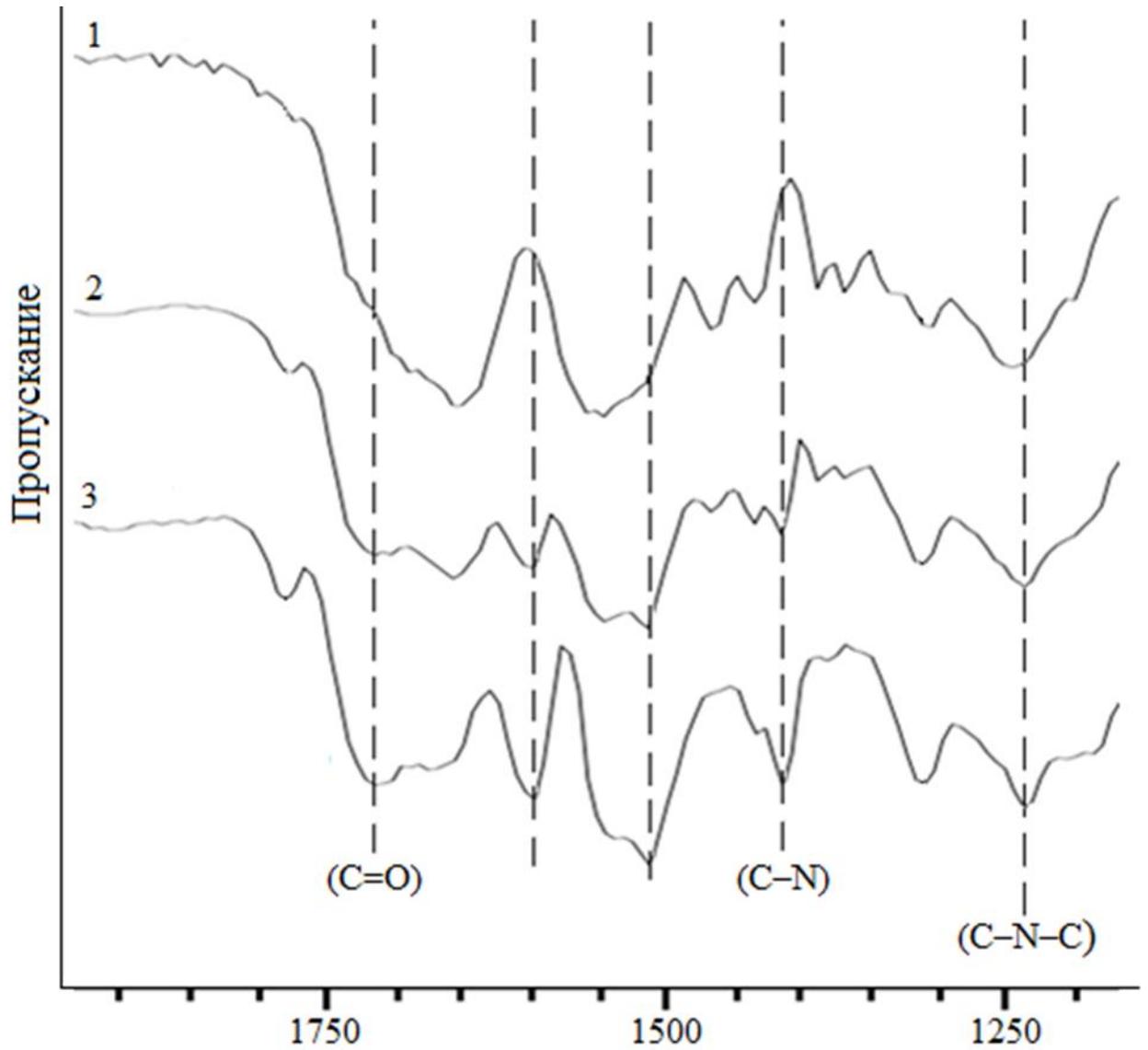


Рисунок 3.2 – ИК-спектры образцов модифицированных ПВХ пенопластов.

$[-\text{NCO}_{\text{ПИЦ}}]:[-\text{NCO}_{\text{ИФДИЦ}}]: 0:1$  (1),  $0,5:0,5$  (2) и  $1:0$  (3) [109]

Таблица 3.2 – Структурные фрагменты в ИК-спектрах модифицированных ПВХ пенопластов [109]

Структурные фрагменты	Волновые числа, см <sup>-1</sup>	Литература
C–N–C имидной группы	1245 – 1225	[65]
C–N st имидных колец	~1411	[45, 111]
C=O st в имиде	1740 – 1670	[65, 112]
Валентные колебания ароматического кольца	1600 – 1575 1525 – 1475	[113]
C=O st (Амид I)	1680 – 1630 1700 – 1665	[113]
Составные частоты NH $\delta$ , C–N $\delta$ (Амид II)	1570 – 1515 1550 – 1510	[113]
NH $\delta$ , C–N $\nu$ (Амид III)	1300 – 1260	[113]
C=N st в имидах	1690 – 1480	[112, 113]

Анализ ИК-спектров полимеров, полученных на основе ПИЦ, ИФДИЦ или их смесей показывает, что во всех спектрах присутствуют сигналы, характерные для всех трех образцов полимеров. Например, на спектрах хорошо видны полосы поглощений, относящихся к колебаниям связей C–N–C имидной группы (1245 – 1225 см<sup>-1</sup>) и различным типам колебаний амидных групп (амид I–III).

Одновременно с этим при сравнении спектров, полученных при использовании только одного из изоцианатов (рисунок 3.2, кривые 1 и 3), наблюдаются и заметные отличия. Так, в спектре полимера, полученного на основе ПИЦ, присутствуют валентные колебания ароматического кольца (1600 – 1575 и 1525 – 1475 см<sup>-1</sup>), валентные колебания C–N связи имидных колец (~1411 см<sup>-1</sup>), валентные колебания C=N связей иминов (1690 – 1480 см<sup>-1</sup>) и валентные колебания C=O имидной группы (1740 – 1670 см<sup>-1</sup>). Стоит отметить, что интенсивность перечисленных выше полос в ИК-спектрах пенопластов возрастает с увеличением содержания в них доли ароматического изоцианата. И если

возрастание интенсивности полос ароматического кольца совершенно естественно, то появление (или возрастание интенсивности) других полос связано с протеканием реакций, характерных в большей степени для ароматических изоцианатов. Например, колебания C=N связей иминов ( $1690 - 1480 \text{ см}^{-1}$ ) указывают на то, что молекулы изоцианатов вступают в реакцию с карбодиимидами с образованием уретонимина (рисунок 3.1 реакция 8). Полосы, относящиеся к валентным колебаниям C-N связи имидных колец ( $\sim 1411 \text{ см}^{-1}$ ), валентным колебаниям C=O имида ( $\sim 1714 \text{ см}^{-1}$ ) и колебаниям C-N-C имидной группы ( $1245 - 1225 \text{ см}^{-1}$ ) указывают на протекание реакции между ароматическими изоцианатами и ангидридами с образованием имидных фрагментов (рисунок 3.1 реакция 9).

Данные ИК-спектроскопии показывают, что формирование полимерной структуры пенопласта с участием ароматического изоцианата сопровождается образованием в полимерной матрице фрагментов уретониминных и имидных [109].

Для трех типов пенопластов на основе ПВХ и реакционноспособных изоцианатов различной природы были получены микрофотографии их поверхностей. Снимки, представленные на рисунке 3.3, получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Все пенопласты обладают закрытоячеистой структурой с довольно крупными размерами ячеек, которые составляют около 1350 мкм (рисунок 3.3, а), 1250 мкм (рисунок 3.3, б) и 980 мкм (рисунок 3.3, в). У пенопластов, синтезированных на основе ПИЦ (рисунок 3.3, в), размер ячеек заметно меньше, чем у пенопластов, синтезированных с использованием ИФДИЦ (рисунок 3.3, а, б). Такое уменьшение размера ячеек может быть связано с меньшей вязкостью пластизоля, полученного на основе ИФДИЦ [109].

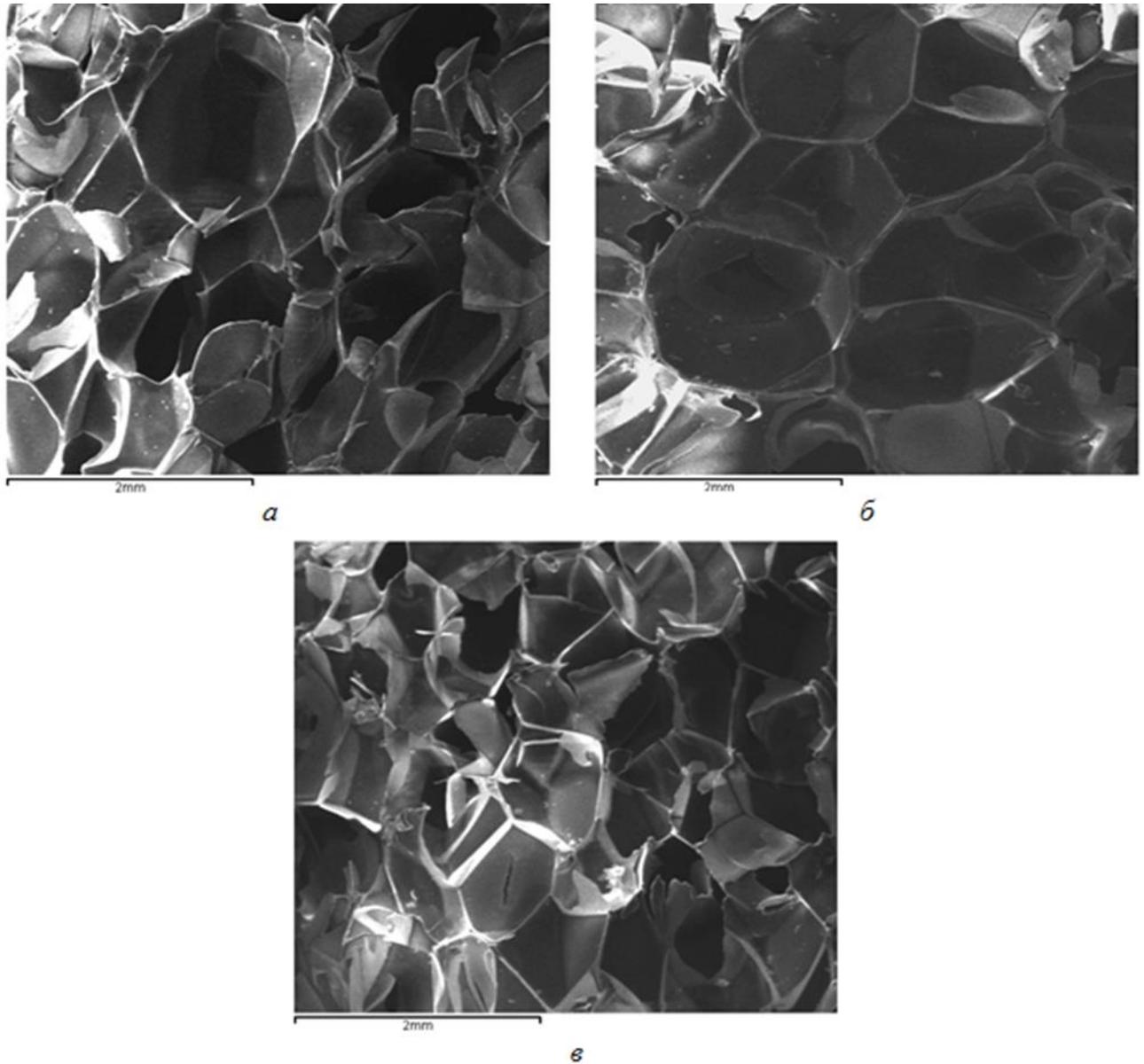


Рисунок 3.3 – Микрофотографии ячеистой структуры образцов модифицированных ПВХ пенопластов.

$[-NCO_{\text{ПИЦ}}]:[-NCO_{\text{ИФДИЦ}}]: 0:1$  (1),  $0,5:0,5$  (2) и  $1:0$  (3) [109]

### 3.1.2 Влияние концентрации вспенивающего агента на основные свойства пенопластов на основе ПВХ

В работе было исследование концентрации вспенивающего агента и ПВХ на кажущуюся плотность и прочность пенопластов.

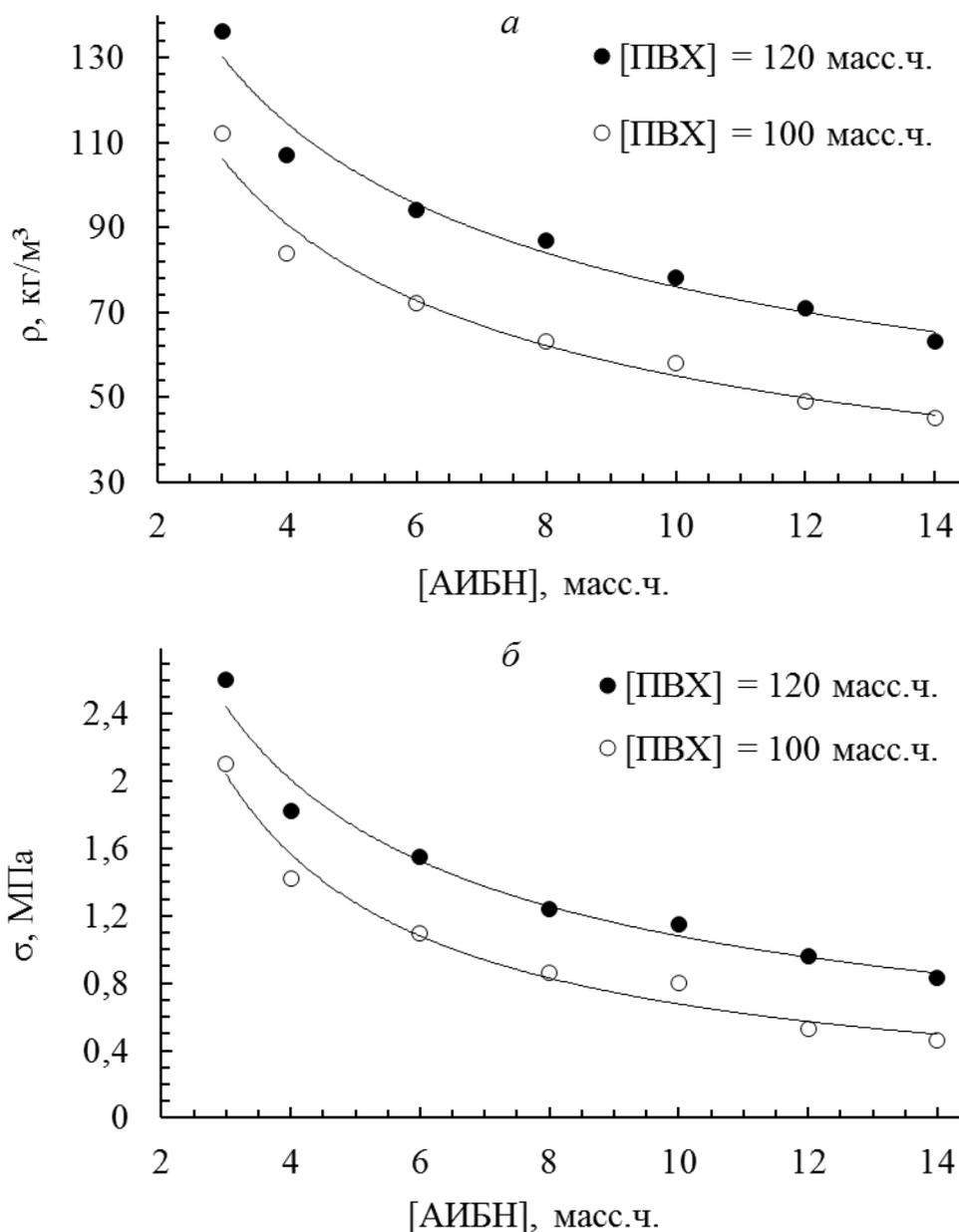


Рисунок 3.4 – Зависимость кажущейся плотности (а) и напряжения при 10%-ной относительной деформации сжатия (б) образцов ПВХ-пенопластов от концентрации АИБН. [ПИЦ] = 90 масс.ч., [ИМТГФА] = 5 масс.ч., [ГГФА] = 5 масс.ч. [114]

Экспериментально 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 деформации полимерной матрицы (разрывы и трещины). Эти данные свидетельствуют о наличии критических минимальных и максимальных концентрациях АИБН для исследуемой системы. Полученные данные (рисунок 3.4) также свидетельствуют о том, что при уменьшении концентрации вспенивающего агента с 14 до 4 масс.ч. наблюдается плавное увеличение значений физико-механических показателей. Дальнейшее уменьшение концентрации АИБН с 4 до 3 масс.ч. приводит к резкому увеличению как кажущейся плотности, так и прочности пенопласта. Увеличение доли ПВХ в исходной смеси приводит к увеличению физико-механических показателей пеноматериалов [114].

