

Получение и свойства композитов на основе полиметакрилимидов и углеродных нанотрубок

Production and properties of composites based on polymethacrylimides and carbon nanotubes

К.В. ШИРШИН^{1,2}, П.В. КОРНИЕНКО¹, О.А. КАЗАНЦЕВ²,
Э.Х. ФАТТАХОВА¹, Н.П. ШИШКИНА¹, А.П. СИВОХИН²
K.V. SHIRSHIN^{1,2}, P.V. KORNIENKO¹, O.A. KAZANTSEV²,
E.KH. FATTA KHOVA¹, N.P. SHISHKINA¹, A.P. SIVOKHIN²

¹ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Россия, г. Дзержинск Нижегородской области

² Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, Нижний Новгород

¹ JSC V.A. Kargin Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Polymers with a pilot plant, Russia, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region

² R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Russia, Nizhny Novgorod

shirshin@nicp.ru

Изучено влияние углеродных нанотрубок марки «Таунит» на кинетические параметры блочной радикальной сополимеризации акрилонитрила и метакриловой кислоты в присутствии вспенивающих агентов (система трет-бутиловый спирт – N-метилформамид). Методом термоимидизации и вспенивания сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты получены вспененные нанокомпозиты на основе полиметакрилимидов, углеродных нанотрубок и мелкодисперсного оксида кремния; показано, что зависимости плотности композитов и их прочностных характеристик от содержания углеродных нанотрубок проходят через максимум.

Ключевые слова: акрилонитрил, метакриловая кислота, блочная полимеризация, термоимидизация, вспененный полиметакрилимид, композит, углеродные нанотрубки, оксид кремния

The effect of Taunit grade carbon nanotubes on the kinetic parameters of block radical copolymerization of acrylonitrile and methacrylic acid in the presence of foaming agents (tert-butyl alcohol – N-methylformamide system) was studied. Thermoimidization and foaming of acrylonitrile and methacrylic acid copolymers produced foamed nanocomposites based on polymethacrylimides, carbon nanotubes and finely dispersed silicon oxide. It is shown that the dependences of the density of composites and their strength characteristics on the content of carbon nanotubes pass through a maximum.

Keywords: acrylonitrile, methacrylic acid, block polymerization, thermoimidization, foamed polymethacrylimide, composite, carbon nanotubes, silicon oxide

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-49-51

Введение

Вспененные полиметакрилимиды (ПМИ), благодаря уникальному сочетанию теплостойкости и более высоких прочностных характеристик по сравнению с другими вспененными полимерами, имеющими близкую плотность, в последние десятилетия нашли применение в изготовлении многослойных деталей авиационных и космических аппаратов [1–3]. Пеноматериалы на основе ПМИ получают двухстадийным способом. На первой стадии методом блочной сополимеризации в присутствии вспенивающих агентов синтезируют сополимеры метакрилонитрила (МАН) и метакриловой кислоты (МАК) [4], акрилонитрила (АН) и МАК [5–7], терполимеры АН, МАК и акрилаида (АА) [8–10]. На схеме (1) представлен используемый в данной работе вариант сополимеризации АН и МАК.

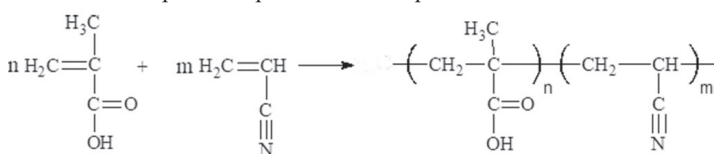


Схема 1. Синтез сополимера АН и МАК.

На второй стадии полученные сополимеры при температуре 160–230°C подвергаются внутримолекулярной или межмолекулярной имидизации, преимущественно за счет взаимодействия нитрильных и карбоксильных звеньев, см. схемы (2) и (3). Одновременно происходит разложение вспенивающих агентов, в результате формируются сшитые мелкоячеистые полимерные структуры закрытого типа с требуемой плотностью и характеристиками.



Схема 2. Внутримолекулярная термоимидизация сополимера АН и МАК.

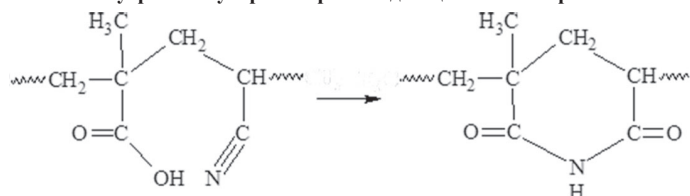


Схема 3. Межмолекулярная термоимидизация сополимера АН и МАК.

