

На правах рукописи



КОРНИЕНКО ПАВЕЛ ВЛАДИМИРОВИЧ

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

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

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



005568583

13 МАЙ 2015

Нижегород - 2015

Работа выполнена в федеральном государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом» (ФГУП «НИИ полимеров»)

Научный руководитель: **Ширшин Константин Викторович**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Аржаков Максим Сергеевич**
доктор химических наук; профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Чесноков Сергей Артурович
кандидат химических наук; заведующий лабораторией свободнорадикальной полимеризации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

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

Защита диссертации состоится "19" июня 2015 года в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <http://diss.unn.ru/493> и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан « 25 » апреля 2015 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент



Замышляева О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

подавляющее большинство публикаций в области получения ПМИ пенопластов посвящено получению и оценке свойств пеноматериалов на основе блочных сополимеров метакрилонитрила (МАН) и метакриловой кислоты (МАК). С экономической точки зрения в качестве нитрильного компонента для

промышленного производства целесообразнее применение акрилонитрила (АН) – продукта крупнотоннажной химии. Однако процессы получения и свойства П(М)И пенопластов на основе сополимеров АН и МАК (или акриловой кислотой (АК)) в настоящее время остаются практически не изученными, а данные о получении промышленных марок П(М)И на их основе отсутствуют. Поэтому исследование закономерностей получения П(М)И на основе сополимеров АН и (М)АК является актуальной задачей.

Таблица 1 – Основные характеристики конструкционных пенопластов

Тип полимерной матрицы	Свойства пенопласта			
	Максимальная температура эксплуатации, °С	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Теплопроводность Вт/м·К
Поли(мет)акриламид	220	50 – 200	0.5 – 7	0.02 – 0.04
Полуретан	150	35 – 300	0.1 – 12	0.02 – 0.04
Полистирол-акрилонитрил	110	70 – 300	0.6 – 9	0.03 – 0.06
Поливинилхлорид	90	35 – 250	0.4 – 7	0.03 – 0.05
Полистирол	60	40 – 600	0.2 – 9	0.03 – 0.06

Работа выполнена при финансовой поддержке программ «У.М.Н.И.К.» 2011-2012 гг. и «У.М.Н.И.К. – НН – 12» 2012 г.

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

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

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

свойства сополимеров АН-МАК и пенопластов на их основе.

Объекты и методы исследования. В работе были использованы (мет)акриловые мономеры: АК, МАК, АН, МАН, акриламид (АА), метакриламид (ММА), диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ), триаллилизоцианурат (ТА-ИЦ), аллилметакрилат (АлМА), гексагидротри-акрилоилтриазин (ГТТ); растворители и вспенивающие агенты: N-метил-формамид (МФА), N,N-диметилацетамид (ДМАА), N,N-диметилформамид (ДМФА), третбутиловый спирт (ТБС); инициатор ди(4-трет-бутил-циклогексил)пероксидикарбонат (Р-16). Растворы мономеров исследовались методами рефрактометрии и ИК-спектроскопии. Для определения состава мономерных смесей в ходе радикальной полимеризации применяли газо-жидкостную хроматографию. Полученные в работе полимеры изучали с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, вискозиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и физико-механических методов.

Научная новизна работы определяется тем, что в ней впервые:

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

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

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

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

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

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на V и VI Всероссийских Каргинских конференциях (Москва, 2010, 2014 гг.), Всероссийской молодежной конференции «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Казань, 2011г.), XIX менделеевском съезде по общей и прикладной химии, (Волгоград, 2011г.), 7-й открытой молодежной научно-практической конференции «Молодежь города – город молодежи», (Дзержинск, 2011г.), Международной научно-технической конференции «Датчики и системы-2011» (Абрау-Дюрсо, 2011г.), 14-й конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области, (Нижний Новгород, 2011г.), Международной научно-технической конференции «Baltic Polymer Symposium 2012» (Lieraža, Latvia, 2012г.), международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа иннова-

ционного развития экономики России» (Москва, ВИАМ, 2012г.), V-ой Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, ИМЕТ РАН, 2013г.), Международной научно-технической конференции «Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате» (Геленджик, 2014), Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2014).

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 12 тезисов докладов.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре описаны работы по радикальной (со)полимеризации (М)АН и (М)АК и получению вспененных материалов на их основе.

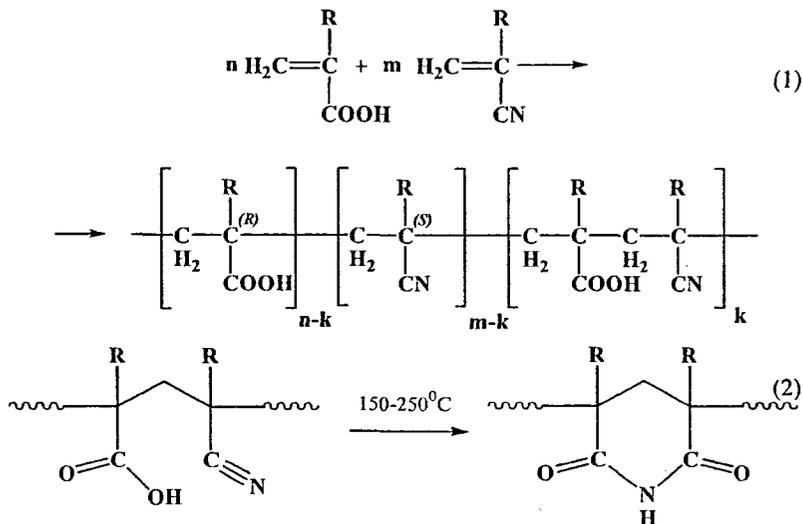
В экспериментальной части приведены характеристики объектов исследования, описаны экспериментальные методы исследования, представлены результаты анализов выделенных продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

