

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

На правах рукописи

Подвальная Юлия Витальевна

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

1.4.7 – высокомолекулярные соединения
(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Бадамшина Э. Р.

Черноголовка – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Линейный полиакрилонитрил – синтез, свойства, применение	14
1.1.1 Радикальная полимеризация акрилонитрила	14
1.1.1.1 Механизмы радикальной полимеризации акрилонитрила	15
1.1.1.2 Сополимеры акрилонитрила, синтезируемые радикальной полимеризацией. Свойства и применение	24
1.1.2 Методы проведения полимеризации акрилонитрила	27
1.1.3 Анионная полимеризация акрилонитрила	31
1.1.4 Свойства и применение линейных (со)полимеров акрилонитрила	37
1.1.4.1 Белые волокна на основе полиакрилонитрила как прекурсоры углеволокна	37
1.1.4.2 Углеродные/черные волокна на основе полиакрилонитрила	42
1.2 Сверхразветвлённый полиакрилонитрил – синтез, свойства, применение ...	46
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	51
2.1 Исходные вещества	51
2.2 Методика приготовления образцов и проведения полимеризации	52
2.3 Методы исследования	54
2.3.1 Кинетические исследования полимеризации АН	54
2.3.2 Изучение молекулярно-массовых характеристик полимеров методом гель-проникающей хроматографии	56
2.3.3 Изучение тепловых эффектов методом дифференциальной сканирующей калориметрии	57
2.3.4 Исследование реологических характеристик полученных (со)полимеров ПАН в растворе ДМСО	58
2.3.5 Изучение состава и строения (со)полимеров АН методом ЯМР- спектроскопии	59
2.3.6 Морфология поверхности	59
2.3.7 Квантово-химические расчеты	60
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	61

3.1 Синтез и исследование свойств линейного полиакрилонитрила, получаемого анионной полимеризацией акрилонитрила под действием циклических третичных аминов. Механизм полимеризации.....	61
3.1.1 Термическое и реологическое поведение полимеров, полученных анионной полимеризацией акрилонитрила под действием циклических третичных аминов	76
3.2 Синтез и исследование свойств разветвленного полиакрилонитрила, получаемого анионной полимеризацией акрилонитрила под действием иницирующих систем на основе бициклического третичного амина и низших окисей олефинов	84
3.2.1 Анионная полимеризация акрилонитрила под действием иницирующих систем анионного типа на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана и низших окисей олефинов (этилена, пропилена и бутилена)	84
3.2.2 Влияние условий полимеризации на ее кинетические закономерности и характеристики образующегося полиакрилонитрила.....	85
3.2.1.1 Кинетические закономерности и механизм анионной полимеризации акрилонитрила.....	85
3.2.1.2. Степень разветвления и молекулярно-массовые характеристики полиакрилонитрила	97
3.2.3 Влияние воды на кинетику полимеризации акрилонитрила и характеристики полиакрилонитрила	101
3.2.4 Анионная сополимеризация акрилонитрила с мономерами акрилового ряда в присутствии системы 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан – этиленоксид...	107
3.2.5 Синтез разветвленного полиакрилонитрила, получаемого анионной полимеризацией акрилонитрила под действием четвертичного аммониевого основания	112
3.2.6 Термическое и реологическое поведение разветвленных полимеров акрилонитрила, полученных анионной полимеризацией в присутствии иницирующих систем на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана и низших окисей олефинов	116
3.2.7 Термическое и реологическое поведение разветвленных сополимеров акрилонитрила с кислородсодержащими мономерами, полученных анионной полимеризацией в присутствии иницирующих систем на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана и низших окисей олефинов	124

3.2.8 Термическое и реологическое поведение разветвленных полимеров акрилонитрила, полученных анионной полимеризацией в присутствии тетраэтиламмоний гидроксида	126
3.3. Реологические свойства смесевых растворов на основе линейного и сверхразветвлённого полиакрилонитрила.....	129
3.3.1 Реология 40%-ых бинарных смесей разветвленного и линейного полиакрилонитрила.....	132
3.3.2 Влияние добавки р-ПАН на реологические свойства растворов л-ПАН	135
3.3.3 Релаксационные свойства	139
3.3.4 Морфология плёнок.....	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	142
ВЫВОДЫ	145
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	147

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

АИБН	– 2,2-азо(бис(изобутиронитрил))
АН	– акрилонитрил
ДАБКО	– 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан
ДБУ	– 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен
ДБН	– 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ен
ДМСО	– диметилсульфоксид
ДСК	– дифференциальная сканирующая калориметрия
ИКС	– инфракрасная спектроскопия
ТЭАГ	– гидроксид тетраэтиламмония
ПАН	– полиакрилонитрил
ГПХ	– гель-проникающая хроматография
МА	– метилакрилат
ММ	– молекулярная масса
ММР	– молекулярно-массовое распределение
ОБ	– бутиленоксид
ОП	– пропиленоксид
ОЭ	– этиленоксид
СРП	– сверхразветвлённые полимеры
ТГФ	– тетрагидрофуран
ЭА	– этилакрилат
ЯМР-спектроскопия	– спектроскопия ядерного магнитного резонанса
DB	– degree of branching, или степень разветвления

ВВЕДЕНИЕ

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, в качестве различных функциональных добавок. 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; тем не менее, изучение ещё одного механизма – анионной полимеризации АН – продолжается. Связано это с тем, что синтез ПАН по анионному механизму характеризуется высоким выходом полимера, возможностью проведения реакции с высокими скоростями, в том числе и при комнатной температуре, что может обеспечить снижение энергозатрат при производстве полимера, а также получать ПАН-волокно непосредственно из реакционного раствора. При проведении анионного процесса существует возможность контролировать молекулярно-массовое распределение 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 (СРП) полимеры 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, не содержащих в своем составе атомов металлов, наличие которых в ПАН может приводить к образованию дефектов в конечном продукте (углеволокне). Кроме того, наличие в синтезируемых продуктах галогенов, а также соединений фосфора и серы, приводящих к образованию летучих оксидов при карбонизации, неизбежно ведёт к дополнительным затратам на устранение

технологических проблем, связанных с коррозией аппаратуры и необходимостью создания систем улавливания и утилизации летучих компонентов.

В коллективе, где выполнялась данная 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 доступных 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 таких 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 исследования термического и реологического поведения полученных полимеров акрилонитрила линейного и разветвленного строения.

5. Результаты исследования реологических свойств смесевых растворов на основе линейного и сверхразветвлённого полиакрилонитрила.

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 и ТГ-анализ. Результаты работы были представлены на российских конференциях: международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2019» (МГУ, Москва, 8-12 апреля 2019 г.); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 09-13 сентября 2019); XV международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (ЭУНК КБГУ, КБР, 3-7 июля 2019 г.); XVI международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (ЭУНК КБГУ, КБР, 7-11 октября 2020 г.); VIII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2020» (МГУ, Москва, 9-13 ноября 2020 г.); шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Президиум РАН, Москва, 23-26 ноября 2020 г.); 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, 26-28 апреля 2021 г.); XVII международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (ЭУНК КБГУ, КБР, 5-10 июля 2021 г.); XXX симпозиуме по реологии (ИНХС РАН, Тверь, 26 сентября – 2 октября 2021 г.); всероссийской школы молодых ученых «Научные школы большой химической физики» (г. Черноголовка, 29 ноября – 3 декабря 2021 г.).

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 и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы, состоящего из 162 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Первый раздел настоящего обзора посвящен вопросам синтеза, структуры и свойств линейных (со)полимеров акрилонитрила. Рассмотрены основные механизмы полимеризации акрилонитрила, уделено внимание методам получения столь востребованного в современной промышленности полимера, а также описаны продукты, получаемые на его основе и их применение. Поскольку наиболее распространенной областью применения полиакрилонитрила и его сополимеров является производство волокон различного назначения, в том числе углеволокон, приведенный в данном разделе материал будет часто рассматриваться именно с этой точки зрения.

Второй раздел обзора посвящён анализу тех немногочисленных литературных источников, освещающих синтез, свойства и применение разветвленных полимеров акрилонитрила.

Необходимо отметить, что в недавно опубликованном достаточно подробно написанном обзоре [1], посвященном волокнообразующим сополимерам акрилонитрила, приведен анализ публикаций по радикальной (со)полимеризации АН с акцентом на контролируруемую радикальную (со)полимеризацию, но уделяется существенное внимание и анионным процессам; в связи с этим в настоящей главе невозможно не обращаться к процитированному обзору. Помимо этого, у авторов представленного обзора имеется ряд публикаций [2–11], посвященных методам контролируемой полимеризации АН, и диссертационная работа [12], на которые опирался автор при написании подраздела, посвященного радикальным процессам.

1.1 Линейный полиакрилонитрил – синтез, свойства, применение

1.1.1 Радикальная полимеризация акрилонитрила

Наиболее распространенным способом получения полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила является радикальная полимеризация – классическая или же различные варианты радикальной полимеризации с обратимой

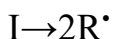
деактивацией цепи (иначе – «псевдоживой», «квазиживой», «живой», контролируемой), с использованием вещественного инициирования или радиолитиза [2, 6, 13]. Данный процесс может протекать двумя путями – в гомофазе (растворе) либо же в гетерофазе (суспензии или эмульсии).

1.1.1.1 Механизмы радикальной полимеризации акрилонитрила

а) Классическая свободно-радикальная полимеризация акрилонитрила

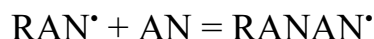
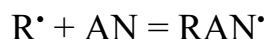
В классической радикальной полимеризации принято выделять четыре основных стадии синтеза: инициирование, рост, обрыв цепи и передача цепи.

«На стадии инициирования в реакционной системе молекула инициатора (I) распадается, в результате чего образуются свободные радикалы (R^{\bullet}), способные взаимодействуют с молекулами мономера АН:



В качестве инициаторов при полимеризации АН часто используют персульфаты (при термическом инициировании) или их комбинации с сульфитами и солями переходных металлов (редокс-инициирование). Можно использовать также диазо- или перекисные инициаторы, такие как азобисизобутиронитрил или перекись бензоила» [14]. Полимеризацию по радикальному механизму можно также запустить с помощью электромагнитного излучения (рентгеновского или γ -излучения) [15, 16], причем в зависимости от условий (гетеро- или гомофазная полимеризация, дозы облучения, наличия воды в реакционной системе) можно получать высокомолекулярный ПАН. Кроме того, радиационный метод обеспечивает большую легкость и надежность в регулировании процесса полимеризации за счет варьирования мощности поглощенной дозы, а также позволяет модифицировать полимеры, например, хитозан, каппа-каррагинан и т.д., прививкой к ним АН [17, 18].

Возвращаясь к рассмотрению механизма, отметим, что на стадии роста цепи происходит последовательное присоединение молекул мономера акрилонитрила (АН) вначале к первичному радикалу (R^{\bullet}), образовавшемуся на стадии инициирования, а затем к растущей цепи [14]:



В процессе полимеризации в структуре синтезируемого полимера могут образовываться молекулярные дефекты, такие как разветвления цепи и образование енаминонитрильных и β -кетонитрильных групп [12] (рис. 1.1).

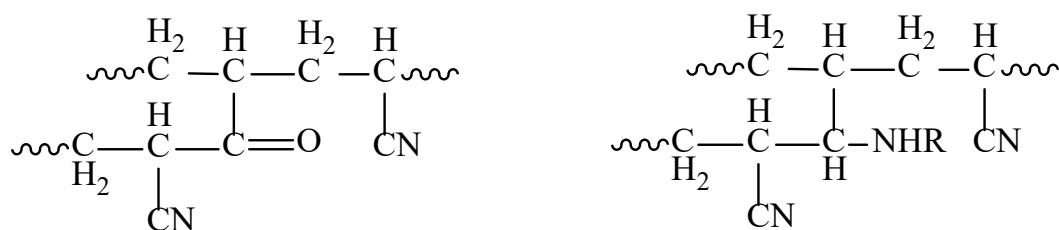
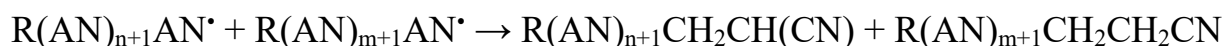
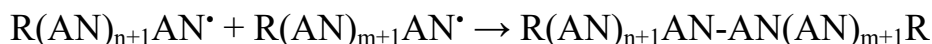


Рисунок 1.1 – Участки полимерной цепи полиакрилонитрила, содержащие различные дефекты: β -кетонитрильную группу (слева) и енаминонитрильную (справа)

«Стадия обрыва цепи характеризуется тем, что растущие радикалы либо исчезают, либо в результате взаимодействия друг с другом или с посторонними примесями в реакционной среде становятся малоактивными и неспособными поддерживать цепную реакцию полимеризации [14]. Обрыв цепи может произойти в любой момент реакции при любой длине макрорадикала, поэтому при полимеризации образуются макромолекулы разной степени полимеризации. В основном обрыв цепи происходит при бимолекулярном взаимодействии макрорадикалов по механизму рекомбинации или диспропорционирования» [19]:



«Наряду с этим активная полимерная цепь может оборваться при взаимодействии с ингибиторами (рис. 1.2). В качестве ингибиторов обычно используют малоактивные стабильные свободные радикалы, например,

дифенилпикрилгидразил, N-оксидные радикалы, хиноны (гидрохинон, бензохинон, duroхинон), ароматические ди- и тринитросоединения (динитробензол, тринитробензол), молекулярный кислород, сера и др. или соединения металлов переменной валентности (железо, медь и т.д.)» [14].

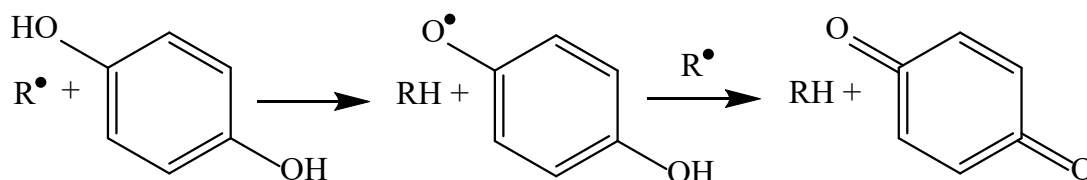
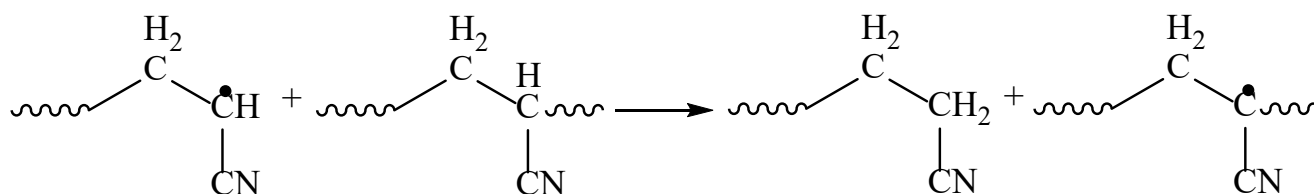


Рисунок 1.2 – Схема обрыва активной полимерной цепи при взаимодействии с ингибитором

«При передаче цепи активный центр радикальной природы передается с одной молекулы на другую. Рост макромолекулы при этом прекращается (обрывается материальная цепь), но активный центр не исчезает (кинетическая цепь не обрывается), то есть реакция полимеризации продолжается, хотя растет при этом уже другая макромолекула. В этом состоит принципиальное отличие передачи цепи от реакций обрыва.

Передача цепи легче всего происходит на молекулы, в которых имеется подвижный водород, иной атом или даже группа атомов, способных присоединиться к активному центру макрорадикала. В полимерной цепи ПАН присутствует подвижный атом водорода при третичном атоме углерода, что при определенных условиях способствует протеканию передачи цепи на полимер в процессе полимеризации:



Некоторые соединения, активные при передаче цепи, специально вводят в реакционную систему в небольших количествах для регулирования молекулярных масс образующегося полимера» [19].

В последние десятилетия появились новые методы радикальной полимеризации, объединенные в группу методов радикальной полимеризацией с обратимой деактивацией цепи («псевдоживая», «квазиживая», «живая» и контролируемая) [1].

б) Полимеризация с обратимой деактивацией цепи

В процессах радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи в полимеризационную систему вводят специальные соединения, которые способны обратимо взаимодействовать с радикалами роста [20–22]. В результате макрорадикал становится неактивным («спящим»), но в условиях реакции он активируется («оживает») и продолжает расти, пока вновь не прореагирует с введенной добавкой (рис. 1.3) [1].