Известно, что для улучшения механической прочности и снижения горючести целевых продуктов в исходные мономерные смеси вводят нерастворимые добавки, входящие затем в состав композитного ПМИ – сульфид цинка [11], пористый графит [12], графен [13], наноразмерный оксид кремния или карбонат кальция [14], полые стеклянные шарики [15], различные силикаты – каолин, тальк, наноразмерный диоксид кремния [16]. Силикатсодержащие композиции на основе ПМИ с повышенной звукоизоляцией получены в работе [17]. Для придания вспененным ПМИ электропроводных свойств предложено проводить стадию сополимеризации МАН и МАК (1:1) в присутствии мелкодисперсных частиц графита

со средним размером 30 мкм [18]. Такой материал был предложен для изготовления внешних авиационных ламинатных конструкций с целью снижения негативного воздействия электростатических разрядов. Введение 1–3 мас. % электропроводных частиц позволило достичь требуемого уровня электрического сопротивления материала при сохранении хороших механических и термических свойств. Добавление в исходную мономерную смесь мелкодисперсной (размер частиц до 100 мкм) кварцевой муки (SiO_2) позволяет регулировать вспенивание полимеров и улучшает показатель впитываемости масел полученными вспененными ПМИ [19], а введение аэросила (высокодисперсного диоксида кремния) предложено для предотвращения седиментации других нерастворимых в мономерах неорганических компонентов [20].

При использовании для модификации свойств ПМИ не растворимых в мономерных смесях добавок одной из возникающих проблем является предотвращение их осаждения. Вариантами решения являются снижение размера частиц добавок и введение компонентов, препятствующих осаждению. В последние годы разработаны многочисленные композитные материалы на основе различных полимеров и углеродных нанотрубок (УНТ) [21–23], однако ранее не исследовались особенности синтеза содержащих УНТ нанокомпозитов на основе ПМИ, полученных из сополимеров АН и МАК.

В России наиболее популярными являются промышленно выпускаемые УНТ марки «Таунит», представляющие собой многослойные нанотрубки с наружным диаметром 20–70 нм, внутренним диаметром 5–10 нм, длиной не менее 2 м [24].

Целью данной работы стало исследование особенностей блочной сополимеризации АН и МАК в присутствии УНТ марки «Таунит» и последующей термомидизации сополимеров, а также оценка структуры и прочностных характеристик вспененных нанокомпозитов на основе ПМИ.

Экспериментальная часть

Перед использованием исходные мономеры АН и МАК очищали перегонкой; трет-бутиловый спирт (ТБС), метилформамид (МФА), ди(4-трет-бутил-циклогексил)пероксидкарбонат (ДПДК), УНТ марки «Таунит», мелкодисперсный оксид кремния (МОК) марки «Aerosil-812» использовали без дополнительной очистки.

Радикальную сополимеризацию АН и МАК проводили в герметичных реакционных формах при эквимольном соотношении сомономеров в присутствии заданных количеств инициатора радикальной полимеризации ДПДК, УНТ, МОК, концентрации вспенивающих агентов ТБС и МФА составляли соответственно 5 и 7% мас. Перед началом экспериментов реакционные смеси продували азотом. Формы для получения сополимеров в виде листов представляли собой два листа силикатного стекла размером 200×200×6 мм, уложенные плоскопараллельно относительно друг друга с определенным зазором. В качестве теплопроводного материала использовали поливинилхлоридную трубку ПГП-90 с наружным диаметром 5,8 мм. Для установки зазора между силикатными стеклами формы после заливки реакционной смеси использовали калибр 4,8 мм. После заливки форму помещали в водный термостат на 24 часа при температуре 30±0,5°C. Концентрация инициатора ДПДК в этих экспериментах составляла 0,2% мас, через 24 ч достигалась конверсия мономеров 85–90%. После полимеризации в водном термостате без извлечения из реакционных форм конверсия мономеров доводилась до 99,8% путем выдерживания в воздушном термостате Binder FED при температуре 100±0,5°C в течение 2 ч. После охлаждения полимер извлекался из реакционных форм в виде твердых листовых блоков.

При исследовании влияния добавок УНТ на кинетические параметры сополимеризации АН и МАК (время индукции, время достижения геля-эффекта, тепловой поток) эксперименты проводили в ячейке дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH при начальной концентрации инициатора ДПДК 0,5% мас. и температуре 50±0,1°C.

