

ПОДВАЛЬНАЯ ЮЛИЯ ВИТАЛЬЕВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АНИОННОЙ
(СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА: ОТ ЛИНЕЙНЫХ ДО
СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Специальность:

1.4.7– Высокомолекулярные соединения (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в отделе полимеров и композиционных материалов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук» (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
заместитель директора
Бадамшина Эльмира Рашатовна

Официальные оппоненты: **Черникова Елена Вячеславовна**
доктор химических наук, профессор кафедры
высокомолекулярных соединений
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

Прокопов Николай Иванович
доктор химических наук, профессор, первый
проректор ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский
технологический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный
исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И.
Лобачевского»

Защита диссертации состоится « 31 » января 2024 года в 10:30 на заседании
диссертационного совета 24.1.108.01 при ФГБУН «Федеральный
исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук» по адресу: проспект акад. Семенова, д. 1,
г. Черноголовка, Московская обл., 142432

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ РАН и на
сайте www.ispr.ac.ru

Автореферат разослан « » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Джабиев Т.С.

Актуальность работы. Одной из важнейших задач химии высокомолекулярных соединений является синтез полимеров заданной структуры и с заданным комплексом свойств. Ключевая роль в решении этой задачи, в большинстве случаев, отводится поиску катализаторов/инициирующих систем в сочетании с подбором условий реакции для получения полимеров различной молекулярной архитектуры, в том числе полиакрилонитрила. Полимеры акрилонитрила (полиакрилонитрил, ПАН) преимущественно линейного, реже разветвленного строения нашли широкое применение в промышленности для изготовления мембран, пленок, как различные функциональные добавки. В настоящее время практически весь производимый линейный ПАН используется в качестве сырья для обширного спектра волокон, в том числе углеродных. Последние используются и как самостоятельный материал, и как составная часть различных композитов (полимерных, углерод-углеродных и др.), без которых невозможно представить современный мир. Существующая технология производства ПАН базируется на радикальном механизме полимеризации, которому уделяется огромное внимание в научной литературе, но изучение анионной полимеризации АН продолжается. Связано это с тем, что синтез ПАН по анионному механизму характеризуется высоким выходом полимера, возможностью проведения реакции с высокой скоростью при комнатной температуре, а также получать ПАН-волокно непосредственно из реакционного раствора. При проведении анионного процесса существует возможность контроля молекулярно-массового распределения полимера, что нехарактерно для радикальной полимеризации за исключением процессов радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи (иначе – «псевдоживой», «квазиживой», «живой», контролируемой). Однако анионная полимеризация АН, осуществляемая под действием большинства известных иницирующих систем, характеризуется большей по сравнению с радикальными процессами интенсивностью протекания передачи цепи на полимер с образованием макромолекул ПАН различной степени разветвленности. При этом такие разветвленные (РП) и сверхразветвленные полимеры (СРП) обладают рядом особенностей по сравнению с линейными полимерами аналогичного химического состава и молекулярной массы. В силу своего строения и, соответственно, свойств РП и СРП находят применение как маловязкие добавки в смесях полимеров, сшивающие агенты, средства доставки лекарственных средств, в качестве материалов для мембран и др. Одним из распространённых мембранных материалов является ПАН, характеризующийся хорошими механическими свойствами и обладающий химической стойкостью ко многим органическим растворителям.

В связи с этим представляется актуальным поиск новых доступных инициаторов анионной (со)полимеризации акрилонитрила, способствующих образованию в зависимости от условий реакции полимеров различной структуры – от линейной до сверхразветвленной. Актуально также проведение подробных исследований закономерностей, включая кинетические, полимеризации акрилонитрила и его сополимеризации с мономерами акрилового ряда для возможности управления скоростью реакции, свойствами и структурой образующихся полимеров, также требующих своего изучения.

Степень разработанности темы. К моменту постановки настоящей работы, несмотря на имеющийся ряд разработанных инициаторов анионной полимеризации акрилонитрила, поиск новых продолжался. Одной из существующих тенденций в этой области является разработка для получения ПАН-прекурсоров углеволокна

инициаторов идентичного элементного состава с мономером, т.е. не содержащих в своем составе атомов металлов, наличие которых в ПАН может приводить к образованию дефектов в углеволокне. Кроме того, нежелательно также присутствие галогенов, соединений фосфора и серы, приводящих к выделению в процессе карбонизации летучих окислов, которые, в свою очередь, вызывают коррозию аппаратуры и приводят к необходимости создания систем их улавливания и утилизации.

В коллективе, где выполнялась диссертационная работа, были разработаны новые иницирующие системы анионной (со)полимеризации АН на основе третичных бициклических аминов и низших окисей олефинов (монооксиранов, эпоксидов), не содержащие в своем составе никаких элементов, кроме углерода, водорода, кислорода и азота и позволяющие синтезировать при комнатной температуре с высокой конверсией полимер различной степени разветвления. При этом следует подчеркнуть, что кинетическим особенностям полимеризации АН в присутствии инициаторов анионного типа в литературе посвящено сравнительно мало работ, а если рассматривать разработанную систему бициклические амины–низшие эпоксиды, то публикаций коллектива на эту тему ко времени постановки настоящей работы, практически, не было, равно как и не были подробно исследованы свойства образующихся полимеров.

Цель диссертационной работы заключается в установлении кинетических закономерностей и механизма гомо- и сополимеризации акрилонитрила под действием иницирующих систем анионного типа на основе третичных аминов и их смесей с низшими окисями в растворе диметилсульфоксида, а также изучении структуры и свойств образующихся полимеров.

Для достижения поставленной цели **решались следующие задачи:**

- 1) изучение закономерностей реакций образования линейного полиакрилонитрила – анионной полимеризации акрилонитрила под действием бициклических третичных аминов 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (ДАБКО), 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецен-7 (ДБУ), изучение структуры и молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров;
- 2) исследование закономерностей реакций образования разветвленного и сверхразветвленного полиакрилонитрила – анионной (со)полимеризации акрилонитрила под действием смеси третичного амина ДАБКО с низшими окисями олефинов (окисями этилена, пропилена, бутилена), изучение структуры и молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров;
- 3) разработка метода синтеза разветвленных полимеров под действием четвертичного аммониевого основания тетраэтиламмоний гидроксида;
- 4) изучение термического и реологического поведения линейных и разветвленных полимеров акрилонитрила;
- 5) исследование реологических свойств смесевых растворов на основе линейного и сверхразветвлённого полиакрилонитрила.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

Впервые проведено систематическое исследование анионной (со)полимеризации АН под действием иницирующих систем на основе бициклических третичных аминов и их смесей с низшими окисями олефинов в среде диметилсульфоксида при комнатной температуре.

Впервые установлено, что полимеризация под действием простых инициаторов – бициклических аминов ДАБКО и ДБУ – позволяет проводить процесс анионной (со)полимеризации акрилонитрила таким образом, что в зависимости от условий (присутствие или отсутствие соинициаторов, влажность и т.д.) образуются полимеры различной молекулярной массы – от десятков тысяч до миллионов, и различной структуры – от линейной до сверхразветвленной.

Впервые установлена взаимосвязь между содержанием воды в реакционной среде и активностью бициклического третичного амина в иницировании анионной полимеризации АН.

Впервые установлены кинетические закономерности анионной полимеризации АН под действием иницирующих систем на основе бициклических третичных аминов. Предложен механизм полимеризации, подтвержденный квантово-механическими расчетами, выявлена роль низших окисей олефинов.

Впервые получены высокомолекулярные полимеры акрилонитрила высокоразветвленного строения под действием четвертичного аммониевого основания тетраэтиламмоний гидроксида.

Полученные результаты важны для разработки теоретических основ получения (со)полимеров акрилонитрила с заданным строением (от линейных до сверхразветвленных) и с заданной молекулярной массой.

Практическая значимость работы состоит в разработке методов получения полимеров акрилонитрила различной архитектуры – от линейной до сверхразветвленной – под действием простых доступных инициаторов. Найден алгоритм регулирования структуры и молекулярно-массовых характеристик ПАН и сополимеров акрилонитрила с некоторыми мономерами акрилового ряда. Получаемые относительно экономичным способом линейные (со)полимеры могут найти применение в качестве прекурсоров для получения волокон различного назначения, в том числе углеволокон.

Разветвленные ПАН потенциально применимы в различных областях – как наноразмерные компатибилизаторы и стабилизаторы полимерных композиций, контейнеры и средства доставки катализаторов и лекарственных средств, в качестве модификаторов технологических и физико-механических свойств. Так, результаты, полученные при исследовании реологических свойств смесей линейного и сверхразветвленного ПАН, позволяют надеяться на успешную переработку композитных растворов. Морфология пленок, полученных из растворов таких смесей, указывает на ожидаемые транспортные (мембранные) свойства.

Методология и методы исследования основаны на использовании комплексного подхода к решению поставленных в диссертационной работе задач, заключающегося в применении набора современных экспериментальных и теоретических методов исследования для изучения молекулярно-массовых параметров, состава и структуры полимеров АН, их термических свойств и реологических характеристик растворов в ДМСО. В работе были применены следующие методы исследования: гель-проникающая хроматография (ГПХ), ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и др.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности анионной полимеризации акрилонитрила под действием бициклических третичных аминов с образованием полимеров линейной структуры и ее механизм.

2. Закономерности анионной полимеризации акрилонитрила и его сополимеризации с мономерами акрилового ряда под действием смесей бициклических третичных аминов с низшими окисями олефинов с образованием разветвленных полимеров.
3. Синтез разветвленных полимеров под действием четвертичного аммониевого основания тетраэтиламмоний гидроксида.
4. Результаты изучения термического и реологического поведения полученных полимеров акрилонитрила линейного и разветвленного строения
5. Результаты исследования реологических свойств смесевых растворов на основе линейного и сверхразветвленного полиакрилонитрила.

Соответствие паспорту научной специальности. Область исследования соответствует пунктам: 2. «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм», 3. «Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров».