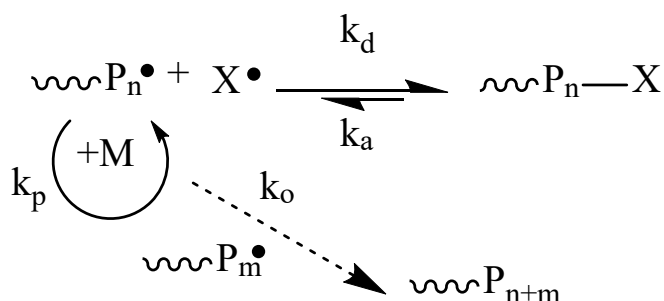


Рисунок 1.3 – Схема радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, где k_d , k_a , k_p , k_o – константы скорости активации, дезактивации, роста и обрыва цепи

Подробно представленный процесс описан в работе [13], цитата из которого приведена ниже:

«В результате такого взаимодействия на конце полимерной цепи оказывается лабильная концевая группа $[P-X]$, способная в определенных условиях (под действием температуры или присутствующего в реакционной системе реагента) отрываться, регенерируя радикал, который продолжает рост полимерной цепи.

Процесс повторяющегося обрыва и роста («сна» и «жизни») полимерной цепи обеспечивает ступенчатый рост всех материальных цепей в ходе полимеризации. Это обуславливает специфические особенности, присущие как самому процессу, так и образующемуся в результате него полимеру [13]:

- число полимерных цепей (активных центров) сохраняется постоянным при любом значении конверсии (приведенная скорость реакции остается постоянной);
- начиная с малых степеней превращения, имеет место непрерывный рост молекулярной массы (ММ) полимера, причем среднечисленное значение ММ (M_n) линейно возрастает с конверсией;
- наблюдается узкое молекулярно-массовое распределение образцов (коэффициент полидисперсности $M_w/M_n < 1,5$, где M_w – средневесовая ММ);
- выделенные продукты полимеризации являются макроинициаторами, а введение новой порции мономера приводит к дальнейшей полимеризации и росту ММ полимера;
- при последовательном введении двух или более мономеров образуются сополимеры с блочным строением.»

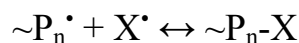
Благодаря вышеперечисленным преимуществам, методы контролируемой радикальной полимеризации активно используют в получении (со)полимеров АН с заданными характеристиками.

В зависимости от способа активации макромолекул различают обратимое ингибирование, обратимый перенос атома и обратимую передачу цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ) [1, 6, 15].

в) Полимеризация АН по механизму обратимого ингибирования

Подробно процессы полимеризации АН по механизму обратимого ингибирования рассматривались в диссертационной работе [12].

«Механизм заключается в обратной реакции растущих радикалов $\sim P_n^\bullet$ с низкомолекулярными малоактивными или стабильными радикалами X^\bullet [12, 23, 24]:



В результате реакции образуется аддукт с лабильной концевой связью. В ходе полимеризации происходит разрыв слабой связи P_n-X , присоединение к образовавшемуся активному центру молекул мономера, его деактивация путем взаимодействия с радикалом X^\bullet и т.д. Существует два основных варианта реализации механизма обратимого ингибирования – инифертерная (initiator – transfer agent – terminator) полимеризация и полимеризация под действием стабильных радикалов (нитроксильные соединения)».

«При инифертерном ингибировании наиболее часто применяются соединения, которые, подвергаясь тепловому воздействию или излучению, распадаются, образуя радикалы. Именно эти радикалы стимулируют процессы полимеризации и прерывают рост молекулярных цепей. В качестве инифертеров обычно используют органические дитиокарбаматы, трифенилметильные и дифенилметильные производные, дисульфиды, ксантогендисульфиды, фталимиды и т.д. У данного метода выделяют несколько недостатков: низкую скорость деактивации, невысокую степень контроля молекулярно-массовых характеристик и то, что используемые инифертеры могут инициировать полимеризацию; несмотря на вышеперечисленные аспекты, данный метод успешно применяется в синтезе ПАН. Во втором варианте обратимого ингибирования в качестве стабильных радикалов используют нитроксильные радикалы, их аддукты, полученные в результате взаимодействия с инициатором, или спиновые ловушки. В случае полимеризации АН по данному механизму роль стабильного радикала выполняет 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксил (ТЕМПО), который представляет собой активный акцептор свободных радикалов в широком диапазоне температур» [13].

«Полимеризация АН под действием ТЕМПО даже при высоких значениях температуры (порядка 120 °С) не позволяет получать полимерный продукт, а конверсия его не превышает 20 %. При сополимеризации «живой» механизм обратимого ингибирования возможно реализовать в двух случаях: если оба мономера способны к гомополимеризации по этому механизму или если полимеризуется только один, который преимущественно содержится на конце

растущей цепи. Примером последнего случая может служить сополимеризация стирола (Ст) и АН в присутствии ТЕМПО. Реакция в таком случае протекает при высоких температурах до более высоких конверсий и характеризуется ростом ММ с увеличением продолжительности полимеризации. При функционализации алкоксиами́на сукцинимидной сложноэфирной группой удастся получить ПАН с полидисперсностью в пределах от 1,14 до 1,26» [12, 13].

Описанный выше метод синтеза ПАН не пригоден для широкого использования, так как полимеризация даже при высоких температурах идет довольно медленно, а образующийся продукт имеет низкую ММ. Кроме того, метод обратимого ингибирования применим не ко всем мономерам, что ограничивает его использование для синтеза сополимеров ПАН.

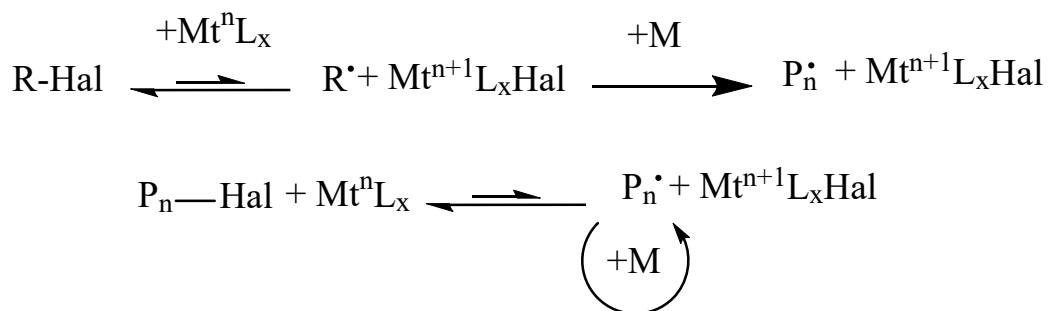
г) Полимеризация акрилонитрила с обратимым переносом атома

«Существует ряд эффективных методов, позволяющих контролировать процесс радикальной полимеризации и получать полимеры с желаемой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Одним из наиболее выделяющихся методов этого типа, который заслуживает отдельного упоминания, является радикальная полимеризация по механизму с переносом атома (ATRP - Atom Transfer Radical Polymerization).

Метод ATRP обладает несколькими ключевыми преимуществами. Во-первых, при помощи этого метода возможно проводить полимеризацию более эффективно ввиду достаточно высоких скоростей реакции. Во-вторых, метод ATRP позволяет синтезировать блок-сополимеры. В-третьих, рабочие температуры при использовании метода ATRP умеренны, что закономерно является приоритетным фактором в процессе полимеризации. Наконец, метод ATRP применим для различных сред и обеспечивает положительные и воспроизводимые результаты в присутствии растворителей разного рода.

На данный момент в качестве катализаторов в процессе ATRP предложено использовать разнообразные комплексы переходных металлов, таких как железо, никель, рутений, титан и другие. Важную роль в активности этих катализаторов

играет их лигандное окружение» [25]. Они образуют активные алкильные радикалы, которые и инициируют полимеризацию [12, 13]:



где Mt - переходный металл, n - валентность металла, Hal – анион галогена (чаще хлора или брома), L - органический лиганд, R - алкильный радикал, M – мономер, P_n[•] – макрорадикал [12, 13].

В основе реакции образования алкильных радикалов лежит взаимодействие галогенидов переходных металлов низшей степени окисления с алкилгалогенидами, сопровождающаяся повышением степени окисления переходного металла. Реакция протекает при повышенной температуре (100 °C).

Метод контролируемой полимеризации с обратимым переносом атома был применен и к АН в работах [26–31]. В качестве галогенидов переходных металлов были использованы FeCl₃, CuCl₂, CuBr₂. В результате были получены полимеры с достаточно узкой полидисперсностью (1,2–1,5) и высоким выходом продукта.

По ряду технологических параметров (скорость процесса, температура, конверсия и ММ полимера) полимеризация по механизму обратимого переноса атома является более эффективной, но ее применение ограничено в случае синтеза сополимеров, так как система чувствительна к примесям, содержащимся как в мономере, так и в самом катализаторе, поэтому требует тщательной очистки. Данный метод не применим к мономерам, которые содержат в своем составе кислотные группы, поэтому, как и в случае анионной полимеризации, невозможно получить сополимеры ПАН с акриловой, метакриловой и итаконовой кислотами [13].

д) Полимеризация акрилонитрила с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации

Первое упоминание ОПЦ-процессов в научной литературе было зафиксировано в 1988 году, поэтому данное направление является относительно молодым и активно исследуемым в области контролируемых процессов синтеза полимеров [7, 9, 11, 32].

Существенным отличием рассматриваемого механизма от других радикальных процессов является наличие обратимой передачи цепи, вызываемой присутствующим в системе ОПЦ-агентом. В качестве таких передатчиков цепи в основном используют серосодержащие соединения (тритиокарбонаты, дитиокарбаматы, эфиры дикарбоновых кислот, ксантаты) с общей формулой $ZC(=S)SR$, где Z – стабилизирующая группа ($-S-R$), а R – уходящая группа (алкильная и/или арильная). Пример взаимодействия ОПЦ-агента с активной полимерной цепью представлен на рис. 1.4:

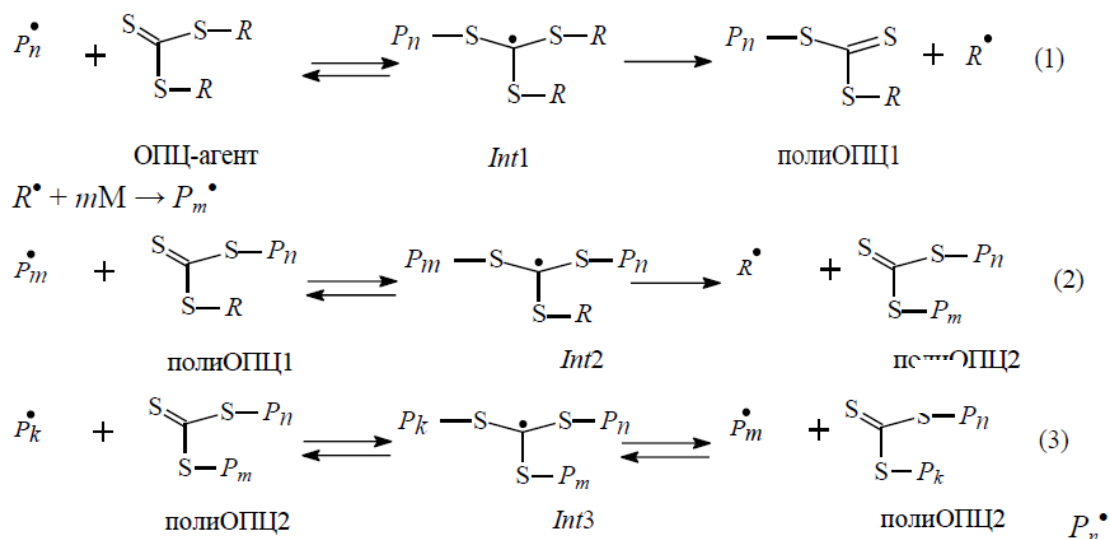


Рисунок 1.4 - Фрагмент схемы радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации

«Основное условие выбора ОПЦ-агента для успешного осуществления контролируемого синтеза полимеров заключается в том, чтобы скорость его присоединения к макрорадикалу многократно превышала скорость реакции роста

цепи, а фрагментация интермедиатов происходила относительно быстро. Кроме того, возникающий при распаде интермедиата в исходном равновесии радикал $R\bullet$ должен быть достаточно активным в реакции реинициирования. Необходимо также учитывать соотношение скоростей распада инициатора и передачи цепи, так как чем оно будет выше, тем сложнее осуществлять контроль процесса» [9].

Первая попытка полимеризации АН с использованием ОПЦ-агентов (2-цианоэтилдитиобензоат и кумилдитиобензоат) была предпринята группой Матиашевского [33], но не увенчалась успехом: реакция протекала медленно, а полученный в результате синтеза полимер представлял собой олигомерный продукт, молекулярная масса которого составляла всего 5000. В дальнейшем удалось подобрать реагенты и условия для получения узкодисперсного ПАН с ММ более 70000 [1, 8, 34].

Помимо синтеза гомополимеров ПАН, данный метод использовался для получения двойных и тройных сополимеров акрилонитрила с МА, БА, Ст, ММА, АА и ИТК [2, 4, 9, 35]. В качестве ОПЦ-агентов использовали дибензилтритиокарбонат (БТК) и S,S'-бис-(метил-2-изобутират)тритиокарбонат, среди которых дитиобензоаты являются наиболее эффективными (например, 2-пропил-2-цианодитиобензоат).

Описанный метод синтеза ПАН обладает большим потенциалом, так как позволяет получать прекурсор с высокой молекулярной массой и узким ММР, при этом реакцию можно проводить в широком интервале температур (30-90 °С) и использовать различные сомомеры, правда, ОПЦ-агенты – это не самые широко распространенные соединения, содержащие при этом в своем составе серу.

Еще раз отметим, что более подробно примеры радикальной полимеризации АН с обратимой деактивацией цепи изложены в обзорах [1, 15, 23].

1.1.1.2 Сополимеры акрилонитрила, синтезируемые радикальной полимеризацией. Свойства и применение

Реакции сополимеризации акрилонитрила привлекают пристальное внимание исследователей в силу того, что сополимеры активно используют в

современной промышленности, что побудило выделить посвященный им материал в отдельный раздел. Обычная практика получения сополимеров акрилонитрила заключается в использовании более чем одного сомономера, например, метилакрилата, бромид винила в сочетании с карбоновыми кислотами, такими как итаконовая, акриловая или метакриловая. В случае получения углеволокон использование этих кислот облегчает окисление волокна, снижает экзотермичность процессов предокисления и окисления и увеличивает выход прекурсора по углероду [36]. Введение сомономеров в полимерную цепь нарушает её регулярность и изменяет степень кристалличности ПАН, реологические характеристики его растворов, прочность волокон, расширяет и смещает температурный интервал циклизации и окисления ПАН и т.д.; масштаб этих изменений определяется не только химической природой сомономера, но и его содержанием в цепи [4].

Мономеры, используемые для получения сополимеров с АН, по их влиянию на свойства конечного продукта разделяют на четыре основных группы:

- 1) повышающие окрашиваемость;
- 2) повышающие гидрофильность;
- 3) повышающие эластичность;
- 4) повышающие реакционную способность.

К первой группе относят 2-метил-5-винилпиридин, акриламид, итаконовую кислоту и т.д. Характерной чертой мономеров второй группы является наличие в их составе карбоксильных, гидроксильных или аминогрупп. Помимо повышения гидрофильности, они улучшают и окрашиваемость. Обычно используют винилсульфонат, акриловую или метакриловую кислоты. К третьей группе мономеров относят добавки метилакрилата, винилацетата и др. Сополимеры из четвертой группы должны быть способны деазотироваться или содержать в своем составе гидразидную группу (дикетены, глицидилметакрилат).

В случае получения углеволокон использование акриловой, итаконовой или метакриловой кислот облегчает окисление волокна, снижает экзотермичность процессов предокисления и окисления и увеличивает выход прекурсора по

углероду, однако их применение невозможно в случае анионной полимеризации и радикальной с обратимым переносом атома, поэтому вместо этих сомономеров используют мономеры винилового ряда: метил-, этилакрилат, акриламид и т.д. [4, 10, 11, 37, 38]. В частности, метилакрилат либо винилацетат в количестве 1-4 % вводят в состав сополимера с целью улучшения процесса вытяжки нити для внутренней пластификации [39–41].