Конверсию мономеров после проведения сополимеризации оценивали методом газо-жидкостной хроматографии с использованием хроматографа Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой длиной 2,5 м и диаметром 3 мм, заполненной сорбентом: 8% полиэтиленгликольадипат + 2% H_3PO_4 на хромосорбе W; расход газа-носителя (азота) 40 мл/мин; температура испарителя 210°C, термостата колонок – 150°C.

Для получения пенопластов полученные после первой стадии полимеры в виде плоских сегментов размером 100×100×4 мм термообработывали на поддонах в воздушном термостате Binder FED при температуре 200±0,5°C в течение 1 ч. Плотность полученных пенопластов определяли на образцах 100×100×(5–10) мм в соответствии с ГОСТ 409-2017. Прочностные испытания образцов пенопластов проводили на разрывной машине Testometric M350-AT (силоизмерение – 100 МПа) в соответствии с ГОСТ 17370-2017 и ГОСТ 23206-2017. Микрофотографии пенопластов получали на электронном сканирующем микроскопе Hitachi – S2500.

Обсуждение результатов

При проведении блочной сополимеризации АН и МАК в присутствии УНТ без загущения исходной реакционной массы были получены блоки сополимеров с сильной неравномерностью распределения углеродных частиц в полимерной матрице. Это связано с низкой вязкостью исходных смесей, отсутствием перемешивания при проведении реакции в закрытых формах и длительностью реакции. Поэтому далее было использовано загущение мономерных смесей. В качестве загущающей добавки был выбран МОК. Предварительные эксперименты показали, что требуется концентрация данного загустителя 15% мас. для получения высоковязкой коллоидной мономерной системы, в которой не происходит осаждения УНТ и, как следствие, достигается хорошая равномерность их распределения в получаемых блоках сополимеров АН и МАК. Указанная концентрация МОК и была использована во всех последующих опытах.

Специальные опыты, проведенные в ячейке ДСК, показали, что введение добавок не оказывает критичного влияния на кинетику реакции.

В таблице 1 представлены данные по зависимости индукционного периода полимеризации ($\tau_{\text{инд}}$), времени достижения максимальной скорости полимеризации ($\tau_{\text{макс}}$) и значений максимального теплового потока ($V_{\text{макс}}$) от концентрации введенных УНТ.

Таблица 1 Влияние концентрации УНТ на кинетические параметры сополимеризации АН и МАК.

№	Содержание УНТ, % мас	$\tau_{\text{инд}}$, мин	$\tau_{\text{макс}}$, мин	$V_{\text{макс}}$, мВт/мг
1	0	35,2	34,1	0,1926
2	0,25	16,9	34,8	0,1939
3	0,50	23,0	39,8	0,1350
4	0,75	28,0	37,1	0,1859
5	1,00	42,4	46,9	0,1626
6	1,50	62,9	67,7	0,1093

При использовании небольшой концентрации УНТ (0,25% мас.) индукционный период снижается примерно в 2 раза по сравнению с базовым значением (без введения добавок), а по мере роста концентрации УНТ параметр $\tau_{\text{инд}}$ начинает возрастать и превышает базовое значение почти в 2 раза при содержании нанотрубок 1,5% мас. В этих же условиях начинает заметно возрастать и показатель $\tau_{\text{макс}}$, в то время как при меньших концентрациях он близок к базовому значению. Максимально достигаемый при полимеризации тепловой поток также резко снижается при той же концентрации УНТ (1,5% мас.). В целом, в присутствии 0,25–0,75% мас. УНТ полимеризация идет при сниженном индукционном периоде и примерно с такой же скоростью, как в отсутствие добавок нанотрубок.

Как показала электронная микроскопия, при введении до 0,5% мас УНТ в образцах композита, полученного после проведения стадии термомидизации и вспенивания, по сравнению со вспененным ПМИ, не содержащим УНТ, увеличивается доля утолщенных тяжей и ребер ячеек (рис. 1а и 1б). Это приводит к повышению плотности материала (рис. 2) и к увеличению показателей прочности при сжатии, растяжении и изгибе (рис. 3). Однако с дальнейшим увеличением содержания УНТ наблюдается значительное усиление анизотропии структуры ячеек (рис. 1в), снижение плотности материала (рис. 2) и ухудшение прочностных показателей (рис. 3). В результате зависимости плотности композитов и их прочностных характеристик от содержания УНТ проходят через максимумы, соответствующие концентрации нанотрубок 0,5% мас.