### **3.1.3 Физико-механические и температурно-деформационные свойства пенопластов на основе ПВХ**

Проведенные эксперименты показали, что применение как ароматического, так и алифатического изоцианатов приводит к формированию однородной вспененной структуры пенопласта. Данные, представленные в таблице 3.3, показывают заметный рост плотности и прочности пенопластов при увеличении доли ароматического изоцианата в составе полимера, что может быть связано с более высокой реакционной способностью ароматических изоцианатов по сравнению с алифатическими.

Таблица 3.3 – Физико-механические характеристики модифицированных ПВХ пенопластов [109]

№ опыта*	Кажущаяся плотность, $\rho$ (кг/м <sup>3</sup> )	Напряжения при 10%-ной относительной деформации сжатия, $\sigma$ (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 3.1.

Известно, что наличие жестких имидных структур в полимерных материалах оказывает существенное влияние как на их физико-механические, так и на температурно-деформационные характеристики [65]. Методом ТМА были установлены температуры стеклования для материалов, полученных с использованием индивидуальных изоцианатов (рисунок 3.5). Анализ показал, что материал на основе ароматического ПИЦ имеет более высокую температуру стеклования (123,8 °С) по сравнению с материалом на основе циклоалифатического ИФДИЦ (83,9 °С). Методом ДСК установлено (рисунок 3.6), что у пенопласта, полученного с использованием ароматического ПИЦ, температура деструкции (250 °С) выше, чем у пенопласта на основе циклоалифатического ИФДИЦ (235 °С) на 7%. Эти данные также показывают, что применение ароматических изоцианатов может приводит к образованию более разветвленной структуры полимера с содержанием жестких циклических фрагментов, наличие которых существенно повышает температурно-деформационные характеристики таких материалов.

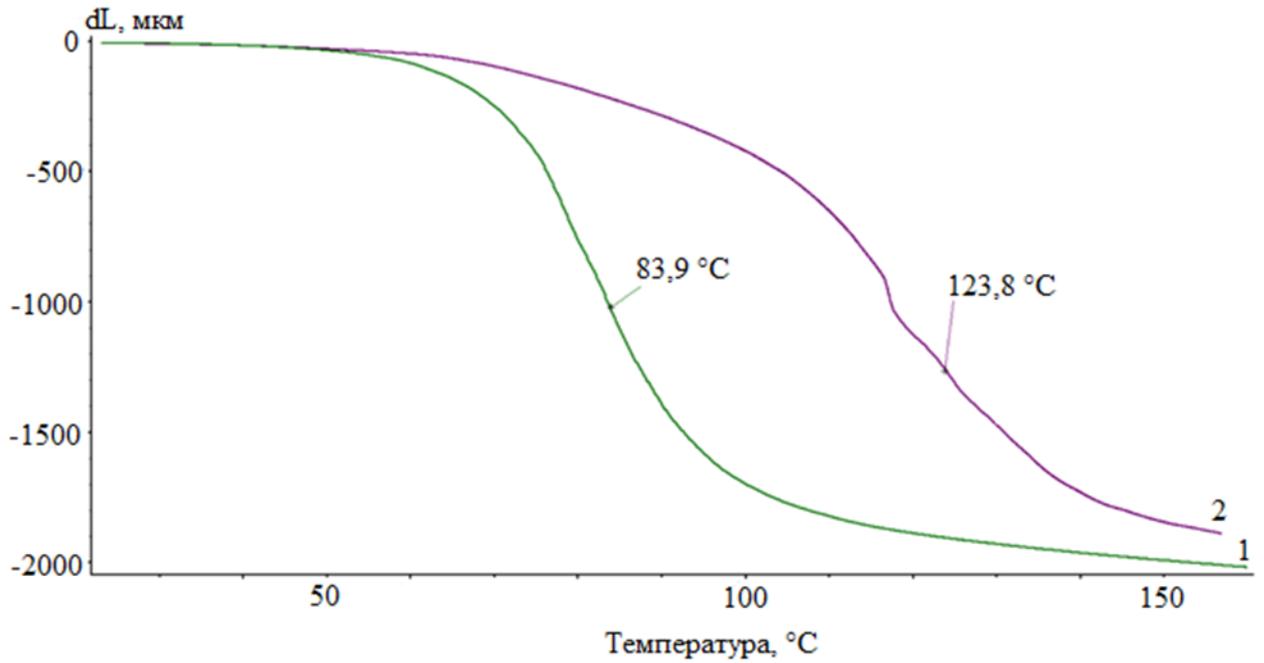


Рисунок 3.5 – Кривые ТМА образцов модифицированных ПВХ пенопластов, полученных на основе ИФДИЦ (1) и ПИЦ (2)

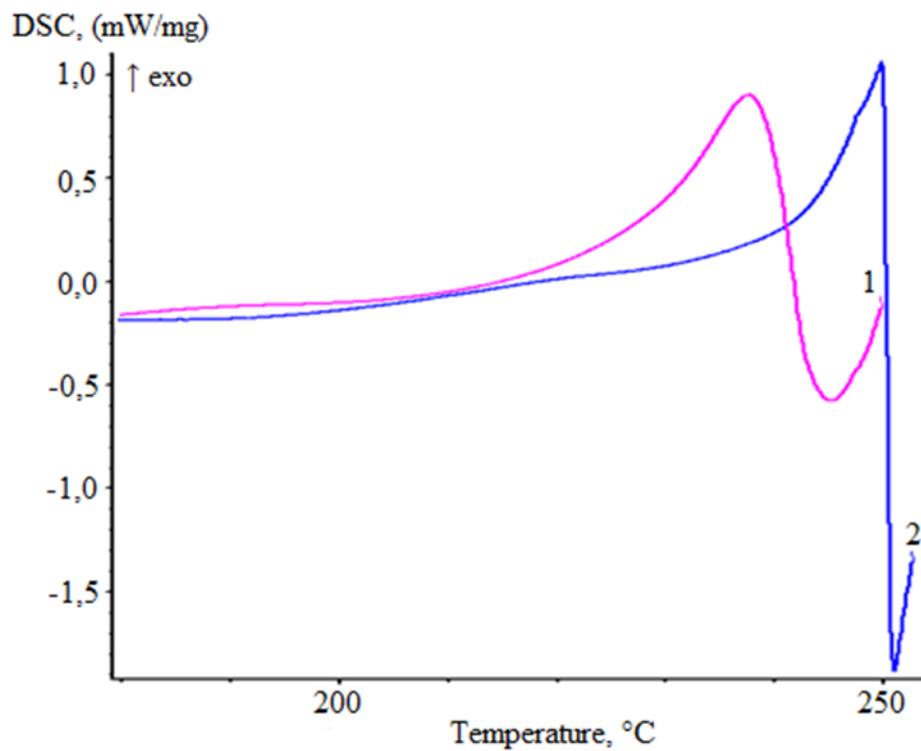


Рисунок 3.6 – Тепловые эффекты образцов модифицированных ПВХ пенопластов, приготовленных на основе ИФДИЦ (1) и ПИЦ (2)

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

В разделе 3.1 были рассмотрены основные характеристики имидсодержащих пенопластов на основе ПВХ, реакционноспособных изоцианатов и ангидридов карбоновых кислот. Показано, что свойства таких материалов существенно зависят от природы изоцианатов и, как следствие, протекающих с их участием химических превращений.

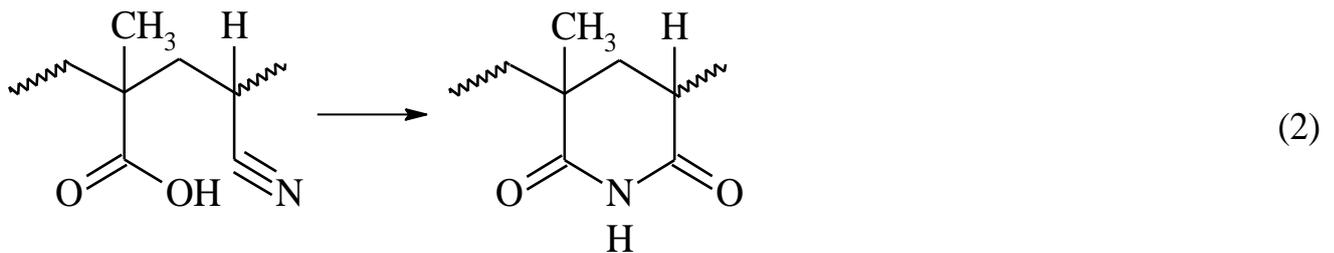
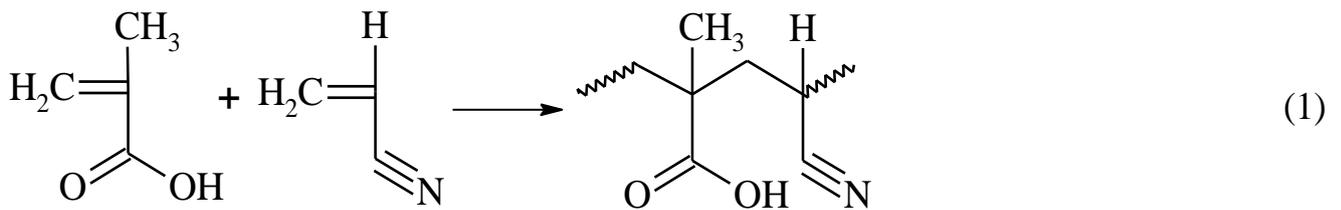


Рисунок 3.7 – Схематическое изображение реакции сополимеризации АН и МАК (1) и реакции внутримолекулярной циклизации (2)

В данном разделе были рассмотрены ключевые особенности получения поли(мет)акрилимидных пенопластов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК. Технологический процесс получения исследуемых П(М)И пенопластов состоит из следующих этапов. Вначале методом блочной сополимеризации синтезировали сополимеры АН и МАК эквимольного состава (рисунок 3.7 реакция 1), содержащие в качестве вспенивающих агентов третбутиловый спирт (ТБС) и метилформамид (МФА) в количестве 4,4 и 7,1 масс.% соответственно. Далее полученные блоки измельчали для получения порошкообразных сополимеров и производили их рассев. Для получения пенопластов

использовалась фракция частиц размером от 1 до 10 мм. На последнем этапе порошкообразные сополимеры подвергали термической обработке, при которой одновременно протекали процесс вспенивания и реакция внутримолекулярной циклизации между карбоксильными и нитрильными группами с образованием глутаримидных циклов (рисунок 3.7 реакция 2).

### 3.2.1 Влияние условий проведения процесса на реакции внутримолекулярной циклизации в порошкообразных сополимерах АН-МАК

Известно, что при получении П(М)И пенопластов термообработкой сополимеров (М)АН-МАК, кроме непосредственно процесса образования имидных фрагментов, возможно также протекание процессов образования ангидридных звеньев [51, 89, 115] и циклизации (полимеризации) нитрильных групп [116, 117], возникающих из-за композиционной неоднородности исходных сополимеров:

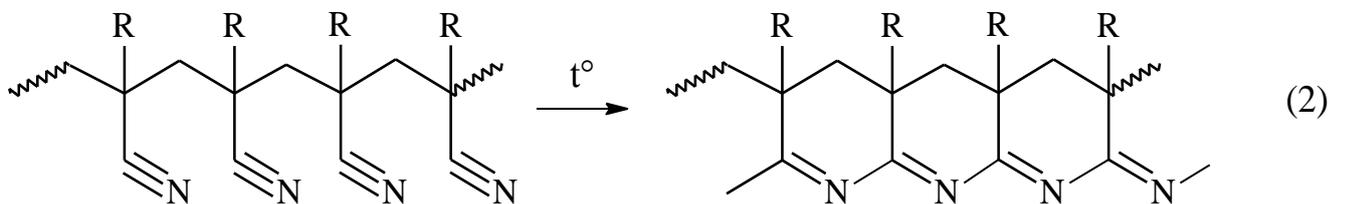
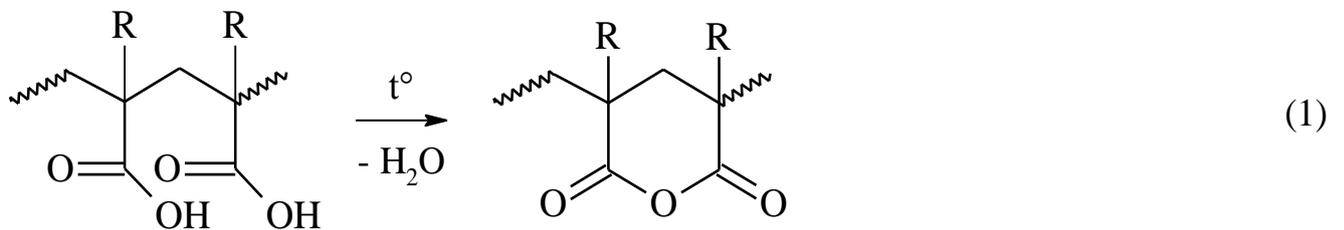


Рисунок 3.8 – Схематическое изображение реакций образования ангидридных фрагментов (1) и полимеризации нитрильных групп (2) в молекулах сополимеров (М)АН и МАК

