

Имидсодержащие пенопласты на основе поливинилхлорида и реакционноспособных изоцианатов

Imide-containing polymeric foams based on polyvinyl chloride and reactive isocyanates

A.H. САФОНОВ^{1,2}, П.В. КОРНИЕНКО¹, К.В. ШИРШИН^{3,4}, С.Д. ЗАЙЦЕВ²

A.N. SAFONOV^{1,2}, P.V. KORNIENKO¹, K.V. SHIRSHIN^{3,4}, S.D. ZAITSEV²

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

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

³ Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия

⁴ ООО «Компания Хома», г. Дзержинск Нижегородской области, Россия

¹ V.A. Kargin Polymer Research Institute with Pilot Plant, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, Russia

² N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

³ Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

⁴ LLC “HOMA Group”, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, Russia

safonov@nicp.ru

Исследованы особенности процесса получения пенопластов на основе поливинилхлорида и реакционноспособных изоцианатов в присутствии ангидридов карбоновых кислот в качестве сшивающих агентов. Показано влияние природы изоцианатов и их концентрации на процесс формирования имидных фрагментов в полимерной матрице, на физико-механические и температурно-деформационные свойства пенопластов. Определены температуры стеклования полученных материалов.

Ключевые слова: сшитые пенопласты, поливинилхлорид, изоцианаты, поликонденсация, имидизация, инфракрасная спектроскопия, СЭМ, термический анализ

The features of the production process of polymeric foams based on polyvinyl chloride and reactive isocyanates in the presence of carboxylic acid anhydrides as crosslinking agents are investigated. The influence of the nature of isocyanates and their concentration on the formation of imide fragments in the polymer matrix, on the physical-mechanical and temperature-deformation properties of foams is shown. The glass transition temperatures of the obtained materials are determined.

Keywords: cross-linked polymeric foams, polyvinyl chloride, isocyanates, polycondensation, imidization, infrared spectroscopy, SEM, thermal analysis

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-16-19

Введение

При создании многих современных композитных конструкций большое применение находят многослойные детали и элементы, состоящие из внешних слоев жесткого пластика и внутренних слоев легкого заполнителя. В качестве материалов-заполнителей широко используются различные пенопласты на основе полиэтилентерефталата, полиуретана и полистирола. В последнее время им на смену приходят жесткие сшитые поливинилхлоридные (ПВХ) пенопласты, обладающие высокими температурно-деформационными и физико-механическими характеристиками, а также низкими значениями водопоглощения и горючести, что делает их использование более предпочтительным по сравнению с традиционными заполнителями. Обладая таким набором преимуществ, полимер-полимерные пенопласты на основе ПВХ находят широкое применение в производстве корпусов, лопастей и других деталей для изделий авиационной, морской и ветро-энергетической промышленности [1–3].

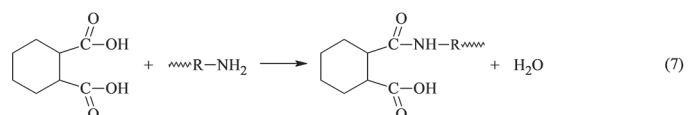
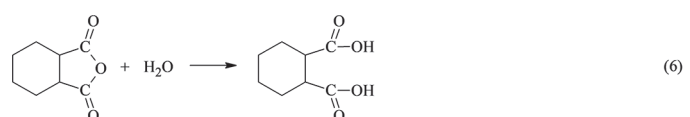
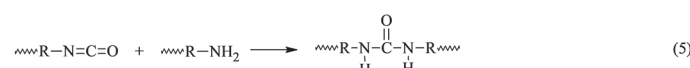
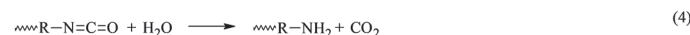
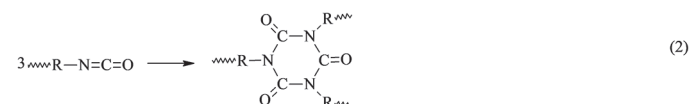
Процесс получения пенопластов такого типа состоит из трех основных стадий: смешения компонентов, прессования и вспенивания. Процесс термопрессования проводят при температурах, близких к температуре переработки ПВХ. При этом часть исходной смеси, состоящей из мономеров и различных функциональных добавок, выполняет роль временного пластификатора ПВХ. При последующем вспенивании полученного полупродукта протекают химические превращения между реакционноспособными мономерами и добавками.