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Степень достоверности и апробации работы. Достоверность полученных результатов подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных подходов и методов: ГПХ, ИК-НПВО и ЯМР спектроскопия, ДСК. Результаты работы были представлены на российских конференциях: международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2019», МГУ, Москва; XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург; XV международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», ЭУНК КБГУ, КБР; XVI международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», ЭУНК КБГУ, КБР; VIII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2020», МГУ, Москва; шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Президиум РАН, Москва; всероссийском симпозиуме с международным участием, посвящённый 125-летию со дня рождения академика Н.Н. Семёнова «Физика и химия процессов и материалов: от идей к современной технике и технологии», ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург; XVII международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», ЭУНК КБГУ, КБР; XXX симпозиуме по реологии, ИНХС РАН, Тверь; всероссийской школе молодых ученых «Научные школы большой химической физики», ИПХФ РАН, Черноголовка.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международной базе данных Scopus, и 12 тезисов докладов.

Личный вклад автора. Автор принимал личное участие во всех этапах работы: постановке целей и задач исследования, составлении плана работы, проведении поиска и анализа научно-технической литературы и патентов по тематике диссертационной работы, разработке методики исследования, подготовке образцов для исследования, проведении экспериментов, обработке экспериментальных данных и анализе теоретических аспектов, обсуждении и обобщении результатов исследования и подготовке публикаций по результатам исследования.

Благодарности. Автор выражает свою глубокую благодарность сотрудникам ФИЦ ПХФ и МХ РАН: к.х.н. Е.О. Перепеличиной и к.х.н. А.Е. Тарасову за анализ полимеров методом гель-проникающей хроматографии; к.х.н. А.В. Черняку за регистрацию ^1H и ^{13}C ЯМР спектров (со)полимеров ПАН; к.х.н. А.Е. Тарасову за определение реологических характеристик растворов; н.с. А.А. Грищуку за помощь в проведении экспериментов; м.н.с. Д.А. Черняеву за проведение испытаний образцов методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии; к.х.н. С.В. Карпову за помощь в проведении квантово-химических расчетов; научному руководителю д.х.н., г.н.с. Э.Р. Бадамшиной за помощь в интерпретации полученных результатов, а также и сотрудникам ИНХС РАН И.Ю. Скворцову и М.В. Мироновой за проведение реологических испытаний, получение белого ПАН-волокна и исследование его свойств.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 163 страницах машинописного текста, включает 57 рисунков и 29 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трёх глав с изложением результатов, выводов, списка цитируемой литературы, состоящего из 162 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи исследования, раскрыта степень новизны, основные положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава представляет собой анализ и систематизацию литературы, посвященной синтезу и свойствам полимеров на основе акрилонитрила. Проанализированы достоинства и недостатки различных способов получения ПАН и обоснована необходимость поиска новых методов его синтеза. Рассмотрены основные сомомеры, используемые для производства ПАН-прекурсора и их влияние на свойства ПАН-волокон. В литературном обзоре кратко описана технология производства волокон различного назначения на основе ПАН-прекурсора и проанализировано их применение в современной промышленности.

Во второй главе – экспериментальной части – описаны исходные вещества и способы их очистки, методики проведения (со)полимеризации и использованные в работе физико-химические методы исследования кинетики процессов и свойств синтезированных (со)полимеров.

Глава III. Результаты и их обсуждение

3.1. Синтез и исследование свойств линейного полиакрилонитрила, получаемого анионной полимеризацией акрилонитрила под действием циклических третичных аминов. Механизм полимеризации.

В общем виде процесс полимеризации акрилонитрила представлен на **схеме 1**.

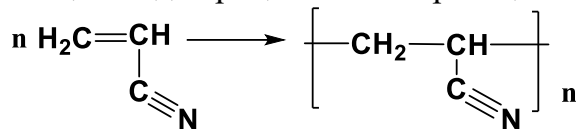


Схема 1 – Общий вид процесса полимеризации АН

В работе установлена возможность протекания анионной полимеризации акрилонитрила под действием циклических третичных аминов 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (ДАБКО), 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецена-7 (ДБУ) с образованием высокомолекулярного ПАН. При этом установлено, что определенное влияние на скорость полимеризации оказывает присутствующая в реакционной системе вода (**табл. 1**).

Таблица 1 – Влияние воды на скорость полимеризации акрилонитрила, полученного в присутствии ДАБКО в растворе ДМСО. $C_{\text{АН}} = 7,6$ моль/л, $C_{\text{ДАБКО}} = 0,05$ моль/л, $T = 23^\circ\text{C}$

Содержание воды в ДМСО*	0,004 мас. % 0,0022 моль/л	0,054 мас. % 0,0297 моль/л	0,101 мас. % 0,0557 моль/л
$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Амин}]$	~ 0,04	~0,6	~0,9
Конверсия мономера, % **	74,6	74,0	22,6

*Определено по методу Фишера

**Длительность экспериментов 24 часа

Так, из приведенных данных следует, что при содержании воды в реакционной системе менее 0,05 масс. %, соответствующей соотношению $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Амин}] < 0,6$, т.е. в условиях, обозначаемых как «сухие», за сутки реакция протекает с заметной скоростью, достигая значения конверсии примерно 75 %. В случае превышения концентрации воды по отношению к концентрации инициатора полимеризация не протекает, что показано специальными экспериментами, а при близком их соотношении ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Амин}] \sim 1,05$) скорость реакции чрезвычайно мала – за сутки конверсия составила величину около 20 %.

Предложена следующая схема механизма анионной полимеризации АН в сухих условиях (**схема 2**):

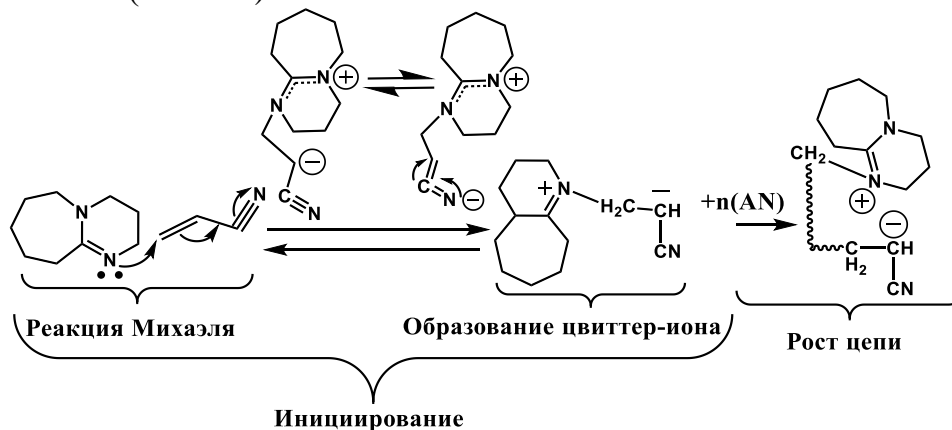


Схема 2 – Реакция полимеризации АН в сухих условиях на примере инициатора ДБУ

Достоверность представленного механизма подтверждена впервые проведенными исследованиями методом ЯМР-спектроскопии. С этой целью была приготовлена смесь реагентов ДБУ:АН в соотношении, равном 1:10¹, и зарегистрированы ее ¹H и ¹³C ЯМР-спектры. Предварительно было определено положение основных сигналов соединений на экспериментально полученных спектрах. Отнесение сигналов было проведено на основании двумерных спектров ¹H – ¹H COSY, ¹H – ¹³C HSQC и ¹H – ¹³C HMBC, а также в соответствии с литературными данными.

На основании анализа ЯМР-спектров установлено, что большая часть ДБУ осталась в виде индивидуального соединения. Кроме наиболее интенсивных сигналов, относящихся к различным атомам АН и звеньев ПАН, на ЯМР-спектрах присутствуют сигналы ДБУ, находящегося в ионизированной форме, в соответствии со **схемой 2**. При этом в спектрах отсутствуют сигналы ДБУ, в котором присоединение АН произошло по обоим атомам азота.

Величина константы равновесия присоединения АН к ДБУ и ДАБКО, скорее всего, намного меньше единицы, поэтому измерить ее непосредственно не представляется возможным. Невозможно сделать это и потому, что реакция не останавливается на стадии образования цвиттер-иона – происходит полимеризация АН. В связи с этим проведены квантово-химические расчеты термодинамических параметров этого равновесия.

Из приведенных данных (**табл. 2**) видно, что взаимодействие АН с ДАБКО носит экзотермичный характер, тогда как взаимодействие АН с ДБУ в ДМСО эндотермично, что свидетельствует о более низкой активности ДАБКО в сравнении с ДБУ. Результаты вычисления свободной энергии Гиббса и соответствующих констант равновесия в реакциях образования цвиттер-ионов показали, что во всех случаях это равновесие сильно сдвинуто влево, соответственно, равновесная концентрация цвиттер-ионов при низкой концентрации мономера будет достаточно низкой. Так, например, даже при соотношении ДБУ:АН = 1:2 при их взаимодействии образуются ПАН со степенью полимеризации, намного превышающей величину 2. Это значит, что присоединение последующих молекул АН происходит намного быстрее, чем реакция образования первичных цвиттер-ионов, и, по-видимому, с бóльшим тепловым эффектом.

Таблица 2 – Результаты квантово-химических расчетов термодинамических параметров для реакции инициирования

№	Структура	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	k_{eq} 298К, л/моль
1	ДАБКО-АН	13,8	67,6	$1,4 \cdot 10^{-12}$
2	ДАБКО-АН-АН	-24,4	28,7	$9,5 \cdot 10^{-6}$
3	ДБУ-АН	19,4	74,4	$9,2 \cdot 10^{-14}$
4	ДБУ-АН-АН	-84,5	-28,5	$9,8 \cdot 10^4$

Проведенные в настоящей работе исследования свидетельствуют, что влияние инициатора на кинетику полимеризации носит сложный характер. Так, на примере

¹ Концентрация АН значительно снижена по сравнению с обычно используемой при полимеризации для того, чтобы образующийся ПАН имел сопоставимую концентрацию с остальными компонентами реакционной смеси

ДБУ установлено, что в интервале концентраций 0,02-0,07 моль/л анаморфозы кинетических кривых полимеризации АН спрямляются в координатах уравнения первого порядка (**рис. 2а**), а при низких концентрациях (0,003-0,005 моль/л) – в координатах уравнения второго порядка (**рис. 2б**). Из сопоставления констант скорости² второго порядка следует, что ДБУ является более активным инициатором анионной полимеризации акрилонитрила по сравнению с ДАБКО³. Разница в активности рассматриваемых третичных аминов связана, по всей вероятности, с различием в их нуклеофильных и основных свойствах и согласуется с вышеприведенными результатами квантово-химических расчетов.

