

## Газонаполненные материалы на основе полиакриламида Foam materials based on polyacrylamide

Г.Э. ЛИТОСОВ, А.А. МУРАВСКИЙ, И.М. ДВОРКО, Н.А. ЛАВРОВ

H.E. LITOSOV, A.A. MURAWSKI, I.M. DVORKO, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia  
idvorko@rambler.ru

Разработана технология получения пеноматериалов на основе полиакриламида. Проанализировано влияние модификаторов на химическую структуру газонаполненных материалов с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Изучено влияние модификаторов на физико-механические и тепловые свойства пеноматериалов.

*Ключевые слова:* полиакриламид, пеноматериал, СЭМ, термический анализ, физико-механические свойства, инфракрасная спектроскопия, малеиновый ангидрид, сорбит, пенополиакриламид, пластификация

A technology for producing foams based on polyacrylamide copolymer has been developed. The influence of modifiers on the chemical structure of gas-filled materials is analyzed using FTIR spectroscopy. The influence of modifiers on the physical, mechanical and thermal properties of foams has been studied.

*Keywords:* polyacrylamide, foam materials, SEM, thermal analysis, compressive strength, density, cells, infrared spectroscopy, maleic anhydride, sorbitol

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-18-20

### Введение

Высокие темпы роста промышленности требуют всё более современных технологических решений. Индустрия газонаполненных полимерных материалов также не стоит на месте. К современным пеноматериалам предъявляется всё больше требований, как основных: по плотности, прочности, теплопроводности, так и специальных: трудногорючесть, нетоксичность продуктов сгорания, экономическая целесообразность.

По этой причине особое внимание привлекает такой класс пеноматериалов как пенополиимиды. Пенополиимиды выгодно отличаются от других пеноматериалов трудногорючестью, незначительной токсичностью продуктов горения и высокими физико-механическими свойствами [1].

На сегодняшний день известны разнообразные технологии получения полиимидных пен. Однако для промышленного производства вспененных ППИ используют способ блочной сополимеризации на основе акрилонитрила (АН) и метакриловой кислоты (МАК) [2], либо метакрилонитрила (МАН) и метакриловой кислоты (МАК) [3]. Но стоит отметить, что у данного способа имеются следующие недостатки: многостадийность, длительность процесса, пожароопасность, высокая доля физического труда, микронеровности при получении сополимеров, а также дороговизна исходных реактивов.

Также известно о возможности получения ППИ щелочным гидролизом полиакриламида (ПАА) при молярном соотношении  $[ПАА]:[NaOH] = 1:1$  и  $[ПАА] > 1\%$  [4], при этом образуется сополимер с равномолярным соотношением звеньев АА–АК. Несомненно, этот способ получения ППИ пен обладает такими преимуществами, как простота реакции (гидролиза), скорость отверждения (имидизации) легко контролируется по сравнению с терморезактивными сополимерами [5] (АН–МАК, МАК–МАН). Для проведения реакции гидролиза ПАА используется значительное количество воды и щелочи, а также кислоты (для осаждения продуктов), дополнительно проводится сушка продукта для удаления избыточной влаги, но при этом у данного процесса низкий выход целевого продукта, что не позволяет использовать данную технологию в промышленных масштабах.

В настоящей работе представлен способ получения пенополиимидов на основе полиакриламида. Исследована химическая структура пеноматериала методом ИК-спектроскопии с помощью приставки НПВО. Изучено влияние модификаторов на физико-механические и тепловые свойства пен. Проведен анализ морфологии ячеек пен на сканирующем электронном микроскопе.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся полиакриламид серии АК-631 марки Н-150 ТУ 2216-010-55373366-2007 (молекулярная масса 7,5–8 млн) и композиции на его основе, содержащие в качестве модификаторов сорбит и малеиновый ангидрид (МА) в соотношении к ПАА 100:20 масс.ч, при постоянном содержании шавелевой кислоты в качестве газообразователя 10 масс.ч. Выбор модификаторов для получения ППИ пен на основе полиакриламида основан на работе [6].

