

## Особенности получения наполненных вспененных композитов на основе поли(мет)акрилимидов

### Features of obtaining filled foam composites based on poly(meth)acrylimides

К.В. ШИРШИН<sup>1,2</sup>, П.В. КОРНИЕНКО<sup>1</sup>, И.А. ШАЛАГИНОВА<sup>1</sup>,  
Э.Х. ФАТТАХОВА<sup>1</sup>, И.В. ЖАРИНОВ<sup>2</sup>

K.V. SHIRSHIN<sup>1,2</sup>, P.V. KORNIENKO<sup>1</sup>, I.A. SHALAGINOVA<sup>1</sup>,  
E.KH. FATTAHOVA<sup>1</sup>, I.V. ZHARINOV<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Нижегородский государственный технический университет им. П.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

<sup>1</sup> V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region

<sup>2</sup> Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod

shirshin@nicp.ru

Исследовано влияние загустителей различной природы на процесс сополимеризации акрилонитрила и метакриловой кислоты в присутствии вспенивающих агентов (система трет-бутиловый спирт – N-метилформамид). Определены условия получения изотропных вспененных нанокompозитов на основе полиметакрилимидов, углеродных нанотрубок, наноразмерных оксида цинка и карбида бора в присутствии мелкодисперсного оксида кремния. Показано влияние концентрации наполнителей на физико-механические свойства пенопластов.

**Ключевые слова:** акрилонитрил, метакриловая кислота, блочная полимеризация, полиметакрилимидные пенопласты, композиты, углеродные нанотрубки, оксид кремния, оксид цинка, карбид бора

The effect of thickeners of various nature on the copolymerization of acrylonitrile and methacrylic acid in the presence of foaming agents (tert-butyl alcohol – N-methylformamide system) was studied. The conditions for the production of isotropic foamed nanocomposites based on polymethacrylimides, carbon nanotubes, nanosized zinc oxide and boron carbide in the presence of fine dispersed silicon oxide are determined. The effect of the concentration of fillers on the physico-mechanical properties of foams is shown.

**Keywords:** acrylonitrile, methacrylic acid, block polymerization, foamed polymethacrylimide, composites, carbon nanotubes, silicon oxide, zinc oxide, boron carbide

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-15-18

#### Введение

В современных многослойных композитных конструкциях, состоящих из жестких внешних и легких внутренних слоев [1], в качестве материалов-заполнителей широкое применение находят конструкционные полиметакрилимидные (ПМИ) пенопласты [2–4]. Такие материалы обладают высокими температурно-деформационными параметрами благодаря химической структуре полимерной матрицы.

Конструкционные ПМИ пенопласты получают в две стадии. На первой стадии методом полимеризации в массе в присутствии вспенивающих агентов синтезируют сополимеры метакрилонитрила (МАН) или акрилонитрила (АН) с метакриловой кислотой (МАК) [5–11] (схема 1).

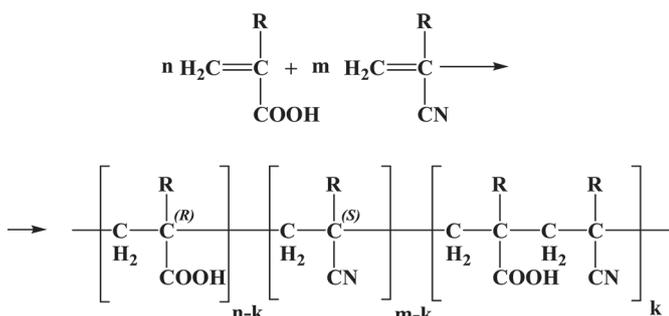


Схема 1. Синтез сополимера (М)АН и МАК.

На второй стадии полученные сополимеры подвергаются термообработке, в результате которой происходит формирование глутаримидных циклов, преимущественно за счет взаимодействия нитрильных и карбоксильных звеньев (схема 2).

Одновременно происходит разложение вспенивающих агентов. В результате формируется закрытоячеистая полимерная структура.