Этилакрилат обычно используют в составе тройных сополимеров для получения эластомерных волокон типа анидекс, в состав которого входят АН, ЭА и N-оксиметилакриламид. Звенья этилакрилата в составе полимерной цепи позволяют понизить жесткость волокна и сделать его более эластичным.

Введение в полимерную цепь звеньев акриламида позволяет регулировать температурный интервал реакции циклизации за счет регулирования содержания его в полимере [4], а также повышает гидрофильность конечного продукта.

В силу того, что производство полиакрилонитрила основано исключительно на радикальной (со)полимеризации акрилонитрила, совершенно естественно, что эти процессы довольно хорошо изучены, а для сополимеризации акрилонитрила определены константы сополимеризации r_1 и r_2 для большинства наиболее распространенных непредельных мономеров, ряд из которых приведен в табл. 1.1.

Таблица 1.1 – Константы сополимеризации акрилонитрила (r_1) с некоторыми мономерами (r_2)

Мономер	Температура, °C	r_1	r_2
Акриламид	30	0,875	1,357
Бутилакрилат	60	1,003±0,012	1,005±0,005
Этилакрилат	80	0,440	0,950
Метакрилонитрил	60	0,320	2,680
Метилметакрилат	60	0,150±0,0225	2,000±0,3
Стирол	50	0,070±0,006	0,370±0,03

На сегодняшний день в различных отраслях промышленности все большее применение находят вспененные сополимеры на основе акрилонитрила и различных акриловых кислот (акриловой, метакриловой и т.д.) [42–44], так как они способны сохранять свои прочностные характеристики при высоких температурах эксплуатации, а также сочетают в себе низкий удельный вес и прочность. Такие свойства вспененные сополимеры приобретают в результате полимераналогичных превращений, которые приводят к образованию жестких имидных циклов в структуре. Обычно эти пенопласты используются при создании слоистых материалов (так называемые сэндвич-конструкции), которые, в свою очередь, применяются в авиастроении, судостроении и при производстве спортивного инвентаря.

Из статьи [45] известно, что на основе сополимеров АН получают умеренно гидрофильные мембраны [46, 47], отличающиеся высокой устойчивостью к действию жиров, нефтепродуктов, к загрязнению растворенными или коллоидными соединениями железа. Мембраны на основе ПАН применяют для очистки сточных вод, разделения растворов белков, биологически активных веществ и лекарственных препаратов. Из двойных и тройных сополимеров АН, например, со стиролом, бутадиеном метилакрилатом, итаконовой кислотой, комалеиновой кислотой и т.д., также изготавливают фильтры для очистки питьевой воды от солей тяжелых металлов, радионуклидов и нефтепродуктов [48–53]. Полые волокна из ПАН используют в аппаратах типа «искусственная почка» в виде диализующих мембран [45]. Новым направлением в использовании сополимеров на основе ПАН являются полимерные гелевые электролиты для солнечных батарей [54].

1.1.2 Методы проведения полимеризации акрилонитрила

В связи с тем, что полиакрилонитрил растворяется в ограниченном числе растворителей, таких как ДМСО, ДМФА и т.д., то полимеризацию АН принято подразделять на две большие группы: гетерофазную и гомофазную.

В первую группу входят эмульсионная и суспензионная полимеризации [55–60]. Синтез обычно проводят в водной среде с использованием водорастворимых инициаторов: пероксидов, персульфатов и окислительно-восстановительных систем, например, смеси персульфата аммония и тиосульфата натрия. Применение воды в качестве среды полимеризации связано со способностью растворяться в ней мономера – акрилонитрила, при этом растворимость достигает значений порядка 7,3–7,8 мас. %, что превышает растворимость других мономеров при нормальных условиях [61]. Получаемый полимер выпадает в нерастворимый в воде и мономере осадок. Для стабилизации реакционной системы в неё необходимо вводить эмульгаторы, например, стеарат натрия, натриевые соли ароматических и высокомолекулярных жирных кислот [62]. Для проведения эмульсионной полимеризации принято использовать в качестве эмульгатора алкилсульфат натрия, при отсутствии которого система образует суспензию.

Получаемый в результате эмульсионной полимеризации продукт используют в производстве модакрильных волокон [38], представляющих собой сополимеры акрилонитрила, с его долей в продукте от 35 до 85 % (по массе). Используя описанный метод синтеза, можно получать каучуки на основе сополимеров АН со стиролом или бутадиеном.

Несмотря на схожесть эмульсионной и суспензионной полимеризации, для получения волокон применяют только второй метод, так как в результате получается полимер более высокой молекулярной массы, а регенерация растворов, используемых в осадительных ваннах, проводится по упрощенной схеме. Помимо этого, данный метод позволяет получать сополимеры различного состава.

Одним из новых направлений гетерофазной полимеризации является синтез ПАН в среде сверхкритического диоксида углерода [63, 64]. Данный метод основан на использовании экологически безопасной и дешевой среды. Контроль условий синтеза осуществляется за счет регулирования давления и температуры. При использовании диоксида углерода возникает необходимость применять стабилизаторы, например, блок-сополимеры АН со стиролом и 1,1-дигидроперфтороктилакрилатом, от которых в дальнейшем нужно очищать

получаемый полимер. Широкое использование представленного метода в современной промышленности получения волокон затрудняет и то, что полимерная форма АН нерастворима в используемой среде и в процессе синтеза выпадает в осадок с образованием сферических частиц диаметром от 0,1 до 10 мкм. Технология производства волокон же подразумевает работу с полимером в растворённой форме, что создаёт необходимость в организации дополнительных стадий в цикле и, следовательно, приводит к увеличению себестоимости конечного продукта. Именно по этой причине в настоящее время основным методом получения полиакрилонитрила при производстве волокон является гомофазная полимеризация.

Гомофазная полимеризация, или, иначе говоря, полимеризация в растворе (лаковая) проводится в сильнополярных растворителях, таких как диметисульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), этиленкарбонат (ЭК), диметилцианамид, в концентрированных водных растворах бромиды лития и т.д. Такой выбор растворителей связан с тем, что полимер АН нерастворим в других средах из-за сильной полярности нитрильных групп и их частым расположением в цепях макромолекул, которые заметно увеличивают межмолекулярное взаимодействие за счет водородных связей между отдельными макромолекулами [65]. Дополнительной особенностью является то, что получаемый полимер нерастворим в своем мономере и выпадает в осадок уже при достижении 10% конверсии. Используя растворители, в которых растворимы как мономер, так и полимер, есть возможность получать на выходе концентрированный прядильный раствор, пригодный для дальнейшего формования волокна на его основе. Отметим, что в случае гомофазной полимеризации отсутствует ряд операций, которые присущи гетерофазной, такие как осаждение полимера из суспензии, промывка, сушка, растворение полимера для получения формовочного раствора [38, 66]. Тем не менее, несмотря на преимущества полимеризации в растворе, её главным недостатком является трудность достижения высокого показателя молекулярной массы полиакрилонитрила, в том числе в результате передачи цепи на

растворитель; кроме того, удаление непрореагировавших веществ из конечного продукта при использовании данного метода затруднено [38].

Известен также ряд растворителей, которые позволяют получать полиакрилонитрил как гомо-, так и гетерофазно – ионные жидкости. Данный метод синтеза, также как и синтез в сверхкритическом диоксиде углерода, относится к современному направлению «зелёной» химии [12, 67–70], так как такой тип растворителей возможно использовать повторно. Ионные жидкости представляют собой класс жидких веществ на основе расплавов солей, которые находятся в жидком состоянии в диапазоне температур от -80 до 100 °С. Свойства и поведение таких жидкостей при использовании их в качестве растворителей сильно отличается от свойств молекулярных жидкостей [71]. Гомогенная полимеризация АН проводится только в производных пиридина и 1,3-диалкилзамещенного имидазола [72]. Инициатором выступает пероксид бензоила и АИБН (2,2'-азо-бис-(изобутиронитрил)). Авторами было отмечено, что степень и скорость полимеризации АН в среде ионных жидкостей на порядок выше, чем в случае использования органических растворителей. Такой эффект связывают с понижением значения энергии активации стадии роста и обрыва цепи, а также со снижением вероятности протекания побочных реакций [73].

Полимеризация акрилонитрила в массе наименее востребована. Широкого распространения данный метод синтеза не получил из-за сильного экзотермического эффекта, возникающего в процессе полимеризации АН. Реакционная смесь довольно быстро разогревается, что в случае больших объемов может привести к взрыву реактора. В качестве инициаторов для полимеризации в массе используют те же вещества, что и при полимеризации в растворе. Для полимеризации АН в массе используют также диазоаминобензол в качестве постоянного источника свободных радикалов, но для него характерен длительный индукционный период [62].

Таким образом, наиболее удобным и широко применяемым методом полимеризации акрилонитрила в плане получения волокон различного назначения является гомофазная полимеризация в растворе, которая используется и при

анионной полимеризации акрилонитрила, речь о которой пойдет в следующем разделе.

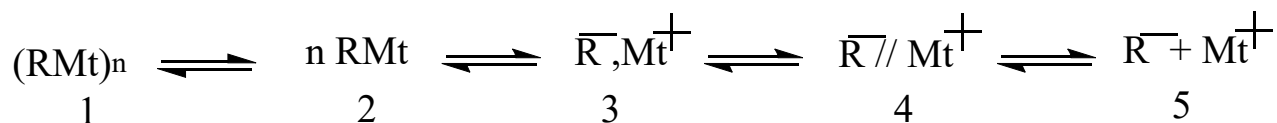
1.1.3 Анионная полимеризация акрилонитрила

Современная технология производства ПАН, особенно для получения волокон различного назначения, базируется на радикальной полимеризации акрилонитрила [15], тогда как анионная не снискала такого широкого применения. Тем не менее, даже учитывая перевес научного интереса в сторону радикальных процессов, изучение анионной полимеризации АН не стоит на месте. Связано это с тем, что синтез ПАН по анионному механизму характеризуется высоким выходом полимера, возможностью проведения реакции при высоких скоростях и контроля молекулярно-массового распределения полимера и при температурах от криогенной до комнатной, что может обеспечить снижение энергозатрат при производстве полимера, а также получать ПАН-волокно непосредственно из реакционного раствора [74].

Анионная полимеризации АН по сравнению с процессами классической радикальной полимеризации [15], несомненно, имеет ряд особенностей. Из-за наличия в составе полимера сильнополярных групп $-\text{CN}$ гомогенно реакция протекает только в среде сильнополярных растворителей, таких как ДМСО [75–77], ДМФА [45], ДМАА [78], этиленкарбонат [12] и им подобным. Основная часть известных на сегодняшний день инициаторов анионной полимеризации, таких как алкилы щелочных металлов и их производные, демонстрирует нестойкость/нестабильность в среде этих растворителей (из-за высокой агрессивности последних). Помимо этого, анионная полимеризация АН проходит с интенсивным экзотермическим эффектом и высокой скоростью. В некоторых работах была отмечена низкая степень использования инициатора.

Анионная полимеризация представляет собой цепной процесс, в котором активными центрами полимеризации являются анионы. В зависимости от параметров синтеза анионы могут находиться в форме свободных ионов, ионных

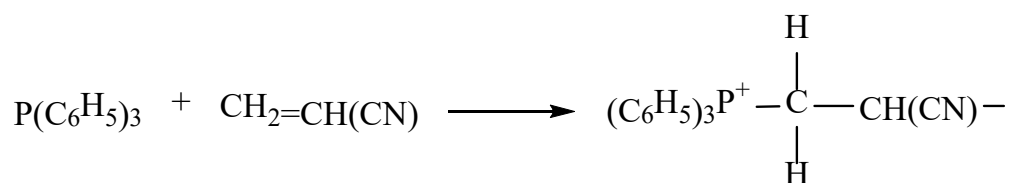
пар или ассоциированных частиц. На их природу влияет сама структура аниона, противоиона, природа растворителя и температура реакции. Для определения структуры карбанионной цепи используют спектр структур Винштейна [79]:



В нем выделяют пять структур: 1 – агрегированную (ассоциированную), 2 – неагрегированную, 3 – ионные пары, 4 – ионные пары, разделенные растворителем и 5 – свободные ионы. В данном примере Mt^+ представляет собой противоион, в представленной схеме это катион щелочного металла.

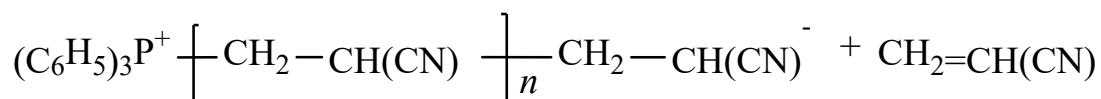
Структуры 1-3 по спектру Винштейна преобладают в случае использования углеводородных растворителей, однако с ростом полярности среды, например, при использовании ДМСО или ДМФА, соединения становятся более активными, и спектр смещается вправо (в сторону структур 4 и 5).

В первых работах, посвященных анионной полимеризации АН, в качестве инициаторов использовались третичные фосфины. Реакция при использовании подобных инициаторов, проходит через стадию образования биполярного (цвиттер) иона между молекулами третичного фосфина (фенилдиэтоксифосфина) и АН [80]:

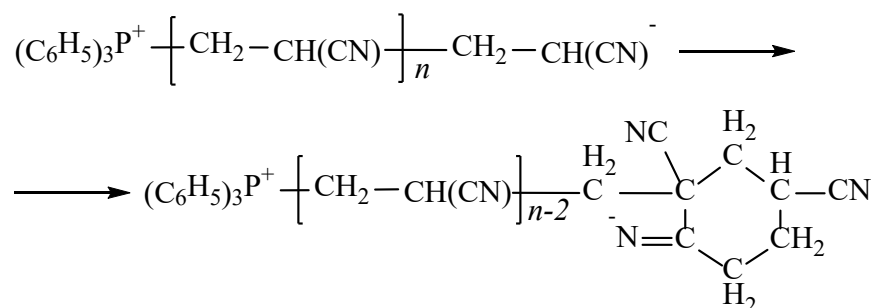


Подобный механизм инициирования наблюдается и при использовании триэтилфосфита, причем реакция под действием данного инициатора протекает быстрее, чем под действием фенилдиэтоксифосфина, а полимер в конечном счёте получается неокрашенным и с высоким значением молекулярной массы [81].

В результате реакции образования цвиттер-ионов между третичным фосфином и АН атомы фосфора входят в состав полимерной цепи, образуя биполярный ион, к анионной части которого присоединяются молекулы мономера:

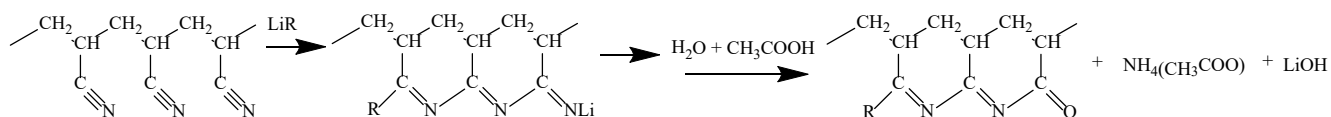


В случае попадания в представленную систему веществ, содержащих подвижный атом водорода, таких как вода, спирт, кислота, происходит реакция обрыва кинетической цепи. При отсутствии примесей в системе происходит спонтанная внутримолекулярная циклизация полимерной цепи:

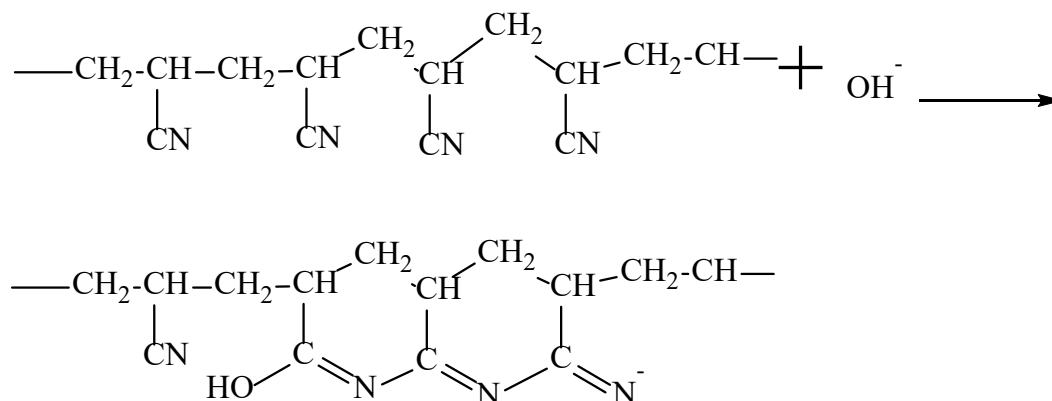


Помимо работ по анионной полимеризации АН в присутствии фосфинов, ряд публикаций [82–86] отражает особенности изучаемого процесса, инициируемого различными комплексами с переносом заряда, среди которых моно- и динатрийантрацен, литийантрацен, литий- и натрийнафталины, органические соединения щелочных металлов, а также аллильные комплексы металлов IV группы. Несмотря на такое разнообразие инициаторов, механизм реакции не претерпевает существенных и значимых изменений, отличие только в конечном строении полимера и его элементном составе, поскольку инициатор включается в состав полимерной цепи. В работе [87] было установлено, что микроструктура цепей ПАН зависит от природы инициатора и растворителя. Изменение этих параметров влияет на количество изо- и синдиотактических звеньев в полимерной цепи.