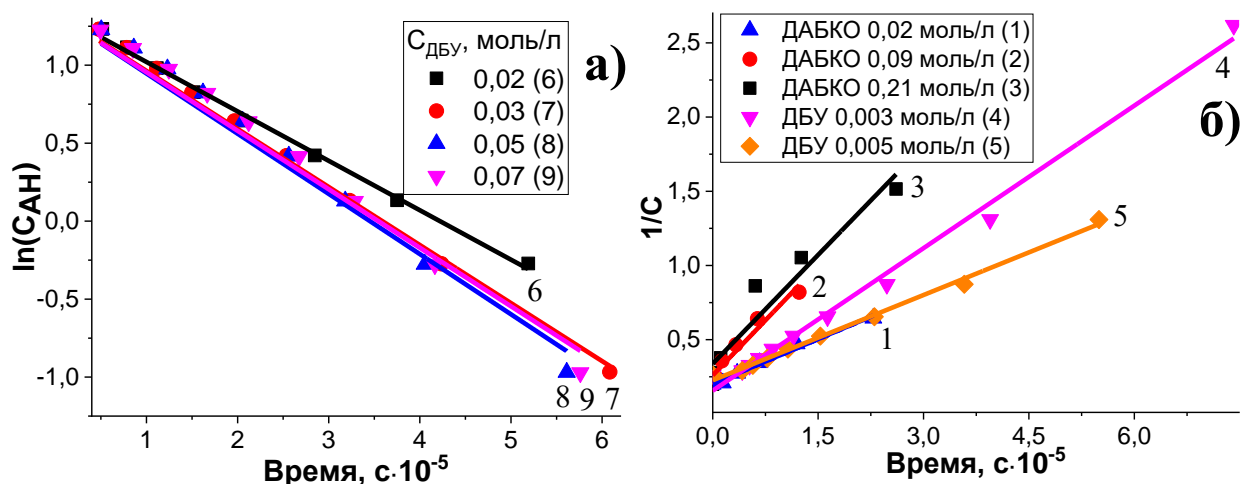


Рисунок 2 – а) анаморфозы кинетических кривых анионной полимеризации АН под действием ДБУ (опыты 6-9) в координатах уравнения первого порядка; б) анаморфозы кинетических кривых анионной полимеризации АН под действием третичных аминов ДАБКО (опыты 1-3) и ДБУ (опыты 4-5) в координатах уравнения второго порядка по мономеру. Номера на рисунках соответствуют номерам опытов в **таблице 3**. $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$

Приведенные в **табл. 3** результаты исследования структуры и молекулярных масс полученных полимеров демонстрируют, что *при полимеризации АН в сухих условиях при комнатной температуре под действием циклических третичных аминов возможно получение высокомолекулярного ПАН слаборазветвленного и линейного строения*. Видно также, что с увеличением концентрации ДАБКО возрастают и молекулярные массы получаемого ПАН (от примерно 1 000 000 до 2 300 000) и предельная степень конверсии мономера (от 69 до 87%). В этом случае, по-видимому, имеет место реакция обрыва цепи, которая с ростом концентрации инициатора нивелируется увеличением количества активных центров, ведущих полимеризацию.

При полимеризации АН под действием ДБУ, в отличие от ДАБКО, реакция доходит до полной конверсии мономера при любой концентрации инициатора. При этом с увеличением концентрации ДБУ ММ образующегося полимера снижается и возрастает степень разветвления (DB). Это свидетельствует о том, что обрыв цепи в этом случае если и протекает, то не является основной реакцией ограничения роста

² Здесь и далее – эффективные константы скорости

³ Исследования кинетики полимеризации АН в присутствии низких концентраций ДАБКО на данном этапе не проводилось

цепи и влиянием этой реакции на полимеризацию АН под действием ДБУ можно пренебречь, а основной реакцией ограничения роста цепи в этом случае является передача цепи на полимер, которая протекает и в случае полимеризации под действием ДАБКО, но в меньшей степени (табл. 3).

Таблица 3 – Свойства ПАН в зависимости от концентрации инициаторов ДАБКО и ДБУ. $C_{АН} = 5,0$ (3,8) моль/л, $C_{H_2O} = 0,006$ моль/л, $T = 23$ °С

№ опыта	$C_{\text{инициатора}}$, моль/л	DB $\pm 0,04^*$	Конверсия ** , %	$M_n \cdot 10^{-5}$	M_w / M_n
1	0,02 (ДАБКО)	0,04	69,0	10,6	3,38
2	0,09 (ДАБКО)	0,03	78,0	13,8	2,45
3	0,21 (ДАБКО)	0,06	86,8	23,1	2,00
4	0,003 (ДБУ)	0,03	90,8	3,78	2,31
5	0,005 (ДБУ)	0,04	85,8	3,01	2,28
6	0,02 (ДБУ)	0,07	87,9	0,88	2,52
7	0,03 (ДБУ)	0,09	94,0	0,55	2,09
8	0,05 (ДБУ)	0,11	96,0	0,21	3,05
9	0,07 (ДБУ)	0,14	95,0	0,18	1,78

* DB, degree of branches - оценочные значения средней степени разветвления, определены по формуле $DB = 2R/(2R+L)$, где R – площадь сигналов CH_2 -группы (2,68 м.д.) в разветвленных звеньях АН, а L – площадь сигналов CH -группы (3,15 м.д.) в линейных звеньях АН (рассчитано на основании ЯМР-спектров). Для сверхразветвленных полимеров $DB \sim 0,33$. **Максимальная конверсия.

Термическое поведение. В текущем и следующем подразделах представлены результаты исследований термических и реологических свойств линейных ПАН в сопоставлении с таковыми коммерческого образца линейного ПАН фирмы «GoodFellow» (ПАН GF), используемого в производстве волокон. Отметим, что термические свойства исследованы в интервале температур, приближенных к условиям карбонизации в процессах получения углеволокон.

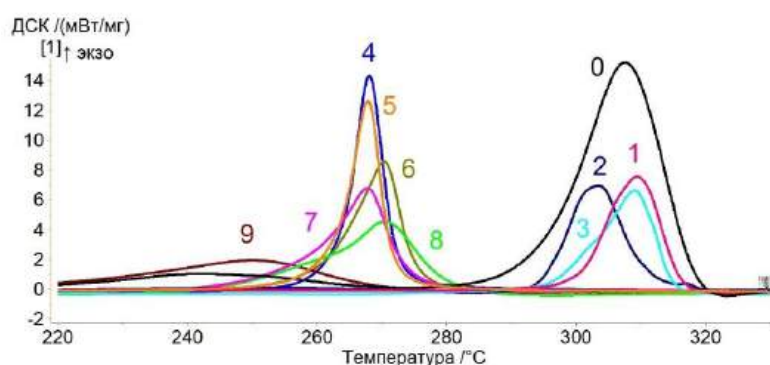


Рисунок 3 – ДСК кривые образцов ПАН, полученных под действием третичных аминов: ДАБКО (кривые 1, 2 и 3), ДБУ (кривые 4 - 9) и ПАН GF (кривая 0). Номера образцов соответствуют номерам табл. 3 и 4

При нагревании в инертной атмосфере у всех образцов ПАН, полученных под действием третичных аминов, наблюдается один экзотермический пик, соответствующий протеканию реакций дегидрирования, окисления, сшивания и, главным образом, циклизации. Значение пиковой температуры циклизации (табл. 4) и форма кривой тепловыделения зависят от типа используемого инициатора и его концентрации (табл. 3). Влияние молекулярной массы и степени разветвления полученных линейных (DB от 0,03 до 0,14) ПАН на их термическое поведение демонстрируют кривые тепловыделения, представленные на рис. 3.

Таблица 4 – Результаты анализа методом ДСК полимеров АН, полученных под действием ДАБКО и ДБУ

Образец/ параметр	1	2	3	4	5	6	7	8	9	ПАН GF
$T_{нач}, ^\circ\text{C}$	300,6	295,2	298,8	263,3	262,5	260,4	257,3	257,3	217,6	294,0
$T_{пик}, ^\circ\text{C}$	316,3	303,4	309,1	268,1	267,8	270,4	267,8	270,6	250,2	308,3
$T_{кон}, ^\circ\text{C}$	309,4	319,5	315,1	272,3	271,7	275,4	274,2	280,3	271,0	319,7
$\Delta H, \text{Дж/г}$	480,2	453,0	474,3	581,1	554,2	553,4	532,8	543,4	437,5	741,9

Реологическое поведение. В результате реологических исследований 20% растворов ПАН, полученных под действием ДАБКО и ДБУ, вязкостные кривые и кривые течения которых представлены на **рис. 4**, установлено, что все исследованные образцы продемонстрировали псевдопластическое поведение при увеличении напряжения сдвига (**рис. 4б**).