Кажущуюся плотность определяли по ГОСТ 409-2017.

Термостабильность и теплостойкость пеноматериалов оценивали согласно ГОСТ 29127-91 (ISO 7111-87) с использованием прибора Shimadzu DTG-60. Исследование проводили при скорости нагрева 10°C/мин в атмосфере азота в диапазоне температур от 20 до 600°C.

Разрушающее напряжение при сжатии определяли по ГОСТ 23206-2017. Испытания проводили на универсальной разрывной машине Shimadzu AG-X Plus 50kN при скорости изменения хода траверсы 10 мм/мин.

ИК-спектроскопия проводилась с помощью ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IRTracer-100 в спектральном диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>. Использовалась приставка НПВО фирмы Spexac, образцы предварительно измельчались, а затем прижимались на алмазном стекле приставки.

Размер и форму ячеек пеноматериалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Tescan Vega 3 SBH. Размер пор оценивали по полученным изображениям с помощью программного обеспечения Gwyddion.

Получение пеноматериала состояло из 4 этапов:

1. Гранулы полиакриламида размером ≤25 мм предварительно сушили в вакууме в течение 1 часа при температуре 115°C.

2. В шаровую мельницу для гомогенизации и измельчения за-сыпали рассчитанное количество реактивов (полиакриламид, малеиновый ангидрид, сорбит, щавелевая кислота). Перемешивание продолжали до гомогенного состояния порошкообразной композиции в течение 8–10 ч.

3. Прессование порошкообразной композиции производили на гидравлическом прессе ПСУ-10 в стальной пресс-форме ( $h = 100$  мм,  $d = 22$  мм). Рабочее давление составляло 27 МПа, температура рабочей поверхности плит  $95 \pm 5^\circ\text{C}$ .

4. Вспенивание и отверждение полученной заготовки после прессования проводили в сушильном шкафу (СНОЛ 67/350) при температуре  $245 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 2 часов, в стальной форме ( $h = 100$  мм,  $d = 22$  мм).

В работе [6] было выдвинуто предположение о возможности влияния МА на интенсификацию процесса имидизации, а также о том, что, возможно, проходит реакция дегидратации [7], что позволяет предположить образование дополнительных сшивок между макромолекулами полиакриламида (рис. 1).

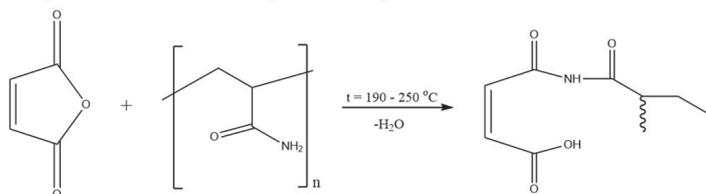


Рис. 1. Схема реакции взаимодействия полиакриламида и малеинового ангидрида.

Согласно литературным данным [8], при температуре свыше  $190^\circ\text{C}$  происходит внутримолекулярная имидизация полиакриламида, которая приводит к получению нерастворимого сшитого полимера (рис. 2).

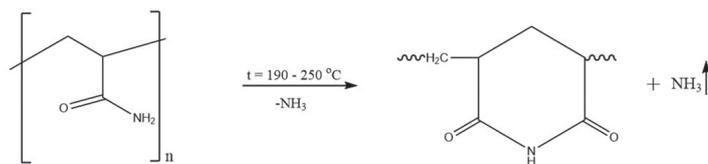


Рис. 2. Внутримолекулярная имидизация полиакриламида.

С помощью ИК-спектроскопии подтверждено прохождение реакции имидизации в образцах пеноматериалов и образование имидной связи  $1205 \pm 10$   $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3).