При использовании металлоорганических инициаторов было обнаружено, что в процессе реакции в полимерной цепи ПАН образуются циклические звенья, представляющие из себя иминные и карбонильные группы [88]:



При наличии в реакционной среде влаги или большого избытка инициатора возможно образование как сопряженных связей $-\text{C}=\text{N}-$, так и колец нафтилидинового типа, подробно описанных в работах [89, 90]:



Даже наличие побочных реакций в анионной полимеризации АН не помешало получить сверхвысокомолекулярный полимер при температуре от -50 до 0 °С под действием разработанных авторами инициаторов, например, 1,2-бис-(диэтиламино)-2-оксоэтанолата лития [45] или амидов лития [91]. Так, использование системы 1,2-бис(диэтиламино)-2-оксоэтанолат лития – ДМФ может привести к образованию полимера с M_w до $500000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 50 °С [45], а в присутствии системы диалкилмагниий – многоатомный спирт/анизол при температуре 135 °С получен сверхвысокомолекулярный ПАН с ММ более $2 \cdot 10^6 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, определенной по вязкости [92]. Преодолеть недостатки анионной полимеризации АН также удалось за счет применения проточного микрореактора [93]. В качестве инициатора использовали диизопропиламид лития. В результате авторам удалось получить высокомолекулярный ПАН с ММР порядка 1,43-1,93, в то время как ММР полимеров, полученных в обычных лабораторных установках, составляло 2,0-2,46.

Отличительной чертой известных в настоящее время инициаторов и иницирующих систем анионного типа для полимеризации АН является то, что во всех описанных в научных источниках случаях фигурируют фосфорсодержащие соединения с активирующими добавками, содержащими металлы либо их соли,

или металл-органические инициаторы, которые могут оказаться включёнными в получающийся полимер.

Процесс формования углеродных волокон достаточно чувствителен к наличию включений металлов в полимерном сырье, в частности, полиакрилонитриле и его сополимерах. Как правило, примеси подобного рода являются причиной формирования микрповреждений в получаемом «чёрном» волокне при их высокотемпературной обработке, приводящих к снижению механических характеристик конечного продукта [94]. Кроме того, присутствие в полимере таких элементов, как фосфор или сера, может приводить к выделению в процессе карбонизации летучих окислов, создающих ряд затруднений, связанных с коррозией аппаратуры и необходимостью создания систем их улавливания и утилизации [12].

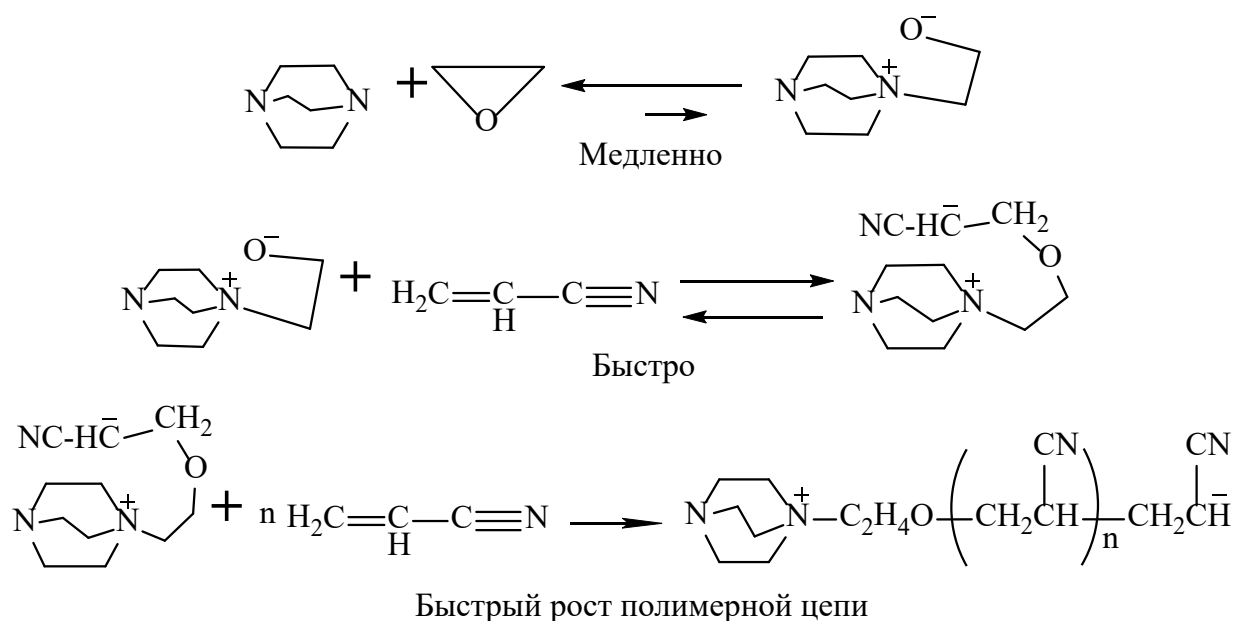
В связи с этим актуален поиск новых инициаторов и/или иницирующих систем, которые в своем составе содержали бы элементы, аналогичные элементному составу ПАН, а именно водород, углерод, кислород и азот. И такие инициаторы были предложены. Так, авторы работы [95] предложили в качестве неметаллического инициатора тетрабутиламмоний карбазолид, однако он приводит к образованию окрашенного полимера, что является признаком наличия сопряженных связей.

В качестве иницирующих систем, которые соответствуют вышеприведенному условию, можно использовать системы, включающие третичные амины: 1,4-диазабицикло-[2.2.2]-октан, 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецен-7, 1,5-диазабицикло-[4.3.0]-нонен-5 и их смеси с низшими циклическими окисями (этиленоксид, пропиленоксид), впервые предложенные коллективом авторов ФИЦ ПХФ и МХ РАН [74, 94, 96, 97]. До этого был опубликован единственный пример полимеризации АН под действием комплексов третичного диамина 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (ДАБКО) с глицидными эфирами [98] с образованием только олигомерных продуктов (M_n от 3700 до 13800), причем в отсутствие эпоксидных компонентов полимеризации не наблюдалось. Применение третичных аминов без добавок окисей позже описано в работе [99], где

использовались ДБУ и ДБН, а в качестве среды синтеза был использован ДМСО. В результате авторам работы удалось получить ПАН со сверхвысокой молекулярной массой (M_w более 10^6) и узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1,1$) при комнатной температуре.

Кроме того, авторы из ФИЦ ПХФ и МХ РАН в работе [97] представили результаты достаточно подробного исследования стадии инициирования реакции. Было показано с использованием метода ^1H ЯМР-спектроскопии, что этиленоксид (ОЭ) медленно и равновесно реагирует с ДАБКО при комнатной температуре с образованием цвиттер-ионов. На основании специально проведенных ЯМР-экспериментов по поведению смеси ДАБКО:ОЭ:АН при соотношении, равном 1:4:8, при разной степени конверсии АН установлено постепенное увеличение доли ДАБКО, перешедшего в ионизированную форму, с увеличением конверсии АН, что с большой долей вероятности свидетельствует о медленном иницировании, то есть скорость полимеризации АН намного выше, чем скорость расходования ДАБКО на образование активных центров полимеризации.

Авторы предложили следующую схему, описывающую процесс медленного иницирования через равновесное образование цвиттер-ионов с последующим быстрым ростом полимерной цепи ПАН в системе ДАБКО:ОЭ:АН:



Было установлено, что в результате реакции образуются разветвленные полимеры, что будет подробнее изложено в разделе 2.1.

1.1.4 Свойства и применение линейных (со)полимеров акрилонитрила

Полимеры акрилонитрила (ПАН) представляют собой высокомолекулярные вещества преимущественно линейного, реже разветвленного строения. Они нашли широкое применение в современной промышленности, например, для изготовления мембран [100], пленок [101], каучуков [102], пластиков [103], в качестве различных функциональных добавок, как, например, частично гидролизированный ПАН, применяющийся при бурении нефтяных скважин [104]. В настоящее время практически весь производимый ПАН используется в качестве сырья для обширного спектра волокон: химических (Нитрон, Орлон, Куртель и т.д.) [105] и углеродных/черных (высокопрочные и высокомодульные). Углеродные волокна (УВ) нашли применение и как самостоятельный материал, и в качестве составной части многих композиционных материалов, что обуславливает особое к ним внимание в настоящем обзоре.

1.1.4.1 Белые волокна на основе полиакрилонитрила как прекурсоры углеволокна

Полиакрилонитрильные волокна по объему выпуска занимают одно из лидирующих мест среди других химических волокон и являются на сегодняшний день самым востребованным сырьем для производства углеродных волокон (УВ), используемых в высокотехнологических отраслях промышленности [38]. Следует отметить, что для производства УВ используют также волокна на основе вискозы и мезофазного пека [106], однако ПАН-волокна являются преобладающим предшественником и прекурсором для производства коммерческих углеродных волокон (почти 90% от общего объема производства). Причина использования именно ПАН-прекурсоров заключается в том, что при отжиге удается достичь высоких показателей выхода по углероду, порядка 50% от массы исходного

прекурсора, а получаемые волокна обладают высокой прочностью на разрыв, при этом сам процесс протекает за короткий промежуток времени [107, 108]. Однако углеродные волокна на основе ПАН-прекурсора характеризуются высокой стоимостью, причем около ее половины приходится на изготовление волокна, поскольку его производство в настоящее время осуществляется посредством дорогостоящей технологии формования из раствора, которая является к тому же экологически небезопасной вследствие использования большого количества растворителей [38].

В основе производства ПАН-волокон лежит технология, состоящая из основных трех стадий [38]:

- подготовительная (синтез полимера, получение формовочного раствора/расплава и подготовка его к формованию);
- прядение (продавливание формовочного раствора/расплава через фильеры, формование (коагуляция) волокон, вытягивание, промывка, сушка);
- регенерация растворителя.

На сегодняшний день для формования ПАН-волокон разработано несколько принципиально отличных друг от друга способов: из расплава, мокрый, сухой, а также комбинация мокрого и сухого методов. Прогрессивный способ формования ПАН-волокон из расплава находится пока на начальной стадии разработки, о чем свидетельствует незначительное количество опубликованных работ в открытой печати [37, 109–112].

В работе [38] достаточно исчерпывающе описаны методы формования ПАН-волокон. Выдержка из данной работы приведена далее: «В случае использования сухого метода, формование нитей происходит в прядильной шахте, где в процессе вытягивания нити из полимерного раствора последний нагревают до температуры порядка 400 °С, что приводит к испарению растворителя. Получаемые пары конденсируют из газовой смеси для повторного использования. После испарения растворителя волокна выводят из шахты, принимают на бобину, вытягивают (6-7-кратное удлинение), промывают и сушат. Сухой метод формования имеет несколько недостатков: небольшую производительность,

сложность в аппаратном оформлении, необходимость использования формовочных растворов с высокой концентрацией (порядка 30-32 % при ММ полимера порядка 40000-60000). Однако в настоящее время идут разработки технологии прядения из ПАН-прекурсора с молекулярной массой более 1000000 [113]. Изготавливать этим методом можно в основном только нити «бесконечной» длины, так как из штапельного волокна не успевает испаряться растворитель.

Отметим, что при использовании сухого метода наиболее перспективным является электроформование, которое представляет собой способ получения полимерных волокон за счет действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава. Преимущество данного метода заключается в относительно простом аппаратном оформлении (отпадает необходимость использования фильеры), высокой эффективности, разнообразии ассортимента выпускаемой продукции за счет изменения толщины, поверхностной плотности и микроструктуры материала. Таким образом получают микро- и наноразмерные волокна». Тем не менее, для реального производства способ этот пока распространения не получил.

Широкое распространение на производстве ПАН-волокон получил т.н. «мокрый» метод формования [114] (рис. 1.5). Несмотря на низкую скорость вытягивания волокон, он позволяет использовать фильеры с большим числом отверстий (порядка 100000) [107]. Кроме того, при использовании описанного метода не требуется охлаждать затвердевающие жидкие нити, что, безусловно, является преимуществом в технологическом процессе. Прядильные растворы, используемые при мокром формовании, должны отвечать ряду требований: концентрация ПАН в растворе не должна превышать 20–30 мас. %, так как в случае более концентрированных растворов формирование волокон затруднительно, полимер должен характеризоваться линейной структурой и молекулярной массой, как следует из анализа литературы, выше 10000, в противном случае формирование нитей из раствора не наблюдается [115].

Технология мокрого формования ПАН основана на том, что прядильный раствор проходит через коагуляционную ванну, состоящую из растворителя и

осадителя ПАН. При попадании струйки прядильного раствора в осадитель происходит диффузионный массообмен между двумя жидкостями: растворитель уходит в осадительную ванну, а осадитель – в струйку вытягиваемого полимера из фильеры. Чем выше концентрация осадителя и температура коагуляционной ванны, тем выше скорость коагуляции. В процессе мокрого прядения предпочтительна низкая скорость коагуляции, чтобы избежать дефектов как внутри волокон, так и на их поверхности. Низкая скорость коагуляции способствует подавлению образования нежелательной структуры «ядро-оболочка». При высокой концентрации растворителя в коагуляционной ванне образуется гель-волокно. Для обеспечения лучшей ориентации молекул в структуре волокна прекурсоры ПАН проходят через несколько ванн с различными температурами и составами. Время пребывания в ванне может составлять около 10 секунд. Компания Mitsubishi Rayon Co. сообщила, что процесс коагуляции с помощью ультразвуковой волны улучшил прочность на растяжение полученных волокон-предшественников ПАН. Затем коагулированные волокна промывают и дополнительно вытягивают паром для удаления излишков растворителя в волокнах и повышения молекулярной ориентации. Волокна можно вытягивать при более высокой температуре 130–150 °С, используя глицерин в качестве среды для вытягивания. Волокна-предшественники мокрого прядения обычно имеют микрофибриллярную структуру с ориентацией фибрилл вдоль оси волокна [114].

В случае комбинированного сухо-мокрого метода горячий концентрированный раствор сополимера ПАН сначала проходит через небольшой воздушный зазор, после чего пропускается через холодную осадительную ванну (рис. 1.6). В результате использования представленной технологии удастся получить волокна с самым высоким показателем прочности. Связано это с тем, что данная технология позволяет получить волокна с меньшим диаметром (5 микрон), чем при использовании мокрого метода и обеспечивает высокую ориентацию макромолекул полимера в филаментах [117].