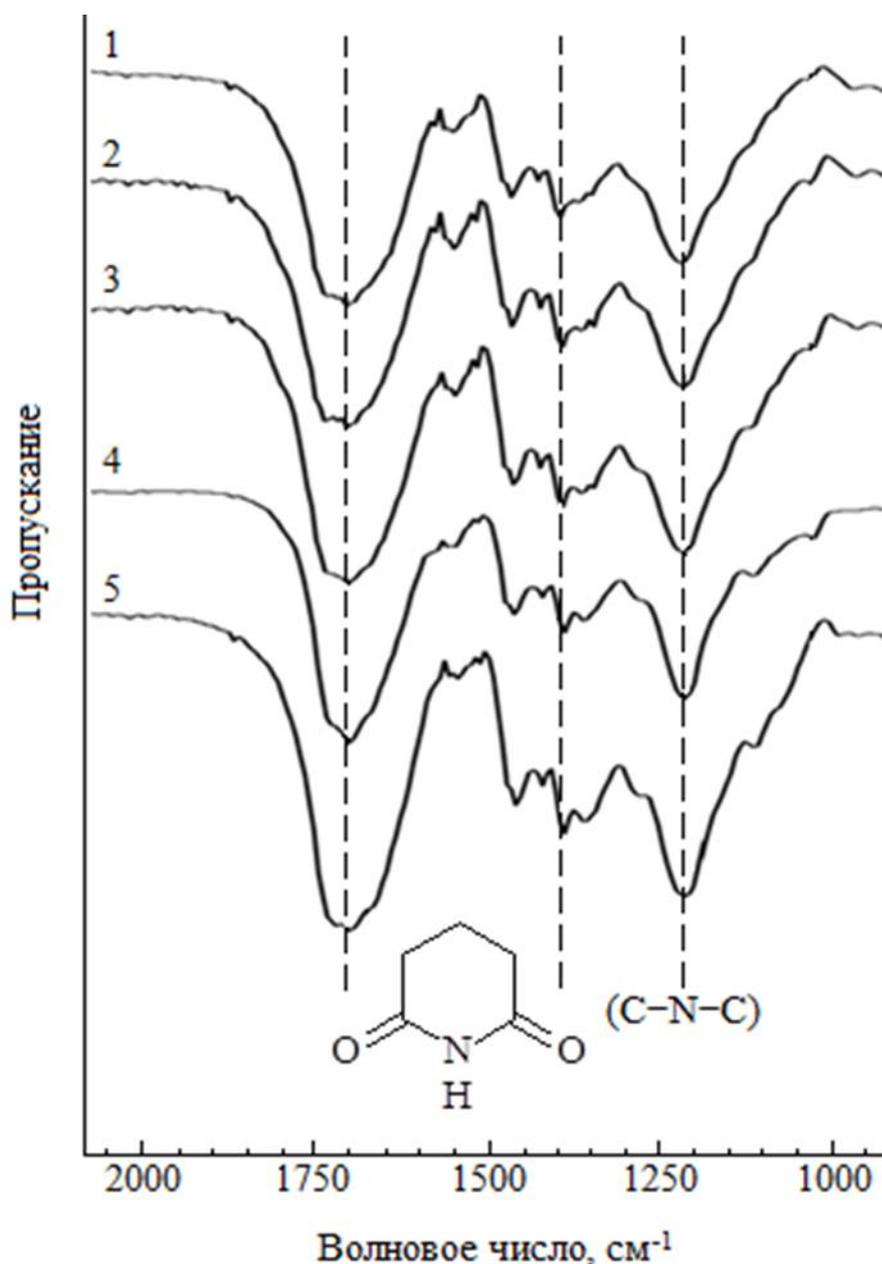


Рисунок 3.9 – ИК-спектры образцов поли(мет)акрилимидных пенопластов на основе АН-МАК, полученных при различных температурах.

$[АН]_0:[МАК]_0 = 5:5$ ,  $[МФА] = 7,1$  масс.%,  $[ТБС] = 4,4$  масс.%.

Условия термообработки, °С: 1 – 170; 2 – 180; 3 – 190; 4 – 200; 5 – 210 [118].

Исследование влияния температуры на формирование полимерной матрицы методом ИК-спектроскопии (рисунок 3.9) показало, что целевая реакция имидизации протекает во всем диапазоне исследованных температур. На это указывают полосы поглощения имидной группы C–N–C ( $1210\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ ) [59, 67] и полосы при  $1710$  и  $1700\text{ см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям C=O-связей

глутаримидных фрагментов [112, 119]. На спектрах также присутствует полоса, связанная с имидной структурой (находится в области  $1390\text{--}1369\text{ см}^{-1}$  и отвечает валентным колебаниям шестичленного цикла) [59]. Отсутствие в исследованных системах полос поглощения, относящихся к колебаниям ангидридных групп ( $1020, 1750$  и  $1850\text{ см}^{-1}$ ) и мультиплетной полосы, относящейся к колебаниям  $\text{C}=\text{N}-\text{C}$  связей сопряженной полициклической структуры ( $1490\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ ), свидетельствует о высокой композиционной однородности исходного сополимера АН-МАК [118].

### 3.2.2 Влияние условий на процесс вспенивания сополимеров АН-МАК

На рисунок 3.10 представлены кинетические кривые вспенивания частиц сополимера АН-МАК, полученные при их прогреве в интервале температур от  $170$  до  $210\text{ °C}$ .

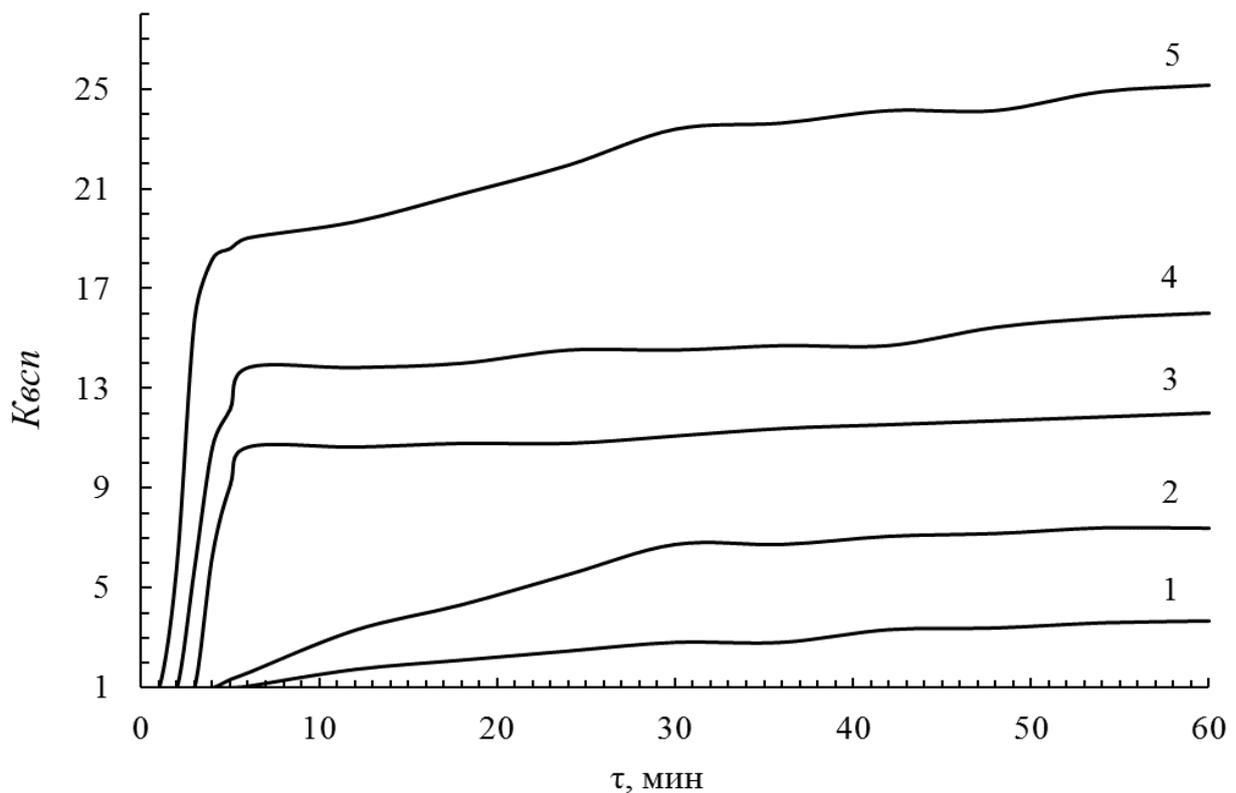


Рисунок 3.10 – Кривые процесса пенообразования сополимеров АН-МАК при различных температурах.

$[\text{АН}]_0:[\text{МАК}]_0 = 5:5$ ;  $[\text{МФА}] = 7,1\text{ масс.}\%$ ;  $[\text{ТБС}] = 4,4\text{ масс.}\%$ .

Условия термообработки,  $^{\circ}\text{C}$ : 1 – 170; 2 – 180; 3 – 190; 4 – 200; 5 – 210.

Данные кривые показывают, 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 проведении опытов при температуре 160 °С  $K_{\text{всп}}$  не превышал значения 1.3. Увеличение температуры вспенивания до 220 °С и выше приводит к получению пенопластов с низкими значениями физико-механических характеристик. Кроме того, получение пенопластов при высоких температурах приводит к изменению цвета полимеров, что может являться следствием полимеризации или циклизации нитрильных групп [67]. 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 [118].

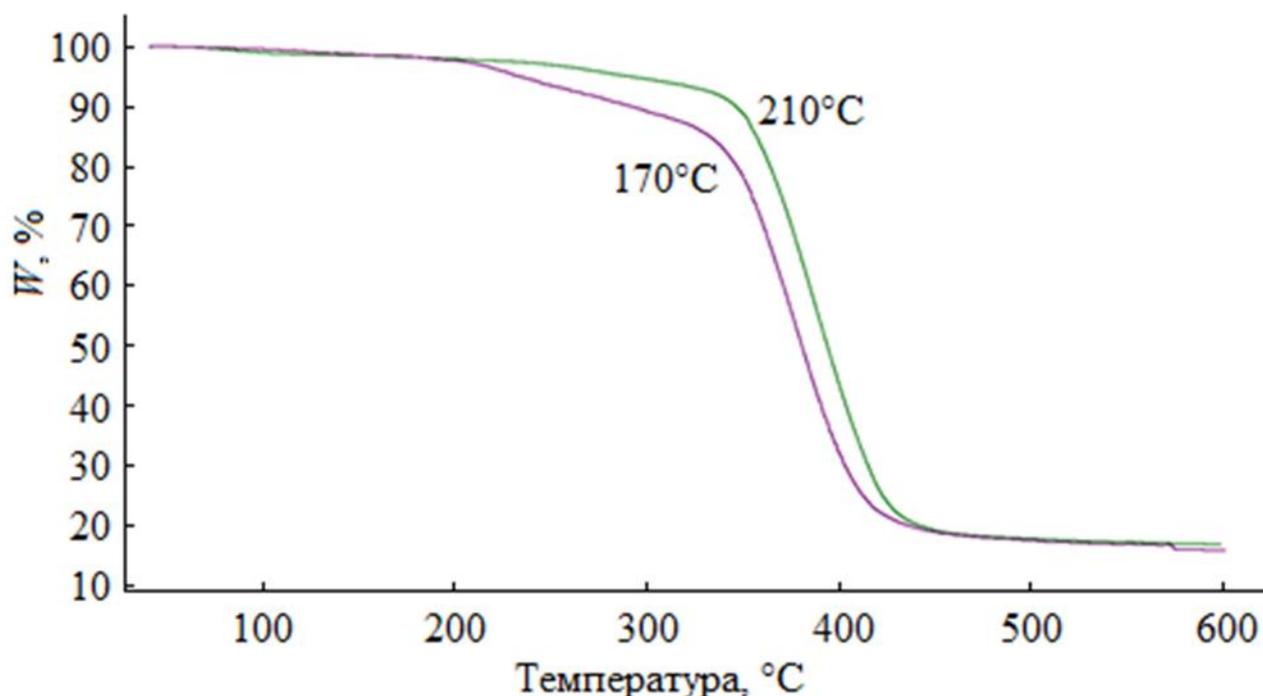


Рисунок 3.11 – ТГА анализ образцов поли(мет)акрилимидных пенопластов, полученных при температурной обработке порошкообразных сополимеров АН-МАК при температурах 170 и 210 °С [118]

Образцы П(М)И пенопластов, полученные при различных температурах вспенивания, были исследованы методом ТГА (рисунок 3.11). Установлено, что пенопласты, полученные в широком диапазоне температур вспенивания, обладают высокой термостабильностью. Так, начальная температура разложения составляет около 350°C. Потеря массы (таблица 3.4) 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 [118].

Таблица 3.4 – ТГА анализ образцов П(М)И пенопластов, полученных при температурной обработке порошкообразных сополимеров АН-МАК при различных температурах [118]

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

Из данных табл. 3.4 видно, что температуры потери 5 и 10 мас. % существенно зависят от температуры вспенивания материала. Так, температура потери 5 масс.% увеличивается с 233,5 до 291,0 °С для материалов, полученных при температуре вспенивания от 170 до 210 °С соответственно. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае с определением температуры потери 10 масс.%, которая также увеличивается соответственно с 292,1 до 346,4 °С. Данный эффект обусловлен наличием в полимере остаточного количества тяжелокипящего газообразователя (МФА). Чем ниже температура вспенивания

материала, тем больше в нем остается вспенивающего агента, и тем раньше материал проявляет склонность к потере массы.

### **3.2.3 Физико-механические характеристики пенопластов на основе сополимеров АН-МАК**

В разделе 3.1 на примере пенопластов на основе ПВХ было показано, что прочностные свойства вспененных материалов зависят как от химической природы полимерной матрицы, так и от плотности вспененного материала. Для подавляющего числа пенопластов справедлива закономерность, при которой увеличение объемной доли полимера приводит к возрастанию прочностных свойств. Известно, что на прочностные свойства вспененных материалов одинаковой химической природы будет также оказывать влияние технология их производства. Так, прочностные свойства пенопластов, полученных с помощью процесса формования вспененных полимерных частиц зачастую ниже, чем свойства материалов, полученных с помощью методов, обеспечивающих формирование единой вспененной матрицы [7, 107, 120, 121]. Поэтому представляло интерес оценить влияние способа формирования ячеистой структуры на физико-механические свойства П(М)И пенопластов на основе блочных и порошкообразных сополимеров АН-МАК. Для этого был проведен ряд сравнительных физико-механических испытаний образцов пенопластов, полученных на основе измельченных блочных сополимеров АН-МАК, и образцов промышленно выпускаемых по стандартной технологии блочных П(М)И пенопластов марки Акримид® А (рисунок 3.9).