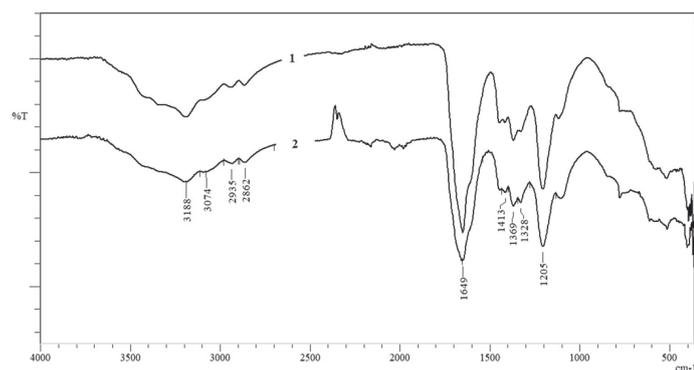


Рис. 3. ИК-Фурье спектры пеноматериалов. 1 – пеноматериалы, содержащие в качестве модификатора малеиновый ангидрид, 2 – сорбит.

Также на спектрах присутствует вторая полоса, связанная с имидной структурой, она находится в области  $1380$ – $1369$   $\text{cm}^{-1}$ , данная полоса отвечает валентным колебаниям шестичленного цикла. Полосы вторичного амида идентифицируются с частотой  $3180$   $\text{cm}^{-1}$ , более слабая полоса при  $3074$   $\text{cm}^{-1}$  и сильная, расположенная к  $1649$   $\text{cm}^{-1}$ . Валентным колебаниям метильных групп отвечают характеристические полосы при  $2935$ ,  $2862$   $\text{cm}^{-1}$ , деформационным – при  $1413$   $\text{cm}^{-1}$  и  $770$   $\text{cm}^{-1}$ .

По полученным данным видно, что основной реакцией является внутримолекулярная имидизация, которая формирует химическую структуру ПШИ на основе полиакриламида. Влияния модификаторов на ИК-спектры не обнаружено. Но косвенное влияние проявляется в том, что образцы, содержащие малеиновый ангидрид, имеют более бурый цвет, сорбит – светло-желтый оттенок.

При помощи графиков зависимости кажущейся плотности и разрушающего напряжения при сжатии от содержания модификатора (рис. 4) можно проследить влияние малеинового ангидрида (МА) и сорбита на основные физико-механические характеристики пеноматериала.

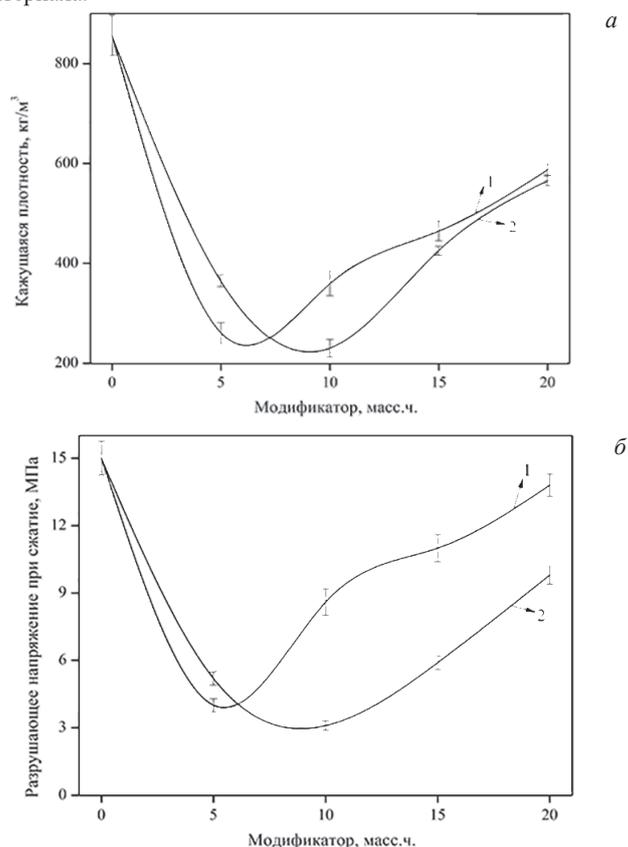


Рис. 4. Зависимость кажущейся плотности пеноматериалов (а) и разрушающего напряжения при сжатии (б) от содержания модификатора. 1 – малеиновый ангидрид; 2 – сорбит.