Главной особенностью таких полимерных материалов является их трехмерная структура, образующаяся за счет сшивки полимерных цепей в процессе вспенивания. Степень сшивки полимерной матрицы, а также её химический состав, напрямую влияют на физико-механические характеристики пенопластов. В связи с этим особый интерес представляет изучение влияния природы реакционноспособных компонентов смеси на состав и структуру пенопласта.

Известно, что при создании современных сшитых пенопластов на основе ПВХ в качестве реакционноспособных мономеров используются различные ди- и полиизоцианаты, а в качестве сшивающих агентов – ангидриды карбоновых кислот [4]. На первой стадии процесса в достаточно жестких условиях (170°C) «заготовка» полимерной изоцианатной матрицы формируется за счет протекания целого ряда превращений: димеризации (реакция 1), тримеризации (реакция 2) исходных изоцианатов и реакции образования карбодимидов (реакция 3). Процесс вспенивания (расширения) полимерного композита проводится при умеренной температуре в присутствии паров воды, молекулы которой реагируют со свободными изоцианатными группами с образованием первичных аминов (реакция 4). Далее образовавшиеся аминогруппы могут взаимодействовать с изоцианатными с образованием фрагментов дизамещенной мочевины (реакция 5) и с карбоновыми кислотами (реакция 7), которые образуются в результате реакции гидролиза ангидридов (реакция 6).

Представленные на схемах 1–7 основные превращения достаточно хорошо изучены, и принято считать, что именно они участ-

вуют в формировании конечной структуры пенопласта и его физико-механических свойств [2, 3]. Однако в ряде публикаций обращается внимание на возможность взаимодействия изоцианатов с ангидридами, которое приводит к образованию пенопластов, содержащих в своем составе полиимидные фрагменты [5, 6]. Известно, что введение в полимерные цепи имидных фрагментов, например, сукцинимидных или фталимидных, способствуют увеличению их теплофизических характеристик (температур стеклования, течения, кристаллизации, деструкции), а также остаточных прочностных характеристик [7].



В данной работе изучено влияние природы и относительной концентрации изоцианатов на физико-механические и температурно-деформационные свойства полимер-полимерных пенопластов на основе ПВХ.

Экспериментальная часть

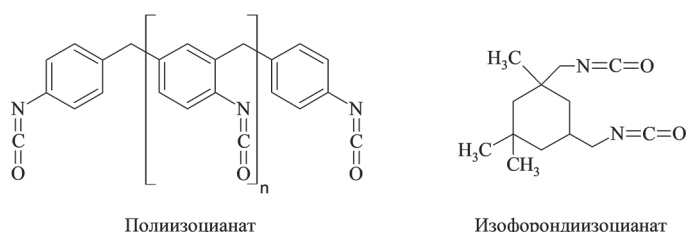


Рис. 1. Структурные формулы изоцианатов.

Поливинилхлорид 367 NF (ПВХ) ф. РусВинил, полиизоцианат Wannate PM-200 (ПИЦ), изофорондиизоцианат марки Desmodur I (ИФДИЦ), изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА), гексагидрофталевый ангидрид (ГТФА) и 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН) использовались без дополнительной очистки.

Таблица 1. Загрузки ПИЦ и ИФДИЦ (масс. ч.) в различных опытах.

№ опыта	ПИЦ	ИФДИЦ
1	—	76,0
2	22,5	57,0
3	45,0	38,0
4	67,5	19,0
5	90,0	—

Получение пенопластов проводили в три стадии. На первой стадии готовили пластизол. Для этого в диссолювер загружали расчетное количество изоцианатов (табл. 1), добавляли 5 масс.ч. ИМТГФА, 5 масс.ч. ГТФА, 100 масс.ч. ПВХ и 8 масс.ч. АИБН. Полученную реакционную смесь перемешивали в реакторе в течение 5 мин. На второй стадии полученный пластизол помещали в пресс-форму, нагревали до 170°C и выдерживали в течение 15 мин при давлении 25 МПа. На третьей стадии полученный

эластичный форполимер подвергали термической обработке при 85°C и относительной влажности 35% в течение 24 часов.

Кажущуюся плотность вспененных сополимеров определяли в соответствии с ГОСТ 409-77.