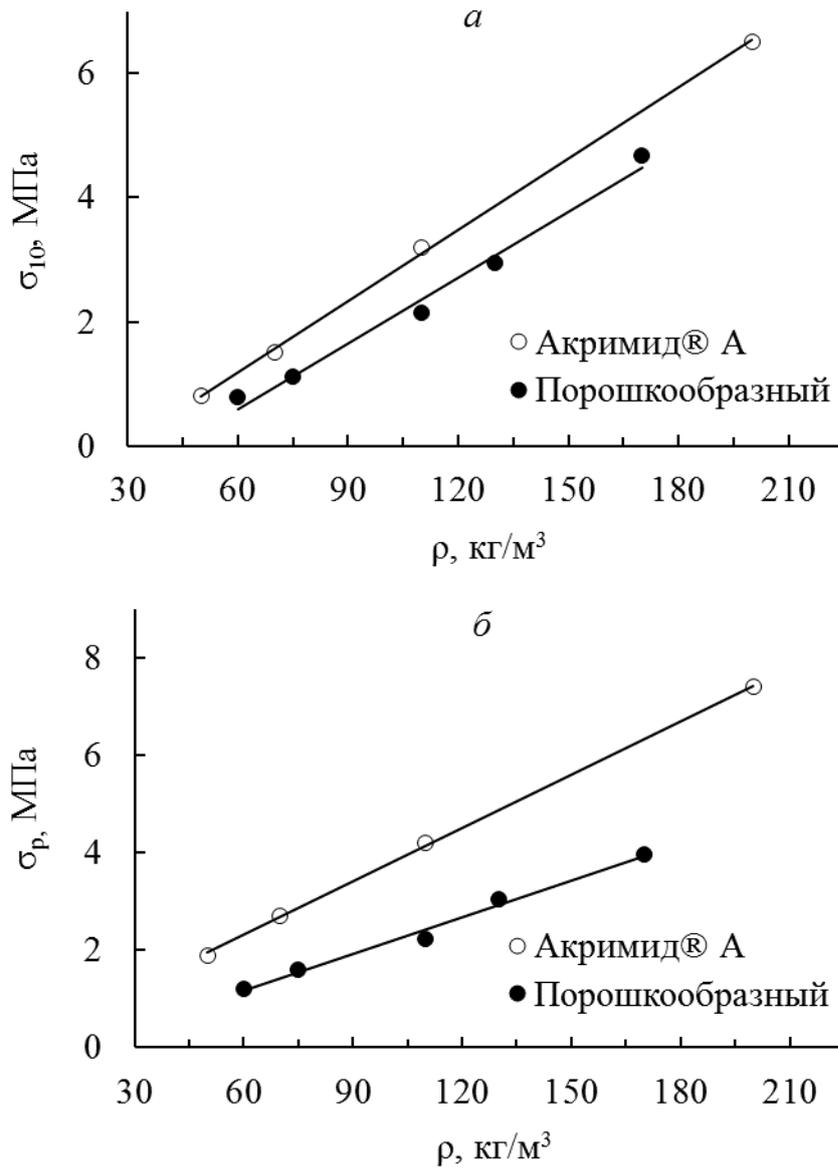


Рисунок 3.12 – Зависимость напряжения при 10%-ной относительной деформации сжатия (а) и разрушающего напряжения при растяжении (б) от кажущейся плотности поли(мет)акрилимидных пенопластов

Результаты сравнительных физико-механических испытаний образцов пенопластов, полученных на основе порошкообразных сополимеров, и образцов промышленно выпускаемых пенопластов марки Акримид® А свидетельствуют о линейном характере зависимости прочностных параметров обоих типов материала от их плотности. При этом показатели материала, полученного на основе порошкообразного полимера ниже, чем у материала на основе блочного сополимера.

Вспененная матрица материала на основе блочного сополимера АН-МАК формируется за счет непосредственно процесса вспенивания, поэтому представляет однородную по всему объему ячеистую структуру. Формирование матрицы посредством вспенивания порошкообразного сополимера включает в себя два процесса: расширение частиц (вспенивание) и их соединение. В результате этих процессов матрица материала представляет соединенные между собой частицы интегрального П(М)И пенопласта со вспененной сердцевиной и тонкой невспененной оболочкой [122]. На рисунке 3.13б белыми пунктирными линиями показаны области раздела фаз между соседними частицами.

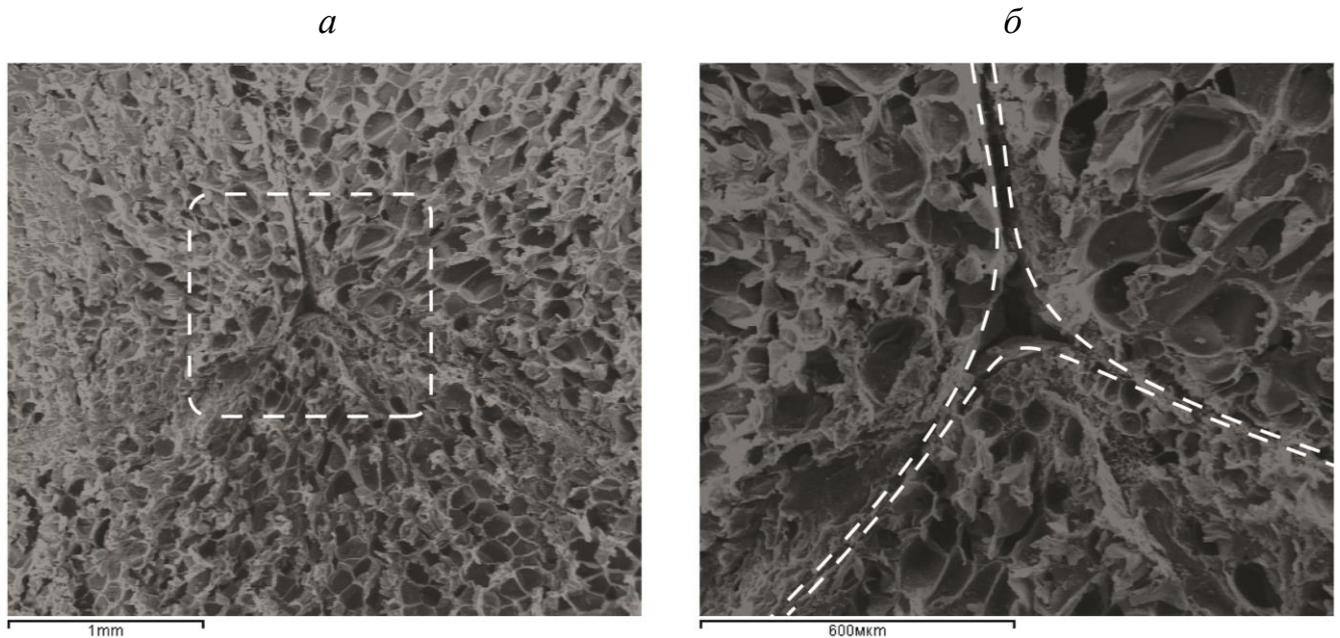


Рисунок 3.13 – Микрофотографии ячеистой структуры П(М)И пенопластов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК

Ключевым параметром процесса формования пенопластов из вспененных полимерных частиц является сохранение целостности ячеистой структуры при обеспечении высокой прочности соединения между частицами. Необходимая прочность соединения достигается двумя возможными способами: сплавлением частиц или же их склеиванием с использованием различных клеев. Первый подход основан на проведении процесса формования при температурах выше температур стеклования (размягчения) перерабатываемого вспенивающегося

полимерного материала, второй подход применяется в случаях, когда обеспечение сплавления частиц является трудновыполнимой задачей при заданных температурных режимах вспенивания [123-127].

В ходе выполнения данной работы выяснилась важная отличительная особенность П(М)И пенопластов на основе частиц измельченных блочных сополимеров АН-МАК от других пенопластов, полученных формованием вспененных частиц. Она заключается в способности вспененных частиц П(М)И к слипанию друг с другом (аутогезии) [128, 129]. Чтобы оценить влияние данного явления на прочность соединения между частицами пенопласта была оценена возможность слипания частиц исходных сополимеров АН-МАК. Известно [129-131], что на адгезионную прочность, оказывают влияние различные условия, такие как химическая природа и длина цепей полимера, время, температура и давление процесса контактирования поверхностей, а также наличие пластификаторов и растворителей. Соплимеры АН-МАК являются многокомпонентными системами, содержащими низкомолекулярные вспенивающие агенты, которые при определенных условиях могли бы выступать в качестве пластификаторов (их концентрация в различных опытах составляла до 12 %). Установлено, что как частицы, так и блоки сополимеров не проявляют способности к прилипанию под воздействием температур, выше температуры размягчения сополимера ( $VST = 98\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а также при воздействии незначительного давления.

Имидные соединения обладают способностью к образованию водородных связей [132-135]. Образование водородных связей между молекулами сильно полярных высокомолекулярных соединений является основным условием их высокой аутогезии. Увеличению значений энергии прилипания полярных частиц способствует наличие различных растворителей, которые увеличивают потенциальную свободную энергию системы [129, 136]. В этом качестве в случае слипания частиц П(М)И пенопластов мог бы выступать МФА.

В подразделе 3.2.2 было показано, что температура процесса термической обработки оказывает влияние не только на предельные величины плотностей

пенопластов, но также и на концентрацию в полимере остаточного вспенивающего агента (МФА). Это очень важно для понимания процесса формирования П(М)И пенопластов на основе частиц, так как было установлено, что склонность к слипанию частицы П(М)И проявляют непосредственно в процессе их термической обработки при температурах от 170 до 210 °С даже в отсутствие избыточных давлений. Эффект слипания также наблюдался в случаях двухстадийного вспенивания. Так, частицы сополимера на первой стадии подвергали термической обработке при температуре ниже процесса вспенивания на 20-30 °С (предварительное вспенивание), а на второй стадии вспенивали окончательно. В данном случае слипание частиц наблюдалось на обеих стадиях. Повторный прогрев частиц при температуре их вспенивания не приводил к их слипанию. Такое поведение вспененных частиц П(М)И может быть связано с диффузией МФА к их поверхности в процессе термической обработки, которая приводит к образованию водородных связей между ними (рисунок 3.14):

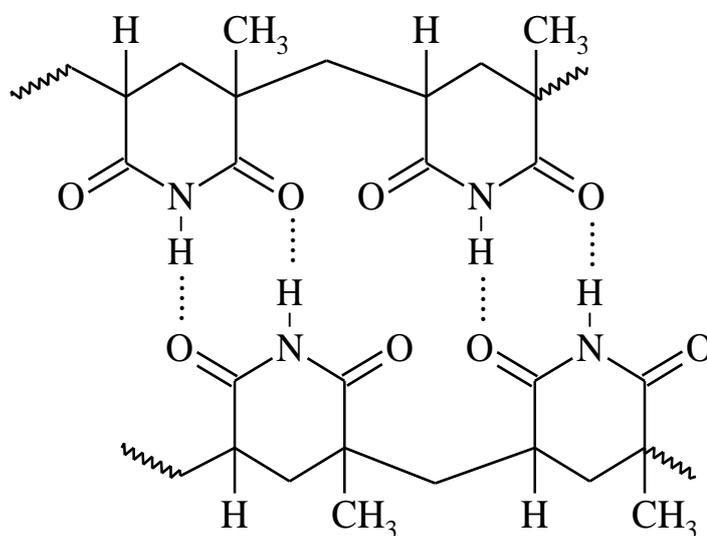


Рисунок 3.14 – Схематическое изображение образования водородных связей между частицами П(М)И пенопластов

Учитывая эти факты мы предположили, что слипание частиц П(М)И пенопластов является следствием их высокой полярности, а МФА в данном

процессе выступает в качестве растворителя, способствуя получению высоких значений аутогезии и самослипанию поверхностей.

Возвращаясь к вопросу о влиянии технологии получения П(М)И пенопластов на их прочностные характеристики можно заключить, что на свойства пенопластов на основе блочных сополимеров будут оказывать влияние только лишь величины плотности, в то время как на свойства пенопластов на основе частиц будут также влиять силы аутогезионного взаимодействия на границе раздела фаз.

Аутогезионная прочность тем больше, чем больше площадь контакта. В данной работе при помощи эмпирического подхода были установлены предельные размеры частиц для получения пенопластов определенной плотности в диапазоне от 60 до 170 кг/м<sup>3</sup> (таблица 3.5):

Таблица 3.5 – Гранулированный состав частиц сополимеров АН-МАК, используемых при получении ПМИ пенопластов в диапазоне 60 до 170 кг/м<sup>3</sup>

Размер частиц, мм	Плотность пенопласта, кг/м <sup>3</sup>
1-1,5	170
1,5-2,5	130
2,5-3,5	110
3,5-5	90
5-7	75
7-10	60

Отсюда следует, что уменьшение размера частиц приводит к увеличению их количества, и тем самым, к увеличению удельной площади контакта.

Для количественной оценки свойств материалов были определены пределы прочности при сжатии и растяжении П(М)И пенопластов на основе порошкообразных сополимеров от соответствующих показателей пенопластов на основе блочных сополимеров при соответствующих плотностях (таблица 3.6):

Таблица 3.6 – Пределы прочности при сжатии и растяжении П(М)И пенопластов на основе порошкообразных сополимеров от соответствующих показателей пенопластов на основе блочных сополимеров в диапазоне плотностей 60 – 170 кг/м<sup>3</sup> (%)

ρ, кг/м <sup>3</sup>	Напряжение при 10%-ной относительной деформации сжатия	Разрушающее напряжение при растяжении
60	50,26	50,82
75	63,99	54,25
90	70,97	56,58
110	76,26	58,73
130	79,46	60,23
170	83,13	62,20

Установлено, что материалы на основе частиц плотностью 60 кг/м<sup>3</sup> обладают одинаковыми пределами прочностных свойств от соответствующих показателей материалов на основе блочных сополимеров, равными 50 %. При дальнейшем увеличении плотности до 170 кг/м<sup>3</sup> наблюдается резкое увеличение предела прочности при сжатии, которое достигает примерно 83 % от прочности блочного пенопласта. Предел прочности при растяжении также увеличивается, но не значительно, и составляет примерно 62 % от прочности блочного пенопласта. Однако, стоит отметить, что во всех случаях проведения испытаний по определению разрушающего напряжения при растяжении, разрыв образцов сопровождался преобладающим разрушением объемной фазы и некоторым нарушением силы сцепления на границе раздела между частицами (рисунок 3.15).