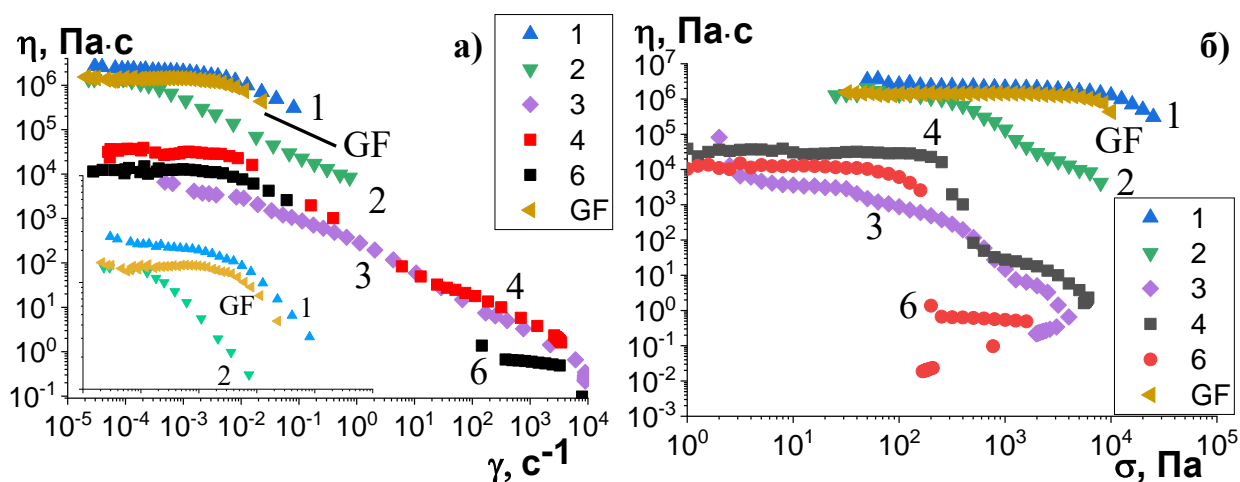


Рисунок 4 – а) Кривые вязкости 20% растворов ПАН в ДМСО; б) Зависимость сдвиговой вязкости от напряжения сдвига, $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ (номера кривых соответствуют номерам опытов в **табл. 3**)

Образец 1, полученный под действием ДАБКО, характеризуется максимально близким характером течения и зависимостью сдвиговой вязкости от напряжения сдвига относительно ПАН GF. Отсюда следует, что при определенном соотношении ММ и ДВ возможно получение методом анионной полимеризации акрилонитрила полимеров с волокнообразующими свойствами.

Недавно проведенное⁴ исследование физико-механических свойств волокна, полученного механотропным формованием линейного ПАН с $M_n = 172000$, полученного под действием ДБУ (*прочность 600 МПа, максимальная – 700 МПа; удлинение $11 \pm 2\%$; модуль упругости 19 ГПа*), свидетельствует о том, что его свойства практически не уступают таковым ПАН GF (*прочность 600 МПа, максимальная – 700 МПа; удлинение 20 %; модуль упругости 15 ГПа*), и даже отчасти превосходят.

⁴ Волокна получены и исследованы их физико-механические свойства в ИНХС им. А.В. Топчиева РАН к.х.н И.Ю. Скворцовым (лаборатория чл-корр. РАН В.Г. Куличихина)

Таким образом, установлено, что использование в качестве инициаторов анионной полимеризации АН третичных бициклических аминов ДАБКО и ДБУ приводит к образованию линейных ПАН с высокой молекулярной массой. Предложен механизм инициирования, впервые подтвержденный экспериментально и квантово-химическими расчетами. Изучена кинетика полимеризации и свойства полученных полимеров. Исследования реологического и термического поведения полученных линейных ПАН показали их потенциальную способность к волокнообразованию, а физико-механические свойства волокна не уступают свойствам волокна, полученного из коммерческого ПАН GF.

3.2. Синтез и исследование свойств разветвленных (со)полимеров акрилонитрила, получаемых анионной полимеризацией акрилонитрила под действием иницирующих систем на основе бициклического третичного амина и низших окисей олефинов.

С целью исследования влияния типа окиси олефинов и соотношения компонентов иницирующих систем на кинетические закономерности полимеризации АН для каждого типа окиси олефина (окиси этилена – ОЭ, пропилена – ОП, бутилена – ОБ) были поставлены серии экспериментов, в которых варьировалась концентрация окиси при неизменной концентрации остальных реагентов (АН, ДАБКО), а также серия с варьированием концентрации ДАБКО при условии постоянства содержания окиси и АН (таблицы 5-7).

Таблица 5 – Влияние соотношения компонентов иницирующей системы ДАБКО-ОЭ на константу скорости полимеризации АН. $C_{АН} = 5$ моль/л, растворитель ДМСО, $T = 23$ °С. $C_{H_2O} = 0,0082$ моль/л*

№ оп.	$C_{изм.компл.},^{**}$ моль/л	$k \cdot 10^5,$ $с^{-1}$	Конверсия, %
Фиксированная концентрация ОЭ = 0,06 моль/л			
10	0,07 (ДАБКО)	16	99
11	0,09	135	99
12	0,20	290	99
13	0,29	320	83
Фиксированная концентрация ДАБКО = 0,02 моль/л			
14	0,02 (ОЭ)	2	90
15	0,15	22	100
16	0,56	85	96

Таблица 6 – Влияние соотношения компонентов иницирующей системы ДАБКО-ОП на константу скорости полимеризации АН. $C_{АН} = 5$ моль/л, растворитель ДМСО, $T = 23$ °С, $C_{H_2O} = 0,0082$ моль/л

№ оп.	$C_{изм.компл.},$ моль/л	$k \cdot 10^5,$ $с^{-1}$	Конверсия, %
Фиксированная концентрация ОП = 0,06 моль/л			
17	0,07 (ДАБКО)	7	77
18	0,20	17	90
19	0,28	30	100
Фиксированная концентрация ДАБКО = 0,02 моль/л			
20	0,02 (ОП)	0,2	80
21	0,22	10	82
22	0,54	38	98

Здесь и далее:

* Реакции проведены в вакууме

**Концентрация изменяющегося компонента иницирующей системы

Эффективные константы скорости полимеризации АН под действием изучаемых иницирующих систем (табл. 5-7) определяли из анаморфоз кинетических кривых расходования мономера, имеющих вид линейной зависимости

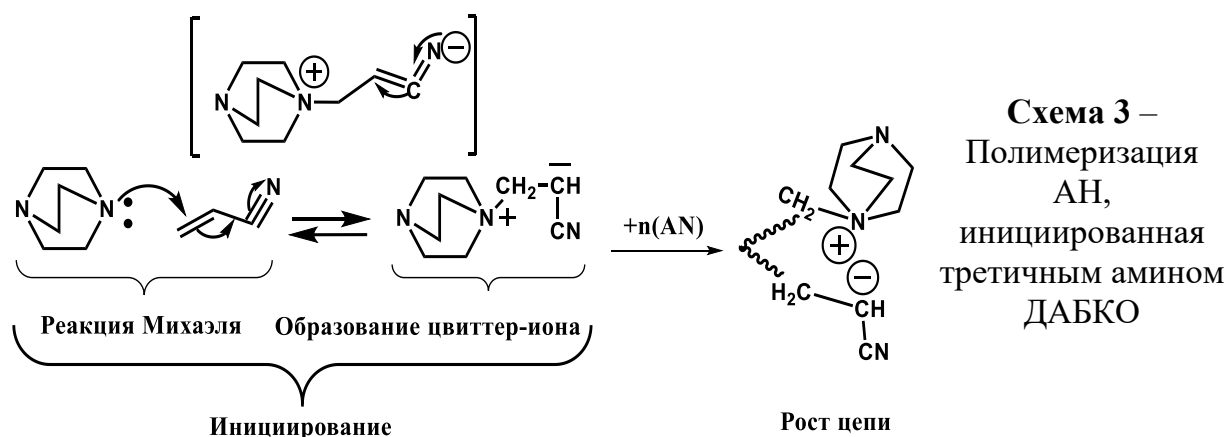
в координатах уравнения первого порядка при изменении исследуемых условий полимеризации (ошибка определения констант скорости составляет $\pm 5\%$).

Таблица 7 – Влияние соотношения компонентов иницирующей системы ДАБКО-ОБ на константу скорости полимеризации АН. $C_{АН} = 5$ моль/л, растворитель ДМСО, $T = 23$ °С, $C_{H_2O} = 0,0082$ моль/л

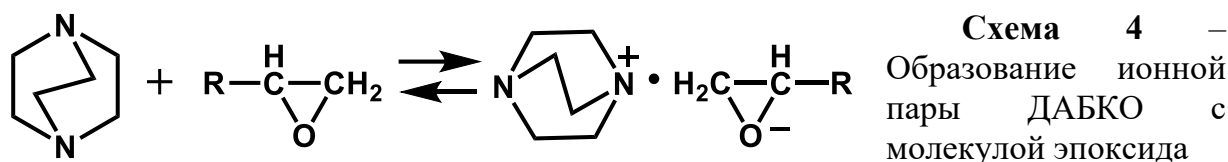
№ оп.	$C_{изм.компл.}$, моль/л	$k \cdot 10^5$, с ⁻¹	Конверсия, %	№ оп.	$C_{изм.компл.}$, моль/л	$k \cdot 10^5$, с ⁻¹	Конверсия, %
Фиксированная концентрация ОБ = 0,06 моль/л				Фиксированная концентрация ДАБКО = 0,02 моль/л			
23	0,02 (ДАБКО)	3	95	26	0,02 (ОБ)	1	81
24	0,09	13	96	27	0,12	4	79
25	0,20	40	99	28	0,44	12	97

Наибольшую активность проявляет иницирующая система на основе ОЭ, при этом различие в активности проявляется тем в большей степени, чем больше избыток одного из компонентов иницирующей системы. Снижение активности инициатора при переходе от ОЭ к ОП или ОБ связано, по всей вероятности, с увеличением длины алкильного заместителя в составе рассматриваемых окисей.

Подробные ЯМР-исследования реакционных смесей АН-ДАБКО и АН-ДАБКО-ОЭ, свидетельствующие об отсутствии встраивания ОЭ в цепь полимера, позволили уточнить ранее предложенную в коллективе лаборатории, где выполнялась данная диссертационная работа, схему полимеризации АН под действием системы ДАБКО-ОЭ, предполагающую образование цвиттер-иона с участием ОЭ. Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют, что реакция анионной полимеризации АН в случае использования в качестве инициаторов смеси ДАБКО-ОЭ, как и при полимеризации в присутствии третичных аминов ДАБКО и ДБУ в отсутствие окиси (раздел 3.1, **схема 2**), протекает в соответствии со **схемой 3**.