Вспененные П(М)И получали в две стадии. На первой стадии синтезировали сополимеры (М)АН и (М)АК (реакция 1), которые на второй стадии подвергали термической обработке, в ходе которой одновременно протекали процессы вспенивания и имидизации кислотных и нитрильных групп с образованием глутаримидных циклов (реакция 2).

Как было отмечено выше, для получения П(М)И в литературе описано только применение сополимеров на основе МАН и МАК. Использование акриловых мономеров (АН и АК) для получения таких пенопластов детально не рассматривалось. Поэтому для сравнительной оценки способности акриловых и метакриловых мономеров к сополимеризации в массе и концентрированных растворах и дальнейшему вспениванию в представленной работе были исследованы следующие мономеры: АН, МАН, АК и МАК.



Проведение сополимеризации в массе эквимольных количеств (М)АН с (М)АК показало, что в случае пары АН-МАК уже при конверсии мономеров 15-20 % наблюдается выпадение полимера и далее процесс протекает в режиме осадительной полимеризации. При сополимеризации АН с АК и МАН с МАК вплоть до глубоких конверсий полимеризация протекала в гомогенных условиях. Внешний вид полученных полимерных блоков представлен на рис. 1.

Такое заметное отличие в протекании процесса может быть связано с микроструктурой образующихся сополимеров, влияющей на растворимость полимера в мономерной смеси. Из литературы известно, что относительная ак-

тивность мономерной кислоты в паре АН-МАК значительно выше, чем в парах АН-АК или МАН-МАК (табл. 2).

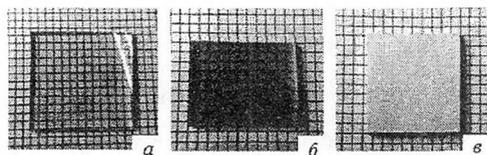


Рис 1. Образцы сополимеров МАН-МАК (а), АН-АК (б), АН-МАК (в). $[(M)АН]_0:[(M)АК]_0 = 5:5$, $30^{\circ}C$, $[P-16]=0.2\%$, $[TBC]=5\%$.

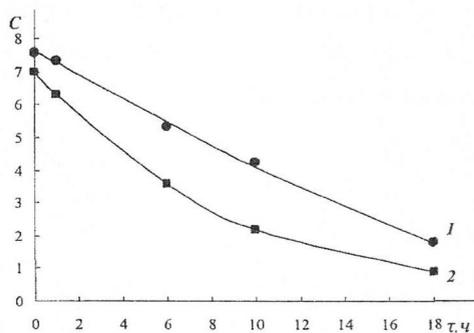
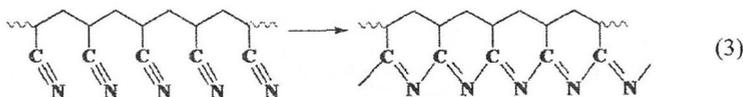


Рис 2. Изменение концентрации C (ммоль/г) АН (1) и МАК (2) при их сополимеризации в массе. $[АН]_0:[МАК]_0 = 52:48$, $30^{\circ}C$, $[P-16] = 0.2\%$.

Таблица 2 – Значения относительных активностей $(M)АН$ (r_1) и $(M)АК$ (r_2) при их сополимеризации в массе (литературные данные).

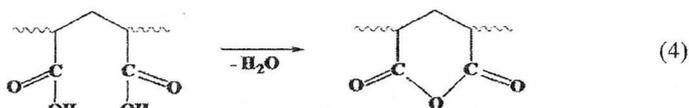
Нитрил (1)	Кислота (2)	r_1	r_2	r_2/r_1
МАН	МАК	0.62	1.64	2.65
АН	АК	0.35	1.15	3.29
АН	МАК	0.13	5.37	41.31

средних нитрильных групп (реакция 3) и образования ангидридных звеньев (реакция 4).



Наши данные, представленные на рис. 2, также показывают, что в процессе сополимеризации в массе АН с МАК кислота расходуется значительно быстрее нитрила, что должно приводить к образованию композиционно-неоднородного сополимера.

Микроструктура образующихся сополимеров должна оказывать существенное влияние на протекание полимераналогичных превращений в ходе термообработки, так как в зависимости от расположения кислотных и нитрильных групп в полимерной цепи возможно протекание не только целевой реакции имидизации (реакция 2), но и реакций циклизации со-



Методом ИК-спектроскопии установлено (рис. 3, кр. 1-3), что концентрация имидных звеньев после термообработки в сополимере АН-МАК заметно ниже, чем в П(М)И, полученных на основе сополимеров АН-АК или МАН-МАК. При этом концентрация ангидридных звеньев в П(М)И на основе сополимера АН-МАК значительно выше. Об этом свидетельствует наличие интенсивных сигналов в области 1020 , 1750 и 1850 см^{-1} . Эти данные также подтверждают высокую степень микроробочности сополимера АН-МАК.