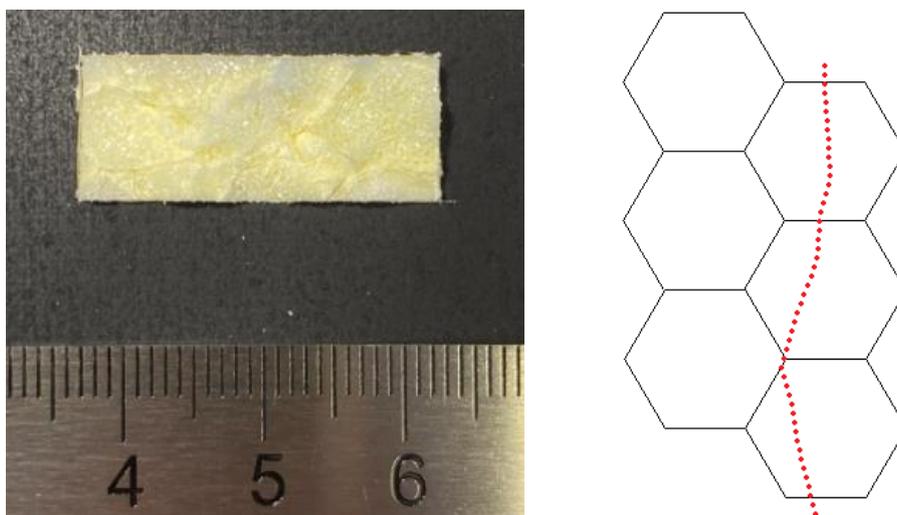


Рисунок 3.15 – Цифровая фотография поверхности излома образца П(М)И пенопласта на основе измельченных частиц блочного сополимера АН-МАК после проведения испытания на растяжение и схематическое изображение характера излома

Из-за довольно высокой толщины исходных листов блочного сополимера АН-МАК (около 20 мм), а также его высокой твердости (ударная вязкость по Шарпи около 40 кДж/м<sup>2</sup>), полученные частицы были геометрически неоднородны и имели различную форму от похожих на гранулы шарообразных до длинных тонких вытянутых частиц. При этом, гранулированный состав каждой фракции определялся лишь возможностью проникновения определенных частиц через отверстия сит нужного размера. Поэтому, в процессе формования пеноматериалов случайным образом могли образовываться участки, на которых наблюдалось менее сильное физическое взаимодействие между частицами, приводящее к недостаточной аутогезии. Однако, стоит также учесть, что разрывы на границе раздела частиц были незначительными и проявлялись лишь в тех местах, в которых геометрический тип частиц и их взаимное положение приводили к образованию участков соприкосновения множеств вершин этих самых частиц. В целом, морфология поверхности излома косвенно указывает на то, что хоть аутогезионные силы между частицами меньше, чем когезионные силы, их значений достаточно для предотвращения разрыва по границе раздела фаз.

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. При этом, количественная оценка влияния аутогезионного взаимодействия между частицами на прочностные свойства пенопластов является трудновыполнимой задачей, так как она осложнена увеличением площади контакта в процессе их расширения, их строением в виде интегральных пенопластов, а также различием в их геометрии. Все это определяет более сложный механизм разрушения газонаполненных П(М)И материалов на основе частиц, чем у материалов с однородной ячеистой структурой.

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

#### **3.3.1 Синтез П(М)И газонаполненных материалов на основе измельченных частиц сополимеров АН-МАК**

Для выполнения данной работы были освоены подходы к получению П(М)И пенопластов на основе блочных (мет)акриловых сополимеров АН-МАК. В частности, была разработана лабораторная технология получения листовых П(М)И пенопластов на основе измельченных блочных сополимеров АН-МАК беспрессовым методом с использованием специальной пресс-формы.

В разделе 3.2 было показано, что плотность вспениваемых частиц сополимеров изменяется в широких пределах посредством варьирования температурно-временных параметров процесса их термической обработки, а также их гранулированного состава. Также было отмечено, что для получения термически стабильных материалов необходимо проводить процесс вспенивания частиц при максимально возможной температуре вспенивания, которая в нашем

случае составляет около 210 °С. Поэтому, в качестве основного инструмента для регулирования плотности получаемых пенопластов было использовано варьирование размера частиц исходных сополимеров.

Известно [102, 104], что для предотвращения неравномерного распределения П(М)И частиц при их вспенивании в закрытых формах и, как следствия, неоднородного распределения плотности, используется стадия предварительного вспенивания частиц, до насыпной плотности, обеспечивающей очень высокую степень заполнения формы компонентом. Полученные в ходе выполнения работы данные о процессе пенообразования (рисунок 3.10) позволили определить параметры процесса предварительного вспенивания частиц сополимеров АН-МАК до насыпной плотности 63-245 кг/м<sup>3</sup> при степени заполнения формы от 75 до 98%.

### **3.3.2 Устойчивость П(М)И газонаполненных материалов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК к воздействию высоких температур**

Целевым направлением применения полученных в данной работе пенопластов является создание различного рода композиционных многослойных конструкций, технология производства которых зачастую реализуется с использованием высокотемпературных процессов формования и склейки. Важную практическую значимость при этом имеют знания о поведении материалов в условиях, соответствующих условиям их переработки. Поэтому представляло интерес оценить влияние температурно-временных параметров процесса термической обработки разработанных П(М)И пенопластов на их термическую стабильность и физико-механические свойства.

Для проведения испытаний были приготовлены пенопласты с кажущейся плотностью от 63,2 до 128,5 кг/м<sup>3</sup>. Выдержку образцов проводили при температуре 150, 170 и 190 °С в течение 6 ч. Данные полученные в ходе экспериментов, представлены на рисунке 3.16 и в таблице 3.7.

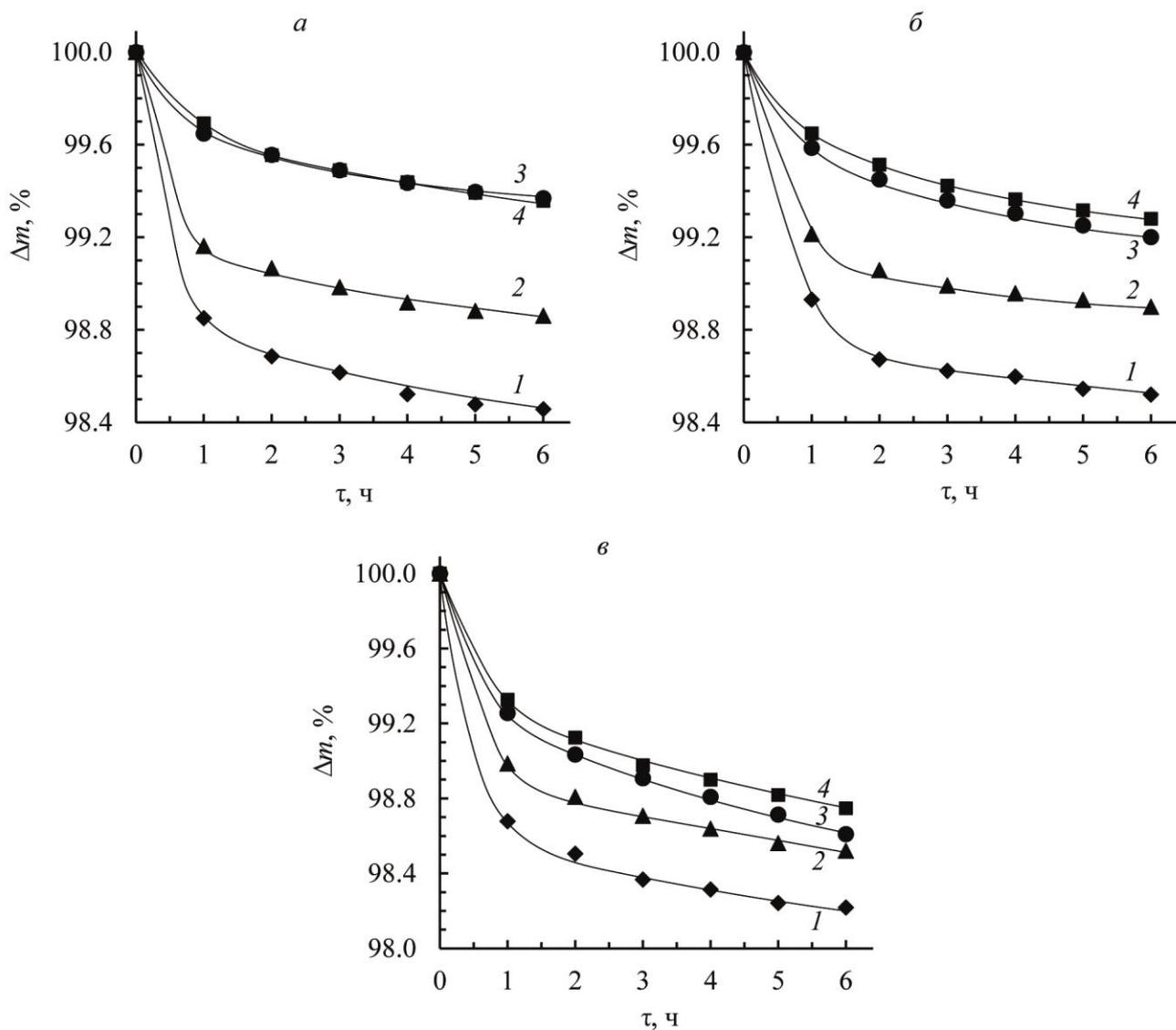


Рисунок 3.16 – Зависимость изменения массы образцов П(М)И пенопластов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК от времени термообработки при температуре 150 (*a*), 170 (*б*) и 190 °С (*в*).

Плотность пенопласта ( $\text{кг/м}^3$ ): 63,2 (1); 75,3 (2); 105,4 (3), 128,5 (4) [118]

Таблица 3.7 – Изменение кратности вспенивания ( $K_{всп}$ ) образцов пенопласта при температурной обработке

Температура выдержки, °С	Время выдержки, час	Образец*			
		1	2	3	4
150	1	0,999	1,002	1,006	1,008
	2	0,999	1,003	1,006	1,009
	3	0,997	1,003	1,006	1,007
	4	0,996	1,004	1,005	1,007
	5	0,996	1,003	1,005	1,007
	6	1,000	1,003	1,006	1,006
170	1	1,010	1,007	1,010	1,014
	2	1,010	1,009	1,011	1,015
	3	1,010	1,008	1,011	1,015
	4	1,010	1,007	1,012	1,014
	5	1,009	1,007	1,012	1,014
	6	1,008	1,007	1,011	1,014
190	1	1,222	1,133	1,133	1,182
	2	1,226	1,142	1,157	1,201
	3	1,226	1,145	1,161	1,205
	4	1,227	1,143	1,161	1,203
	5	1,225	1,142	1,161	1,201
	6	1,226	1,142	1,162	1,201

\*номера образцов соответствуют номерам образцов на рисунке 3.14

Результаты проведенных испытаний свидетельствует о том, что с увеличением температуры и времени выдержки, потеря массы образцов пенопласта постепенно увеличивается (рисунок 3.16). При этом видно, что всех случаях величина  $\Delta m$  при термообработке уменьшается с увеличением плотности материала. Так, минимальная потеря массы для пенопласта плотностью 63,2 кг/м<sup>3</sup>

составила 1,54 % при 150 °С, а максимальная – 1,78 % при 190 °С. Для пенопласта плотностью 128,5 кг/м<sup>3</sup> данные показатели составляют 0,64 % при 150 °С и 1,25 % при 190 °С. Кратность вспенивания образцов пенопласта (таблица 3.7) 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 образцов пенопласта 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).

Для полноты оценки влияния температуры на физические свойства материала определена величина  $\Delta\rho$ , которая отражает изменение кажущейся плотности материала с учетом изменения массы и геометрических размеров материала в процессе термообработки (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Влияние термообработки\* на изменение плотности ( $\Delta\rho$ ) и напряжение при 10%-ной относительной деформации сжатия образцов П(М)И пенопластов\*\*

Темп. обр., °С	Изменение плотности ( $\Delta\rho$ ), %				Напряжение при 10%-ной относительной деформации сжатия, 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 3.14.

Из данных таблицы 3.8 видно, что температурная обработка образцов пенопластов приводит к уменьшению кажущейся плотности во всем диапазоне исследуемых температур, при этом, с увеличением температуры увеличивается значение  $\Delta\rho$ . Выдержка образцов при 150 и 170 °С приводит к незначительному уменьшению кажущейся плотности (в среднем на 1,34 % при 150 °С и 2,02 % при 170 °С). Увеличение температуры выдержки до 190 °С приводит к более значительному (в среднем на 16,5 %) уменьшению кажущейся плотности [118].

Температурная обработка пенопластов при 150 и 170 °С не оказывает заметного влияния на показатель напряжения сжатия, а выдержка при 190 °С приводит к его уменьшению. Однако, учитывая величину изменения плотности, а также зависимость прочностных параметров пенопласта от его плотности (рисунок 3.12а) можно сделать вывод, что термообработка образцов пенопласта при 190 °С приводит к получению материалов меньшей плотности, при этом прочностные параметры материала снижаются до соответствующих данной плотности численных значений. Конечные высокие значения прочностных характеристик указывают на то, что жесткая циклическая структура материала не подвергается деструкции в результате дополнительной термической обработки в исследованном диапазоне температур. Поэтому такие изменения свойств материала могут быть связаны с процессами массопередачи в полимерной матрице (диффузия остаточного количества вспенивающего агента и продуктов его разложения, продуктов протекания химических процессов в полимере) [118].

Высокая устойчивость к потере массы и изменению габаритных размеров под длительным воздействием высоких температур от 150 до 170 °С обусловлена наличием жестких глутаримидных циклов в полимерной матрице пенопластов. Такие свойства П(М)И пенопластов делают их весьма 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 [118].

### **3.3.3 Применение П(М)И газонаполненных материалов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК**

Разработанный в ходе исследований технологический подход для получения формованных газонаполненных материалов на основе измельченных частиц сополимера АН-МАК позволил разработать полноценную технологию получения целого сегмента вспененных материалов, которые в настоящее время апробируются в составе ряда многослойных изделий.

В частности, полученные материалы прошли успешные испытания в качестве материала заполнителя в технологии получения многослойных элементов для специальных летательных аппаратов (см. приложение А).

На основе проведенных в работе исследований были разработаны:

- эффективная конструкция специальной оснастки для формовки вспененных материалов (см. приложение Б);
- технологическая инструкция на получение вспененного материала на основе частиц измельченных блочных сополимеров АН-МАК;
- проект Технических условий № 22.21.41-652-33947252-2024 получения листовых П(М)И газонаполненных материалов на основе порошкообразных сополимеров АН-МАК;
- патент № RU2813748C1 (см. приложение В) на линейку продуктов Акримид® (в части состава и комплекса свойств сополимера АН-МАК).