Прочностные испытания образцов вспененных сополимеров проводились на разрывной машине Testometric M350-AT (Великобритания, силоизмерение – 1000 кгс) в соответствии с ГОСТ 17370-71 и ГОСТ 23206-78.

ИК-спектры снимали на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1. Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с бромистым калием (в случае анализа жидкостей вещества наносили на оптический кристалл из бромистого калия).

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

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

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные по влиянию природы и концентрации изоцианатов на свойства пенопласта представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики полученных ПВХ-пенопластов.

№ опыта*	Кажущаяся плотность, ρ (кг/м ³)	Предел прочности при сжатии, σ (МПа)
1	42,5	0,34
2	47,0	0,50
3	53,0	0,60
4	58,5	0,76
5	62,7	0,87

*номера опытов соответствуют номерам опытов в таблице 1.

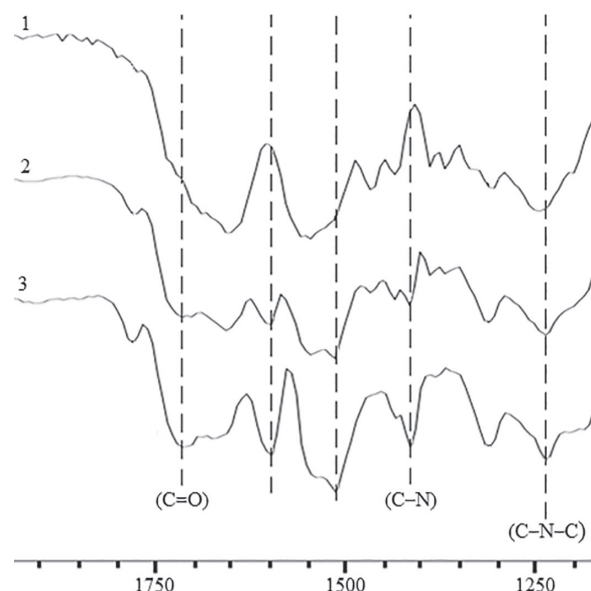


Рис. 2. ИК-спектры образцов ПВХ-пенопласта с содержанием ПИЦ, %: 0 (1), 50 (2) и 100 (3).

Проведенные эксперименты показали, что применение как ароматического, так и алифатического изоцианатов приводит к формированию однородной вспененной структуры пенопласта. При этом данные, представленные в таблице 2, показывают заметный рост плотности и прочности пенопластов при увеличении доли ароматического изоцианата в составе полимера, что может быть связано с более высокой реакционной способностью ароматических изоцианатов по сравнению с алифатическими.

Для оценки влияния природы реакционноспособных изоцианатов на структуру получаемых пенопластов использовался метод ИК-спектроскопии (рис. 2). Диапазоны полос поглощения характерных структурных фрагментов указаны в табл. 3.

Таблица 3. Структурные фрагменты в ИК-спектрах ПВХ-пенопластов.

Структурные фрагменты	Волновые числа, см ⁻¹	Литература
C–N–C имидной группы	1245 – 1225	[7]
C–N st имидных колец	~1411	[3, 5]
C=O st в имиде	1740 – 1670	[7, 8]
Валентные колебания ароматического кольца	1600 – 1575 1525 – 1475	[9]
C=O st (Амид I)	1680 – 1630 1700 – 1665	[9]
Составные частоты NH δ , C–N δ (Амид II)	1570 – 1515 1550 – 1510	[9]
NH δ , C–N ν (Амид III)	1300 – 1260	[9]
C=N st в иминах	1690 – 1480	[8, 9]