При анализе физико-механических свойств пен (рис. 4) можно сделать вывод о том, что изначальное увеличение содержания модификатора в композиции приводит к лучшей вспениваемости за счёт пластификации. При этом малеиновый ангидрид является более подходящим пластификатором при его содержании в композиции 5 масс.ч., а сорбит – при 10 масс.ч. В обоих случаях наблюдается минимум, обусловленный, вероятно, оптимальным содержанием пластификаторов для повышения подвижности цепей полимера. Использование малеинового ангидрида, предположительно, играет роль образования межмакромолекулярных сшивок за счёт реакции ПАА с МА, о чём свидетельствует резкое скачкообразное увеличение прочности материала.

Образцы, продемонстрировавшие наименьшую плотность, были отобраны для дальнейшего термогравиметрического анализа (рис. 5).

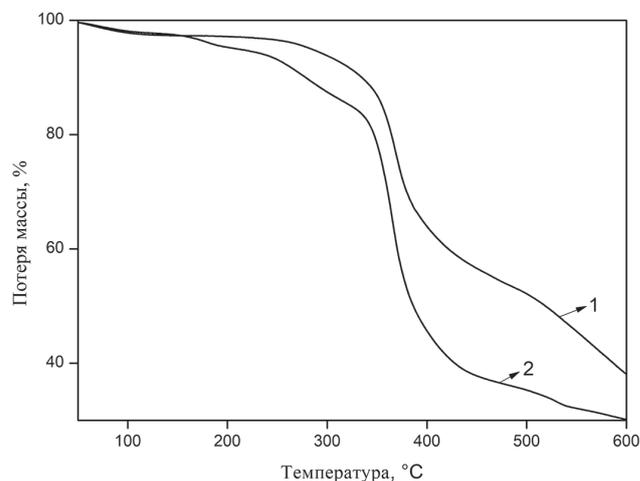


Рис. 5. Зависимость потери массы (%) от температуры ( $^\circ\text{C}$ ) пеноматериалов, содержащих в качестве модификатора: 1 – малеиновый ангидрид; 2 – сорбит.

По полученным данным видно, что образцы пеноматериалов являются термостабильными в широком интервале температур (25–350°C). Линейная потеря массы в области от 25 до 285°C обусловлена, главным образом, испарением воды, диффундирующей в поры пеноматериала. При этом материал, использующий в качестве модификатора сорбит, отличается большей потерей массы за счёт снижения межмолекулярного взаимодействия и степени сшивки.

Микрофотографии поверхности полиакриламидных пеноматериалов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), позволили определить, что пеноматериалы имеют открытую ячеистую структуру за счет того, что сформировавшаяся первичная ячейка после этапа пластификации и вспенивания разрушается из-за выделения аммиака при реакции имидизации (рис. 6).

Размер открытых ячеек, измеренных с помощью программного обеспечения Gwyddion, варьируется от 12 до 3 мкм.