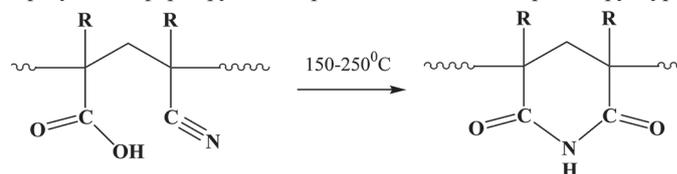


Схема 2. Внутримолекулярная имидизация сополимера (М)АН и МАК.

В последние годы одной из актуальных задач является получение ПМИ пенопластов с такими функциональными свойствами как электропроводность [12], пожаробезопасность [13], повышенная звукоизоляция [14], маслостойкость [15] и др. Функционализация ПМИ пенопластов сопряжена с введением в реакционную систему нерастворимых в мономерной смеси специальных микро- и наноразмерных добавок, что в процессе синтеза сополимеров приводит к их осаждению, вследствие чего возникают проблемы анизотропии свойств получаемых материалов.

Одним из вариантов снижения седиментации нерастворимых частиц в низковязких системах является увеличение вязкости за счет введения загустителей – растворимых полимеров схожей при-

роды [16] или специальных наполнителей, например, высокодисперсного оксида кремния [17]. Влияние способов загущения, а также природы и концентрации загустителей на процесс получения и свойства ПМИ пенопластов на основе сополимеров АН и МАК в настоящее время остается малоизученным.

Целью данной работы стало исследование особенностей сополимеризации АН и МАК в присутствии загустителей и последующей термоимидизации полученных сополимеров, а также оценка структуры и физико-механических характеристик вспененных наполненных функциональных композитов 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) использовали без дополнительной очистки. В качестве загустителей использовали сополимер бутилметакрилата и метакриловой кислоты (БМК) марки БМК-5, полиметилметакрилат (ПММА) марки Л-1 и мелкодисперсный оксид кремния (МОК) марки Aerosil-812. В качестве наполнителей использовались углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит», наноразмерный оксид цинка (ОЦ) марки ROTH и синтетический карбид бора (КБ).

КБ получали трехстадийным методом: получение боратного комплекса, пиролиз и непосредственно синтез. В качестве сырья использовались глицерин (ГЛ) марки «ХЧ» как источник углерода и борная кислота (БК) марки «ХЧ» как источник бора. Для получения боратного комплекса готовили два раствора: раствор ГЛ в дистиллированной воде концентрацией 3% масс готовят растворением при температуре 95°C в емкости, снабженной мешалкой (раствор 1); раствор БК в дистиллированной воде концентрацией 4 масс.% готовят растворением при температуре 95°C (раствор 2). Массовое соотношение ГЛ:БК равно 1:6. После приготовления растворов раствор 2 по каплям дозировался в раствор 1 при температуре 95°C при непрерывном перемешивании. После этого реакционная смесь выдерживалась при заданной температуре в течение 1 часа, после чего выпаривали воду. Полученный твердый продукт (прекурсор) высушивали при температуре 120°C на воздухе в течение 24 часов. Стадия пиролиза осуществлялась при температуре 500°C в течение 2 часов в атмосфере аргона. Синтез КБ проводили при температуре 1300°C в течение 6 часов. Расход инертного газа составлял 2 л/час. После истечения времени эксперимента печь охлаждалась до температуры окружающей среды при непрерывной подаче аргона. Полученный КБ подвергался механической деагломерации.

Радикальную сополимеризацию АН и МАК проводили в герметичных реакционных формах при эквимольном соотношении сомономеров в присутствии заданных количеств инициатора радикальной полимеризации ДПДК, вспенивающих агентов (ТБС и МФА), загустителей (МОК, БМК, ПММА) и наполнителей (УНТ, ОЦ, КБ). 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 прокладочного материала использовали поливинилхлоридную трубку ППП-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. После полимеризации в водном термостате формы помещались в термостат Binder FED и выдерживались там при температуре 100±0,5°C до достижения конверсии мономеров 99,8–99,9%. После охлаждения полимер извлекался из реакционных форм в виде твердых листовых блоков.