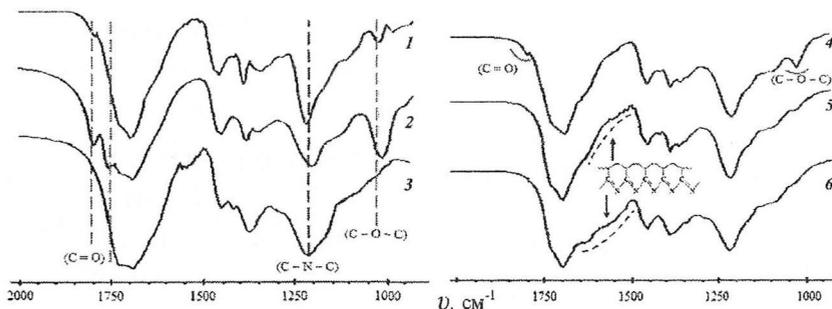


Рис. 3. ИК-спектры П(М)И на основе сополимеров МАН-МАК (1), АН-МАК (2, 4-6), АН-АК (3). $[(M)АН]_0 \cdot [(M)АК]_0 = 5:5$ (1-3), 6:4 (4), 7:3 (5), 8:2 (6), $[ТБС] = 5\%$. Здесь и далее условия синтеза: $T = 30^\circ\text{C}$, $[P-16] = 0.2\%$; условия термообработки: 200°C , 1ч.

Важно отметить, что несмотря на схожесть ИК-спектров сополимеров АН-АК и МАН-МАК (рис. 3, кр. 1, 3) и близость значений относительных активностей мономеров в этих системах (табл. 2), при термообработке сополимер на основе акриловых мономеров не образовывал вспененного полиимида. Это связано с тем, что во всех опытах по сополимеризации АН с АК в массе происходило образование сшитых полимеров.

Таким образом, при термообработке сополимеров (М)АН-(М)АК, полученных полимеризацией эквимольных смесей мономеров, вспененные ПМИ были получены только на основе сополимеров МАК-МАН.

Важно отметить, что осадительная полимеризация в системе АН-МАК протекала лишь при эквимольном соотношении мономеров или при избытке МАК. При проведении реакции в избытке нитрила, процесс протекал в гомогенных условиях вплоть до глубоких конверсий. Увеличение доли АН в мономерной смеси приводило сначала к заметному уменьшению, а затем и к полному исчезновению ангидридных звеньев в П(М)И, что хорошо видно из данных ИК-спектров, представленных на рис. 3 (кр. 4-6). Полученные в избытке нитрила сополимеры при термообработке хорошо вспенивались. Структура и свойства пенопластов в этом случае заметно отличались от характеристик пенопластов, полученных на основе сополимеров МАН-МАК (см. рис. 4 и табл. 3). Увеличение значений физико-механических показателей и снижение размеров ячеек пенопластов объясняется увеличением доли жестких сопряженных полициклических структур в сополимере, что подтверждается изменением сигналов в ИК-спектре в области $1500-1650\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3, кр. 4-6).

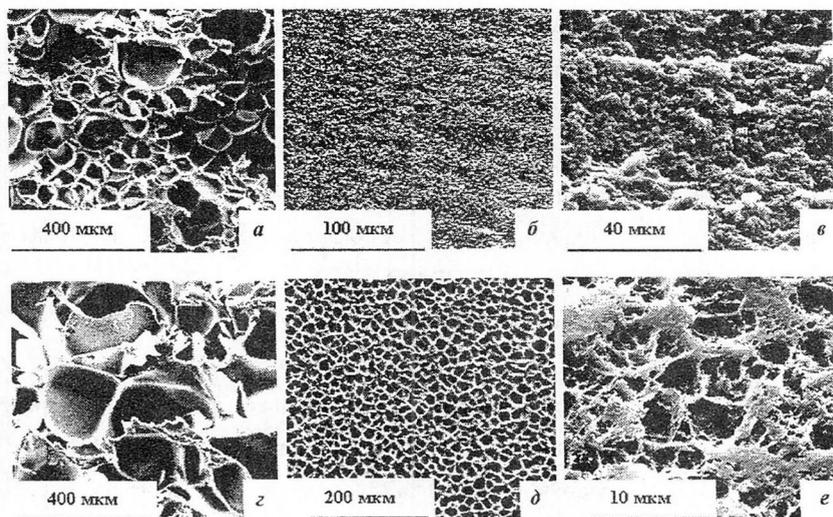


Рис. 4 Микрофотографии П(М)И на основе сополимеров МАН-МАК (а, з), АН-МАК (б, д) и АН-АК (е). $[(M)АН]_0:[(M)АК]_0 = 5:5$ (а-е), 6:4 (з, д), 8:2 (е), $[ТБС]=5\%$.