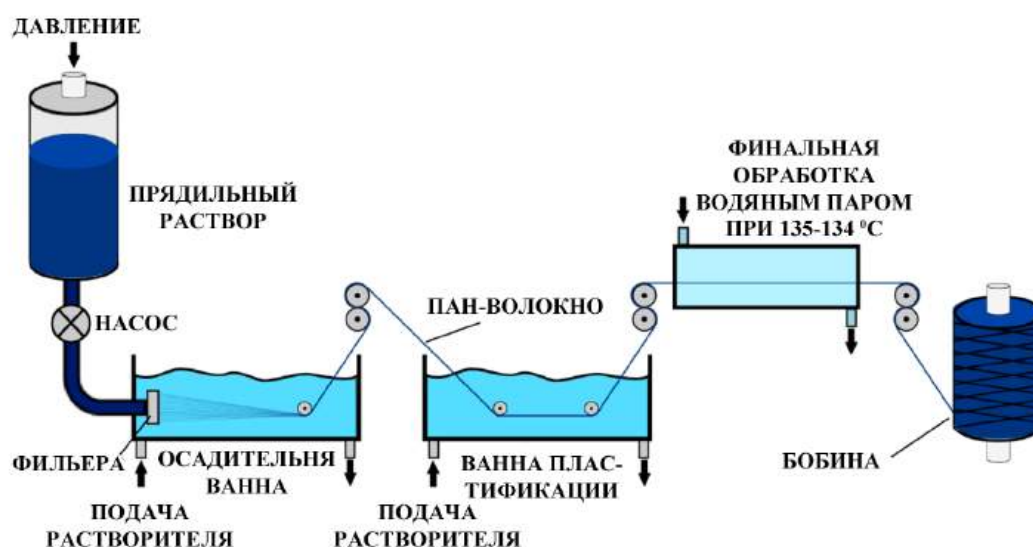


Рисунок 1.5 – Схема получения белого ПАН-волокна методом мокрого формования [116]

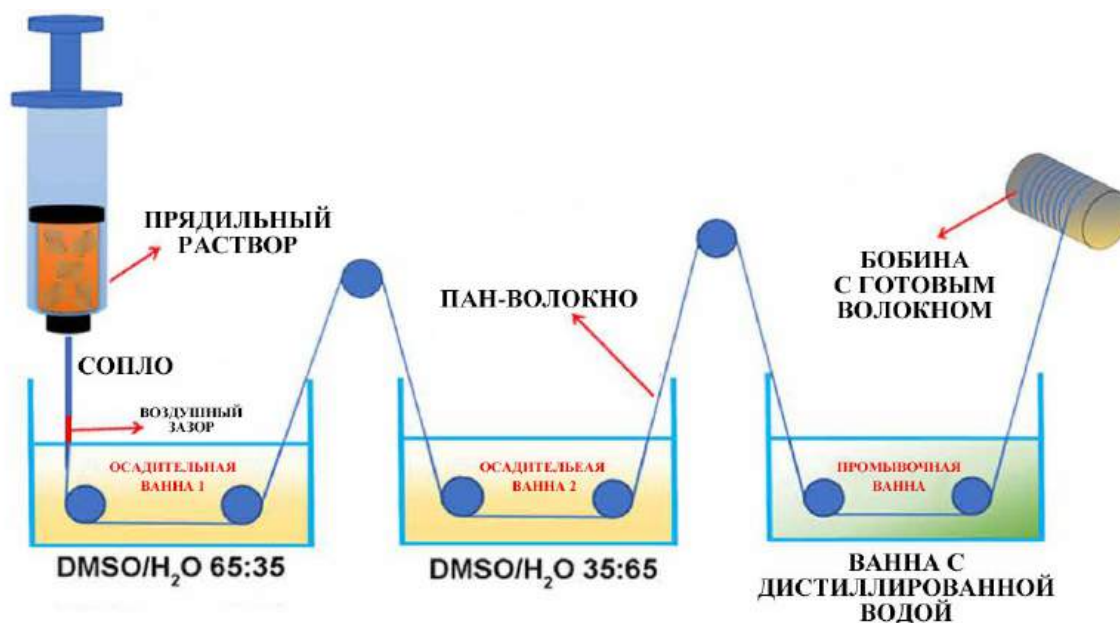


Рисунок 1.6 – Схема получения белого ПАН-волокна методом сухо-мокрого формования [118]

В процессах сухо-мокрого и мокрого формования обычно используют только два вида осадительных ванн: водные или органические [38, 119]. В первом случае применяют разбавленный водный раствор органического растворителя, в котором проводилась полимеризация. В качестве коагулянта используется вода. В промышленном производстве такие ванны не нашли широкого применения, так как экономически это является нецелесообразным, поэтому в настоящее время

применяют органические осадительные ванны, вариаций которых существует достаточно много. В органических ваннах коагулянтами служат глицерин, керосин, изопропиловый спирт и др., растворенные в растворителе, в котором проводилась полимеризация. Материал волокон, выходящих из осадительной ванны, представляет собой набухший гель, состоящий из растворителя и коагулянта [38].

Недостатком прядения из раствора (включая мокрое, сухое и сухое струйное прядение) являются дополнительные затраты на восстановление раствора.

Представленное в текущем разделе диссертационной работы изобилие методов формования ПАН-волокон связано с тем, что с момента первой разработки в начале 1960-х годов ПАН использовался в качестве основного прекурсора для производства коммерческих УВ.

1.1.4.2 Углеродные/черные волокна на основе полиакрилонитрила

В основе процесса получения УВ из ПАН-волокна лежит несколько технологических операций. В их число входят термоокислительная стабилизация ПАН-волокон, карбонизация и графитизация. К каждой стадии предъявляются самые жесткие требования, так как нарушение технологии производства ведет к получению продуктов с низкими физико-механическими характеристиками. На рис. 1.7 представлен пример технологической схемы производства углеродного волокна из ПАН-волокон:

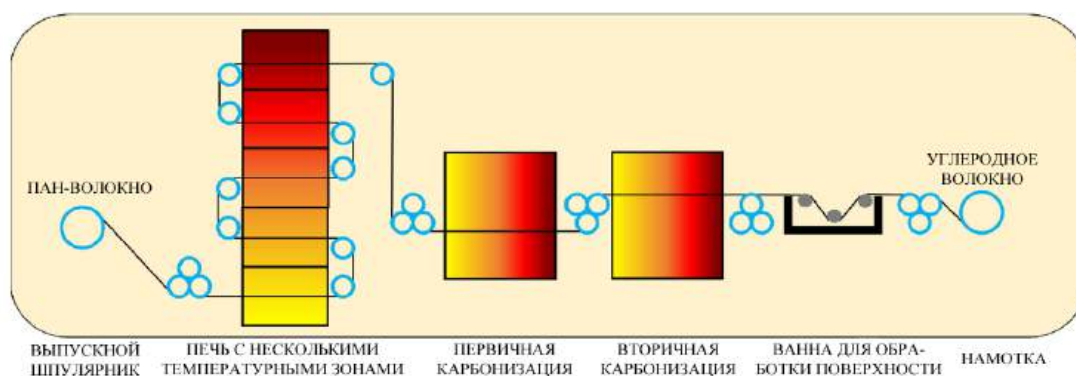


Рисунок 1.7 – Общая схема процесса изготовления углеродных волокон из ПАН-волокон [106, 120]

Термоокислительная стабилизация – одна из основных стадий переработки ПАН-волокна в углеродное, на которую тратится порядка 70 % от всего времени и энергии, необходимых для производства черного волокна [107]. В процессе проведения данного этапа при температурах до 325 °С в воздушной атмосфере в прекурсоре образуются предструктуры, способствующие формированию гетероароматической структуры (циклической и/или лестничной) (рис. 1.8) в результате последовательных и параллельных химических реакций, таких как циклизация, дегидрирование и окисление. Основными параметрами процесса окисления являются температура, время и степень вытяжки волокна, которая осуществляется при переходе из одной температурной зоны в другую (рис. 1.7), отличающихся температурными режимами: мягкий (до 200 °С), средний (200-250 °С) и жесткий (250-325 °С). Переход температуры от низкой к высокой соответствует цветовому переходу от желтого к темно-красному на рис. 1.7.

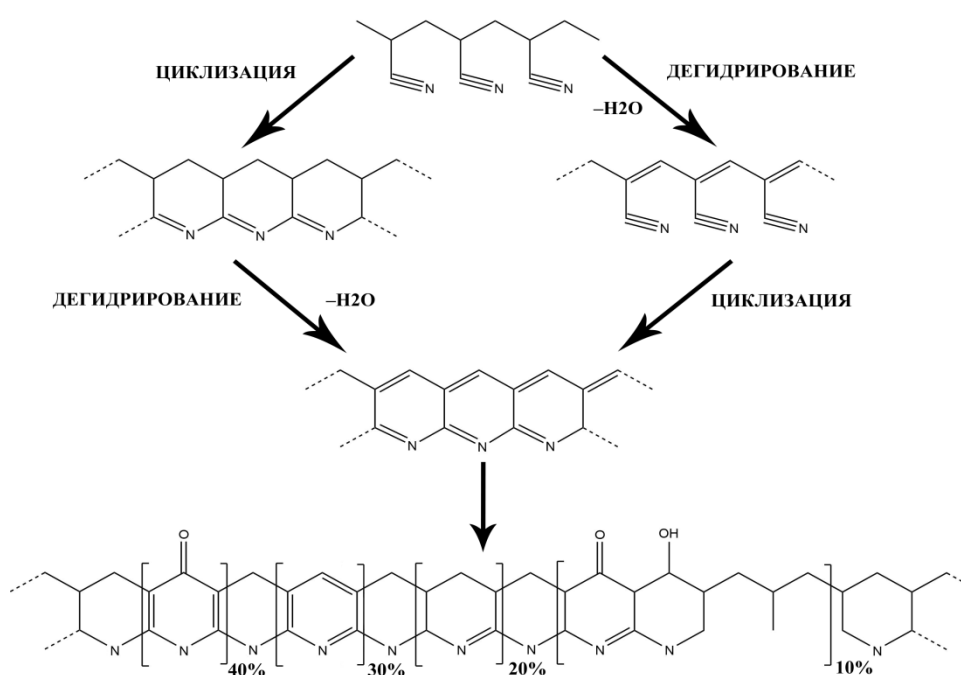


Рисунок 1.8 – Химические превращения ПАН-волокон при окислительной стабилизации [12]

Характерной чертой процесса окисления ПАН-прекурсора является сильный экзотермический эффект ($1,34 \cdot 10^6$ Дж·кг⁻¹), из-за которого во время формования

углеродного волокна на его участках могут происходить перегревы, приводящие к возгоранию волокна и обрыву нити. Для предотвращения этого эффекта окисление волокна проводят ступенчато или используют замедлители горения – итаконовую кислоту, мочевины, полисахариды и пирофосфаты, что позволяет эффективнее проводить термоокислительные процессы за счет снижения тепловыделения и температуры начала термических превращений [107]. В некоторых случаях для ускорения стадии окисления в ПАН-прекурсор вводят дополнительное количество итаконовой кислоты или кислот Льюиса, например, комплекса тетрахлорида олова с ДМФ.

За этапом окисления в процессе изготовления углеродного волокна следует карбонизация, осуществляемая в диапазоне температур от 700 до 1500 °С в атмосфере инертного газа, в результате которой в окисленном полимере происходят сложные химические превращения, такие как дегидратация и деазотирование, приводящие к образованию турбостратной структуры углерода и, соответственно, изменению физико-механических свойств материала (рис. 1.9). В целом, как предел прочности при растяжении, так и модуль упругости углеволокна увеличиваются с повышением температуры карбонизации, однако повышение температуры до значений >1500 °С приводит к увеличению модуля с одновременным снижением прочности на растяжение. Известно также, что чем выше скорость карбонизации, тем выше вероятность образования различных дефектов в структуре волокна; тем не менее, слишком низкие скорости карбонизации вызывают потерю большого количества азота на ранних стадиях, что также не способствует достижению высоких показателей прочности получаемых углеволокон [106, 121]. В результате процесса карбонизации содержание углерода в продукте повышается до 95 %, но выход углеродного материала составляет только 40 % от массы исходного волокна.

Завершающий этап получения УВ – графитизация, которую обычно осуществляют в диапазоне температур от 1000 °С до 3000 °С в инертной среде (аргон или азот). В процессе графитизации наблюдается ароматизация углерода,

которая приводит к переходу материала в кристаллическую графитоподобную форму.



Рисунок 1.9 - Схема образования графита в процессе карбонизации

Продукты, которые получают на промежуточных стадиях процесса производства углеволокон, имеют уникальные характеристики, за счет которых их также можно применять как отдельное сырье в производстве различных углеродсодержащих изделий.

Первое производство углеволокна было организовано в 1960-е гг. в США и в СССР. При этом первый завод по производству ПАН-волокна был построен в 1950 г. в США, а позднее было открыто производство в Германии и Великобритании. В советской промышленности данное волокно выпускалось под торговой маркой «Нитрон» [105]. Сегодня на рынке массового углеволокна тон задают США, Япония и Германия. Следует отметить, что в России с ноября 2021 года было запущено производство ПАН-волокон в Республике Татарстан на предприятии «Алабуга-Волокно», принадлежащей компании UMATEX, входящей в ГК «Росатом». Производственная мощность по ПАН-волокну составляет порядка 5 тыс. тонн в год, с возможностью повышения этого показателя до 25 тыс. тонн. Следует подчеркнуть, что на предприятии осуществляется полный цикл производства углеволокон из ПАН-прекурсора [122].

Эксплуатационные характеристики различных марок УВ представлены на рис. 1.10.

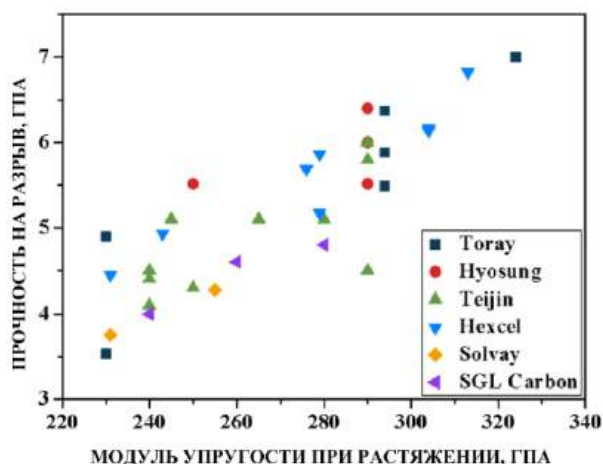


Рисунок 1.10 – Прочность на разрыв различных марок УВ на основе ПАН [106]

Одним из важных показателей для углеволокон является прочность на разрыв, которая может достигать значения 7 ГПа (T1100, Toray, Япония), что почти в десять раз выше таковой для первых коммерциализированных марок углеродных волокон. У отечественных углеволокон, несмотря на высокий показатель модуля упругости при растяжении (до 600 ГПа), показатель прочности на разрыв [123] (2,5-4,0 ГПа) пока еще не достигает значения этого показателя импортных образцов.

Следует отметить, что свойства углеволокон на основе ПАН, являющегося стратегически важным сырьем для многих отраслей промышленности, определяются как вышеописанными операциями его получения, так и свойствами исходного полиакрилонитрила (ПАН-прекурсора), описание типов и методов получения которого было приведено выше.

1.2 Сверхразветвлённый полиакрилонитрил – синтез, свойства, применение

Разветвленные и сверхразветвленные полимеры обладают рядом особенностей по сравнению с линейными полимерами аналогичного химического строения и молекулярной массы: у них более компактная, в пределе – глобулообразная форма макромолекул; существенно более низкая плотность сетки зацеплений, в пределе – её полное отсутствие; повышенная растворимость, низкая вязкость растворов, повышенная концентрация концевых функциональных групп

в единице объёма [124, 125]. Уникальная топологическая структура и специфические физико-химические свойства сверхразветвленных полимеров позволяют использовать их в качестве реакционноспособных макромономеров, сшивающих агентов, наноразмерных компатибилизаторов и стабилизаторов полимерных композиций, контейнеров и средств доставки катализаторов и лекарственных средств, электролитических материалов, модификаторов технологических и физико-механических свойств, маловязких добавок в смесях полимеров [126–131].

Так, в области создания ПАН-волокон, в том числе углеродных, одной из задач ставится понижение вязкости с одновременным увеличением концентрации прядильных растворов; решением этой задачи может быть использование сверхразветвленного полиакрилонитрила, понижающего вязкость растворов линейного ПАН и вместе с тем имеющего аналогичный ему состав [96]. Идентичность по составу вводимой добавки и прядильного раствора позволила бы минимизировать содержание примесей в последнем.

Впервые образование разветвленных структур в процессе радикальной полимеризации АН было зафиксировано в 1958 году. При термохимическом иницировании, например, с использованием азо- или пероксидных инициаторов, нижняя температурная граница начала полимеризации ограничена температурой разложения инициатора ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$), которой, в свою очередь, достаточно для образования разветвленных цепей. При радиационной и анионной полимеризации АН также происходит интенсивное формирование разветвленных структур [16].

Анионная полимеризация АН характеризуется большей по сравнению с радикальными процессами интенсивностью протекания передачи цепи на полимер, зависящей, в том числе, от полярности растворителя и температуры. Анализ литературы показал, что передача цепи на полимер при анионной полимеризации АН может протекать как межмолекулярно (рис. 1.11а) с образованием длинноцепных разветвлений, так и внутримолекулярно (рис. 1.11б) с формированием короткоцепных разветвлений [132].