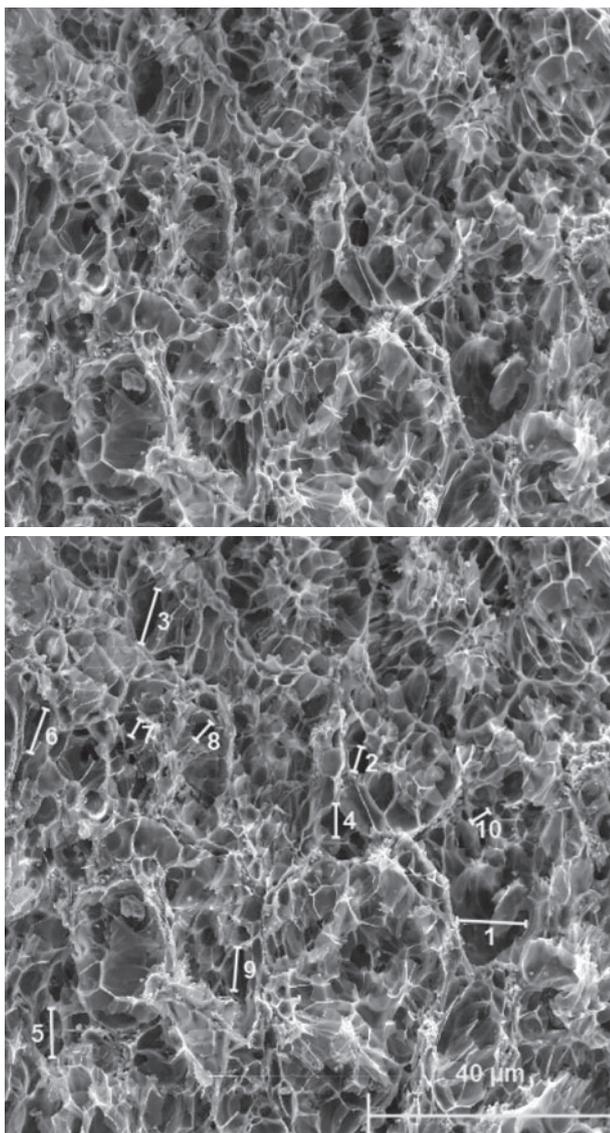


Рис. 6. Микрофотографии поверхности пеноматериалов на основе полиакриламида.

### Заключение

Разработанная технология позволяет получать пенополиимидные материалы на основе полиакриламида, который до этого времени не применялся для получения конструкционных материалов. Для получения пен не требуется сложное оборудование, дорогостоящие реактивы и ручной труд. Разработанные композиции можно перерабатывать различными технологическими приёмами (экструзия, прессование). Получение пен можно проводить как в сушильных шкафах, так и в микроволновых печах. При этом получаемые пеноматериалы имеют высокие физико-механические свойства и высокую термостабильность в широком интервале температур.

Приведенные данные свидетельствуют, что разработанные пеноматериалы являются перспективными для производства изделий, применяемых в машиностроении, приборостроении и других отраслях промышленности. Дальнейшее развитие данной тематики открывает возможность получения экономически выгодных пеноматериалов, обладающих уникальными свойствами, а также низкой себестоимостью.

### Литература

1. Бейдер Э.Я. Полиимиды / Э.Я. Бейдер, Е.В. Гуреева, Г.Н. Петрова // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам» №6 – 2012. – С. 2–8.
2. Международная заявка WO 2004024806. Novel, flame-resistant polymethacrylimide foams and methods for the production thereof. – № WO 2004024806 опублик. 25.03.2004.
3. Корниенко П.В. Получение вспененных полиимидных материалов на основе акрилонитрила и (мет)акриловой кислоты/ П.В. Корниенко, К.В. Ширшин, А.В. Кузнецова, Г.Н. Червякова, Т.А. Хохлова // Пластические массы. – 2013. – №6. – С. 14–18.
4. Гребенева Т.А. Акрилимидообразующие сополимеры и пены на их основе: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2013. – 18 с.
5. Гребенева Т.А., Дятлов В.А., Прудсков Б.М., Колотилова Н.В., Ильина М.Н., Киреев В.В. Термическая имидизация акриловых сополимеров, содержащих нитрильные, кислотные и амидные звенья // Пластические массы. – 2011. – № 12. – С. 19–22.
6. Литосов Г.Э., Лавров Н.А., Дворко И.М., Чистяков Н.А., Муравский А.А. Модификация полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями // Пластические массы. – 2020. – №. 5–6. – С. 25–28.
7. Патент № CN 103086941A, МПК С 07D207/404, N-acryloyl succinimide and synthetic method thereof:/ заявитель и патентообладатель Han Zhaorang, Zhao Li. – №201210594020.7; заявл. 19.12.2012; опублик. 05.8.2013.
8. Байбурдов Т.А. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида / Т.А. Байбурдов, А.Б. Шиповская. – Саратов: ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», 2004 – 67 с.