Таблица 3 – Свойства вспененных П(М)И, полученных на основе сополимеров (М)АН-(М)АК.

№	Мономеры M ₁ -M ₂	[M ₁]:[M ₂]	Степень вспенивания сополимера	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Размер ячеек, мкм
1	МАН-МАК	5:5	2.0	210 - 220	6.8	40 - 250
2	МАН-МАК	6:4	2.4	180 - 190	4.5	100 - 350
3	АН-МАК	6:4	1.5	230 - 240	6.0	5 - 40
4	АН-МАК	7:3	1.3	300 - 320	9.0	1 - 10
5	АН-МАК	8:2	1.1	>800	-	0.1 - 5

При концентрации АН в мономерной смеси более 80 мол% сополимер теряет способность к вспениванию. Представленные данные показывают, что при прогреве сополимеров на основе АН-МАК или МАН-МАК, происходит образование вспененных П(М)И. При этом физико-механические свойства П(М)И в значительной степени зависят от микроструктуры исходных сополимеров.

2 Исследование особенностей сополимеризации АН с МАК в концентрированных растворах N-замещенных амидов и оценка возможности получения вспененных материалов на основе синтезируемых сополимеров.

Одним из способов влияния на реакционную способность ионогенных мономеров является использование растворителей, образующих Н-комплексы с мономерами. Поэтому в следующей части работы было рассмотрено влияние таких растворителей на сополимеризацию АН с МАК. В работе были использованы растворители амидной природы: метилформамид (МФА), диметилформамид (ДМФА) и диметилацетамид (ДМАА).

Показано, что введение даже небольших количеств растворителей (5-10 %) в мономерную смесь приводит к заметному снижению относительной активности МАК. Данные, представленные на рис. 5, показывают, что при проведении реакции в массе сополимер АН-МАК обогащен звеньями МАК, а уже при введении в реакционную смесь 10 % МФА происходит обогащение сополимера звеньями нитрила. Интересно, что введение в мономерную смесь 5 % МФА позволяет проводить сополимеризацию в режиме, близком к азеотропному.

Исследование влияния строения амидных растворителей на состав сополимеров АН-МАК показало, что эффективность действия амидов уменьшается в ряду МФА-ДМАА-ДМФА и в заметной степени проявляется только в концентрированных растворах. Например, данные рис. 6 показывают, что при содержании амидов в реакционных смесях более 20 % обнаруженный эффект практически нивелируется.

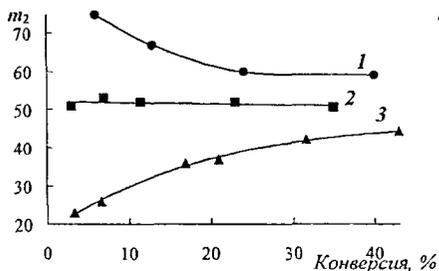


Рис. 5. Влияние концентрации МФА на состав сополимера АН с МАК (m_2) (%). $[АН]_0:[МАК]_0 = 5:5$, $[МФА]$, %: 0 (1); 5 (2); 10 (3).

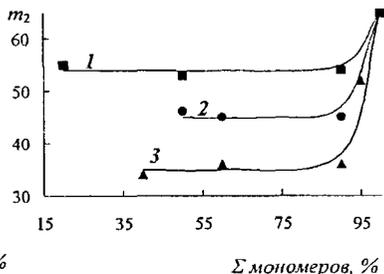


Рис. 6. Влияние строения амидов на состав сополимера АН с МАК (m_2) (%) при конверсии мономеров 15 %. $[АН]_0:[МАК]_0=5:5$, амиды: 1 - ДМФА; 2 - ДМАА; 3 - МФА.

Одновременно с изменением состава сополимеров при варьировании строения и концентрации растворителей происходит и изменение их микроstructures, что подтверждается данными спектроскопии ЯМР C^{13} . Об этом же свидетельствуют и данные ИК-спектроскопии, полученные при анализе П(М)И. Из ЯМР спектров сополимеров АН-МАК (рис. 7) видно, что при увеличении концентрации МФА всего на 3 %, происходит значительное снижение интенсивности сигналов кислотных триад ААА. Расчеты состава сополимера, приведенные в таблице 4, показывают, что с ростом концентрации МФА в реакционной смеси доля кислот-центрированных триад в сополимере снижается, а доля нитрильных триад растет. Такие изменения в микроstructures сополимеров приводят к тому, что суммарная доля звеньев, способных к образованию ангидридных циклов при термообработке снижается, а имидных и нитрильных циклов возрастает.