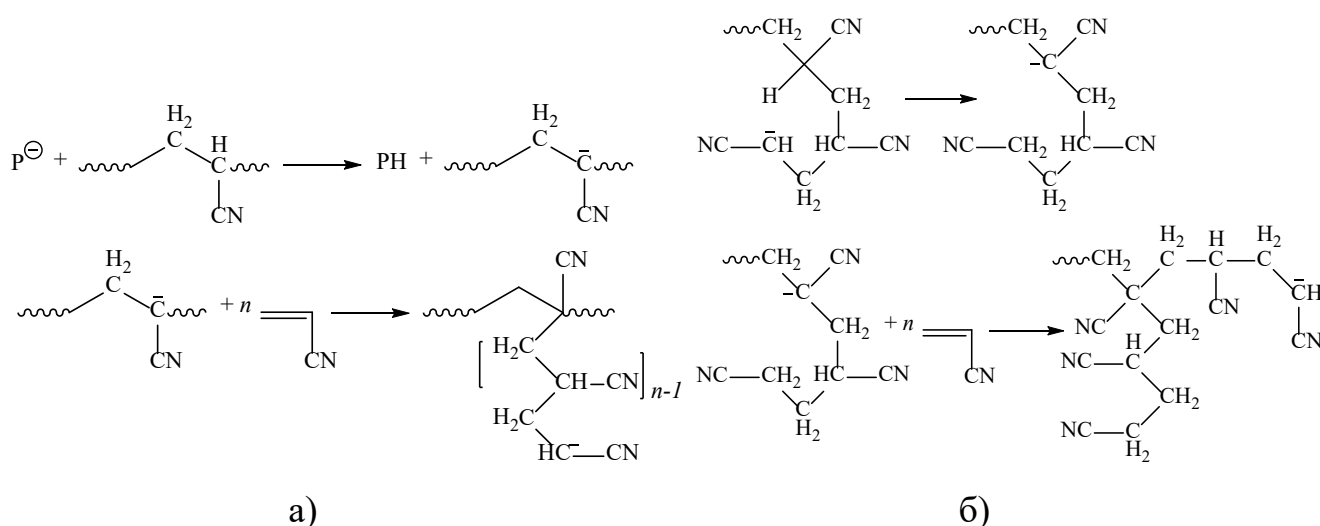


Рисунок 1.11 – а) межмолекулярная и б) внутримолекулярная передачи цепи на полимер

Установлено, что передача цепи на полимер является основной реакцией ограничения роста цепи при анионной полимеризации АН под действием иницирующей системы ДАБКО - низшая окись [96]. Определить количество и тип разветвлений можно на основании ^{13}C ЯМР-спектров полимеров (рис. 1.12).

На наличие короткоцепных разветвлений в полимере указывает сигнал 12,45 м.д., относящийся к группе $-\text{CH}_2-\text{CN}$ и содержащий два мономерных звена, а сигнал 14,32 м.д. демонстрирует наличие в полимере разветвлений, в состав которых входит более двух мономерных звеньев. Другими словами, сигнал при 12,45 м.д. характеризует короткоцепные разветвления, образующиеся по реакции внутримолекулярной передачи цепи на полимер, а, соответственно, сигнал 14,32 м.д. – длинноцепные разветвления, формирующиеся по механизму межмолекулярной передачи цепи. Видно, что межмолекулярная передача цепи на полимер превалирует над внутримолекулярной.

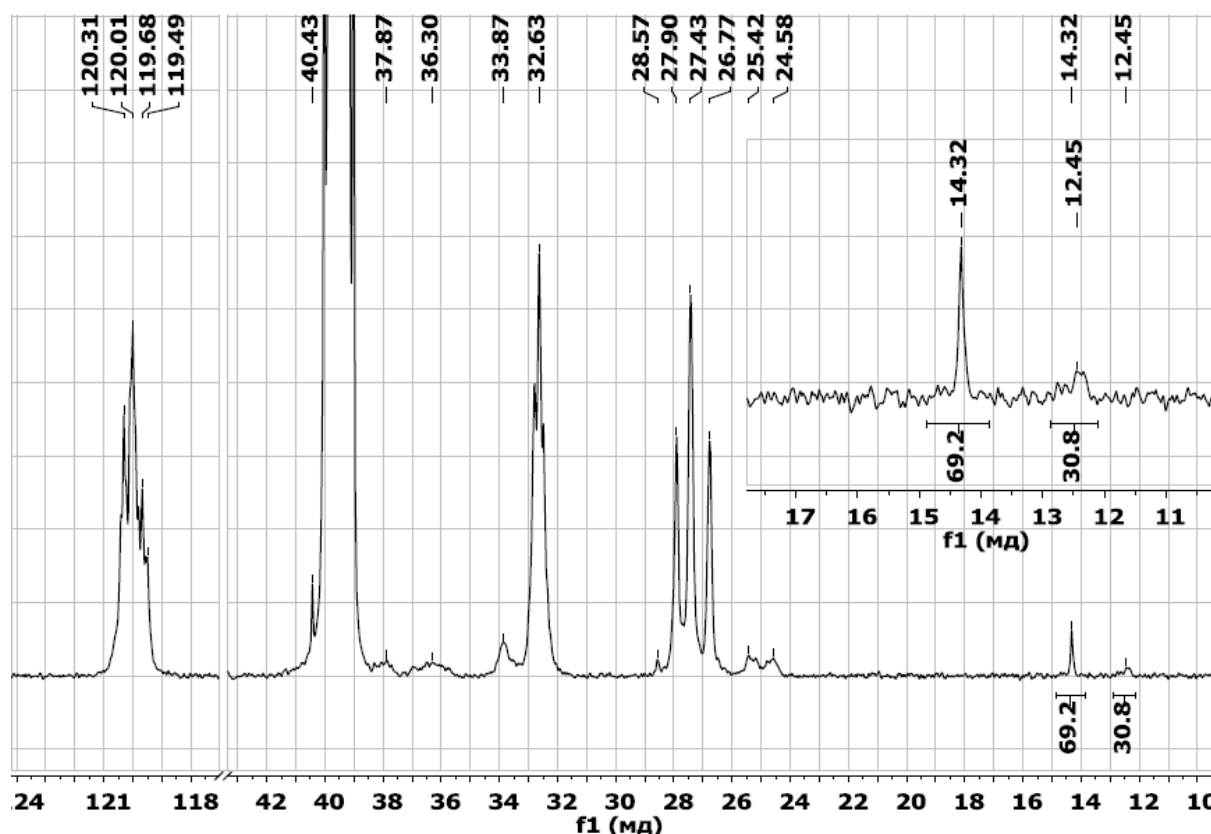


Рисунок 1.12 – Спектр ЯМР ^{13}C ПАН, полученного анионной полимеризацией АН под действием иницирующей системы ДАБКО–этиленоксид. $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$; $[\text{АН}] = 5,1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $[\text{этиленоксид}]/[\text{ДАБКО}] = 0,03\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; растворитель ДМСО

Таким образом, в работах [74, 99] продемонстрирована возможность использования для анионной полимеризации акрилонитрила иницирующих систем, не содержащих в своем составе атомов металла и элементов тяжелее кислорода. Полимеризация может проводиться в среде обычных органических растворителей – ДМСО, ТГФ или их смесей при температурах, близких к комнатной или пониженных вплоть до отрицательных. Значения ММ получаемых ПАН составляют от десятков до сотен тысяч дальтон. Показана также возможность сополимеризации АН с кислородсодержащими сомономерами под действием описанных иницирующих систем.

В то же время следует отметить, что изучение подобных иницирующих систем для полимеризации АН находится на начальной стадии. В литературных

источниках практически отсутствуют данные по кинетике полимеризации и параметрам ММР получаемых полимеров в зависимости от таких факторов, как концентрация компонентов иницирующей системы и мономера, состав смешанного растворителя и температура.

Анализ литературных данных демонстрирует, что в настоящее время основное внимание уделяется изучению методов контролируемой радикальной полимеризации АН, в то время как сведений как по линейным, так и по сверхразветвленным ПАН, получаемым анионной полимеризацией, не так много, тем более под действием инициаторов, не содержащих в своем составе металлов и элементов тяжелее кислорода. Отсюда цель данной работы – восполнить этот пробел и установить кинетические закономерности и особенности механизма анионной полимеризации АН под действием иницирующих систем на основе третичных аминов и их смесей с низшими окисями, а также исследовать влияние различных параметров реакции на кинетику полимеризации АН и строение получаемых ПАН.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества

Мономеры

Акрилонитрил (АН). Фирма-производитель «Acros Organics». Степень чистоты 99+ %. $M = 53 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{\text{кип}} = 77 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $d^{20}_4 = 0,81 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $n_D^{20} = 1,3914$. Сушили свежепрокаленным CaCl_2 и непосредственно перед использованием перемораживали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке.

Метилакрилат (МА). Фирма-производитель «Acros Organics». Степень чистоты 99,5 %. $M = 86 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{\text{кип}} = 81 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $d^{20}_4 = 0,95 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $n_D^{20} = 1,414$. Сушили свежепрокаленным CaCl_2 и непосредственно перед использованием перемораживали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке.

Этилакрилат (ЭА). Фирма-производитель «Acros Organics». Степень чистоты 99,5 %. $M = 100,1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{\text{кип}} = 99 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $d^{20}_4 = 0,94 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $n_D^{20} = 1,4040$. Сушили свежепрокаленным CaCl_2 и непосредственно перед использованием перемораживали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке.

Диметилитаконат (ДМА) («Acros Organics»). Степень чистоты 97 %. $M = 91 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{\text{кип}} = 108,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $d^{20}_4 = 1,12 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $n_D^{20} = 1,4480$. Для удаления влаги вакуумировали, после чего хранили под аргоном.

Инициаторы

1,4-диазабцикло[2.2.2]октан (ДАБКО). Фирма-производитель «Acros Organics». Степень чистоты 97%. $M = 112 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{\text{кип}} = 174 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $d^{20}_4 = 1,14 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Использовался без дополнительной очистки.

1,8-диазабцикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ). Фирма-производитель «Acros Organics». Степень чистоты 98+ %. $M = 152 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{\text{кип}} = 80\text{-}83 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $d^{20}_4 = 1,02 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Гидроксид тетраэтиламмония (ТМАН). Фирма-производитель «Acros Organics». Концентрация водного раствора 25%. $M = 147,26 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{\text{кип}} = 102 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Непосредственно перед использованием отгонялась вся вода на вакуумной установке.

Окись этилена (ОЭ). Фирма-производитель «Fluka, purum». Степень чистоты 99,8%. $M = 44 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{\text{кип}} = 10,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_{4}^{20} = 0,88 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $n_D^{20} = 1,3597$. Непосредственно перед использованием помещали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке.

Окись пропилена (ОП). Фирма-производитель «Aldrich, ReagentPlus®». Степень чистоты 99+ %. $M = 58 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{\text{кип}} = 34\text{-}35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_{4}^{20} = 0,859 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $n_D^{20} = 1,3770$. Непосредственно перед использованием помещали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке.

Окись бутилена (ОБ). Фирма-производитель «TCI». Степень чистоты 99+ %. $M = 72 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{\text{кип}} = 63,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_{4}^{20} = 0,83 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $n_D^{20} = 1,3851$. Непосредственно перед использованием помещали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке.

Растворители

Диметилсульфоксид (ДМСО). Фирма-производитель ООО «СПЕКТР-ХИМ». Степень чистоты 99+ %. $M = 78,13 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_{\text{кип}} = 189 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_{4}^{20} = 1,10 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Непосредственно перед использованием перегонялся над CaH_2 и хранили в сосуде над CaH_2 под аргоном. ДМСО-D6 (ТУ 95-1893-89, d 99.8) использовали без дополнительной очистки и хранили в атмосфере сухого аргона.

Прочее

Аргон (Открытое акционерное общество «Линде Газ Рус», ТУ 6-21-12-94; 99.998%) использовали без дополнительной очистки.

2.2 Методика приготовления образцов и проведения полимеризации

Полимеризация АН в вакууме.

Эксперименты при комнатной температуре проводили в стеклянном круглодонном сосуде, снабженным штуцером, подсоединенным к вакуумной установке и помещенным в термостатируемую водяную баню. Перемешивание реакционной смеси производили с использованием магнитной мешалки. В

реакционный сосуд помещали ДАБКО и дегазировали его вакуумированием ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) в течение пяти минут для удаления следов влаги. Затем в вакууме перемораживали в реактор расчетные количества растворителя, АН и окиси. Раствор термостатировали при комнатной температуре при перемешивании в течение 5 минут. Контроль степени конверсии АН производился с помощью ИК-спектроскопии. По окончании полимеризации реакционный сосуд отделяли от вакуумной установки, полученный раствор полимера помещали в большой объем дистиллированной воды, содержащий небольшое количество соляной кислоты. Выпавший осадок полимера промывали на фильтровальной бумаге дистиллированной водой, после чего сушили на воздухе до постоянного веса.

Для исследования влияния температуры на кинетику анионной полимеризации АН реакционную смесь готовили способом, описанным выше, за исключением этапа, связанного с введением окиси. После термостатирования и перемешивания в течение 5 минут смесь была разделена на четыре части и помещена в ампулы, которые термостатировали при температурах 25, 45, 55 и 65 °С в течении 10 минут. После этого в реакционную смесь вводили расчетное количество окиси. Все дальнейшие действия с реакционной массой проводились по методике, описанной выше.

Полимеризация АН в среде аргона.

Эксперименты проводили при комнатной температуре в цилиндрическом стеклянном плоскодонном сосуде объемом 15 мл, помещенном в термостатируемую водяную баню, в среде аргона. В реакционный сосуд помещали ДАБКО, который растворяли в заданном количестве предварительно перегнанного и осушенного ДМСО, затем вводили расчетные количества ОП и АН. Контроль степени конверсии АН производили методом ИК-спектроскопии. По окончании реакции полученный раствор полимера помещали в большой объем дистиллированной воды, содержащий небольшое количество соляной кислоты. Выпавший осадок полимера промывали на фильтровальной бумаге дистиллированной водой, после чего сушили на воздухе до постоянного веса.

Сополимеризацию АН с кислородсодержащими мономерами проводили при комнатной температуре в стеклянном круглодонном сосуде, снабженном штуцером, подсоединенным к вакуумной установке и помещенным в термостатируемую водяную баню. Перемешивание реакционной смеси производили с использованием магнитной мешалки. В реакционный сосуд помещали ДАБКО и дегазировали его для удаления следов влаги. Затем в вакууме в реактор загружали расчетные количества ДМСО, смесь АН с МА и ОЭ. Раствор термостатировали при комнатной температуре при перемешивании. По окончании полимеризации реакционный сосуд отделяли от вакуумной установки, полученный раствор полимера выливали в большой объем дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой. Выпавший осадок полимера промывали на фильтре водой, после чего сушили на воздухе до постоянной массы.

2.3 Методы исследования

2.3.1 Кинетические исследования полимеризации АН

Кинетику полимеризации исследовали с использованием FT-IR спектрометра ALPNA («Bruker», Германия). Условия регистрации спектров: диапазон волновых чисел 4500 – 600 см^{-1} ; количество сканов – 46; разрешение – 4 см^{-1} ; $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отбор пробы для исследования проводили непосредственно из реакционной смеси. Полученные спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения OPUS.

Степень превращения мономера в полимер (n) рассчитывалась методом ИКС по отношению оптической плотности полос, соответствующих валентным колебаниям нитрильных групп в мономере ($\nu_{\text{CN}} = 2223\text{ см}^{-1}$) и полимере ($\nu_{\text{CN}} = 2244\text{ см}^{-1}$) по формуле:

$$n = 1 - \frac{I}{I + \frac{\Delta D_{\text{мон}}}{\Delta D_{\text{пол}}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{пол}}}{\varepsilon_{\text{мон}}}} \quad (1),$$

где $\Delta D_{\text{мон}}$ – оптическая плотность полосы валентного колебания группы $-\text{C}\equiv\text{N}$ мономера, $\Delta D_{\text{пол}}$ – оптическая плотность полосы валентного колебания группы -

$C \equiv N$ полимера, $\varepsilon_{\text{мон}}$ – коэффициент молярной экстинкции мономера, $\varepsilon_{\text{пол}}$ – коэффициент молярной экстинкции полимера.