## 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> с напряжением при 10 %-ной относительной деформации сжатия 0,78 – 4,67 МПа и разрушающим напряжением 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

- АСР – акриловый сополимер
- Е51 – эпоксидная смола на основе бисфенола-А
- КН560 – 3-глицидоксипропилтриметоксисилан
- КН561 – 3-глицидоксипропилтриэтоксисилан
- АА – акриламид
- АИБН – азобисизобутиронитрил
- АКА – азодикарбонамид
- АлМА – аллилметакрилат
- ГГФА – гексагидрофталевый ангидрид
- ГМА – глицидилметакрилат
- ДММч – диметилмочевина
- ДМФА – N,N-диметилформаид
- ИМТГФА – изометилтетрагидрофталевый ангидрид
- ИФДИЦ – изофорондиизоцианат
- МА – малеиновый ангидрид
- (М)АК – (мет)акриловая кислота
- (М)АН – (мет)акрилонитрил
- МГГФА – метилгексагидрофталевый ангидрид
- МДИ – метиленидифенилдиизоцианат
- ММА – метилметакрилат
- МТГФА - метилтетрагидрофталевый ангидрид
- МФА – N-метилформаид
- Мч – мочевина
- П- $\alpha$ -МСАН – поли- $\alpha$ -метилстирол-акрилонитрил
- ПА – полиамид
- (ПАБС) – поли-акрилонитрил-бутадиен-стирол
- ПАН – полиакрилонитрил
- ПВПС – полу-взаимопроникающие полимерные сетки

ПВХ – поливинилхлорид

ПИЦ – полиизоцианат (полимерный МДИ; смесь изомеров, олигомеров и гомологов МДИ)

ПКМ – полимерные композиционные материалы

П(М)АА – поли(мет)акриламид

ПМДА – пиромеллитовый диангидрид

П(М)И – поли(мет)акрилимид

ПММА – полиметилметакрилат

СА – сукциновый ангидрид

САН – стиролакрилонитрил

ТАИЦ – триаллилизотиоцианурат

ТБМА – третбутилметакрилат

ТГФА – тетрагидрофталевый ангидрид

ТДИ – толуилنديизоцианат

ТМА – тримеллитовый ангидрид

ТМПТМА – триметилпропан триметакрилат

ТПУ – термопластичный полиуретан

ФА – фталевый ангидрид

ФАм – формамид

ФВА – физический вспенивающий агент

ХВА – химический вспенивающий агент

ХПВХ – хлорированный поливинилхлорид; перхлорвинил

ХПЭ – хлорированный полиэтилен

ЭГДМА – этиленгликоль диметакрилат

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Прикладная механика ячеистых пластмасс : пер. с англ. / под ред. Н.К. Хильярда / Н.К. Хильярд, Дж. Янг, Г. Менгес, Ф. Книпшилд, Г.В. Вулф, М.А. Мендельсон, Дж.Л. Строун, Дж.М. Месвен, Дж.Р. Доусон, А.Р. Лаксмур, Д.Р. Дж. Оуэн. – М.: Мир, 1985. – 360 с.
2. Campbell, F.C. Structural Composite Materials / F.C. Campbell. – Russell Township: ASM International, 2010. – 238 p.
3. Chen, Y. A review on manufacture of polymeric foam cores for sandwich structures of complex shape in automotive applications / Y. Chen, R. Das // Journal of Sandwich Structures & Materials. – 2022. – V. 24. – № 1. – P. 789–819.
4. Ma, W. Sandwich Structural Composites. Theory and Practice / W. Ma, R. Elkin. – Boca Raton: CRC Press, 2021. – 494 p.
5. Берлин А.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров / А.А. Берлин, Ф.А. Шутов. – М.: Наука, 1980. – 504 с.
6. Клемпнер, Д. Полимерные пены и технология вспенивания: Пер. с англ. / под ред. А.М. Чеботаря / Д. Клемпнер, В. Сендиджаревич. – СПб.: ЦОП Профессия, 2009. – 600 с.
7. Чухланов, В. Ю. Газонаполненные пластмассы : учеб. пособие / В.Ю. Чухланов, Ю.Т. Панов, А.В. Синявин, Е.В. Ермолаева . – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2008. – 152 с.
8. Lee, S.-T. Polymeric Foams: Science and Technology / S.-T. Lee, C.B. Park, N.S. Ramesh. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 238 p.
9. Eaves, D. Handbook of polymer foams / D. Eaves. – Shawbury: Rapra Technology Limited, 2004. – 290 p.
10. Kim, K.U. Foam processing with rigid poly(vinyl chloride) / K.U. Kim, B.C. Kim, S.M. Hong, S.K. Park // International Polymer Processing. – 1989. – V. 4. – № 4. – P. 225–231.

11. Thomas, N.L. Statistical experimental design to optimize formulations for foam vinyl applications / N.L. Thomas, R. Harvey // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. – 1999. – V.5. – № 2. – P. 63–70.
12. Patterson, J. Expanding PVC as a building material / J. Patterson, G. Szamborski // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. – 1995. – V. 1. – № 3. – P. 148–154.
13. Şahin, E. Preparation and characterization of flexible poly(vinyl chloride) foam films / E. Şahin, F.Y. Mahlicli, S. Yetgin, D. Balköse // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – V. 125. – P. 1448–1455.
14. Douibi, A. Effect of PVC resin and its additives on the decomposition temperature of a chemical blowing agent (Azobisformamide) / A. Douibi, L. Gouisssem, M. Guessoum, D. Benachour // *Inter. J. Eng. & Techno.* – 2014. – V. 14. – № 2. – P. 60–64.
15. Пат. US2015291756A1 МПК C08J9/10. Process for the production of rigid foamed objects made of polymer materials / E. Bianchin, G. Olivier, M. Cassol; заявитель и патентообладатель MARICELL S.R.L. – № US201314437391A; заявл. 19.12.2013; опубл. 15.10.2015.
16. Пат. US9868839B2 МПК C08J9/12. Process for the production of crosslinked PVC foams and compositions used for the embodiment of said process / R. Bressan, E.-L. M. Petersson; заявитель и патентообладатель Diab International AB. – № US201515109603A; заявл. 14.01.2015; опубл. 16.01.2018.
17. Уилки, Ч. Поливинилхлорид: Пер. с англ. / под ред. Г.Е. Заикова / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс. – СПб.: ЦОП Профессия, 2007. – 728 с.
18. Пат. US7879922B2 МПК C08J9/04. Rigid, closed-cell, graft-polymer foam; rigid flexible cellular foam; rigid flexible cellular foam mixtures; and method for manufacturing a rigid, closed-cell, graft-polymer foam / J.M. Vazquez; заявитель и патентообладатель Diab International AB. – № US94297907A; заявл. 20.11.2007; опубл. 01.02.2011.
19. Воробьев, В.А. Полимерные теплоизоляционные материалы / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. – М.: Стройиздат, 1972 – 320 с.

20. Kelkar, D.S. Study of structural, morphological and mechanical properties of PMMA, PVC and their blends / D.S. Kelkar, V.V. Soman // *Radiation Effects and Defects in Solids.* – 2012. – V. 167. – № 2. – P. 120–130.

21. Zhang, Z. Improvement in the heat resistance of poly(vinyl chloride) profile with styrenic polymers / Z. Zhang, S. Chen, J. Zhang // *Journal of Vinyl and Additive Technology.* – 2011. – V. 17. – № 2. – P. 85–91.

22. Пат. WO2022199029A1 МПК C08J9/12; C08L27/06. Cross-linked polyvinyl chloride structure foam material and preparation method thereof / T. Tang, J. You, Z. Jiang, J. Xue, H. Jiang, J. Qiu, H. Xing, M. Li; заявитель и патентообладатель Changchun Institute Of Applied Chemistry. – № CN2021128051W; заявл. 02.11.2021; опубл. 29.09.2022.

23. Guo, J. Effect of Acrylic Copolymer and Phthalic Anhydride Dynamic Ion Cross-Linking Network on Dimensional Stability and Lightweight of PVC Foam Materials [Электронный ресурс] / J. Guo, S. Song, Y. Jiang, J. Zheng, X. Zhang, R. Xu, W. Liu, S. Zhao, L. Li. // Режим доступа: [https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract\\_id=4836332](https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=4836332)

24. Wu, K. Modification and characterization of the poly(vinyl chloride)/thermoplastic polyurethane foam composite material / K. Wu, J. Wang, F. Lin, Y. Liu, K. Yang, X. Zhou, D. Zhang // *Polymer Composites.* – 2013. – V. 35. – № 9. – P. 1716–1722.

25. Xu, Y. Research of Polyvinyl Chloride (PVC) and Its Modification / Y. Xu // *Highlights in Science, Engineering and Technology.* – 2024. – V. 84. – P. 19-23.

26. Jia, P. Graft modification of polyvinyl chloride with epoxidized biomass-based monomers for preparing flexible polyvinyl chloride materials without plasticizer migration / P. Jia, Y. Ma, Q. Kong, L. Xu, Y. Hu, L. Hu, Y. Zhou // *Materials Today Chemistry.* – 2019. – V. 13. – P. 49–58.

27. DeArmitt, C. Raising the softening point of PVC / C. DeArmitt // *Plastics, Additives and Compounding.* – 2004. – V. 6. – № 4. – P. 32–34.

28. Mori, K. Modification of poly(vinyl chloride). XXXIII. Novel poly(vinyl chloride) foam crosslinked with 6-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol / K. Mori, Y.

Nakamura, K. Tamura // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1978. – V. 22. – № 9. – P. 2685–2690.

29. Zhao, J. A Novel One-Step Reactive Extrusion Process for High-Performance Rigid Crosslinked PVC Composite Fabrication Using Triazine Crosslinking Agent@Melamine-Formaldehyde Microcapsules / J. Zhao, C. Li, J. Sui, S. Jiang, W. Zhao, S. Zhang, R. Wu, J. Li, X. Chen // *Materials*. – 2023. – V. 16. – № 13. – P. 4600.

30. Li, L. Crosslinking of rigid poly(vinyl chloride) with epoxysilane / L. Li, X. Chen, B. He // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. – 2007. – V. 13. – № 2. – P. 103–109.

31. Jiang, K. Preparation and Properties of a Lightweight, High-Strength, and Heat-Resistant Rigid Cross-Linked PVC Foam / K. Jiang, Y. Li, H. Wang, H. Jia, H. Jiang, H. Li, A. Sheng // *Polymers*. – 2023. – V. 15. – № 11. – P. 2471

32. Yáñez-Flores, I.G. Peroxide crosslinking of PVC foam formulations / I.G. Yáñez-Flores, R. Ibarra-Gómez, O.S. Rodríguez-Fernández, M. Gilbert // *European Polymer Journal*. – 2000. – V. 36. – № 10. – P. 2235–2241.

33. Gilbert, M. Crosslinking of rigid poly(vinyl chloride) / M. Gilbert, J.C. García-Quesada // *Plastics, Rubber and Composites*. – 1999. – V. 28. – № 3. – P. 125–130.

34. García-Quesada, J.C. Peroxide crosslinking of unplasticized poly(vinyl chloride) / J.C. García-Quesada, M. Gilbert // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – V. 77. – № 12. – P. 2657–2666.

35. García-Quesada, J.C. Study of the pyrolysis behaviour of peroxide crosslinked unplasticized PVC / J.C. García-Quesada, A. Marcilla, M. Gilbert // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2001. – 58-59. – P. 651–666.

36. Shi, A. Study of Rigid Cross-Linked PVC Foams with Heat Resistance / A. Shi, G. Zhang, C. Zhao // *Molecules*. – 2012. – V. 17. – P. 14858–14869.

37. Заяв. RU2015132426А МПК C08J9/36. Способ изготовления жестких вспененных изделий, изготовленных из полимерных материалов / Э. Бьянкин, Д.

Оливье, М. Кассол; заявитель Маричелл С.Р.Л. – заявл. 19.12.2013; опубл. 09.02.2017.

38. Пат. US10723854B2 МПК C08J9/00. Formulation of polymeric mixtures for the production of cross-linked expanded PVC foams and process for producing said foams / R. Bressan, F. Nart, M. Renon, U. Torgerssen; заявитель и патентообладатель Diab International AB. – № US201615765257A; заявл. 27.10.2016; опубл. 28.07.2020.

39. Пат. US8895634B2 МПК C08J9/00. Process for the production of expanded plastic materials, in particular PVC-based polymeric foams and a formulation of a polymeric blend for effecting said process / L. Lauri, E.-L.M. Petersson, R. Bressan, S.M. Hamed; заявитель и патентообладатель Diab International AB. – № US201113703327A; заявл. 24.06.2011; опубл. 25.11.2014.

40. Пат. US8168293B2 МПК C08J9/30. Formulations for cellular, foamed-polymer products based on polyvinyl chloride, improved cellular, foamed-polymer products based on polyvinyl chloride and a process for producing said improved cellular foamed-polymer products / L. Lauri, S.S. Ang, J.J.C. Stigsson, R. Bressan; заявитель и патентообладатель Diab International AB. – № US22792907A; заявл. 05.06.2007; опубл. 01.05.2012.

41. Пат. EA017167B1 МПК C08J9/00. Состав для получения ячеистого вспененного полимерного продукта на основе поливинилхлорида, ячеистый вспененный полимерный продукт и способ его получения (варианты) / Л. Лаури, С.Ш. Анг, Я.Й.К. Стигссон, Р. Брессан; заявитель и патентообладатель Диаб Интернешнл Аб. – № EA200802392A; заявл. 05.06.2007; опубл. 30.10.2012.

42. Пат. EP1730220B1 МПК C08J9/00. Method for producing a cross-linked PVC foam body / M. Elser; заявитель и патентообладатель 3A Technology and Management AG. – № EP05715689A; заявл. 03.03.2005; опубл. 20.10.2010.

43. Shi, A. Preparation and Properties of Rigid Cross-Linked PVC Foam / A. Shi, G. Zhang, H. Pan, Z. Ma, C. Zhao // Advanced Materials Research. – 2011. – V. 311–313. – P. 1056–1060.

44. Li, Y. Influence of anhydride on the structure and properties of rigid crosslinked PVC foam / Y. Li, Z. Yin, H. Wang, X. Xiong, Z. Wei // *Journal of Shihezi University (Natural Science)* . – 2021. – № 1. – P. 8–13.
45. Jiang, Z. Hierarchical structure and properties of rigid PVC foam crosslinked by the reaction between anhydride and diisocyanate / Z. Jiang, Z. Du, J. Xue, W. Liu, M. Li, T. Tang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2018. – V. 135. – № 16. – P. 46141–46148.
46. Khaledi, B. Rigid Semi-IPN PVC Foam Modified with Epoxidized Soybean Oil / B. Khaledi, F. Salehiravesh // *Eco-friendly and Smart Polymer Systems* / H. Mirzadeh, A. Katbab. – Cham: Springer, 2020. – 733 p.
47. Jiang, Z. Rigid cross-linked PVC foams with high shear properties: The relationship between mechanical properties and chemical structure of the matrix / Z. Jiang, K. Yao, Z. Dua, Z. Jiang, T. Tang, W. Liu // *Composites Science and Technology*. – 2014. – V. 97. – P. 74–80.
48. Jiang, Z. Preparation and chemical reactions of rigid cross-linked poly(vinyl chloride) foams modified by epoxy compounds / Z. Jiang, K. Yao, Z. Du, J. Xue, T. Tang, W. Liu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – V. 131. – № 15. – P. 40567–40574.
49. Zhang, Z. Research on rapid preparation and performance of polymethacrylimide foams / Z. Zhang, M. Xu, B. Li // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – V. 134. – № 24. – P. 44959–44967.
50. Kazantsev, O.A. Achievements and prospects for the synthesis of poly(meth)acrylimide foams. Stage of the thermal imidisation of polymer precursors / O.A. Kazantsev, K.V. Shirshin, P.V. Kornienko, A.P. Sivokhin // *Cellular Polymers*. – 2021. – V. 40. – № 1. – P. 31–52.
51. Liu, T.-M. In situ cyclization reactions during the preparation of high-performance methacrylic acid/acrylonitrile/acrylamide ternary copolymer foam / T.-M. Liu, G.-C. Zhang, G.-Z. Liang, T. Chen, C. Zhang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – V. 106. – № 3. – P. 1462–1469.