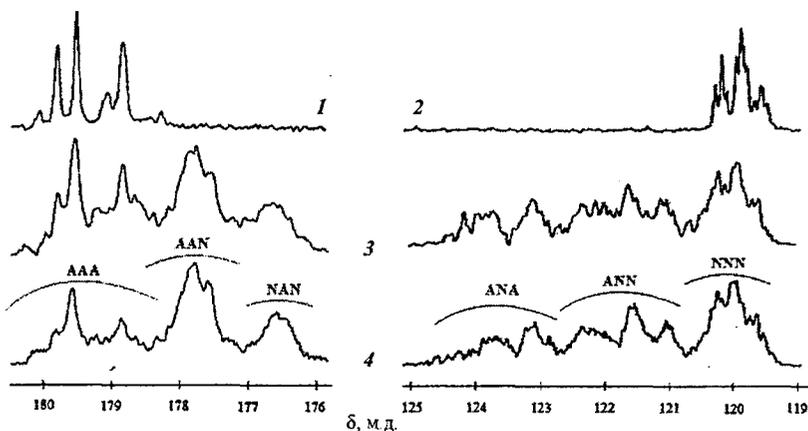


Рис. 7. Влияние концентрации МФА на микроструктуру сополимера АН-МАК (5:5) (3, 4), полиМАК (1), полиАН (2), [МФА], %: 7 (3), 10 (4).

Таблица 4 – Влияние концентрации МФА на триадный состав сополимеров АН-МАК (5:5).

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

Методом ИК-спектроскопии показано (рис. 8), что последовательное увеличение концентрации МФА в реакционной системе приводит сначала к уменьшению интенсивности сигналов ангидридных групп, а затем и к их полному исчезновению. Одновременно наблюдается увеличение интенсивности сигналов, характерных для полициклических структур. При увеличении содержания МФА с 10 до 20 % заметных изменений в спектре не наблюдается, что подтверждает описанные выше данные по составу сополимеров АН-МАК.

Существенное изменение активности мономеров в присутствии растворителей связано, видимо, с изменением предреакционного состояния МАК, которая в массе находится в основном в димеризованном состоянии.

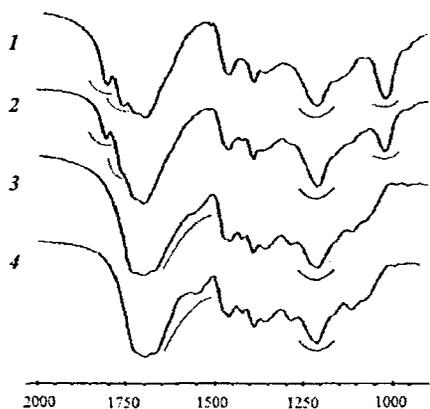


Рис 8. ИК-спектры термообработанных сополимеров АН-МАК (5:5) с различным содержанием МФА. [МФА], %: 5 (1), 7 (2), 10 (3), 20 (4).

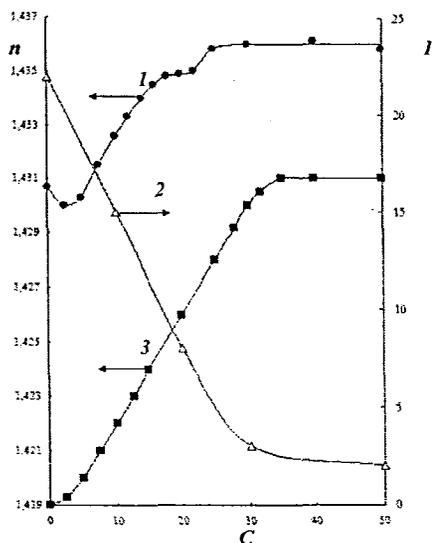


Рис. 9. Влияние концентрации МФА C (%) в системах МАК:МФА (1, 3) и (АН-МАК):МФА (2) на показатель преломления n и интенсивность сигнала I (мм) димера МАК (1430 см^{-1}).

При добавлении растворителей, обладающих сильной протонно-акцепторной способностью, димеры кислоты разрушаются и в системе образуются Н-комплексы МАК-растворитель. Происходящие процессы перестройки мономерных ассоциатов в системах МАК-МФА и АН-МАК-МФА были подтверждены методами ИК-спектроскопии и рефрактометрии. Как видно из рис. 9, при добавлении к МАК растворителя происходит резкое уменьшение интенсивности сигнала димера кислоты в области 1430 см^{-1} ИК-спектров растворов МАК. При концентрации МФА 25-30 % сигнал димера МАК на спектре практически отсутствует. Об этом же свидетельствует и отчетливый перегиб на зависимости показателя преломления раствора от концентрации МФА в том же диапазоне концентраций.

Таким образом, в ходе исследований было показано, что проведение сополимеризации АН с МАК в концентрированных рас-

творях N-замещенных амидов позволяет изменять относительную активность МАК, что приводит к образованию более однородных сополимеров, способных при повышенных температурах формировать вспененный полимер. Исследование структурных особенностей и основных свойств пенопластов на основе сополимеров АН-МАК представлены в следующей главе.

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

В условиях получения П(М)И на основе сополимеров АН-МАК, использованные в качестве растворителей амиды (МФА и ДМФА) подвергались разложению, что приводило к формированию вспененной структуры полимера. Однако, управление основными физико-механическими свойствами получаемых пенопластов только за счет варьирования концентрации растворителя в сополимере оказалось не достаточно эффективным.

Таблица 5 - Влияние концентрации МФА на свойства П(М)И на основе сополимеров АН-МАК. Условия синтеза и термообработки см. рис. 3.