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

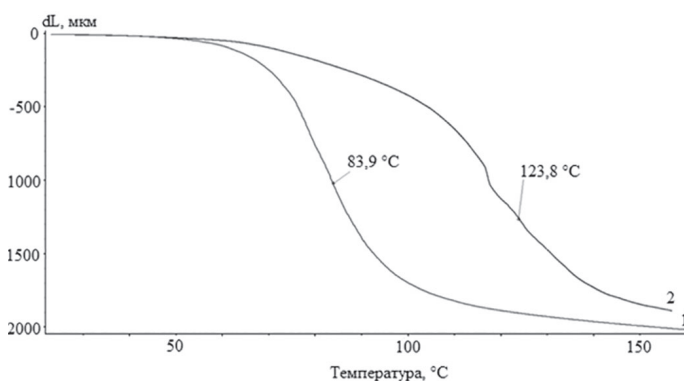
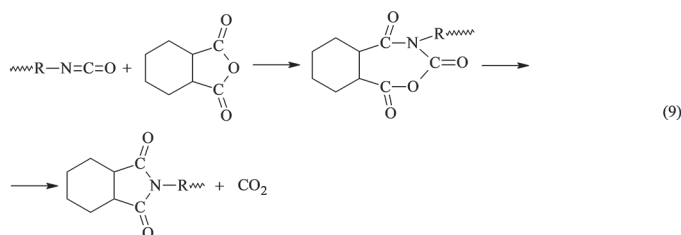
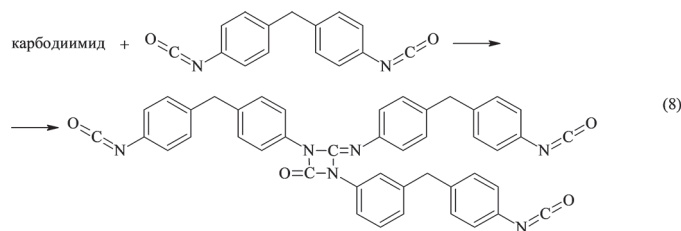


Рис. 3. Кривые ТМА образцов ПВХ-пенопластов, полученных на основе ИФЛИЦ (1) и ПИЦ (2).

Одновременно с этим при сравнении спектров, полученных при использовании только одного из изоцианатов (рис. 2, кривые 1 и 3), наблюдаются и заметные отличия. Так, в спектре полимера, полученного на основе ПИЦ, присутствуют валентные колебания ароматического кольца ($1600\text{--}1575$ и $1525\text{--}1475\text{ см}^{-1}$), валентные колебания C--N связи имидных колец ($\sim 1411\text{ см}^{-1}$), валентные колебания C=N связей иминов ($1690\text{--}1480\text{ см}^{-1}$) и валентные колебания C=O имидной группы ($1740\text{--}1670\text{ см}^{-1}$). Стоит отметить, что интенсивность перечисленных выше полос в ИК-спектрах пенопластов возрастает с увеличением содержания в них доли ароматического изоцианата. И если возрастание интенсивности сигналов ароматического кольца совершенно естественно, то появление (или возрастание интенсивности) других полос связано с протеканием реакций, характерных в большей степени для ароматических изоцианатов. Например, колебания C=N связей иминов ($1690\text{--}1480\text{ см}^{-1}$) указывают на то, что молекулы изоцианатов вступают в реакцию с карбодиимидами с образованием уретонимина (реакция 8). Полосы, относящиеся к валентным колебаниям C--N связи имидных колец ($\sim 1411\text{ см}^{-1}$), валентным колебаниям C=O имиды ($\sim 1714\text{ см}^{-1}$) и колебаниям C--N--C имидной группы ($1245\text{--}1225\text{ см}^{-1}$) указывают на протекание реакции между ароматическими изоцианатами и ангидридами с образованием имидных фрагментов (реакция 9).

Данные ИК-спектроскопии показывают, что формирование полимерной структуры пенопласта с участием ароматического изоцианата сопровождается образованием в полимерной матрице жестких сшитых фрагментов уретонинов и имидов.



Известно, что появление жестких имидных структур в полимерных материалах должно приводить к улучшению их температурно-деформационных свойств [7]. Методом ТМА были установлены температуры стеклования для материалов, полученных с использованием индивидуальных изоцианатов (рис. 3). Анализ показал, что материал на основе ароматического ПИЦ имеет более высокую температуру стеклования (123,8°C) по сравнению с материалом на основе циклоалифатического ИФДИЦ (83,9°C). Эти данные также показывают, что применение ароматических изоцианатов может приводить к образованию более разветвленной структуры полимера с содержанием жестких циклических фрагментов, что заметным образом влияет на физико-механические свойства ПВХ-пенопластов с интегрированной полиизоцианатной матрицей.