Роль окиси этилена при этом, возможно, заключается в образовании каталитического комплекса с ДАБКО, ускоряющего реакцию полимеризации и способствующего протеканию передачи цепи на полимер, который представляет собой ионную пару, образующуюся за счет перераспределения зарядов без раскрытия эпоксидного цикла (**схема 4**):



Доказательством ускоряющего влияния окисей является сопоставление кинетических кривых реакции полимеризации АН в присутствии иницирующих систем ДАБКО и ДАБКО-низшие окиси (ОЭ, ОП и ОБ) (рис. 6). Видно, что значения конверсии при сопоставимых концентрациях амина и сопоставимых временах реакции ниже в случае использования только ДАБКО.

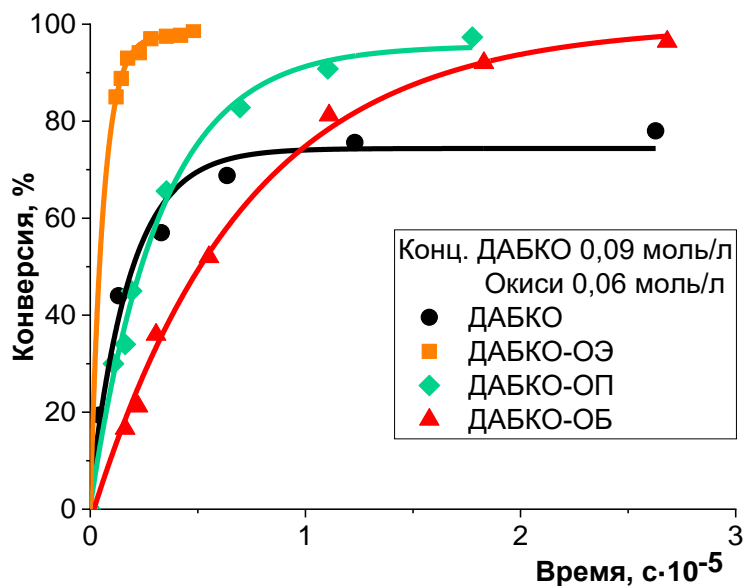


Рисунок 6 – Кинетические кривые полимеризации АН под действием ДАБКО и смесей ДАБКО с низшими окисями (ОЭ, ОП и ОБ). Концентрация ДАБКО 0,09 моль/л, концентрация окисей олефинов 0,06 моль/л. Опыты из табл. 5-7 текущего раздела и табл. 3 раздела 3.1

Таблица 8 – Влияние соотношения компонентов иницирующей системы ДАБКО-ОЭ на характеристики ПАН. $C_{АН} = 5$ моль/л, растворитель ДМСО, $T = 23$ °С, $C_{H_2O} = 0,0082$ моль/л

№ оп.	$C_{изм.компл.}$, моль/л	Конверсия, %	$DB \pm 0,04$	M_n	M_w/M_n
Фиксированная концентрация ОЭ = 0,06 моль/л					
10	0,07 (ДАБКО)	99	0,20	770 000	2,80
11	0,09	99	0,34	270 000	5,19
12	0,20	99	0,39	65 000	5,05
13	0,29	83	0,40	81 000	5,44
Фиксированная концентрация ДАБКО = 0,02 моль/л					
14	0,02 (ОЭ)	90	0,23	700 000	3,32
15	0,15	100	0,22	540 000	5,67
16	0,56	96	0,29	96 000	6,62

Доказательством высказанного предположения о том, что комплекс ДАБКО-ОЭ способствует протеканию передачи цепи на полимер, являются ЯМР-исследования образующихся полимеров, свидетельствующие о наличии разветвлений в структуре полимерной цепи ПАН. Можно видеть (табл. 8-10), что во всех случаях при использовании иницирующих систем ДАБКО-окись олефина образуются преимущественно разветвленные и сверхразветвленные полимеры

(средняя степень разветвления $DB \sim 0,2-0,4$). Отметим, что, как было указано выше, для сверхразветвленных полимеров $DB \sim 0,33$.

Таблица 9 – Влияние соотношения компонентов иницирующей системы ДАБКО-ОП на характеристики ПАН. $C_{АН} = 5$ моль/л, растворитель ДМСО, $T = 23$ °С, $C_{H_2O} = 0,0082$ моль/л

№ оп.	$C_{изм.комп.}$, моль/л	Конверсия, %	$DB \pm 0,04$	M_n	M_w/M_n
Фиксированная концентрация ОП = 0,03 моль/л					
17	0,07 (ДАБКО)	77	0,30	1 060 000	4,16
18	0,20	90	0,32	820 000	3,60
19	0,28	100	0,37	190 000	5,72
Фиксированная концентрация ДАБКО = 0,02 моль/л					
20	0,02 (ОП)	80	0,23	400 000	5,77
21	0,22	82	0,24	280 000	8,76
22	0,54	98	0,19	260 000	9,67

Таблица 10 – Влияние соотношения компонентов иницирующей системы ДАБКО-ОБ на характеристики ПАН. $C_{АН} = 5$ моль/л, растворитель ДМСО, $T = 23$ °С, $C_{H_2O} = 0,0082$ моль/л

№ оп.	$C_{изм.комп.}$, моль/л	Конверсия, %	$DB \pm 0,04$	M_n	M_w/M_n
Фиксированная концентрация ОБ = 0,03 моль/л					
23	0,02 (ДАБКО)	95	0,27	1 250 000	2,80
24	0,09	96	0,31	910 000	3,82
25	0,20	99	0,31	850 000	5,30
Фиксированная концентрация ДАБКО = 0,02 моль/л					
26	0,02 (ОБ)	81	0,17	920 000	2,11
27	0,12	79	0,24	1 500 000	3,75
28	0,44	97	0,27	230 000	7,90

В работе впервые проведена оценка влияния присутствующей в реакционной смеси влаги на кинетику полимеризации АН и его строение.

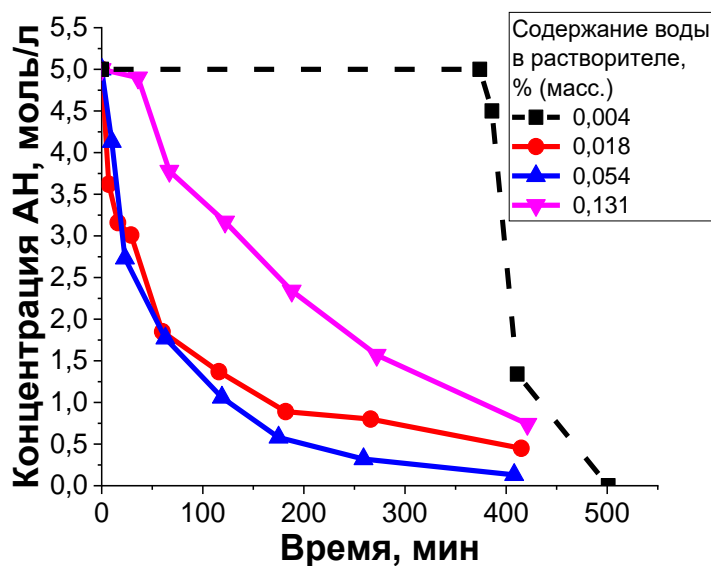


Рисунок 7 – Кинетические кривые полимеризации АН при разном содержании воды в ДМСО. Иницирующая система ДАБКО-ОЭ, $C_{АН} = 5,0$ моль/л, $C_{ДАБКО} = C_{ОЭ} \sim 0,035$ моль/л, растворитель ДМСО ($C = 9,4$ моль/л), $T = 23$ °С

Кинетические кривые полимеризации АН под действием системы ДАБКО-ОЭ (рис. 7) демонстрируют, что при минимальном содержании влаги в реакционной среде (0,004 % масс.) наблюдается значительный (порядка 7 часов) индукционный период. Увеличение концентрации воды более чем в 4 раза приводит к его нивелированию.

Из приведенных данных также следует, что существует оптимальный интервал содержания влаги в системе (приблизительно 0,018-0,054 % масс. или 0,01-0,03 моль/л), сопоставимый с концентрацией ДАБКО, обуславливающий возрастание скорости полимеризации по сравнению с минимальной ее концентрацией (0,004 % масс.); при дальнейшем увеличении концентрации воды скорость расходования мономера снижается (рис. 7, табл. 11).

Можно предположить, что при таком содержании воды она дополнительно с окисью этилена стабилизирует цвиттер-ионы – активные центры полимеризации, о чем свидетельствует и максимальная молекулярная масса образующихся в этих случаях разветвленных ПАН. Избыток воды приводит, вероятно, к гибели части активных центров. Отметим, что это предположение требует дальнейших детальных исследований.

Видно также (табл. 11), что увеличение содержания влаги провоцирует рост числа разветвлений в полимерной цепи, а молекулярная масса ПАН максимальна при вышеуказанном оптимальном интервале концентраций воды в реакционной системе.

Таблица 11 – Влияние воды на кинетику полимеризации АН и характеристики ПАН, полученного в присутствии системы ДАБКО-ОЭ. $C_{АН} = 5,0$ моль/л, $C_{ДАБКО} = C_{ОЭ} \sim 0,035$ моль/л, ДМСО, $T = 23$ °С

№ оп.	Содержание воды, моль/л	Конверсия мономера, % (за сутки)	DB±0,04	M_n	M_w/M_n
29	0,03	100	0,18	220 000	10,40
30	0,067	91	0,27	1 320 000	8,30
31	0,133	97	0,23	1 190 000	3,10
32	0,97	85	0,44	80 000	10,76

Термическое поведение ПАН, полученных под действием иницирующих систем ДАБКО - низшие окиси олефинов, характеризуется одним пиком тепловыделения, как и при использовании иницирующих систем на основе только третичных аминов.