52. Zheng, Y. Research and application progress of polymethacrylimide foam / Y. Zheng, M. Gu, S. Cheng, H. Nie, G. Zhou // *New Chemical Materials*. – 2020. – V. 48. – № 4. – P. 24–28
53. Huo, X. Mechanical characterization and numerical modeling on the yield and fracture behaviors of polymethacrylimide (PMI) foam materials / X. Huo, Z. Jiang, Q. Luo, Q. Li, G. Sun // *International Journal of Mechanical Sciences*. – 2022. – V. 218. – P. 107033.
54. Krämer, R. Experimental and Numerical Analysis of Hollow and Foam-filled A-stringer/A-former under Axial Compression Load and Bending Moment / R. Krämer, M.A. Roth (2007). // *Journal of Sandwich Structures and Materials*. – 2007. – V. 9. – № 2. – P. 197–208.
55. Seibert, H.F. PMI foam cores find further applications / H.F. Seibert // *Reinforced Plastics*. – 2000. – V. 44. – № 1. – P. 36–38.
56. Seibert, H.F. Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures / H.F. Seibert // *Reinforced Plastics*. – 2006. – V. 50. – № 1. – P. 44–48.
57. Flores-Johnson, E.A. Experimental study of the indentation of sandwich panels with carbon fibre-reinforced polymer face sheets and polymeric foam core / E.A. Flores-Johnson, Q.M. Li // *Composites Part B: Engineering*. – 2011. – V. 42. – № 5. – P. 1212–1219.
58. Литосов, Г.Э. Газонаполненные материалы на основе полиакриламида / Г.Э. Литосов, А.А. Муравский, И.М. Дворко, Н.А. Лавров // *Пластические массы*. – 2021. – № 7–8. – С.18–20.
59. Литосов, Г.Э. Исследование влияния газообразователей на физико-механические характеристики композиций на основе полиакриламида / Г.Э. Литосов, А.С. Родин, И.М. Дворко, Д.А. Панфилов, Н.А. Лавров // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2022. – № 4. – С. 28–34.
60. Пат. RU2707601C1 МПК C08J 9/00. Способ получения газонаполненных полиакрилимидов / Г.Э. Литосов, И.М. Дворко, Д.А. Панфилов, А.Л. Плаксин, М.Б. Аликин; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "СПбГТИ(ТУ)". – № RU2023108656А; заявл. 05.02.2019; опубл. 28.11.2019.

61. Дятлов, В.А. Особенности гидролиза полиакрилонитрила водным раствором карбоната натрия / В.А. Дятлов, Т.А. Гребенева, И.Р. Рустамов, А.А. Коледенков, Н.В. Колотилова, В.В. Киреев, Б.М. Прудсков // Высокомолекулярные соединения. – 2012. – Серия Б. – Т.54. – № 3. – С. 491–497.

62. Дятлов, В.А. Влияние состава полиакрилимидобразующих сополимеров на процесс их переработки / В.А. Дятлов, Т.А. Гребенева, И.Р. Рустамов, О.В. Белоконь, В.В. Киреев, М.Н. Ильина // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2013. Т. 55. – № 3. – С. 369–375.

63. Дятлов, В.А. Особенности процессов вспенивания сополимеров акриламида и акриловой кислоты / В.А. Дятлов, Т.А. Гребенева, А.А. Коледенков, Б.М. Прудсков, В.В. Киреев // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2014. Т. 56. – № 2. – С. 162–168.

64. Иванова, В.Р. Вспенивание полиакрилимидобразующего реактопласта на основе гидролизованного полиакрилонитрила - аналога конструкционных пен RОНАСЕLL / В.Р. Иванова, В.Г. Харитонов, Т.С. Серегина, И.А. Деревнин, Т.А. Гребенева, В.А. Дятлов // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. Т. 32. – № 6. – С. 50–52.

65. Корниенко, П.В. Получение вспененных полиимидных материалов на основе акрилонитрила и (мет)акриловой кислоты / П.В. Корниенко, К.В. Ширшин, Ю.П. Горелов, А.В. Кузнецова, Г.Н. Червякова, Т.А. Хохлова // Пластические массы. – 2013. – № 6. – С. 14–18.

66. Корниенко, П.В. Получение конструкционных пенополиметакрилимидов на основе сшитых сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты / П.В. Корниенко, К.В. Ширшин, Ю.П. Горелов // Журнал Прикладной Химии. – 2012. – Т. 85. – № 11. – С. 1842–1846.

67. Корниенко, П.В. Получение и свойства вспененных материалов на основе сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты / П.В. Корниенко, К.В. Ширшин, Ю.П. Горелов // Журнал Прикладной Химии. – 2013. – Т. 86. – № 1. – С. 96–100.

68. Пат. RU2813748C1 МПК C08J 9/00. Способ получения термостойкого конструкционного полиимидного пенопласта на основе (мет)акриловых мономеров / Н.Ю. Ладилова, А.Н. Сафонов, П.В. Корниенко, К.В. Ширшин; заявитель и патентообладатель АО "НИИ полимеров". – № RU2023108656А; заявл. 05.04.2023; опубл. 16.02.2024.

69. Пат. DE1494308A1 МПК C08F8/00. Verfahren zur Herstellung von Polymethacrylimid / G. Schroeder; заявитель и патентообладатель Roehm & Haas GmbH. – № DE1494308A; заявл.20.04.1961; опубл. 30.01.1969.

70. Пат. US4139685A МПК C08J9/14. Method for the preparation of polyacrylimide and polymethacrylimide foams / G. Schroeder; заявитель и патентообладатель Roehm GmbH. – № US91128378A; заявл.31.05.1978; опубл. 13.02.1979.

71. Пат. CN103554354A МПК C08J9/14. Method for preparing high-density polymethacrylimide foam material / P. Lu, T. Wei, Q. Zhao; заявитель и патентообладатель Jiangsu Bi-Gold New Materials Technology Co., Ltd. – № CN201310501958A; заявл.23.10.2013; опубл. 05.02.2014.

72. Пат. EP0356714A1 МПК C08J9/00. Rigid foam as core material for laminates / M. Krieg, H. Rau, W. Ude; заявитель и патентообладатель Roehm GmbH. – № EP89113924A; заявл.28.07.1989; опубл. 07.03.1990.

73. Пат. US10619024B2 МПК C08J9/14. Polyfunctional alcohols as cross-linkers in PMI foams / T. Richter, T. Barthel, L. Bork, C. Seipel, K. Bernhard; заявитель и патентообладатель EVONIK OPERATIONS GmbH. – № US201615759576A; заявл.06.09.2016; опубл. 14.04.2020.

74. Пат. EP0874019B1 МПК C08J9/06. Process for producing polymethacrylimid foams / W. Geyer, H. Seibert, S. Servaty; заявитель и патентообладатель ROEHM GmbH. – № EP98106819A; заявл.15.04.1998; опубл. 26.11.2003.

75. Пат. EP1444293B1 МПК C08J9/04. Method for producing polymethacrylimide foams / P. Stein, H. Seibert, L. Maier, R. Zimmermann, W.

Heberer, W. Geyer; заявитель и патентообладатель EVONIK ROEHM GmbH. – № EP02754966A; заявл. 01.08.2002; опубл. 15.01.2014.

76. Пат. CA1103850A МПК C08J9/14. Process for the preparation of polymeric foam materials / G. Schroeder; заявитель и патентообладатель Roehm GmbH. – № CA305119A; заявл. 09.06.1978; опубл. 23.06.1981.

77. Пат. EP0022902B1 МПК B29D27/00. Process for producing foam plastics plates / W. Pip; заявитель и патентообладатель Roehm GmbH. – № EP80101956A; заявл. 11.04.1980; опубл. 21.09.1983.

78. Пат. EP0259706B1 МПК B29C67/22. Method for producing a rigid foam by means of a microwave or high-frequency field / W. Pip; заявитель и патентообладатель Roehm GmbH. – № EP87112433A; заявл. 27.08.1987; опубл. 18.04.1990.

79. Пат. US6670405B1 МПК C08J 9/36. Method for producing block-shaped polymethacrylimide foamed materials / S. Servaty, W. Geyer, N. Rau, M. Krieg; заявитель и патентообладатель Roehm GmbH & CO KG. – № US95892901A; заявл. 16.10.2001; опубл. 30.12.2003.

80. Пат. RU2292363C2 МПК C08J9/00. Способы получения сополимеров из ненасыщенной монокарбоновой кислоты и производного мононенасыщенной карбоновой кислоты и материал, полученный данными способами / Ф.К. Брайтвизер, П. Штайн, В. Гайер, Т. Бартель; заявитель и патентообладатель Рем ГмбХ энд Ко. КГ. – № RU2003131190A; заявл. 05.03.2002; опубл. 27.01.2007.

81. Пат. CN100420702C МПК C08F220/14. MAA/AN copolymer foamed plastic and its preparation method / G. Zhang, T. Chen, T. Liu, F.Chen; заявитель и патентообладатель Northwestern Polytechnical University. – № CN200610091394A; заявл. 09.06.2006; опубл. 24.09.2008.

82. Пат. EP0532023B1 МПК C08J9/00. Expandable polyacrylates and their foams / H. Tada, Y. Shiraishi, T. Sawano, T. Yamamoto, S. Sakai; заявитель и патентообладатель Mitsubishi Heavy Industries Ltd, Mitsubishi Rayon Co., Ltd. – № EP92115571A; заявл. 11.09.1992; опубл. 18.12.1996.

83. Пат. US8722751B2 МПК C08J9/00. Thermostable microporous polymethacrylimide foams / J. Scherble, W. Geyer, H. Seibert, L. Maier, T. Jahn, T. Barthel; заявитель и патентообладатель Evonik Roehm GmbH. – № US57781504A; заявл. 23.07.2004; опубл. 13.05.2014.

84. Пат. US2015361236A1 МПК C08J9/00. Bead polymer for producing pmi foams/ T. Richter, S. Schwarz-Barac, K. Bernhard, I. Liebl, M. Schnabel, S. Schweitzer, D. Poppe, J. Vorholz; заявитель и патентообладатель Evonik Roehm GmbH. – № US201414765472A; заявл. 15.01.2014; опубл. 17.12.2015.

85. Пат. US4205111A МПК C08J9/14. Laminates comprising a foamed polyimide layer / W. Pip, K. Winter; заявитель и патентообладатель Roehm GmbH. – № US96612978A; заявл. 04.12.1978; опубл. 27.05.1980.

86. Пат. EP1678244B1 МПК C08J9/00. Thermostable microporous polymethacrylimide foams / J. Scherble, W. Geyer, H. Seibert, L. Maier, T. Jahn, T. Barthel; заявитель и патентообладатель Evonik Roehm GmbH. – № EP04763413A; заявл. 23.07.2004; опубл. 16.01.2008.

87. Пат. JP5150042B2 МПК C08J9/32. Resin composition for closed-cell foam molded product and closed-cell foam molded product / Y. Kawaguchi, K. Yoshida, H. Sawa; заявитель и патентообладатель Sekisui Chemical Co., Ltd. – № JP2005191351A; заявл. 30.06.2005; опубл. 20.02.2013.

88. Пат. DE2726260C2 МПК C08L33/02, C08J9/06. Foamable polymer material / G. Schroeder; заявитель и патентообладатель Roehm GmbH. – № DE2726260A; заявл. 10.06.1977; опубл. 26.05.1983.

89. Ting, C. Structure and properties of AN/MAA/AM copolymer foam plastics / C. Ting, Z. Guangcheng, Z. Xihao // Journal of Polymer Research. – 2009. – V. 17. – № 2. – P. 171–181.

90. Пат. US3627711A МПК C08J9/02. Foamable synthetic resin composition / G. Schroeder, W. Gaenzler, W. Bitsch; заявитель и патентообладатель Roehm & Haas GmbH. – № US3627711DA; заявл. 11.12.1969; опубл. 14.12.1971.

91. Пат. US6509384B2 МПК C08J9/32. Chemical product and method / A. Kron, P. Sjoegren, O. Bjerke; заявитель и патентообладатель Akzo Nobel N.V.. – № US84096301A; заявл. 25.04.2001; опубл. 21.01.2003.

92. Пат. US7252882B2 МПК B32B5/16. Thermally foamable microsphere and production process thereof / Y. Satake, G. Asai; заявитель и патентообладатель Kureha Corporation. – № US28977502A; заявл. 07.11.2002; опубл. 07.08.2007.

93. Пат. JPS62286534A МПК B01J13/02. Manufacture of thermal expansion microcapsule / T. Yokomizo, K. Tanaka, K. Niinuma; заявитель и патентообладатель Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd. – № JP13060286A; заявл. 04.06.1986; опубл. 12.12.1987.

94. Пат. US6235394B1 МПК B32B15/02. Heat-expandable microcapsules, process for producing the same, and method of utilizing the same / T. Shimazawa, I. Takahara; заявитель и патентообладатель Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd. – № US62283500A; заявл. 24.08.2000; опубл. 22.05.2001.

95. Пат. US6984347B2 МПК C08J9/16. Thermo-expansive microcapsules and their application / T. Masuda, I. Takahara, T. Hujie, Y. Shirakabe, K. Miki; заявитель и патентообладатель Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd. – № US92381104A; заявл. 24.08.2004; опубл. 10.01.2006.

96. Пат. US5536756A МПК B01J13/18. Thermo expandable microcapsule and production / K. Sueo, K. Kenichi, S. Kyuno; заявитель и патентообладатель Matsumoto Yushi Seiyaku Co Ltd. – № US31171494A; заявл. 23.09.1994; опубл. 16.07.1996.

97. Пат. US6235800B1 МПК C08J9/32. Heat-expandable microcapsules and method of utilizing the same / S. Kyuno, T. Masuda; заявитель и патентообладатель Matsumoto Yushi Seiyaku Co Ltd. – № US64605000A; заявл. 13.09.2000; опубл. 22.05.2001.

98. Пат. EP1964903B1 МПК C08J9/16. Heat-expandable microspheres, process for production of the same and uses thereof. / T. Ejiri; заявитель и патентообладатель Kureha Corporation. – № EP06842850A; заявл. 18.12.2006; опубл. 22.03.2017.

99. Пат. US8759410B2 МПК C08J9/16. Thermally foamable microsphere, method of producing the same, and use thereof / Т. Ejiri; заявитель и патентообладатель Kureha Corporation. – № US8662706A; заявл. 18.12.2006; опубл. 24.06.2014.

100. Дятлов, В.А. Синтез сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты в водных средах / В.А. Дятлов, В.В. Киреев, Б.М. Прудсков, Н.В. Тимошенко, С.Н. Филатов // Пластические массы. – 2012. – № 6. – С. 27–31.