При исследовании влияния добавок МОК 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 температуре 50±0,1°C.

Устойчивость наполненных систем АН–МАК–УНТ–загуститель определяли по времени седиментации УНТ в стеклянном цилиндре диаметром 10 мм. В цилиндр помещалась предварительно диспергированная система АН–МАК с 1 масс.% УНТ и заданным количеством загустителя. Высота столба жидкости в цилиндре 100 мм.

Конверсию мономеров после проведения сополимеризации оценивали методом ГЖХ 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<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> на хромосорбе W; расход газа-носителя (азота) 40 мл/мин; температура испарителя 210°C, термостата колонок – 150°C. Изменение вязкости реакционных систем оценивали по времени истечения растворов на вискозиметре ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) при 20°C.

Получение пенопластов осуществляли термообработкой сополимеров в виде плоских сегментов размером 100×100×4 мм в воздушном термостате Binder FED при температуре 200±0,5°C в течение 1 ч.

Плотность полученных пенопластов определяли на образцах 100×100×5 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 23206-2017.

Теплостойкость пенопластов определяли в ячейке прибора динамико-механического анализа (ДМА) DMA 242C фирмы NETZSCH. Измерения проводились в стандартном термомеханическом 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. Для обработки результатов измерений использовалась специальная программа расчетов Proteus Analysis.

Размер ячеек пенопластов определяли по микрофотографиям, полученным на электронном сканирующем микроскопе Hitachi – S2500.

#### *Обсуждение результатов*

Ранее было показано, что проведение блочной сополимеризации АН и МАК в присутствии нерастворимых наполнителей без предварительного загущения исходной реакционной массы приводит к получению сополимеров с неравномерным распределением частиц наполнителя в полимерной матрице [18], что вызывает значительную анизотропию структуры и свойств пенопластов.

Для увеличения вязкости исходных (мет)акриловых мономерных систем используют форполимеризацию (предварительная, до добавления наполнителей, полимеризация мономеров до низких конверсий), растворение в мономерной смеси небольших количеств (со)полимеров близкой природы или введение в систему нерастворимых коллоидных загустителей.

Ведение процесса синтеза блочных полимеров через стадию форполимеризации является распространенным приемом при получении высоконаполненных метакрилатов [19]. Например, в случае получения блочного ПММА первую стадию проводят при относительно высоких температурах (60–80°C) и перемешивании в массе мономеров до конверсии 15–20%, после чего образовавшийся вязкий форполимер заливают в реакционные формы и дальнейшая полимеризация протекает при температурах 25–40°C. Форполимеры обладают высокой вязкостью, достаточной для удержания во взвешенном состоянии различных наполнителей. Поэтому в первую очередь именно данный способ был опробован для системы АН–МАК.

Однако предварительные эксперименты показали, что при сополимеризации эквимольных количеств АН с МАК уже при конверсии 12–15% происходило интенсивное высажение сополимера из реакционной массы, а при меньших конверсиях увеличения вязкости реакционной смеси не наблюдалось. Исключить высажение сополимера удавалось лишь при проведении процесса в присутствии 30–40 масс.% растворителя, что делало невозможным получение изотропных пенопластов в дальнейшем.

Поэтому в следующих опытах для получения однородной вязкой мономерной системы АН–МАК были использованы хорошо растворимые суспензионные метакриловые (со)полимеры – БМК и ПММА с молекулярной массой 200000–250000, а также нерастворимый МОК, который образует с мономерами устойчивую тиксотропную систему.

Из данных рис. 1 видно, что введение в мономерную смесь всех типов использованных в работе загустителей приводит к увеличе-

нию вязкости системы, особенно заметному при концентрациях добавок более 5 масс.%. При этом необходимо отметить, что если при концентрации загустителей до 10–12 масс.% вязкая мономерная смесь еще обладала текучестью, то при достижении концентрации 15 масс.% и более система приобретала консистенцию высоковязкого геля. Также при этой же концентрации наблюдался предел растворимости БМК и ПММА.