Таблица 12 – Результаты ДСК исследований полимеров АН, полученных под действием ДАБКО – низшие циклические окиси. $C_{АН} = 5$ моль/л, $C_{ДАБКО} = 0,02$ моль/л, $C_{окиси} = 0,02$ моль/л, $C_{H_2O} = 0,017$ масс.%, $T = 23$ °С

№ опыта*	Тип окиси	DB	M_n	M_w/M_n	$T_{нач}$ °С	$T_{кон}$ °С	$T_{пик}$ °С	ΔH , Дж/г
14	ОЭ	0,23	700 000	3,32	275,6	294,1	284,4	481,5
20	ОП	0,23	400 000	5,77	282,7	301,7	291,4	423,5
26	ОБ	0,17	920 000	2,11	286,0	294,4	290,0	520,0
36**	ОП	0,65	19 000	9,37	276,4	293,9	284,4	481,5
ПАН GF	-	-	80 000	1,48	294,0	319,7	308,3	741,9

* Номера опытов соответствуют номерам в табл. 8-10, ** $C_{H_2O} = 0,1$ масс.%

Реологические свойства. Все исследованные растворы ПАН, полученные в присутствии систем ДАБКО-окись олефина, являются вязкими жидкостями со значениями сдвиговой вязкости свыше 200 Па·с (**рис. 8а**). Низкую вязкость раствора образца 36 в ДМСО можно объяснить, по всей вероятности, более высокими значениями параметра разветвленности и низкой ММ полимера 36 (**табл. 16**). Как следует из **рис. 8б**, где приведены зависимости, характеризующие вязкоупругие свойства растворов, характер зависимостей динамических модулей меняется для растворов 20 и 14, для которых выполняется неравенство $G'' < G'$, что может указывать на способность данных растворов полимеров к волокнообразованию.

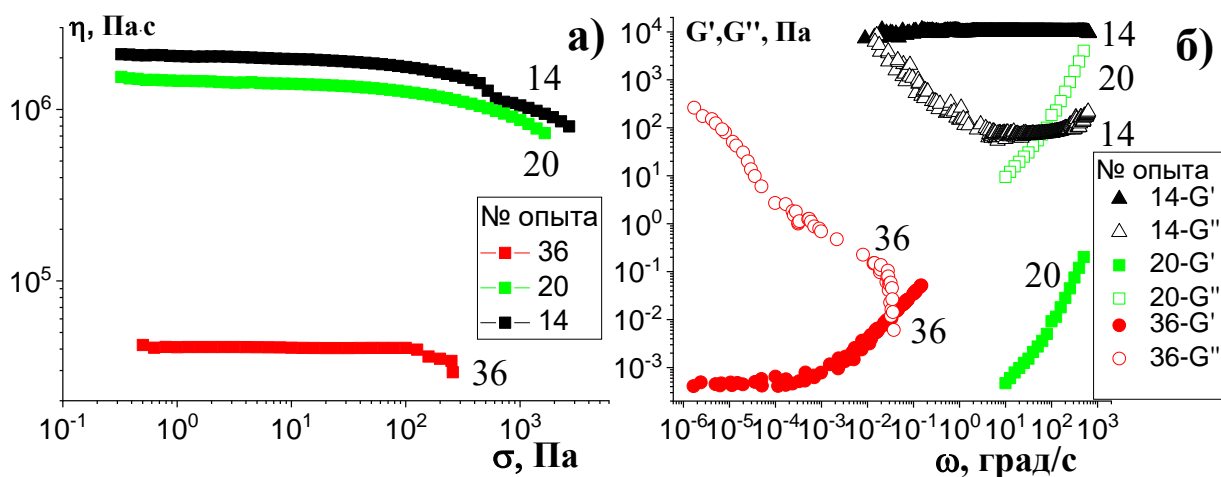


Рисунок 8 – а) зависимость сдвиговой вязкости растворов ПАН от напряжения сдвига; б) частотные зависимости модулей упругости и потерь для исследуемых растворов (номера кривых соответствуют номерам опытов в **табл. 12**). $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$

В ходе исследования **сополимеризации** акрилонитрила с кислородсодержащими мономерами акрилового ряда на примере метилакрилата (МА) и этилакрилата (ЭА) изучено влияние соотношения мономеров и их общей концентрации, общей концентрации системы ДАБКО-ОЭ, концентрации этиленоксида, температуры полимеризации на состав сополимеров и интенсивность протекания передачи цепи на полимер. Во всех случаях, кроме исследования влияния соотношения мономеров на характеристики сополимеров, в реакционной смеси поддерживалась концентрация МА (или ЭА), составляющая величину, близкую к 10 % от концентрации АН.

Установлено, что при анионной сополимеризации АН и МА, а также АН и ЭА реакционная способность АН, МА и ЭА примерно равны при мольной доле последних от 0 до 0,1. В остальных случаях активность АН выше, и образующиеся сополимеры обеднены тем или иным акрилатом. Определенные графическим методом Файнмена-Росса константы сополимеризации АН с МА и ЭА, составляющие примерно 1,2 для АН и 0,2 для акрилатов, также свидетельствуют о том, что исследованные сомономеры являются менее реакционноспособными, чем АН в случае, когда их мольная доля в реакционном растворе выше 0,1.

Следует отметить, что, как и при гомополимеризации АН в присутствии системы ДАБКО-окись олефина, при сополимеризации АН с исследованными мономерами акрилового ряда образуются преимущественно *разветвленные и*

сверхразветвленные полимеры, что подтверждается результатами ЯМР-исследований.

В плане исследования **термического поведения** сополимеров АН установлено, что температура циклизации сополимеров ниже, чем у гомополимеров АН при одинаковой степени разветвления. Также было установлено, что небольшие добавки ЭА оказывают более значительное влияние на термическое поведение полимера, чем МА. Введение в состав ПАН мономеров МА и ЭА оказывает влияние не только на термическое поведение полимеров, но и на **реологические свойства** растворов на их основе в ДМСО. Они демонстрируют более низкие значения сдвиговой вязкости относительно растворов полимеров без акрилатных звеньев и также проявляют ньютоновское поведение во всем исследуемом диапазоне скоростей.

Подводя итоги раздела, можно отметить, что в результате исследования закономерностей анионной (со)полимеризации акрилонитрила в присутствии систем ДАБКО-окись олефина предложена схема ее протекания, установлено ускоряющее влияние окиси олефина и впервые исследовано влияние воды на кинетику полимеризации. Изменение условий реакции полимеризации (соотношение ДАБКО-окись, тип окиси, концентрация иницирующей системы, содержание воды) является инструментом регулирования характеристик образующихся разветвленных и сверхразветвленных (со)полимеров.

3.2.3 Синтез разветвленного полиакрилонитрила, получаемого анионной полимеризацией акрилонитрила под действием четвертичного аммониевого основания

Для проведения анионной полимеризации АН впервые в качестве инициатора предложен гидроксид тетраэтиламмония (ТЭАГ). Предположительно, реакция иницирования полимеризации основана на взаимодействии четвертичного аммониевого основания ТЭАГ с АН, а механизм, вероятно, аналогичен с механизмом взаимодействия третичных аминов с АН:

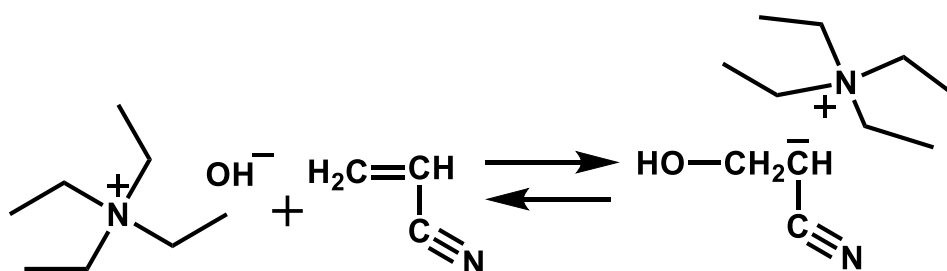


Схема 5 –
Реакция
иницирования
анионной
полимеризации
АН под
действием
ТЭАГ

ЯМР-анализ свидетельствует об образовании в результате полимеризации АН в присутствии ТЭАГ полимеров *разветвленного и сверхразветвленного строения*. Видно, что показатель степени разветвления DB растет с ростом концентрации инициатора (**табл. 13**). Передача цепи на полимер, по-видимому, протекает в результате атаки инициатором «кислого» водорода полимерной цепи ПАН. Исследование методом ДСК **термического поведения** ПАН, синтезированных в присутствии ТЭАГ, демонстрирует смещение пика тепловыделения в область более низких температур и снижение теплового эффекта термической циклизации по сравнению с линейным ПАН GF.

Таблица 13 – Гомополимеры АН, полученные в присутствии ТЭАГ. $C_{АН} = 5,0$ моль/л, $C_{H_2O} = 0,004$ масс. %, ДМСО, $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$

№	$C_{ТЭАГ}$, моль/л	$DB \pm 0,04$	Конверсия*, %	M_n	M_w	M_w/M_n
58	0,005	0,21	89,0	1 800 000	3 940 000	2,35
59	0,012	0,33	62,2	487 000	1 340 000	2,75
60	0,025	0,51	41,2	39 000	123 000	3,15

* за 20 часов

Реологическое поведение 20%-ых растворов ПАН в ДМСО изучено при температуре $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 9). Можно отметить, что раствор образца 59 в области низких значений сдвиговой вязкости не проявляет ньютоновского поведения и близок по параметрам к ПАН GF, однако при переходе к области с более высоким значением сдвиговой вязкости исследуемый раствор начинает вести себя как ньютоновская жидкость.

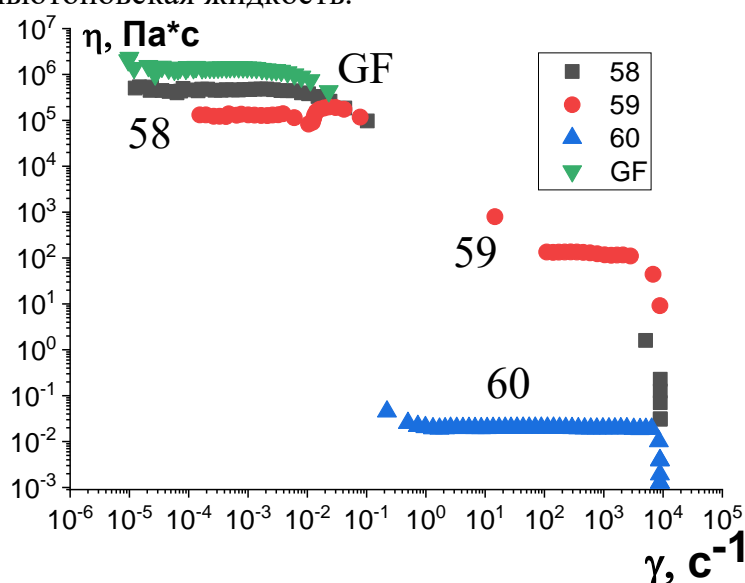


Рисунок 9 – Кривые вязкости растворов ПАН, синтезированных в присутствии ТЭАГ, в ДМСО (номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 13)

Таким образом, использование впервые предложенного для анионной полимеризации инициатора ТЭАГ приводит к образованию полимеров разветвленного строения, степень разветвления и молекулярная масса которых зависит от концентрации ТЭАГ.