101. Гребенева, Т.А. Особенности термолиза сополимеров акрилонитрила с метакриловой кислотой. / Т.А. Гребенева, В.А. Дятлов, Б.М. Прудсков, Н.В. Колотилова, В.В. Киреев // Пластические массы. – 2011. – № 7. – С. 16–20.

102. Пат. RU2663242C1 МПК C08J9/04. Предварительное вспенивание частиц поли(мет)акрилимиды для последующего формования пеноматериалов в закрытых приспособления / К. Бернард, И. Либль, Д. Холлайн, К. Зайпель; заявитель и патентообладатель ЭВОНИК Рём ГмбХ. – № RU2016126663A; заявл. 03.12.2014; опубл. 03.08.2018.

103. Пат. US10207435B2 МПК C08J9/04. Pressure-dependent foam moulding of poly(meth)acrylimide particles in closed moulds for producing rigid foam cores / К. Bernhard, I. Liebl, T. Denk, F. Becker, T. Richter; заявитель и патентообладатель Evonik Roehm GmbH. – № US201515321845A; заявл. 25.06.2015; опубл. 19.02.2019.

104. Пат. WO2015177013A1 МПК C08L79/08. Foam moulding poly(meth)acrylimide particles in closed moulds for producing rigid foam cores / К. Bernhard, I. Liebl, F. Becker, J. Rettig, D. Holleyn, T. Denk, A.S.B. Dongmo Feudjio, S. Bühler, A. Kraatz; заявитель и патентообладатель Evonik Roehm GmbH. – № EP2015060562W; заявл. 13.05.2015; опубл. 26.11.2015.

105. Пат. RU2575032C2 МПК C08J9/00. Способ вспенивания в форме с использованием вспениваемой среды и покрывающих слоев и получаемое в результате этого формованное изделие из пластика / А. Краатц, А. Цайонц, М.Александр Рот, Р. Циммерманн; заявитель и патентообладатель ЭВОНИК ИНДУСТРИС АГ. – № RU2013108706A; заявл. 09.10.2014; опубл. 02.10.2016.

106. Пат. WO2019052360A1 МПК C08J9/00. Process for injection moulding polymer compounds comprising poly (meth) acrylimide foam particles / R.L. Willemann, Q. Kong, P. Hu, H. Lu; заявитель и патентообладатель EVONIK SPECIALTY CHEMICALS SHANGHAI CO LTD. – № CN2017102026W; заявл. 18.09.2017; опубли. 21.03.2019.

107. Пат. US9260599B2, МПК C08L33/24. Process for preparing expanded copolymers based on poly(meth)acrylimide comprising an adhesion promoter / S. Buehler, A. Kraatz, I. Piotrowski, K. Bernhard; заявитель и патентообладатель EVONIK ROEHM GmbH. – № US201214353149A; заявл. 25.09.2012; опубли. 16.02.2016.

108. Kuhnigk, J. Progress in the development of bead foams – A review / J. Kuhnigk, T. Standau, D. Dörr, C. Brütting, V. Altstäd, H. Ruckdäschel // Journal of Cellular Plastics. – 2022. – V. 58. – № 4. – P. 707–735.

109. Сафонов, А.Н. Имидсодержащие пенопласты на основе поливинилхлорида и реакционноспособных изоцианатов / А.Н. Сафонов, П.В. Корниенко, К.В. Ширшин, С.Д. Зайцев // Пластические массы. – 2023. – № 3-4. – С. 16-19.

110. Sonnenschein, M.F. Polyurethanes. Science, technology, markets, and trends / M.F. Sonnenschein. – 2-nd edition. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2021. – 492 p.

111. Yu, F. Preparation and properties of rigid polyimide foams derived from dianhydride and isocyanate / F. Yu, K. Wang, X.-Y. Liu, M.-S. Zhan // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – V. 127. – № 6. – P. 5075–5081.

112. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных : пер. с англ. к.х.н. Б.Н. Тарасевича / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир, 2006. – 302 с.

113. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 54 с.

114. 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.

115. Gänzler, V.W. Die polymeranaloge Bildung von Imidgruppen in Methacrylsäure/Methacrylnitril-Copolymeren / V.W. Gänzler, P. Huch, W. Metzger, G. Schröder // Angewandte Makromolekulare Chemie. – 1970. – V. 11. – № 1. – P. 91–108.

116. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Ю.Д. Семчиков. – 5-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2010. – 368 с.

117. Konstantopoulos, G. Introduction of a Methodology to Enhance the Stabilization Process of PAN Fibers by Modeling and Advanced Characterization / G. Konstantopoulos, S. Soulis, D. Dragatogiannis, C. Charitidis. Materials. – 2020. – V. 13. – № 12. – P. 2749.

118. 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.

119. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений : пер. с англ. / под ред. А.А. Мальцева / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.

120. Павлов, В.А. Пенополистирол / В.А. Павлов. – М.: Химия, 1973. – 240 с.

121. Himmelsbach, A. Approach to quantify the resistance of polymeric foams against thermal load under compression / A. Himmelsbach, T. Standau, J. Meuchelböck, V. Altstädt, H. Ruckdäschel // Journal of Polymer Engineering. – 2022. – V. 42. – № 4. – P. 277–287.

122. Shutov, F.A. Integral/Structural Polymer Foams: Technology, Properties and Applications / eds. G. Henrici-Olivé, S. Olivé // F.A. Shutov. – Heidelberg: Springer-Verlag, 1986. – 297 p.

123. Jiang, J. Polymer Bead Foams: A Review on Foam Preparation, Molding, and Interbead Bonding Mechanism / J. Jiang, L. Wang, F. Tian, Y. Li, W. Zhai // *Macromol.* – 2023. – V. 3. – № 4. – P. 782–804.

124. Zhai, W. Fabrication of Lightweight Microcellular Polyimide Foams with Three-Dimensional Shape by CO<sub>2</sub> Foaming and Compression Molding / W. Zhai, W. Feng, J. Ling, W. Zheng // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* – 2012. – V. 51. – № 39. – P. 12827–12834.

125. Jiang, J. A convenient and efficient path to bead foam parts: Restricted cell growth and simultaneous inter-bead welding / J. Jiang, B. Chen, M. Zhou, H. Liu, Y. Li, F. Tian, Z. Wang, L. Wang, W. Zhai // *The Journal of Supercritical Fluids.* – 2023. – V. 194. – P. 105852.

126. Jiang, J. Poly(ether imide)/Epoxy Foam Composites with a Microcellular Structure and Ultralow Density: Bead Foam Fabrication, Compression Molding, Mechanical Properties, Thermal Stability, and Flame-Retardant Properties / J. Jiang, W. Feng, D. Zhao, W. Zhai // *ACS Omega.* – 2020. – V. 5. – № 40. – P. 25784–25797.

127. Alessio, F. Design of additively manufactured moulds for expanded polymers / F. Alessio, M. Alessio, P. Savoldelli, M. Vedani, R. Viganò // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology.* – 2023. – V. 56. – № 11–12. – P. 4899–4908.

128. Awaja, F. Autohesion of polymers / F. Awaja // *Polymer.* – 2016. – V. 97. – P. 387–407.

129. Москвитин, Н.И. Склеивание полимеров / Н.И. Москвитин. – М.: Лесная промышленность, 1968. – 304 с.

130. Москвитин, Н.И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания / Н.И. Москвитин. – М.: Лесная промышленность, 1974. – 192 с.

131. Щербина, А.А. Влияние температуры формирования на прочность адгезионных соединений блок-сополимеров / А.А. Щербина, А.Д. Горбунов, А.Д. Алиев, А.Е. Чалых // *Изв. ВУЗов. Химия и Химическая технология.* – 2007. – Т. 50. – № 3. – С. 86–90.

132. Jeong, K.S. Relative hydrogen bonding affinities of imides and lactams / K.S. Jeong, T. Tjivikua, J. Rebek // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – V. 112. – № 8. – P. 3215–3217.

133. Guo, Z. Role of intrinsic hydrogen bonds in the assembly of perylene imide derivatives in solution and at the liquid–solid interface / Z. Guo, K. Wang, P. Yu, S. Zhang, K. Sun, Z. Li // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – V. 19. – № 34. – P. 23007–23014.

134. Smith, G. Hydrogen bonding in cyclic imides and amide carboxylic acid derivatives from the facile reaction of cis-cyclohexane-1,2-carboxylic anhydride with o- and p-anisidine and m- and p-aminobenzoic acids / G. Smith, U.D. Wermuth // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. – 2012. – V. 68. – № 9. – P. o327–o331.

135. Vallejo Narváez, W.E. Acidity and basicity interplay in amide and imide self-association / W.E. Vallejo Narváez, E.I. Jiménez, E. Romero-Montalvo, A. Sauza-de la Vega, B. Quiroz-García, M. Hernández-Rodríguez, T. Rocha-Rinza // *Chemical Science*. – 2018. – V. 9. – № 19. – P. 4402–4413.

136. Raps, D. Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology / D. Raps, N. Hossieny, C.B. Park, V. Altstäd // *Polymer*. – 2015. – V. 56. – P. 5–19.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

АО «Кронштадт»  
123060, г. Москва,  
1-й Волоколамский пр-д, д.10, с. 1,  
этаж 1, пом. I, комн. 146  
Тел: +7 (495) 748 35 77  
Факс: +7 (495) 748 35 87



ОКПО 11155881  
ОГРН 1027809176141  
ИНН/КПП 7808035536/773401001  
uav@kronshtadt.ru  
www.kronshtadt.ru

от 18. 2024 № АДК/12624-24  
на № от

Заместителю генерального  
директора по НИР  
АО «НИИ Полимеров»  
Корниенко П.В.

Автозаводское ш., д. 101а,  
г. Дзержинск,  
Нижегородская область, 606000  
niip@nicp.ru

Уважаемый Павел Владимирович!

Сообщаем Вам, что разработанный в АО «НИИ полимеров» поли(мет)акрилимидный газонаполненный материал прошел испытания в АО «Кронштадт» в рамках совместной работы с положительным результатом и может быть использован в качестве блока-заполнителя в трехслойных конструкциях авиационной техники.

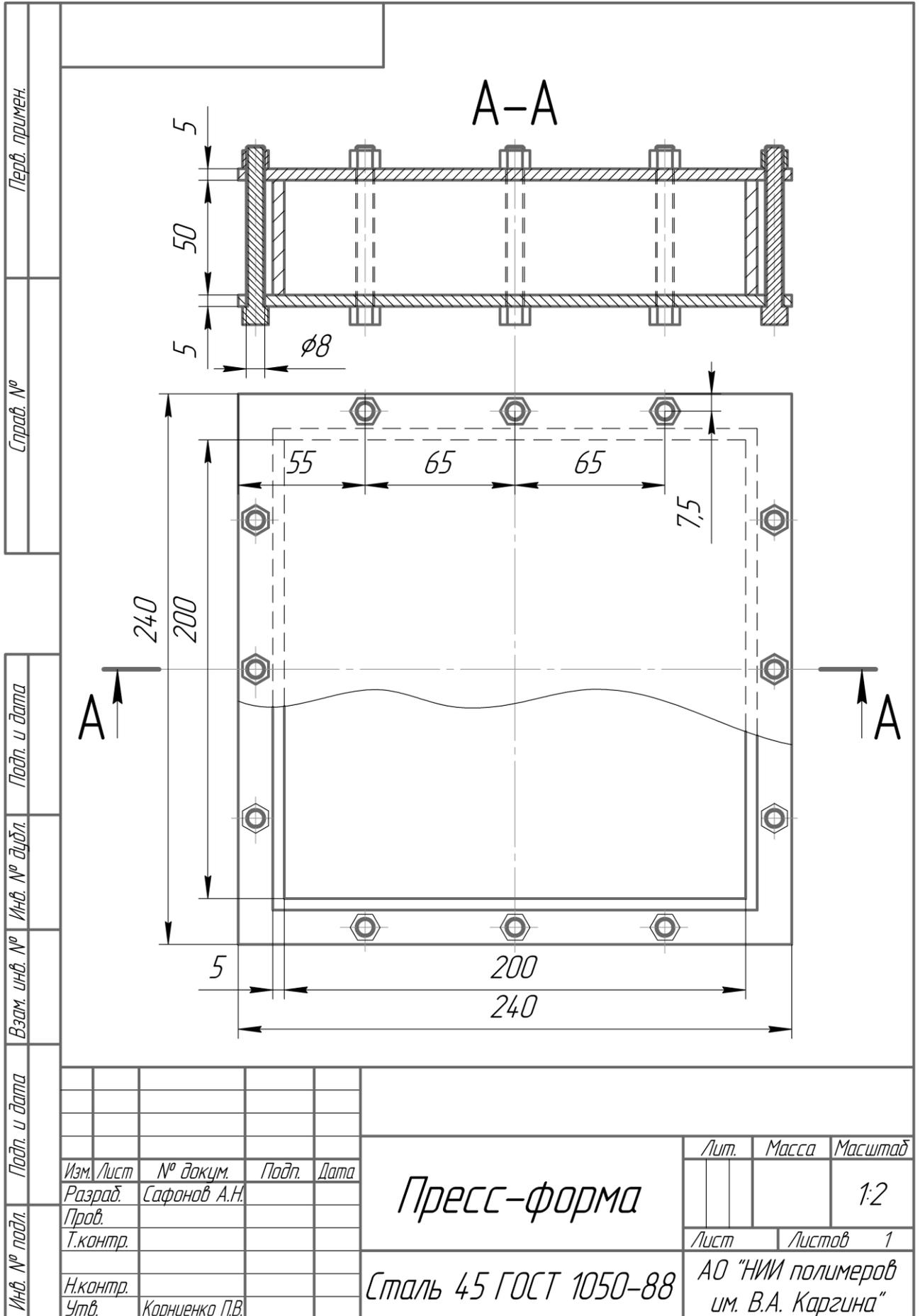
В частности, экспериментальные образцы пенопластов с плотностью 90 - 130 кг/м<sup>3</sup> перерабатывались совместно с препрегом на основе углеродного волокна методом вакуумного формования и показали сохранение габаритных размеров при высокотемпературном процессе формования (до 170 °С) при создании трехслойных образцов. В сочетании с хорошими физико-механическими характеристиками, разработанные газонаполненные материалы перспективны для применения в качестве блок-заполнителя в трехслойных конструкциях перспективных БПЛА разработки АО «Кронштадт».

Руководитель технологической  
службы - главный технолог

П.Ю. Антипов

Войнов Сергей Игоревич  
Тел.: +7 (495) 748-35-77 доб. +24318  
Email: sergey.voinov@kronshtadt.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



Перв. примен.  
Справ. №

Подп. и дата  
Инв. № дудл.  
Взам. инв. №

Подп. и дата  
Инв. № подл.

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
Разраб.		Сафанов А.Н.		
Проб.				
Т.контр.				
Н.контр.				
Утв.		Корниенко П.В.		

Пресс-форма			Лит.	Масса	Масштаб
					1:2
Сталь 45 ГОСТ 1050-88			Лист	Листов	1
			АО "НИИ полимеров им. В.А. Каргина"		

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