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

Например, из данных таблицы 5 видно, что изменение концентрации МФА всего на 3-5 % приводило к резкому снижению плотности, прочностных показателей пенопласта и увеличению размера ячеек. При содержании МФА в исходном сополимере 20 % и более происходило образование неизотропного по структуре крупноячеистого хрупкого материала.

Показано, что более плавное регулирование физико-механических свойств пенопластов возможно за счет использования системы вспенивающих агентов, состоящей из амида (МФА или ДМФА) и спирта, например ТБС. Так, изменяя содержание вспенивающих агентов в системе (Д)МФА-ТБС можно

легко управлять плотностью пенопласта в интервале от 30 до 100 кг/м³ (рис. 10).

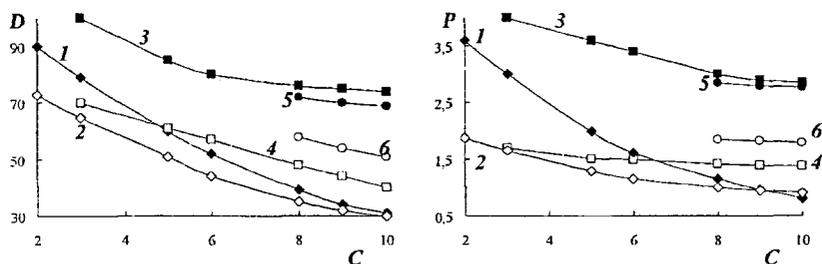


Рис. 10. Влияние концентрации ТБС C (%) на плотность D (кг/м³) и прочность при растяжении пенопласта P (МПа) в присутствии амидов. Амиды: МФА (1, 3, 5), ДМФА (2, 4, 6). Концентрация амидов, %: 5 (5, 6), 7 (3, 4), 10 (1, 2).

Еще одним способом регулирования физико-механических свойств вспененных П(М)И является введение на стадии синтеза сополимеров мономерных амидов – акриламида (АА) и метакриламида (МАА).

Влияние концентрации (М)АА на свойства получаемых пенопластов представлено на рис. 11. Так, при содержании АА до 2,5 моль% и МАА до 1 моль% в сополимере наблюдается увеличение значений плотности и прочности при растяжении пенопласта (кр. 1, 2), что связано с протеканием межмолекулярных реакций имидизации с участием амидных и кислотных групп. Дальнейшее увеличение доли амидных звеньев в сополимере приводит к уменьшению значений указанных показателей П(М)И. Экспериментально установлено, что снижение значений физико-механических показателей, а также структурные изменения в пенопластах связаны с выделением низкомолекулярных побочных продуктов (рис. 11, кр. 3) полимераналогичных реакций с участием амидных и кислотных групп (реакции 5-7).

Показано, что заметное влияние на основные физико-химические характеристики пенопластов оказывает также шивка исходных сополимеров АН-МАК, которая осуществляется за счет сополимеризации исходных мономеров с ДМЭГ, АлМА, ТАИЦ или ГТТ.

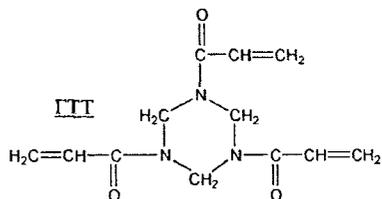
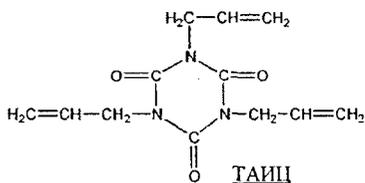
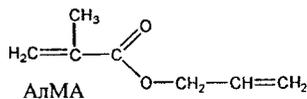
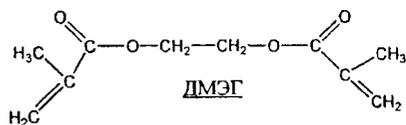
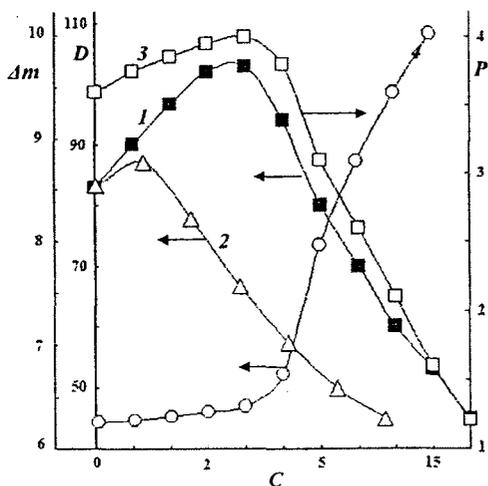
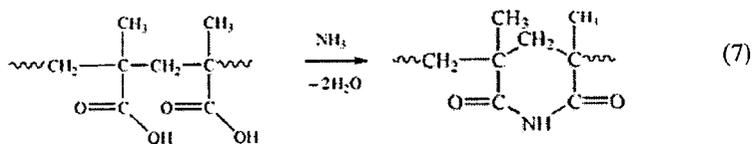
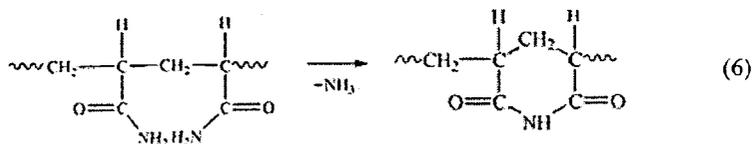
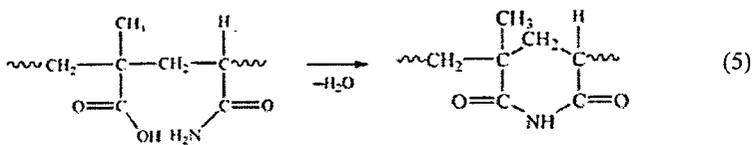