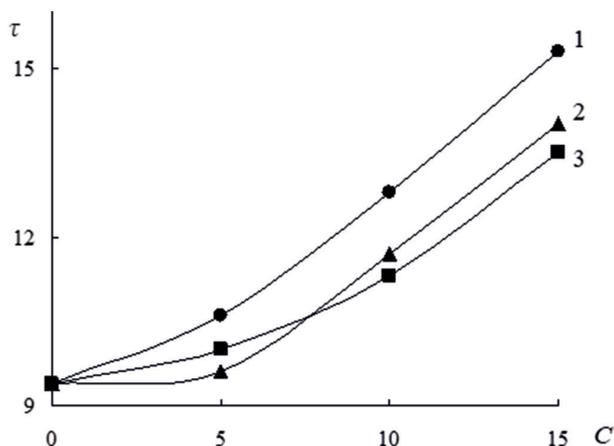


Рис. 1. Влияние концентрации загустителей  $C$  (масс.%) на время истечения мономерных смесей АН-МАК (1:1)  $\tau$  (с). Загустители: БМК (1), ПММА (2), МОК (3).

В таблице 1 представлены данные по влиянию природы и концентрации загустителя на устойчивость мономерной системы к седиментации предварительно распределенных в ней УНТ. Видно, что образование устойчивой дисперсии при загущении мономерной смеси ПММА возможно лишь при достаточно высоких концентрациях полимера (более 12 масс.%), тогда как заметная стабилизация системы в присутствии МОК наблюдается уже при 3 масс.%, а при концентрации МОК 10 и более масс.% седиментация УНТ в системе не наблюдалась более суток.

Таблица 1. Влияние концентрации загустителя ( $C_3$ ) на время седиментации УНТ (1 масс.%) в системе АН-МАК (1:1).

$C_3$ , масс.%	Время седиментации УНТ, мин	
	ПММА	МОК
0	2–3	
3	<30	>300
5	120–130	>500
7	160–170	>900
10	260–280	>1440
12	>700	>1440
15	>1440	>1440

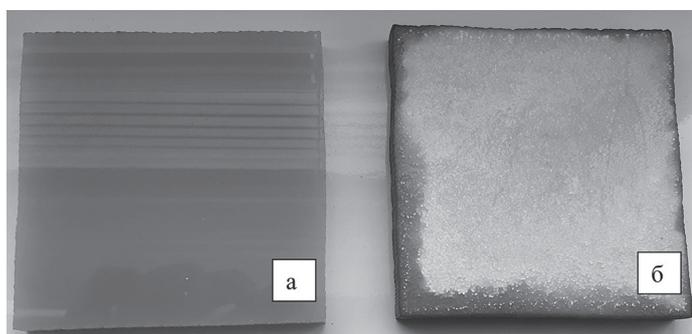


Рис. 2. Внешний вид наполненных ПММА сополимеров АН-МАК до (а) и после (б) термообработки.

Хорошие результаты по стабилизации диспергированных в мономерах УНТ были получены в присутствии 15 масс.% как БМК, так и ПММА. Однако полученные сополимеры, содержащие такое количество полимерных добавок в своем составе, не образовывали вспененных структур в процессе их термообработки (рис. 2). Скорее всего, это связано с образованием сшитой структуры полимер-полимерной матрицы на стадии синтеза блочного сополимера за счет высокой доли актов передачи цепи на полимерный загуститель.

Полученные в аналогичных условиях сополимеры АН-МАК, наполненные МОК, при термообработке образовывали вспененную структуру (рис. 3).