3.3 Реологические свойства смесевых растворов на основе линейного и разветвлённого полиакрилонитрила

В подразделе представлены результаты исследования реологического поведения бинарных смесей разветвленного р-ПАН ($DB = 0,57$, $M_n = 11500$, $M_w/M_n = 2,4$) и линейного л-ПАН (АН316020; состав сополимера: 93,9% акрилонитрил, 5,8% метилакрилат, 0,3% метилсульфонат, $M_n = 80000$, $M_w/M_n = 1,5$).

В первой серии экспериментов суммарная концентрация ПАН в растворе была постоянной (40 масс. %) при этом изменялось соотношение р-ПАН и л-ПАН от 20/80 до 60/40. Следует отметить, что такая высокая концентрация раствора выбрана в связи с тем, что при более низких значениях технически сложно провести с достаточной точностью измерения вязкости (они будут на уровне чувствительности прибора).

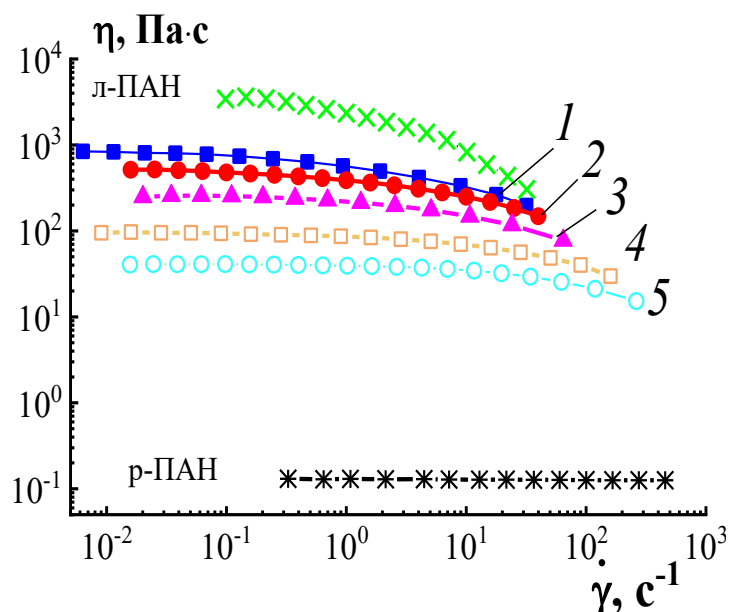


Рисунок 10 – Кривые течения 40%-ных растворов р-ПАН и л-ПАН в ДМСО. Соотношение компонентов р-ПАН/л-ПАН – 20/80 (1), 30/70 (2), 40/60 (3), 50/50 (4), 60/40 (5). $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Раствор р-ПАН в ДМСО демонстрирует (рис. 10) низкие значения сдвиговой вязкости и проявляет ньютоновское поведение во всём исследуемом диапазоне скоростей. Добавление высокомолекулярного линейного полимера л-ПАН закономерно приводит к росту сдвиговой вязкости. Кроме того, характер кривых течения претерпевает изменения. Вязкость остаётся постоянной лишь в ограниченной области низких скоростей сдвига. При некотором значении скорости сдвига (тем меньшим, чем выше концентрация л-ПАН в растворе) наблюдается переход к неньютоновскому течению. Выраженное неньютоновское поведение регистрируется и для раствора л-ПАН.

Во второй серии экспериментов изучено влияние двух параметров – увеличение концентрации линейного ПАН при соответствующем снижении доли разветвленного ПАН относительно линейного. Для этого была приготовлена серия растворов линейного ПАН в ДМСО и такого же раствора с добавлением в него разветвленного полимера (табл. 14).

Таблица 14 – Соотношение компонентов смесевых растворов. Концентрация линейного полимера постоянна.

№	Доля л-ПАН относительно ДМСО, масс. %	Доля р-ПАН относительно раствора л-ПАН в ДМСО	Соотношение компонентов в растворе, р-ПАН/л-ПАН. %
Л20	20	0	0 / 100
РЛ20		24	60 / 40
Л25	25	0	0 / 100
РЛ25		20	50 / 50
Л29	29	0	0 / 100
РЛ29		16	40 / 60
Л32	32	0	0 / 100
РЛ32		12	30 / 70
Л35	35	0	0 / 100
РЛ35		8	20 / 80

Характеристики смесевых растворов были сопоставлены с данными, полученными для раствора л-ПАН. Пары для сравнения подбирали таким образом,

чтобы соотношение л-ПАН/ДМСО в смесевом и не в смесевом растворе было одинаковым. Значения наибольшей ньютоновской («нулевой») сдвиговой вязкости, полученные для смесевых растворов, были сопоставлены с полученными для растворов л-ПАН в ДМСО (**рис. 11**). Как видно из сопоставления кривых 1 и 2, введение в раствор высокоразветвлённого полимера увеличивает вязкость раствора относительно исходного раствора, при этом вязкость трехкомпонентной смеси снижается пропорционально увеличению доли р-ПАН относительно той же концентрации раствора линейного ПАН (кривая 1).

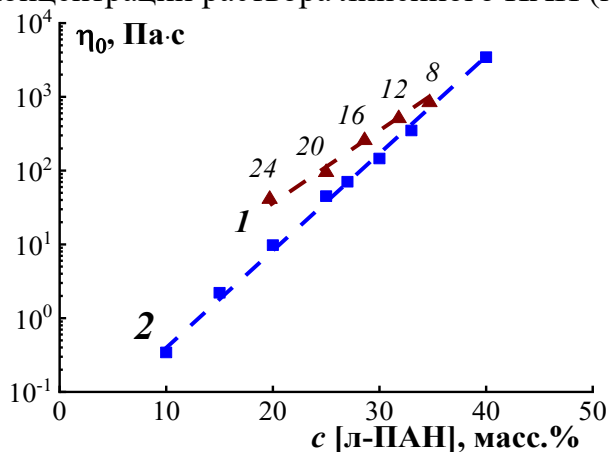


Рисунок 11 — Зависимость «нулевой» сдвиговой вязкости растворов от соотношения линейного и разветвленного полимеров при общей концентрации растворов 40 мас. % (1) и концентрационная зависимость вязкости растворов л-ПАН (2). На зависимости 1 показаны доли р-ПАН (мас. %) в трехкомпонентных смесях относительно л-ПАН в ДМСО.

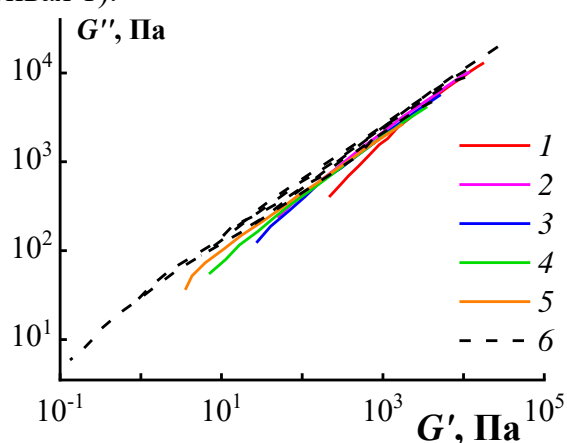


Рисунок 12 — Модули упругости и потери в координатах Коула-Коула для смесевых растворов л-ПАН/р-ПАН/ДМСО (1–5) и растворов л-ПАН/ДМСО (6) (угол наклона 0.6). Доля линейного полимера относительно растворителя в смесевых растворах: 1 – 35, 2 – 32, 3 – 29, 4 – 25, 5 – 21 %.

Для получения дополнительной информации о влиянии разветвлённого полимера на поведение смесевых растворов л-ПАН/р-ПАН/ДМСО частотные зависимости G' и G'' были построены в координатах Коула-Коула. Как правило, зависимость $\log G' - \log G''$ позволяет оценить гомогенность и полидисперсность полимерных систем. Для совместимых систем кривая $\log G' - \log G''$ не должна зависеть от изменения состава. Результаты сравнения смесевых растворов представлены на **рис. 12**. Практически для всех концентраций растворов л-ПАН/ДМСО соблюдается единая зависимость. Для смесевых растворов л-ПАН/р-ПАН/ДМСО наблюдаются отклонения от обобщённой кривой. Эти данные могут поставить вопрос об ограниченной совместимости линейного и разветвленного полимеров, по крайней мере, в варианте микрофазового расслоения. В дальнейшем, есть смысл вернуться к этому вопросу.

Микрофотографии поперечных сколов пленок, приготовленных из линейного ПАН и из смеси линейного и разветвленного ПАН в соотношении 1:1, представлены на **рис. 13**.

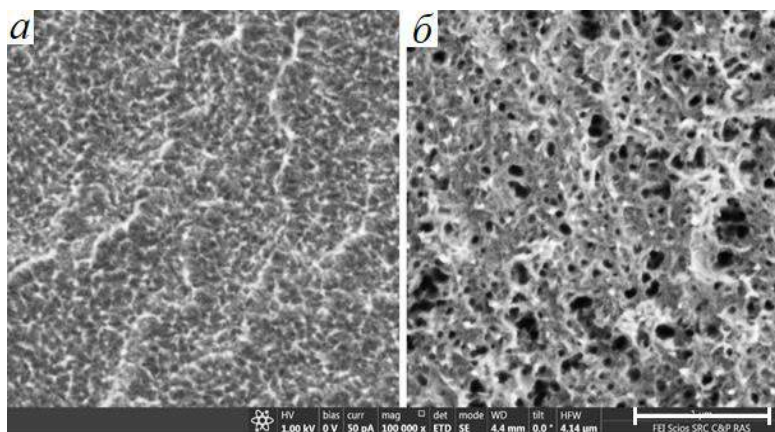


Рисунок 13 – РЭМ-микрофотографии поперечного скола пленок: *а* – л-ПАН, *б* – смесь л-ПАН и р-ПАН в соотношении 1:1. Размер отрезка соответствует 1 мкм.