Это, вероятно, связано с ролью введенных добавок УНТ и оксида кремния как нуклеаторов при вспенивании полимеров. Эти добавки должны дополнительно удерживать прикрепляющиеся

к ним пузырьки газа в полимерной матрице. Поэтому указанные дисперсные добавки, наряду с таким фактором, как степень сшивки полимеров, влияют на структурообразование композита, в т.ч. на снижение размеров ячеек и повышение плотности материала при низких концентрациях УНТ. Однако при повышенных концентрациях нанотрубок толщина тяжей и ребер ячеек увеличивается настолько, что они удерживают газовые пузыри все большего размера. В результате резко ухудшается однородность материала, уменьшается его плотность, снижаются физико-механические характеристики.

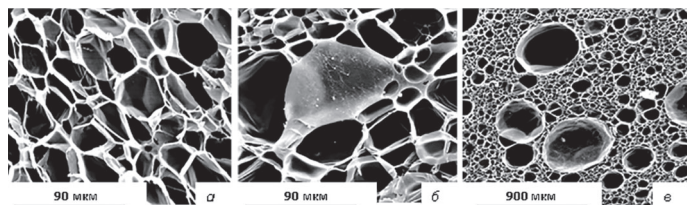


Рис. 1. Микрофотографии вспененного композита ПМИ при отсутствии УНТ (а), 0,5% мас. УНТ (б) и 1,0% мас. УНТ (в).

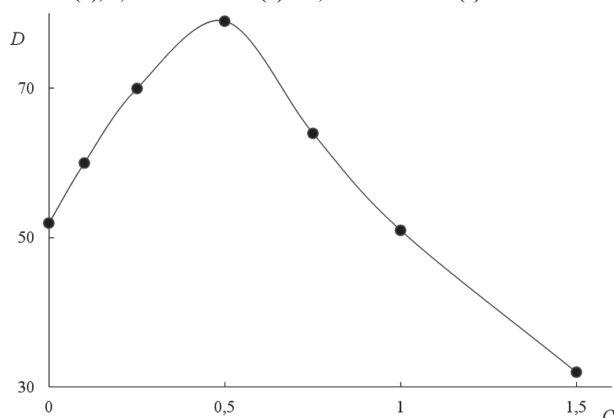


Рис. 2. Зависимость плотности D (кг/м³) полученных композитов от содержания УНТ C (% мас.).

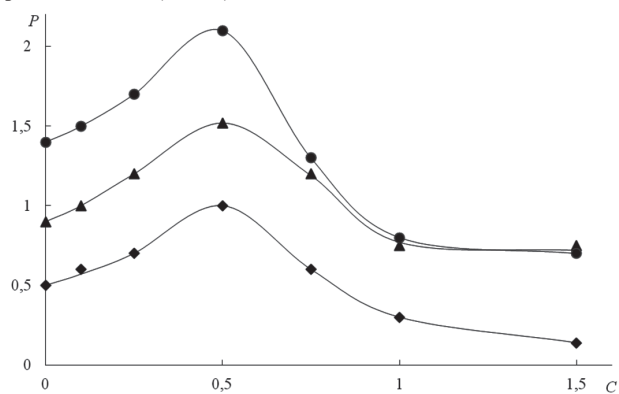


Рис. 3. Влияние содержания УНТ в композитах C (% мас.) на их показатели прочности P (МПа) при сжатии (1), при изгибе (2), при растяжении (3).

Таким образом, концентрация УНТ 0,5% мас. является максимально допустимой для получения вспененных композитов на основе ПМИ, УНТ марки «Таунит» и мелкодисперсного оксида кремния. Показано, что для равномерного распределения УНТ в полимерной матрице необходимо введение 15% мас. МОК. При таких условиях индукционный период полимеризации снижается в 2,1 раза, сополимеризация АН и МАК проходит со скоростью, близкой к полимеризации в отсутствие указанных добавок, полученные блоки сополимеров эффективно имидизируются и вспениваются в стандартных условиях, а вспененные композиты имеют более высокую плотность и прочностные характеристики по сравнению со вспененным ПМИ, полученным в аналогичных условиях без введения УНТ.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства промышленности, торговли и предпринимательства Нижегородской области в рамках научного проекта №18-43-520041 р_а.