Рис. 11. Влияние концентрации АА (1, 3, 4) и МАА (2) C (моль%) в сополимере АН-МАК-(М)АА на плотность пенопласта D ($\text{кг}/\text{м}^3$) (1, 2), прочность при растяжении пенопласта P (МПа) (3) и потерю массы Δm (%) сополимера при вспенивании (4). $[\text{АН}+(\text{М})\text{АА}]_0: [\text{МАК}]_0=5:5$, $[\text{МФА}]=7\%$, $[\text{ТБС}]=5\%$.

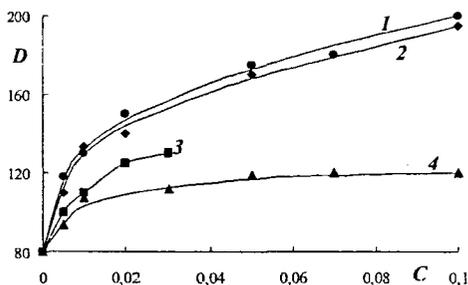


Рис 12. Зависимость плотности пенопласта D ($\text{кг}/\text{м}^3$) от концентрации сшивающих мономеров C (%). $[\text{АН}]_0:[\text{МАК}]_0=5:5$, $[\text{МФА}]=7\%$, $[\text{ПБС}]=5\%$, сшивающие мономеры: 1 - ДМЭГ, 2 - АлМА, 3 - ГТТ, 4 - ТАИЦ.

% сополимеры полностью теряют растворимость, что свидетельствует об образовании пространственной полимерной сетки. Данные, представленные на рис. 12 показывают, что ДМЭГ и АлМА являются более эффективными добавками, чем ГТТ и ТАИЦ, что может быть связано с различной активностью мономеров в реакциях радикальной полимеризации и, следовательно, с различной плотностью сшивки сополимеров. Косвенным показателем плотности сшивки сополимеров являются данные по равновесной степени набухания сополимеров в

Таблица 6 - Влияние природы и концентрации (C) сшивающих мономеров на степень набухания (α) сополимеров АН-МАК.

Мономер	C , %	α , %
-	-	Растворим
ТАИЦ	0.010	2425
	0.050	1850
	0.070	1760
	0.100	1660
АлМА	0.010	1095
	0.050	685
ДМЭГ	0.005	2095
	0.010	1440
	0.030	960
	0.050	670
	0.070	735
	0.100	535

Введение в исходную мономерную смесь сшивающих виниловых мономеров, даже в небольших концентрациях, приводит к заметному увеличению плотности пенопласта (см. рис. 12) и уменьшению размера ячеек.

При этом из данных табл. 6 видно, что уже при концентрации сшивающего мономера 0.01

ДМФА (табл. 6). Однако вне зависимости от природы сшивающего мономера и его активности в реакциях полимеризации увеличение плотности сшивки сополимеров всегда приводит к росту значений физико-механических характеристик пенопластов (см. рис. 13).

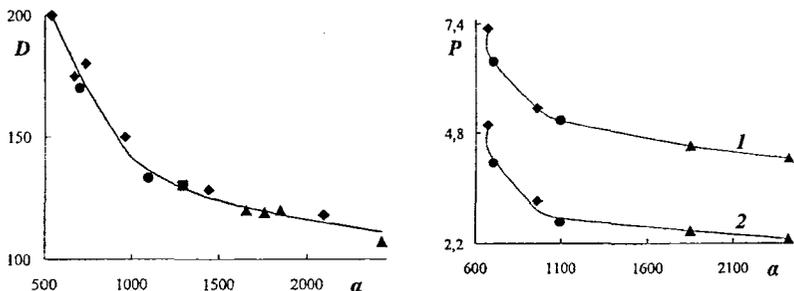


Рис. 13. Влияние степени набухания α (%) редкосшитых сополимеров АН-МАК на плотность D (кг/м³) и прочностные параметры (при растяжении P_p (МПа) (1), при сжатии $P_{сж}$ (МПа) (2)) пенопластов. $[\text{АН}]_0:[\text{МАК}]_0=5:5$, $[\text{МФА}]=7\%$, $[\text{ГБС}]=5\%$, сшивающие мономеры: ДМЭГ (♦), АлМА (●), ГТТ (■), ТАИЦ (▲).

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о сильном влиянии концентрации и природы вспенивающих агентов, (М)АА и сшивающих мономеров на физико-механические свойства вспененного пенопласта. Это дает возможность, изменяя концентрации и соотношения указанных добавок, получать вспененные П(М)И в широких диапазонах прочностей и плотностей.