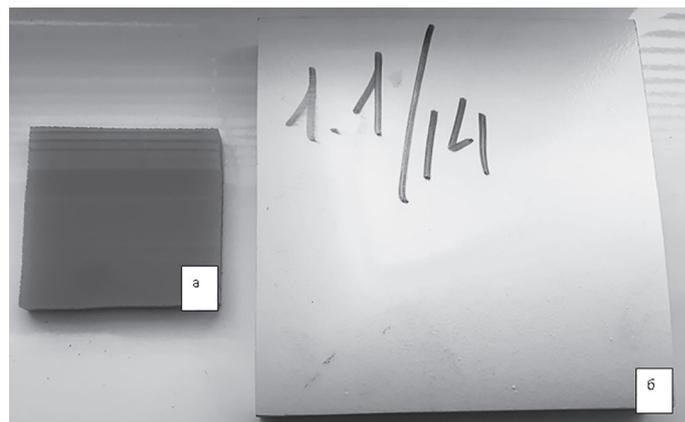


Рис. 3. Внешний вид наполненных МОК сополимеров АН-МАК до (а) и после (б) термообработки.

В таблице 2 представлены данные, полученные методом ДСК, по влиянию концентрации МОК в сополимере на индукционный период полимеризации ( $\tau_{\text{инд}}$ ), время достижения максимальной скорости полимеризации ( $\tau_{\text{макс}}$ ) и значения максимального теплового потока ( $V_{\text{макс}}$ ).

Таблица 2. Влияние концентрации МОК ( $C_{\text{МОК}}$ ) на кинетические параметры сополимеризации АН и МАК.

№	$C_{\text{МОК}}$ , масс. %	$\tau_{\text{инд}}$ , мин	$\tau_{\text{макс}}$ , мин	$V_{\text{макс}}$ , мВт/мг
1	0	31,2	40,9	0,156
2	5	25,8	38,5	0,169
3	10	24,5	31,7	0,195
4	15	23,2	26,7	0,206

Из данных таблицы 2 видно, что введение в мономерную систему оксида кремния оказывает заметное влияние на кинетику полимеризации: время индукционного периода снижается на 20–25%, увеличивается скорость полимеризации (даже в присутствии 5 масс.% наполнителя). Ускорение реакции сополимеризации и рост тепловыделения могут быть связаны с увеличением вязкости реакционной системы и взаимодействиями мономеров с активными центрами МОК (достаточно вероятно активационное комплексообразование карбоксильных групп МАК с ОН-группами, входящими в состав МОК). Кроме того, за счет взаимодействий в системе мономер-наполнитель возможна ориентация молекул мономеров на поверхности раздела фаз и стабилизация образующихся макро-радикалов. Это приводит к затруднению протекания реакций обрыва цепи из-за снижения подвижности в адсорбционном слое и повышению общей скорости полимеризации [20].

Важно отметить, что выявленные кинетические особенности реакции в системе АН-МАК в присутствии МОК (до 15 масс.%) не оказывают негативного влияния на процесс пенообразования (рис. 3). В таблице 3 представлен ряд физико-механических и температурных параметров пенопластов, полученных на основе наполненных МОК сополимеров АН-МАК.

Из данных таблицы 3 видно, что введение 15 масс.% МОК приводит к росту плотности пенопласта почти в два раза, а прочностных параметров — в три раза. При этом наблюдается заметное увеличение теплостойкости пенопластов. Выявленные закономерности, вероятно, связаны с функциональной ролью МОК как наполнителя и нуклеатора при вспенивании сополимеров АН-МАК. При равномерном распределении в полимерной матрице МОК не только физически увеличивает массу сополимера, что приводит к росту плотности и повышению теплостойкости за счет увеличения деформационного сопротивления, но и является активным центром зарождения газовых пузырьков при разложении вспенивающих агентов. С ростом концентрации МОК в сополимере увеличивается доля активных центров нуклеации, что приводит к уменьшению размеров ячеек, увеличению доли ребер жесткости и узловых центров ячеек в единице объема полимерной матрицы и, соответственно, заметному росту прочностных показателей вспененных сополимеров.

**Таблица 3. Влияние концентрации МОК ( $C_{\text{МОК}}$ ) на свойства вспененных сополимеров АН-МАК.**

$C_{\text{МОК}}$ , масс.%	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа	Размер ячеек, мкм	Теплостойкость, °С
0	50–55	0,8	300–500	147,9
5	60–65	1,1	50–150	167,3
10	75–80	1,6	40–80	170,1
15	90–95	2,5	20–50	181,4

На основе сополимеров АН-МАК в присутствии МОК в качестве загустителя были получены пенопласты, содержащие функциональные наноразмерные наполнители – УНТ, ОЦ и КБ (рис. 4).