Литература

- Wang B., Shi Y., Zhou C., Li T. Failure mechanism of PMI foam core sandwich beam in bending. // *Int. J. Simul. Multisci. Des. Optim.* - 2015. - V. 6. - P. A8.
- Seibert H.F. PMI foam cores find further applications. // *Reinforced Plastics.* - 2000. - T. 44, № 1. - С. 36–38.
- Seibert H.F. Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures. // *Reinforced Plastics.* - 2006. - V. 50, № 1. - P. 44–48.
- Gänzler V.W., Huch P., Metzger W., Schröder G. Die polymeranaloge Bildung von Imidgruppen in Methacrylsäure/Methacrylnitril-Copolymeren. // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie.* - 1970. - V. 11, № 1. - P. 91–108.
- Kornienko P.V., Shirshin K.V., Gorelov Y.P., Kuznetsova A.V., Chervyakova G.N., Khokhlova T.A. The Production of Polyimide Foam Materials Based on Acrylonitrile and (Meth)Acrylic Acid. // *International Polymer Science and Technology.* - 2015. - T. 42, № 1. - С. 21–26.
- Kornienko P.V., Shirshin K.V., Lukonin V.P. Specific Features of the Obtainment of Imide Forming Copolymers of Acrylonitrile and Methacrylic Acid in Concentrated Solutions of N-Substituted Amides. // *Polymer Science, Series B.* - 2018. - V. 60, № 5. - P. 549–554.
- Kornienko P.V., Shirshin K.V., Gorelov Y.P. Preparation of foamed polymethacrylimide structural materials from cross-linked copolymers of acrylonitrile and methacrylic acid. // *Russ. J. Appl. Chem.* - 2012. - V. 85, № 11. - P. 1748–1752.
- Kornienko P.V., Shirshin K.V., Gorelov Y.P. Preparation and properties of foamed materials based on acrylonitrile-methacrylic acid copolymers. // *Russ. J. Appl. Chem.* - 2013. - T. 86, № 1. - С. 87–91.
- Liu T.-M., Zhang G.-C., Liang G.-Z., Chen T., Zhang C. In situ cyclization reactions during the preparation of high-performance methacrylic acid/acrylonitrile/acrylamide ternary copolymer foam. // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2007. - V. 106, № 3. - P. 1462–1469.
- Chen T., Zhang G., Zhao X. Structure and properties of AN/MAA/AM copolymer foam plastics. // *J. Polym. Res.* - 2010. - T. 17, № 2. - С. 171–181.
- Патент US20050090568A1 / Stein P., Geyer W., Barthel T.; опублик. 28.04.2005.
- Патент DE10052239 (A1) / Servaty S., Stein P., Barthel T., Geyer W.; опублик. 02.05.2002.
- Патент CN103524968 (A) / Lu P., Wei T., Zhao Q.; опублик. 22.01.2014.
- Патент CN101289565 (A) / Yimin C.; опублик. 22.10.2008.
- Патент CN101974191 (A) / Pingcai L.; опублик. 16.02.2011.
- Zhang Z., Xu M., Li B. Preparation and characterization of polymethacrylimide/silicate foam. // *Polym. Adv. Technol.* - 2018. - V. 29, № 12. - P. 2982–2991.
- Peng L.G., Zhang G.C., Yu X.G., Li Y. Preparation and Low Frequency Sound Absorption Properties of Silicate Composite Material. // *Advanced Materials Research.* - 2012. - V. 482–484. - P. 1338–1342.
- Патент US4996109 (A) / Krieg M., Rau N., Ude W.; опублик. 26.02.1991.
- Патент DE10212235 (A1) / Stein P., Geyer W., Barthel T., Seibert H., Maier L., Jahn T.; опублик. 02.10.2003.
- Патент RU2003131190 (A) / Брайтвизер Ф.К., Штайн П., Гайер В., Бартель Т.; опублик. 10.05.2005.
- Кондрашов С.В., Гуляева А.Г., Шашкеев К.А., et al. Электропроводящие гибридные полимерные композиционные материалы на основе нековалентно функционализированных углеродных нанотрубок. // *Труды ВИАМ.* - 2016. - № 2. - С. 81–93.
- Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьяничик Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокомпозитов с УНТ. // *Труды ВИАМ.* - 2016. - № 3. - С. 377–387.
- Макунин А.В., Чеченин Н.Г. Полимер-наноуглеродные композиты для космических технологий. Часть 1. Синтез и свойства наноуглеродных структур: учебное пособие М.: Университетская книга, 2011. - 150 с.
- Ткачев А.Г. Углеродный наноматериал Таунит – структура, свойства, производство и применение. // *Перспективные материалы.* - 2007. - № 3. - С. 5–9.