ВЫВОДЫ

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

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

3. Предложены вспенивающие системы на основе спиртов и амидных растворителей, позволяющие получать полиимидные пенопласты на основе сополимеров АН-МАК в диапазоне плотности 30 – 100 кг/м³ и прочности при

сжатии 0.3 – 1.5 МПа.

4. Найдено, что введение в сополимер АН-МАК звеньев АА, МАА и сшивающих виниловых мономеров (ДМЭГ, АлМА, ТАИЦ, ГТТ) позволяет значительно повысить основные характеристики полиимидных пенопластов (плотность до 200 кг/м³, прочность при сжатии до 5.0 МПа).

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

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. **Корниенко, П.В.** Получение и свойства вспененных материалов на основе сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты / П.В. Корниенко, Ю.П. Горелов, К.В. Ширшин // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т.86. – №1. – С. 96-100.
2. **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.
3. **Корниенко, П.В.** Получение конструкционных пенополиметакрилимидов на основе сшитых сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты / П.В. Корниенко, Ю.П. Горелов, К.В. Ширшин // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т.85. – № 11. – С.1842-1846.

Тезисы докладов всероссийских и международных конференций

1. **Корниенко, П.В.** Особенности получения термостойких пеноматериалов на основе (мет)акриловых сополимеров / П.В. Корниенко, Т.А. Хохлова, Ю.П. Горелов, К.В. Ширшин // Тезисы докл. VI Всероссийской каргинской конференции «Полимеры-2014», Москва. – 2014. – С.799.

2. **Корниенко, П.В.** Новые полимерные материалы для амфибийной и безаэродромной авиационной техники / В.П. Луконин, К.В. Ширшин, И.И. Козлова, Ю.П. Горелов, З.С. Хамидулова, П.В. Корниенко, О.А. Синсокова // Тезисы докл. Международной научно-технической конференции «Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате», Геленджик. – 2014. – С.29-30.
3. **Корниенко, П.В.** Конструкционные поли(мет)акрилимидные пенопласты со специальными свойствами / П.В. Корниенко, Т.А. Хохлова, Ю.П. Горелов, К.В. Ширшин, В.П. Луконин // Тезисы докл. Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии функциональных материалов», Санкт-Петербург. – 2014. – С.51-52.
4. **Корниенко, П.В.** Исследование влияния модифицирующих добавок на прочностные параметры поли(мет)акрилимидных вспененных материалов / П.В. Корниенко, Ю.П. Горелов, Ю.М. Горшенков, К.В. Ширшин // Тезисы докл. V международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва. – 2013. – С.542-543.
5. **Корниенко, П.В.** Получение жестких полиимидных пенопластов для многослойных конструкционных деталей / П.В. Корниенко, Ю.П. Горелов, К.В. Ширшин, Е.В. Гурсева, Н.В. Хоробров // Тезисы докл. Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России», Москва. – 2012. – С.2-54.
6. **Kornienko, P.V.** Concentration effects at copolymerization acrylonitrile and methacrylic acid in organic solvents / P.V. Kornienko, K.V. Shirshin, Y.P. Gorelov // 12-th Baltic Polymer Symposium, Liepaja. – 2012. – P.153.
7. **Корниенко, П.В.** Получение пожаробезопасных конструкционных полиимидных пенопластов / П.В. Корниенко, Ю.П. Горелов, А.В. Ефремова, К.В. Ширшин // Тезисы докл. Всероссийской молодежной конференции «Инновации в химии: достижения и перспективы», Казань. – 2011. – С.130-131.
8. **Корниенко, П.В.** Получение вспененных материалов на основе акрилонитрила и метакриловой кислоты / П.В. Корниенко, Ю.П. Горелов, В.П. Луконин,

К.В. Ширшин // Тезисы докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Волгоград. – 2011. – Т.2. – С.358.

9. **Корниенко, П.В.** Разработка способа получения вспененных полиметакрилимидов авиационного назначения / А.В. Ефремова, П.В. Корниенко, О.В. Гущина // Тезисы докл. 7-й открытой молодежной научно-практической конференции «Молодежь города – город молодежи», Дзержинск. – 2011. – С.13-14.

10. **Корниенко, П.В.** Согласующие слои электроакустических преобразователей для газа / Ю.А. Крамаров, А.А. Панич, Е.А. Панич, Т.В. Лапицкая, М.Д. Кученёва, П.В. Корниенко, К.В. Ширшин // Тезисы докл. Международной научно-технической конференции «Датчики и системы-2011», Абрау-Дюрсо. – 2011. – С.64-65.

11. **Корниенко, П.В.** Определение общих закономерностей влияния функциональных добавок на свойства полиметакрилимидных пенопластов / П.В. Корниенко, Ю.П. Горелов, В.П. Луконин, К.В. Ширшин // Тезисы докл. XIV конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области, Нижний Новгород. – 2010. – С.47.

12. **Корниенко, П.В.** Особенности блочной сополимеризации акрилонитрила и метакриловой кислоты / П.В. Корниенко, Ю.П. Горелов, А.Л. Ефимов, К.В. Ширшин // Тезисы докл. Пятой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры 2010», Москва. – 2010. – С.1-86.