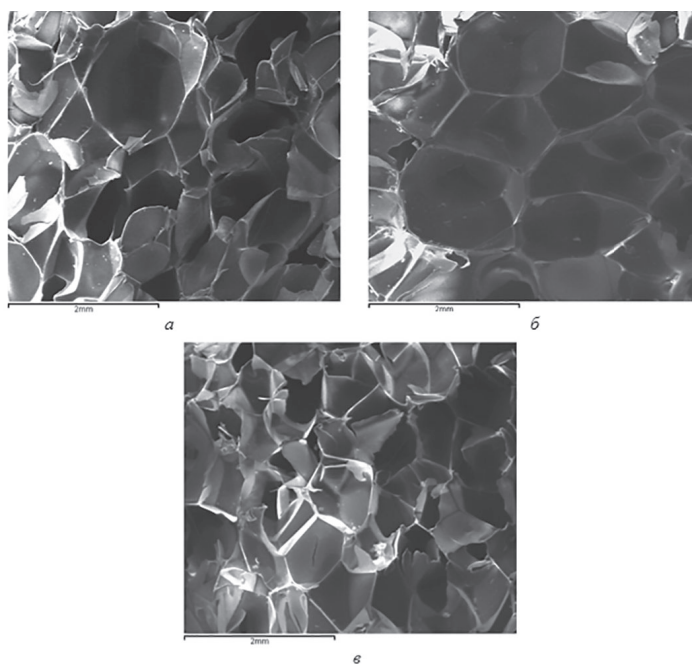


Рис. 4. Микрофотографии образцов ПВХ-пенопласта с содержанием ПИЦ, %: 0 (а), 50 (б) и 100 (в).

Для трех типов пенопластов на основе ПВХ и реакционно-способных изоцианатов различной природы были получены микрофотографии их поверхностей. Снимки, представленные на рис. 4, получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Все пенопласты обладают закрытоячеистой структурой с довольно крупными размерами ячеек, которые составляют около 1350 мкм (рис. 4, а), 1250 мкм (рис. 4, б) и 980 мкм (рис. 4, в). У пенопластов, синтезированных на основе ПИЦ (рис. 4, в), размер ячеек заметно меньше, чем у пенопластов, синтезированных с использованием ИФДИЦ (рис. 4, а, б). Такое уменьшение размера ячеек может быть связано с меньшей вязкостью пластизоля, полученного на основе ИФДИЦ. Естественно, что такой пенопласт с большим числом ребер жесткости на единицу объема показал лучшие физико-механические характеристики (см. табл. 1).

Заключение

Определена возможность получения жестких шшитых материалов на основе ПВХ с использованием реакционноспособных ароматических и алифатических изоцианатов и ангидридов, образующих имидсодержащую полимерную матрицу.

Показано, что увеличение доли ароматического изоцианата в реакционной смеси приводит к росту физико-механических и температурно-деформационных показателей полимера.

Полная замена в полимерной матрице алифатического изоцианата ИФДИЦ на ароматический ПИЦ приводит к росту температуры стеклования пенопласта почти на 50% (с 83,9 до 123,8°C).

Литература

1. Jiang Z., Yao K., Du Z., Xue J., Tang T., Liu W. Rigid cross-linked PVC foams with high shear properties: The relationship between mechanical properties and chemical structure of the matrix. *Composites Science and Technology*, 2014, 97, 74–80.
2. Shi A., Zhang G., Pan H., Ma Z., Zhao C. Preparation and Properties of Rigid Cross-linked PVC Foam. *Advanced Materials Research*, 2011, 311–313, 1056–1060.
3. Jiang Z., Du Z., Xue J., Liu W., Li M., Tang T. Hierarchical structure and properties of rigid PVC foam crosslinked by the reaction between anhydride and diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135, 46141–46148.
4. Патент ЕА017167В1 Состав для получения ячеистого вспененного полимерного продукта на основе поливинилхлорида, ячеистый вспененный полимерный продукт и способ его получения (варианты) / Лаури Л., Анг С. Шехьи, Стигссон Я., Й. Кристиан, Брессан Р.; опубл. 30.10.2012.
5. Yu F., Wang K., Liu X-Y., Zhan M-S. Preparation and Properties of Rigid Polyimide Foams Derived from Dianhydride and Isocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 127, 5075–5081.
6. Ивашевский В.Б. Разработка и исследование полиимидных и полиимидсодержащих пенопластов, получаемых по реакции ангидридов с изоцианатами. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. – Владимир, 1990. – 22 с.
7. Корниенко П.В., Шишин К.В., Горелов Ю.П., Кузнецова А.В., Червякова Г.Н., Хохлова Т.А. Получение вспененных полиимидных материалов на основе акрилонитрила и (мет) акриловой кислоты. *Пластические массы*. – 2013. – №6. – С. 14–18.
8. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
9. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.