**Рис. 4. Пенопласты на основе сополимеров АН-МАК в присутствии 15 масс.% МОК и 0,1 масс.% функциональных наполнителей: 1 – УНТ; 2 – ОЦ; 3 – КБ.**

Таким образом, установлено, что для получения наполненных композитов на основе сополимеров АН-МАК с контролируемыми свойствами целесообразно применять МОК в интервале концентраций до 15 масс.%. Введение в сополимер АН-МАК оксида кремния приводит к изменению кинетических параметров сополимеризации, увеличению физико-механических параметров и снижению анизотропии ячеистой структуры пенопластов. Показано, что применение 10–15 масс.% МОК в качестве загустителя при сополимеризации АН-МАК позволяет получать изотропные пенопласты, содержащие функциональные нанодобавки – УНТ, ОЦ, КБ.

#### 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 p\_a.

#### Литература

- Zenkert D. The Handbook of Sandwich Construction. London, United Kingdom, Engineering Materials Advisory Services Ltd. 1997. P. 442.
- Seibert H.F. Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures. // Reinforced Plastics. – 2006. – Т. 50, № 1. – С. 44–48.
- Seibert H.F. PMI foam cores find further applications. // Reinforced Plastics. – 2000. – Т. 44, № 1. – С. 36–38.
- 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. – Т. 6. – С. А8.
- Gänzler V.W., Huch P., Metzger W., Schröder G. Die polymeranaloge Bildung von Imidgruppen in Methacrylsäure/Methacrylnitril-Copolymeren. // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. – 1970. – Т. 11, № 1. – С. 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. – Т. 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. – Т. 60, № 5. – С. 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. – Т. 85, № 11. – С. 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. – Т. 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. – Т. 106, № 3. – С. 1462–1469.
- Chen T., Zhang G., Zhao X. Structure and properties of AN/MAA/AM copolymer foam plastics. // J. Polym. Res. – 2010. – Т. 17, № 2. – С. 171–181.
- Патент US4996109 (A) Hard foam cores for laminates / Krieg M., Rau N., Ude W.; опублик. 26.02.1991.
- Патент US20050090568A1 Polymethacrylimide plastic foam materials with reduced inflammability in addition to a method for the production thereof / Stein P., Geyer W., Barthel T.; опублик. 28.04.2005.
- 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. – Т. 482–484. – С. 1338–1342.
- Патент DE10212235 (A1) Polymethacrylimide foam products with a reduced pore size / Stein P., Geyer W., Barthel T., Seibert H., Maier L., Jahn T.; опублик. 02.10.2003.
- Патент US 5530041 Process of making acrylic-filled thermoformable acrylic sheet / Minghetti E. Eitel J.; опублик. 25.06.1996.
- Патент RU2003131190 Methods of production of the copolymers from nonsaturated monocarboxylic acid and the derivative of the monounsaturated carboxylic acid and the material produced by the given methods / Брайтвизер Ф.К., Штайн П., Гайер В., Бартель Т.; опублик. 10.05.2005.
- Ширшин К.В., Корниенко П.В., Казанцев О.А., Фаттахова Э.Х., Шишкина Н.П., Сивохин А.П. Получение и свойства композитов на основе полиметакрилимидов и углеродных нанотрубок. // Пластические массы, 2019, № 7–8, С. 49–51.
- Патент RU2250236 Способ получения органического стекла для нейтральных светофильтров / Гузев В.В., Можухин В.Б., Горелов Ю.П., Шалагинова И.А., Сафонова Н.Н., Буяков И.Ф., Краулис А.В., Жданок С.А., Солнцев А.П.; опублик. 20.04.2005.
- Липатов Ю.С., Косьянчук Л.Ф., Антоненко О.И. Влияние аэросила на кинетику образования in situ смеси двух линейных полимеров. // Высокомолек. соед. Б. – 2005. – Т. 47. – № 6. – С. 1042.