Пленка, отлитая из линейного полимера, представляет собой плотную и монолитную структуру без видимых дефектов и заметных пор. Можно видеть надмолекулярные образования, открывшиеся при хрупком сколе (**рис. 15а**). Морфология смесевой пленки (**рис. 15б**) кардинально отличается, представляя собой губчатую структуру с большим количеством пор, с размерами 17–150 нм. Полученные данные позволяют прогнозировать, что транспортные свойства пленок должны быть различными, причем это касается как проницаемости, так и селективности. Тестирование этих характеристик на различных бинарных смесях газов планируется провести в ближайшее время.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что использование в качестве инициаторов анионной полимеризации акрилонитрила третичных бициклических аминов ДАБКО и ДБУ приводит к образованию линейных ПАН с высокой молекулярной массой от десятков тысяч до миллиона, показавших способность к волокнуобразованию. Свойства сформованного волокна – прочность 600 МПа; удлинение 11 %; модуль упругости 19 ГПа – не уступают свойствам волокна из коммерческого ПАН.

2. Впервые определены оптимальные соотношения концентраций воды и инициаторов третичных бициклических аминов $[H_2O]/[Амин] < 0,6$ в реакционной системе для получения линейных полимеров акрилонитрила, обладающих волокнуобразующими свойствами.

3. Уточнен механизм анионной (со)полимеризации акрилонитрила под действием иницирующих систем ДАБКО-окись олефинов. Роль окиси олефина заключается в образовании каталитического комплекса с ДАБКО, ускоряющего реакцию полимеризации и способствующего протеканию передачи цепи на полимер с образованием разветвленных и сверхразветвленных (со)полимеров. Показана возможность получения разветвленных сополимеров АН с метил- и этилакрилатом.

4. Впервые исследовано влияние воды на кинетику реакции полимеризации акрилонитрила под действием иницирующих систем ДАБКО-окись олефинов и свойства полимеров. Установлено, что существует оптимальный интервал содержания влаги в системе (0,01-0,03 моль/л), обуславливающий возрастание скорости полимеризации по сравнению с минимальной ее концентрацией (0,002 моль/л). Показано, что увеличение содержания влаги провоцирует рост числа разветвлений в полимерной цепи.

5. Впервые установлена возможность использования четвертичного аммониевого основания ТЭАГ в качестве инициатора анионной полимеризации

акрилонитрила, предложен механизм ее протекания. Показано, что при этом образуются полимеры разветвлённого и сверхразветвлённого строения.

6. Установлено, что увеличение доли разветвлённого ПАН, полученного анионной полимеризацией под действием системы ДАБКО-ОЭ, в бинарных смесях с линейным ПАН в растворах ДМСО приводит к пропорциональному снижению вязкости в системе. Морфология пленок, полученных из растворов таких смесей, представляет собой губчатую структуру с большим количеством пор, с размерами 17–150 нм, что указывает на их ожидаемые транспортные (мембранные) свойства.

ПУБЛИКАЦИИ

Статьи:

1. Tarasov A.E., Grishchuk A.A., Karpov S.V., **Podval'naya Y.V.**, Chernyak A.V., Garifulin N.O., Badamshina E.R. Study of the Formation of Hyperbranched Polyacrylonitrile Under the Action of a New Initiating System Based on Bicyclic Tertiary Amine and Ethylene Oxide // Polymer Science, Series B, 2020, Vol. 62, Is. 2, p. 85-93.
2. Tarasov A.E., Grishchuk A.A., Karpov S.V., **Podval'naya Y.V.**, Chernyak A.V., Badamshina E.R., Korchagina S.V. Anionic Copolymerization of Acrylonitrile with Methyl Acrylate Under the Action of a Novel Initiating System Based on a Bicyclic Tertiary Amine and Ethylene Oxide // Russian Journal of Applied Chemistry, 2020, Vol. 93, Is. 7, p. 1009-1018.
3. **Podvalnaya Y.V.**, Tarasov A.E., Grishchuk A.A., Chernyayev D.A., Badamshina E.R. Anionic Copolymerization of Acrylonitrile with Ethyl Acrylate Under the Action of the Initiating System of 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane – Ethylene Oxide // Key Engineering Materials, 2021, Vol. 899, p. 226-231.
4. Mironova M.V., Tarasov A.E., Kuzin M.S., Skvortsov I.Yu., Arkharova N.A., **Podval'naya Yu.V.**, Grishchuk A.A., Badamshina E.R., Kulichikhin V.G. Rheological and Relaxational Properties of Mixed Solutions Based on Linear and Highly Branched Polyacrylonitrile // Polymer Science, Series A, 2022, Vol. 64, p. 354-365.

Тезисы докладов:

1. Особенности реологического поведения растворов смесей линейного и сверхразветвлённого полиакрилонитрилов / М. В. Миронова, **Ю. В. Подвальная**, А. Е. Тарасов [и др.] // 30 Симпозиум по реологии : Сборник тезисов докладов, Тверь, 26 сентября – 02 2021 года. – Москва, Россия: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 2021. – С. 115.
2. Влияние воды на кинетику анионной полимеризации акрилонитрила и структуру полученного полимера / **Ю. В. Подвальная**, А. Е. Тарасов, А. А. Гришук, Э. Р. Бадамшина // Научные школы большой химической физики : Сборник тезисов Всероссийской школы молодых ученых к 125-летию со дня рождения Н.Н. Семенова, 90-летию ФИЦ ХФ РАН, 65-летию ИПХФ РАН, Черноголовка, 29–03 ноября 2021 года / Отв. редактор М.П. Березин. – Москва; Черноголовка: Институт проблем химической физики РАН, 2021. – С. 128.
3. Исследование свойств сополимеров полиакрилонитрила с этилакрилатом, полученные под действием иницирующей системы анионного типа / **Ю. В. Подвальная**, А. Е. Тарасов, А. А. Гришук, Э. Р. Бадамшина // 30 Симпозиум по реологии : Сборник тезисов докладов, Тверь, 26 сентября – 02 2021 года. – Москва, Россия: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 2021. – С. 149-150.

4. Кинетика анионной полимеризации акрилонитрила под действием иницирующих систем, не содержащих металлов / **Ю. В. Подвальная**, А. Е. Тарасов, А. А. Грищук, Э. Р. Бадамшина // Всероссийский симпозиум с международным участием «Физика и химия процессов и материалов: от идей к современной технике и технологии», посвященный 125-летию со дня рождения академика Н.Н. Семёнова: Сборник тезисов, 26-28 апреля 2021. Санкт-Петербург, Россия. СПб.: ООО Издательство «ЛЕМА». ISBN 978-5-93634-068-0. 2021. С. 40.
5. Анионная сополимеризация акрилонитрила с метилакрилатом под действием бициклического третичного амина и этиленоксида / **Ю. В. Подвальная**, А. Е. Тарасов, А. А. Грищук, Э. Р. Бадамшина // Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ "Полимеры-2020" : Сборник тезисов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции, Москва, 09–13 ноября 2020 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью «МЕСОЛ», 2020. – С. 152.
6. Изучение кинетики полимеризации акрилонитрила под действием иницирующей системы 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан - пропиленоксид / **Ю. В. Подвальная**, А. Е. Тарасов, А. А. Грищук, Э. Р. Бадамшина // Новые полимерные композиционные материалы : Материалы XVI Международной научно-практической конференции, Нальчик, 07–11 октября 2020 года. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2020. – С. 376-379.
7. Термическое поведение разветвленного полиакрилонитрила / А. Е. Тарасов, **Ю. В. Подвальная**, Н. О. Гарифуллин [и др.] // Новые полимерные композиционные материалы : Материалы XVI Международной научно-практической конференции, Нальчик, 07–11 октября 2020 года. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2020. – С. 429-432.
8. Анионная полимеризация акрилонитрила под действием бициклического третичного амина и пропиленоксида / **Ю. В. Подвальная**, А. Е. Тарасов, А. А. Грищук, Э. Р. Бадамшина // Новые материалы и перспективные технологии : Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием, Москва, 23–27 ноября 2020 года. Том 2. – Москва: Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР), 2020. – С. 327-328.
9. Исследование процессов формирования высоко-разветвленного полиакрилонитрила / Э. Р. Бадамшина, А. Е. Тарасов, А. А. Грищук, С. В. Карпов, **Ю. В. Подвальная** // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : Сборник тезисов в 6 томах, Санкт-Петербург, 09–13 сентября 2019 года. Том 1. – Санкт-Петербург: Оргкомитет XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 2019. – С. 65.
10. Влияние условий реакции на анионную сополимеризацию акрилонитрила и метилакрилата / **Ю. В. Подвальная** // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс]. – М: МАКС Пресс, 2019. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – Систем. требования: ПК с процессором 486+; Windows 95; дисковод DVD-ROM; Adobe Acrobat Reader. – 1600 Мб. – 11000 экз. ISBN 978-5-317-06100-5. С. 196.
11. Полиакрилонитрил, полученный анионной полимеризацией, как технологическая добавка к прекурсор углеродного волокна / Э. Р. Бадамшина, А. Е. Тарасов, А. А. Грищук, С. В. Карпов, **Ю. В. Подвальная** // Новые полимерные композиционные материалы : Материалы XV Международной научно-практической

конференции, Нальчик, 03–07 июля 2019 года. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2019. – С. 49-53.

12. Определение состава сополимера акрилонитрила с метилакрилатом и конверсии мономера методом ИК-спектроскопии / **Ю. В. Подвальная**, В. П. Лодыгина, А. А. Грищук, Э. Р. Бадамшина // Новые полимерные композиционные материалы : Материалы XV Международной научно-практической конференции, Нальчик, 03–07 июля 2019 года. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2019. – С. 317-320.