Соответствующие коэффициенты экстинкции рассчитаны по предварительно полученным калибровочным зависимостям оптической плотности аналитических полос от концентрации полимера и мономера. Для этого были приготовлены растворы различных концентраций в ДМСО мономера и полимера АН. Далее регистрировались ИК-спектры приготовленных растворов, по тангенсам наклонов зависимостей $\Delta D/l$ от C определялись коэффициенты молярной экстинкции ε (рис. 2.1 и табл. 2.1):

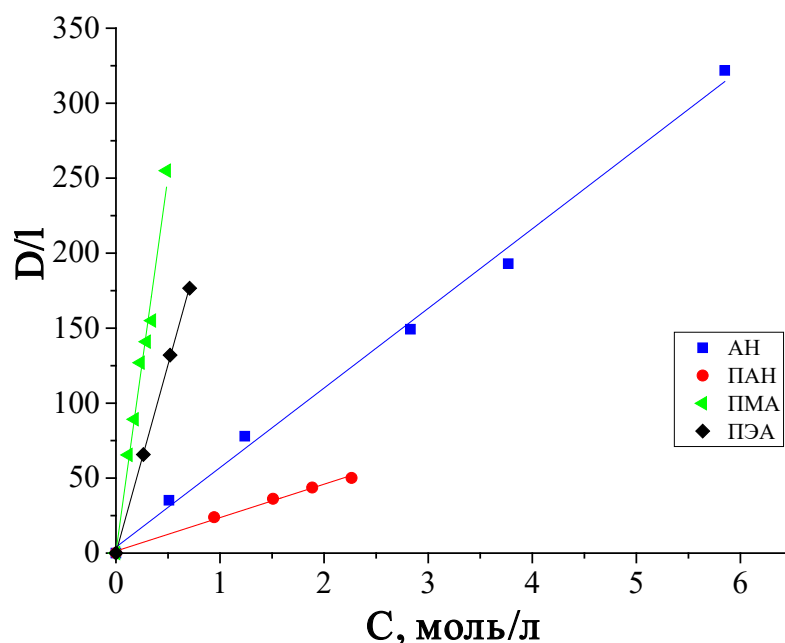


Рисунок 2.1 – Зависимость $\Delta D/l$ от C для АН, ПАН, ПМА и ПЭА

Таблица 2.1 – Коэффициент молярной экстинкции для АН, ПАН, ПМА и ПЭА

Соединение	$\varepsilon, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
АН	53 ± 2
ПАН	21 ± 1
ПМА	499 ± 25
ПЭА	262 ± 18

Количественный анализ состава (со)полимеров методом ИК-спектроскопии проводили в растворе ДМСО, предварительно растворив 10 % навеску полимера в растворителе при температуре 60 °С до полного растворения полимера. Эталонная кювета постоянной толщины 0,0024 см заполнялась ДМСО. Полученный раствор полимера помещали в разборную кювету (переменной толщины 0,0017–0,0030 см) из NaCl с прокладкой из фольги. Толщину разборной кюветы определяли через соотношение интенсивностей полосы на частоте 2996 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям СН₃-группы растворителя ДМСО, находящегося в кюветах постоянной толщины и переменной толщины. Следующий этап анализа заключался в вычитании спектра кюветы постоянной толщины с ДМСО из анализируемого спектра для понижения фона и уменьшения влияния растворителя на интенсивность сигналов анализируемого вещества. Вычитание производили с помощью программы OPUS.

Состав полимера определяли по ИК-спектру, полученному в режиме пропускания на FT-IR спектрометре ALPHA (BRUKER, Германия). Условия регистрации спектров: диапазон волновых чисел 4500-600 см⁻¹; количество сканов – 46; разрешение – 4 см⁻¹; температура 23 °С. Для количественного анализа (со)полимеров АН использовали следующие аналитические полосы: полоса валентных колебаний CN-групп $\nu_{\text{CN}} = 2244 \text{ см}^{-1}$ (ПАН), карбонильных C=O $\nu_{\text{CO}} = 1735 \text{ см}^{-1}$ (МА, ЭА) и полоса амида I $\nu_{\text{CO}} = 1685 \text{ см}^{-1}$ (АМ).

Состав полученных сополимеров определяли следующим образом:

$$C_{\text{ПАН}} = C_{\text{навеска}} - C_{\text{сополимер}} \quad (2),$$

$$C_{\text{сополимер}} = \frac{\Delta D_{\text{сополимер}}}{\Delta l \cdot \varepsilon_{\text{сополимер}}} \quad (3).$$

2.3.2 Изучение молекулярно-массовых характеристик полимеров методом гель-проникающей хроматографии

Определение молекулярно-массовых характеристик полимеров осуществляли с использованием хроматографа «WATERS 2414», снабженного детекторами рефрактометрическим и статического светорассеяния WYATT

DAWN Helios II, колонкой WatersStyragel HR 5E 7,8·300 мм. Элюент – 2-пирролидон, содержащий 0,1 мас. % LiBr, скорость элюирования – 1 мл·мин⁻¹. Для анализа готовили раствор полимера в элюенте с концентрацией полимера, не превышающей 30 мг·мл⁻¹ и не менее 10 мг·мл⁻¹. Калибровку колонки проводили по полистирольным стандартам. Регистрацию и обработку хроматограмм осуществляли с помощью программного обеспечения «Empower» и «Astra».

2.3.3 Изучение тепловых эффектов методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Тепловые эффекты, наблюдаемые при динамическом нагревании образцов, фиксировали на термоанализаторе DSC 822e фирмы «METTLER TOLEDO» в атмосфере осушенного газа (аргон, воздух). Полученные (со)полимеры исследовали методом ДСК. Высушенный полимер в виде порошка помещался в алюминиевый тигель с крышкой. Масса навески составляла от 3 до 7 мг. Скорость нагревания составляла 10 °С в минуту в интервале температур от 30 до 400 °С. Результаты обрабатывали с использованием программы Lab:Mettler.

Термогравиметрический анализ полимеров проводился на термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH в температурном интервале 30-400 °С в токе гелия (70 мл·мин⁻¹) со скоростью сканирования 10 °С·мин⁻¹ в алюминиевых тиглях вместимостью 40 мкл.

Энергию активации реакции циклизации полиакрилонитрила определяли методом Киссинджера [133]. Метод основан на явлении сдвига пиков термических эффекта на кривых ДСК при разных скоростях нагрева. Регистрацию ДСК-кривых проводили при скоростях нагрева 1, 5, 10 и 15 °С·мин⁻¹. Для расчета энергии активации реакции термической циклизации ПАН используются пиковые температуры этих эффектов.

Используя уравнение Киссинджера:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{m,i}^2}\right) = \ln\left(\frac{-AR}{E} f'(\alpha_m)\right) - \frac{E}{RT_{m,i}} \quad (4),$$

рассчитывается значение левой части уравнения и строится график зависимости полученных значений от обратной температуры, имеющий вид прямой линии, угловой коэффициент которой равен значению энергии активации.

2.3.4 Исследование реологических характеристик полученных (со)полимеров ПАН в растворе ДМСО

Вискозиметрические измерения разбавленных растворов проводили на вискозиметре Уббелюде согласно ГОСТ 25438-82 при температуре $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Реологическое поведение растворов ПАН изучали методом ротационной реометрии на реометре Anton Paar MCR 702 (Австрия) с рабочим узлом конус-плоскость, диаметрами конуса 50 и 25 мм и углом между плоскостью и образующей конуса 2° . Испытания вели в режиме контролируемой скорости сдвига в диапазоне 10^{-2} – 10^3 c^{-1} , а также в динамическом режиме, отвечающем области линейного вязкоупругого поведения исследуемых систем (частотный диапазон $0,1$ – 628 c^{-1} , амплитуда деформации 1 %). Температура испытаний составляла 70°C .

Приготовление смесевых растворов

Для приготовления смесевых растворов использовали линейный полиакрилонитрил фирмы «Good Fellow» (AN316020; состав сополимера 93,9 % акрилонитрил, 5,8 % метилакрилат, 0,3 % метилсульфонат). Предварительно порошки высокоразветвлённого (b-PAN или **p-ПАН**) и линейного (l-PAN или **л-ПАН**) полимеров смешивали в заданной пропорции и добавляли растворитель. Перемешивание вели в течение четырех часов при 70°C . Использовали мешалку с J-образным ротором (Heidolph RZR-2020, Schwabach, Германия). Скорость варьировали в пределах 10 – $60 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Реологическое поведение смесевых растворов изучали методом ротационной реометрии. Использовали реометр MARS 60 (Thermo Scientific™ HAAKE™, Германия), с рабочим узлом конус-плоскость, диаметром конуса 20 мм и углом между плоскостью и образующей конуса 1° . Испытания вели в режиме

контролируемой скорости сдвига в диапазоне 10^{-2} – 10^3 с⁻¹, а также в динамическом режиме, отвечающем области линейного вязкоупругого поведения исследуемых систем (частотный диапазон 0,1–628 с⁻¹, амплитуда деформации 1 %). Температура испытаний составляла 70 °С.

2.3.5 Изучение состава и строения (co)полимеров АН методом ЯМР-спектроскопии

Интенсивность протекания передачи цепи на полимер определяли при помощи методов ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии с использованием спектрометра Avance-500 фирмы «Bruker», рабочая частота ¹H – 500 МГц, внешний стандарт для ¹H – тетраметилсилан. Для анализа готовили 10%-ый раствор полимера в диметилсульфоксиде-D6.

Среднечисловую степень полимеризации линейных участков цепи между узлами ветвления определяли по отношению удвоенной площади сигнала –CH-группы ПАН к площади сигнала метиленового фрагмента концевой –CH₂-CN-группы. Площади сигналов рассчитаны из ¹H ЯМР-спектров анализируемых соединений. Фрагмент концевой –CH₂-CN-группы образуется в результате передачи цепи на полимер [9].

2.3.6 Морфология поверхности

Морфологию поперечных сколов высушенных пленок исследовали методом низковольтной растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе «FEI Scios» (США) при ускоряющем напряжении менее 1 кВ в режиме вторичных электронов.

Для исследования морфологии методом полива были изготовлены плёнки из раствора линейного ПАН в ДМСО и раствора на основе смеси линейного и разветвленного ПАН, вводимых в соотношении 1:1. Для получения плёнок раствор выливали на стеклянную подложку с ограничителями толщины 0,7 мм и равномерно распределяли по поверхности стеклянным роликом. Полученные

образцы высушивали 5 ч при 50 °С для равномерного испарения растворителя, затем 5 ч при 70 °С и далее сушили под вакуумом ($3 \cdot 10^{-2}$ Па).

2.3.7 Квантово-химические расчеты

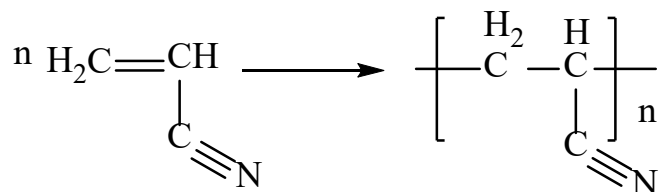
Квантово-химические расчеты для определения основных термодинамических характеристик процессов присоединения исследуемых окисей к третичному амину проводили в приближении M06-2X/6-311G** с использованием программного пакета Gaussian 09. Для учета влияния растворителя использована модель поляризационного континуума.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

Линейная структура полиакрилонитрила, его молекулярная масса, как отмечено выше в литературном обзоре, играют решающую роль в способности полимера к волокнообразованию, что невозможно не принимать во внимание, поскольку основное применение ПАН находит в качестве прекурсора волокон различного назначения. В связи с этим идет непрекращающийся поиск методов полимеризации, каталитических систем и подбора условий проведения реакции, которые способствуют образованию высокомолекулярного ПАН линейной структуры с регулируемой ММ.

В общем виде процесс полимеризации акрилонитрила можно представить следующим образом:



Ранее в коллективе лаборатории специальных полимеров ФИЦ ПХФ и МХ РАН были разработаны иницирующие системы анионной полимеризации акрилонитрила, не содержащие в своем составе никакие элементы, кроме N, H, C, O, на основе ряда циклических третичных аминов – 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октана (ДАБКО), 1,8-диазабисцикло-[5.4.0]-ундецена-7 (ДБУ) и 1,5-диазабисцикло-[4.3.0]-нонена-5 (ДБН) – в сочетании с низшими окисями олефинов (этиленоксид, пропиленоксид) [94].

Тем не менее, до момента постановки целей и задач настоящей работы отсутствовали какие-либо сведения о том, что циклические третичные амины, такие как ДАБКО и ДБУ, способны инициировать анионную полимеризацию АН в отсутствие низших окисей [97]. В данной работе впервые экспериментально была

продемонстрирована возможность протекания указанной реакции под действием циклических третичных аминов различного строения с образованием высокомолекулярного ПАН. При этом установлено, что определенное влияние на скорость полимеризации оказывает присутствующая в реакционной системе вода (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Влияние воды на скорость полимеризации акрилонитрила, полученного в присутствии ДАБКО в растворе ДМСО. $C_{АН} = 7,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{ДАБКО} = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Содержание воды в ДМСО*	0,004 мас. % 0,0022 моль·л ⁻¹	0,054 мас. % 0,0297 моль·л ⁻¹	0,101 мас. % 0,0557 моль·л ⁻¹
[H ₂ O]/[амин]	~ 0,04	~ 0,6	~ 0,9
Конверсия мономера, % **	74,6	74,0	22,6

* определено по методу Фишера

** длительность экспериментов – 24 часа

Как следует из приведенных данных, при содержании воды в реакционной системе менее 0,05 мас. %, соответствующей соотношению $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{амин}] < 0,6$, т.е. в условиях, обозначаемых нами 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 %.

Следует отметить, что одновременно с установлением нами возможности получения полиакрилонитрила под действием только циклических аминов вышла статья [99], где также приведены данные о протекании анионной полимеризации под действием третичных аминов (ДБУ и ДБН). По всей вероятности, авторы опирались на опубликованные нами ранее данные о новых иницирующих системах на основе смеси циклических третичных аминов и низших окисей,

сославшись на статью [1]. Стоит отметить, что они не рассматривали влияние влаги на активность используемых инициаторов и не исследовали ДАБКО в качестве инициатора.

Можно согласиться с предложенной в работе [99] схемой механизма анионной полимеризации АН, имеющего место в сухих условиях:

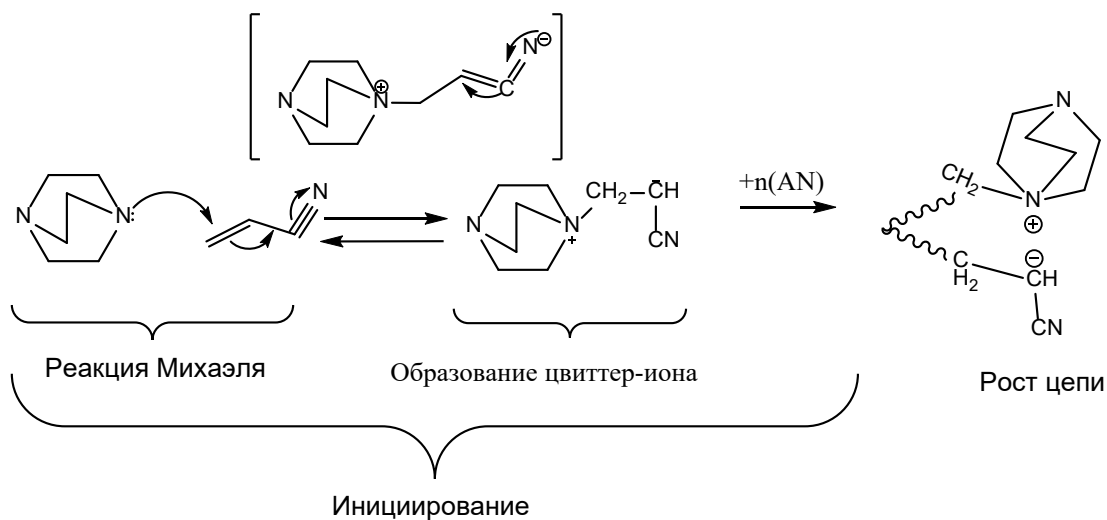


Схема 3.1 – Реакция полимеризации АН в сухих условиях на примере инициатора ДАБКО

Авторы предполагают, что встроенный в полимерную цепь третичный амин в ионизированной форме является противоионом для соседней растущей цепи.

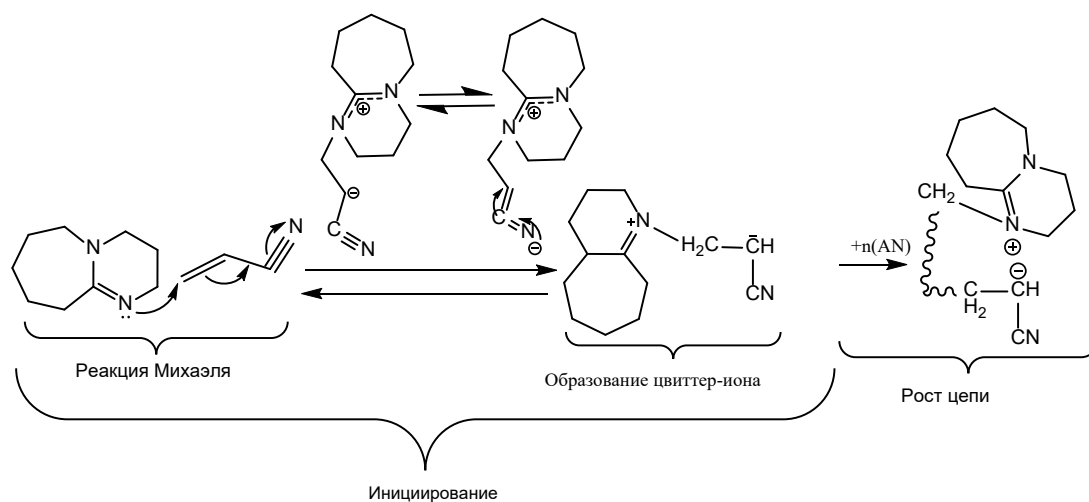


Схема 3.2 – Реакция полимеризации АН в сухих условиях на примере инициатора ДБУ

Обрыв цепи происходит при взаимодействии активных цепей с протонодонорами, в качестве которых, в частности, могут выступать молекулы воды, присутствующие в реакционной системе:

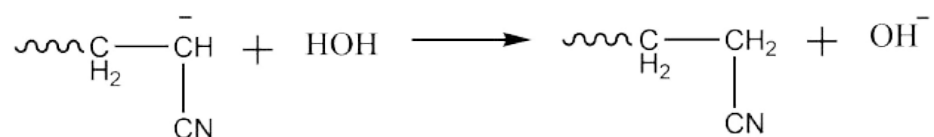


Схема 3.3 – Обрыв цепи при анионной полимеризации АН

Достоверность представленных схем 3.1 и 3.2 подтверждена впервые проведенными в ходе выполнения диссертационной работы исследованиями механизма инициирования реакции анионной полимеризации акрилонитрила циклическими третичными аминами методом ЯМР-спектроскопии. С этой целью была приготовлена смесь реагентов ДБУ и АН в соотношении, равном 1:10, и зарегистрированы ее ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры. В этой реакционной смеси концентрация АН значительно снижена по сравнению с обычно используемой при полимеризации для того, чтобы образующийся ПАН имел сопоставимую концентрацию с остальными компонентами реакционной смеси.

Предварительно было определено положение основных сигналов соединений на экспериментально полученных спектрах, перечисленных в таблице 3.2. Отнесение сигналов было проведено на основании двумерных спектров $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC и $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC, а также в соответствии с литературными данными [97].

Видно (рис. 3.1), что большая часть ДБУ осталась в виде индивидуального соединения. Его сигналы соответствуют литературным данным [134]. Кроме наиболее интенсивных сигналов, относящихся к атомам, перечисленным в таблице 3.2, на ЯМР-спектрах присутствуют сигналы ДБУ, находящегося в ионизированной форме, которая изображена на схеме 3.4. Это подтверждается тем, что в ионизированной форме, согласно [134], сигнал четвертичного атома углерода C(6) должен сместиться в слабое поле с 161,12 на 174,23 м.д. Если заместителем при азоте будет $-\text{CH}_3$ группа, то сигнал четвертичного атома углерода C(6) должен сместиться в слабое поле до 167,19 м.д [135], что и наблюдается в нашем случае.

При этом количество ДБУ, перешедшее в ионизированную форму, как следует из рис. 3.1, составило около 20 %. В этом случае на одну ионизированную молекулу ДБУ приходится 63 – 66 мономерных звеньев АН в олигомере.

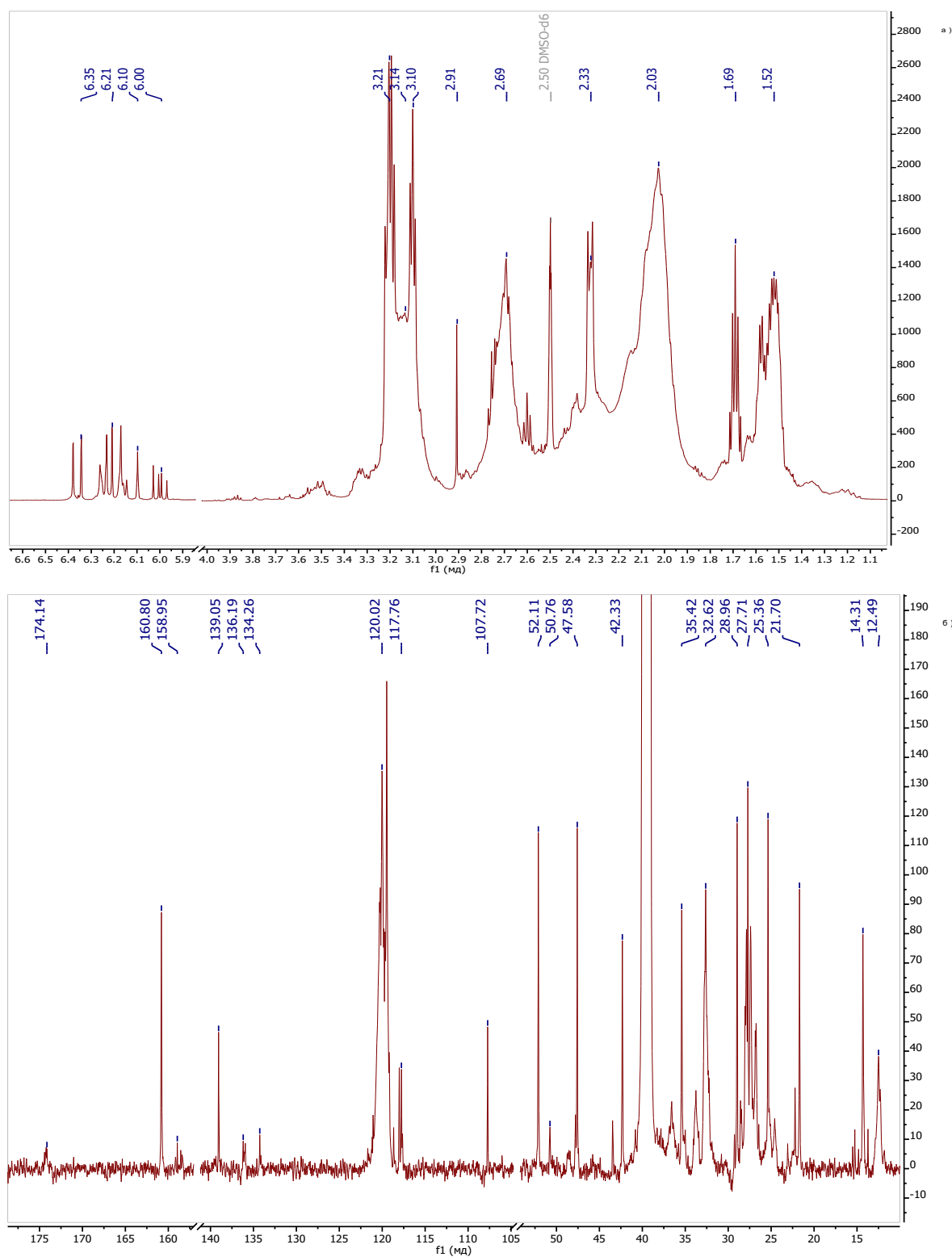
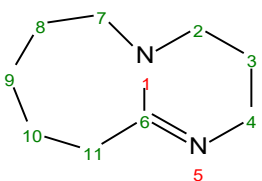
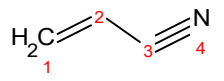
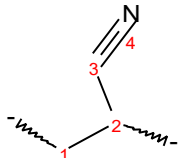
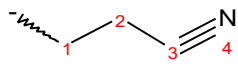
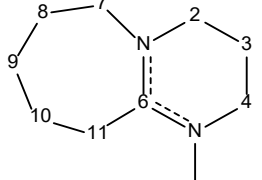


Рисунок 3.1 – а) ^1H и б) ^{13}C ЯМР-спектры реакционной смеси при полимеризации АН под действием ДБУ (ДБУ:АН = 1:10)

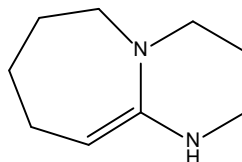
Таблица 3.2 – Сигналы в ЯМР спектрах реакционной смеси

Соединение	Номер атома	δH , м.д.	δC , м.д.
 ДБУ	2	3,21	52,11
	3	1,69	21,70
	4	3,10	42,36
	6	-	161,12
	7	3,19	47,58
	8	1,51	27,76
	9	1,54	25,41
	10	1,58	29,04
	11	2,32	35,42
 Акрилонитрил	1	6,11 – 6,24	137,52
	2	5,69	107,81
	3	-	117,76
 Звено полимера	1	2,03	32,67
	2	3,14	27,05
	3	-	120,02
 Концевое звено полимера	1	2,01	26,76
	2	2,69	14,30
	3	-	119,48
 ДБУ в ионизированной форме	2		49,32
	3		20,28
	4		49,28
	6		167,19
	7		53,36
	8		26,53
	9		29,00
	10		22,56
	11		28,72

В ЯМР-спектрах реакционной смеси отсутствуют сигналы ДБУ, в котором присоединение произошло по обоим атомам азота. ЯМР-спектры подобного соединения описаны в работе [136], а в спектре реакционной смеси ДБУ-АН

характерные для него сигналы отсутствуют (рис. 3.1). Соответственно, присоединение АН по обоим атомам азота в случае инициирования полимеризации под действием ДБУ не происходит, АН присоединяется к N(5) атому азота ДБУ.

Ионизированная форма ДБУ, представленная на схеме 3.4, может перейти в соединение 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидропиримидо[1,2- α]азепин:



Однако характерные для него сигналы в ЯМР-спектре отсутствуют. Можно заключить, что перехода ионизированной формы ДБУ в азепин также не происходит.

Для оценки интенсивности протекания реакций инициирования полимеризации АН под действием циклических третичных аминов необходимо определить как минимум порядок величины констант равновесия первых стадий реакций, протекающих по схеме 3.2. Есть основания полагать, что величина константы равновесия присоединения АН к ДБУ и ДАБКО намного меньше единицы, поэтому измерить ее непосредственно не представляется возможным. Кроме того, реакция не останавливается на стадии образования цвиттер-иона, происходит полимеризация АН, соответственно, равновесная концентрация цвиттер-ионов принципиально не может установиться. В связи с этим проведены квантово-химические расчеты термодинамических параметров этого равновесия.

Расчеты проводили с учетом влияния среды, а именно ДМСО. Помимо величин ΔH , вычисляли величину свободной энергии Гиббса ΔG , что позволило рассчитать константы равновесия k_{eq} первых стадий полимеризации. Результаты расчетов приведены в таблице 3.3. Из приведенных данных видно, что взаимодействие АН с ДАБКО носит экзотермический характер, тогда как взаимодействие АН с ДБУ в ДМСО эндотермично, что согласуется, как будет показано далее, с более низкой активностью ДАБКО в сравнении с ДБУ.

Интересные результаты получены при вычислении свободной энергии Гиббса и соответствующих констант равновесия в реакциях образования цвиттер-

ионов. Во всех случаях это равновесие оказывается сильно сдвинуто влево, соответственно, равновесная концентрация цвиттер-ионов при низкой концентрации мономера должна быть достаточно низкой. Так, например, даже при соотношении ДБУ:АН = 1:2 при их взаимодействии образуется ПАН со степенью полимеризации, намного превышающей величину 2. Таким образом, присоединение последующих молекул АН происходит намного быстрее, чем реакция образования первичных цвиттер-ионов и, по-видимому, с бóльшим тепловым эффектом. В расчетах получены значения для присоединения первой молекулы АН к ДАБКО $\Delta H = 13,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, к ДБУ $\Delta H = 19,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а второй молекулы -24,4 и -84,5 $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно. Последняя величина близка к литературным значениям ΔH анионной полимеризации АН $\sim -72,4 \pm 2,5$ и -76,5 $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Следует отметить, что хорошее совпадение расчетных значений тепловых эффектов полимеризации АН с экспериментальными данными (присоединение вторых молекул мономеров к цвиттер-ионам) позволяет считать результаты проведенных квантово-химических расчетов достаточно корректными и опираться на них при обсуждении механизмов реакций.

Возвращаясь к вопросу о влиянии воды на активность циклических аминов ДАБКО и ДБУ как инициаторов полимеризации АН, этот факт влияния можно объяснить следующим образом. Известно, что ДАБКО является гигроскопичным веществом, причем в зависимости от условий этот амин может образовывать несколько форм кристаллогидратов [137]. Структурно-электроотрицательный атом азота в ДАБКО легко взаимодействует с водой посредством образования водородной связи, причем в реакцию может вступать как один атом азота, так и оба [138]. Исходя из этого, можно предположить, что в присутствии влаги вероятно протекание следующей реакции:

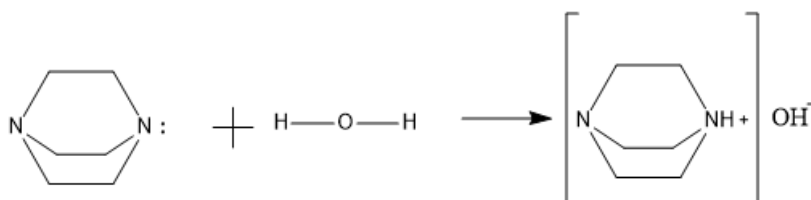


Схема 3.4 – Взаимодействие ДАБКО с молекулой воды

Таблица 3.3 – Результаты квантово-химических расчетов термодинамических параметров для реакции инициирования

№	Структура	Структура	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔG , кДж·моль ⁻¹	k_{eq298K} , л·моль ⁻¹
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	$9,8 \cdot 10^4$

Образующееся в результате слабое основание не способно, по всей вероятности, инициировать анионную полимеризацию АН; тем не менее, нельзя исключать того, что оно при этом инициирует передачу цепи с образованием разветвленных полимеров.

Взаимодействие ДБУ с водой носит более сложный характер, и реакция проходит через несколько стадий [139] (схема 3.5). При этом, как и в случае с ДАБКО, нельзя исключать того, что образующиеся продукты принимают участие в побочных реакциях в процессе полимеризации АН.

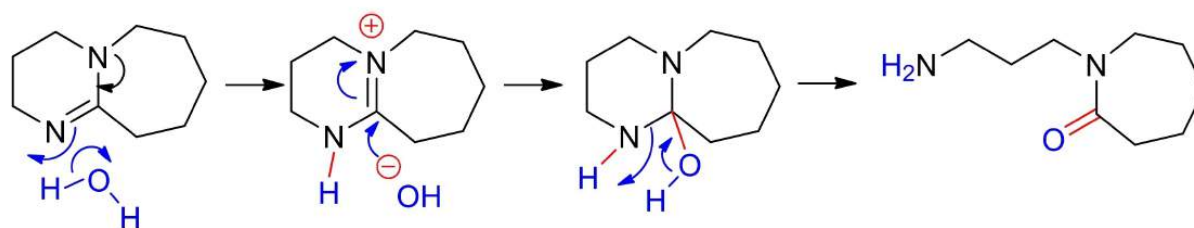


Схема 3.5 – Взаимодействие ДБУ с водой

Приведенные в настоящей работе результаты исследований с использованием калориметрического метода свидетельствуют о том, что влияние инициатора на кинетику полимеризации носит сложный характер. Так, на примере ДБУ установлено, что при низких его концентрациях анаморфозы кинетических кривых полимеризации АН спрямляются в координатах уравнения второго порядка (рис. 3.2г). Можно предположить, что при столь низких концентрациях ДБУ даже при проведении реакции в сухих условиях (содержание воды в системе менее 0,05 масс. %) нарушается соотношение $[H_2O]/[амин] < 0,6$, и вода оказывает влияние на тип активного центра, ведущего полимеризацию и его активность. При этом на кинетических кривых наблюдается период индукции, длящийся около 50 минут, наличие которого согласуется с результатами квантово-химических расчетов (рис. 3.2б, кривые 4-6).

По мере увеличения концентрации катализатора соотношение $[H_2O]/[амин] < 0,6$ восстанавливается, и условия снова становятся «сухими». При этом период индукции уменьшается, но, очевидно, меняется механизм полимеризации, так как скорость расходования мономера начинает подчиняться закону первого порядка (рис. 3.2в).

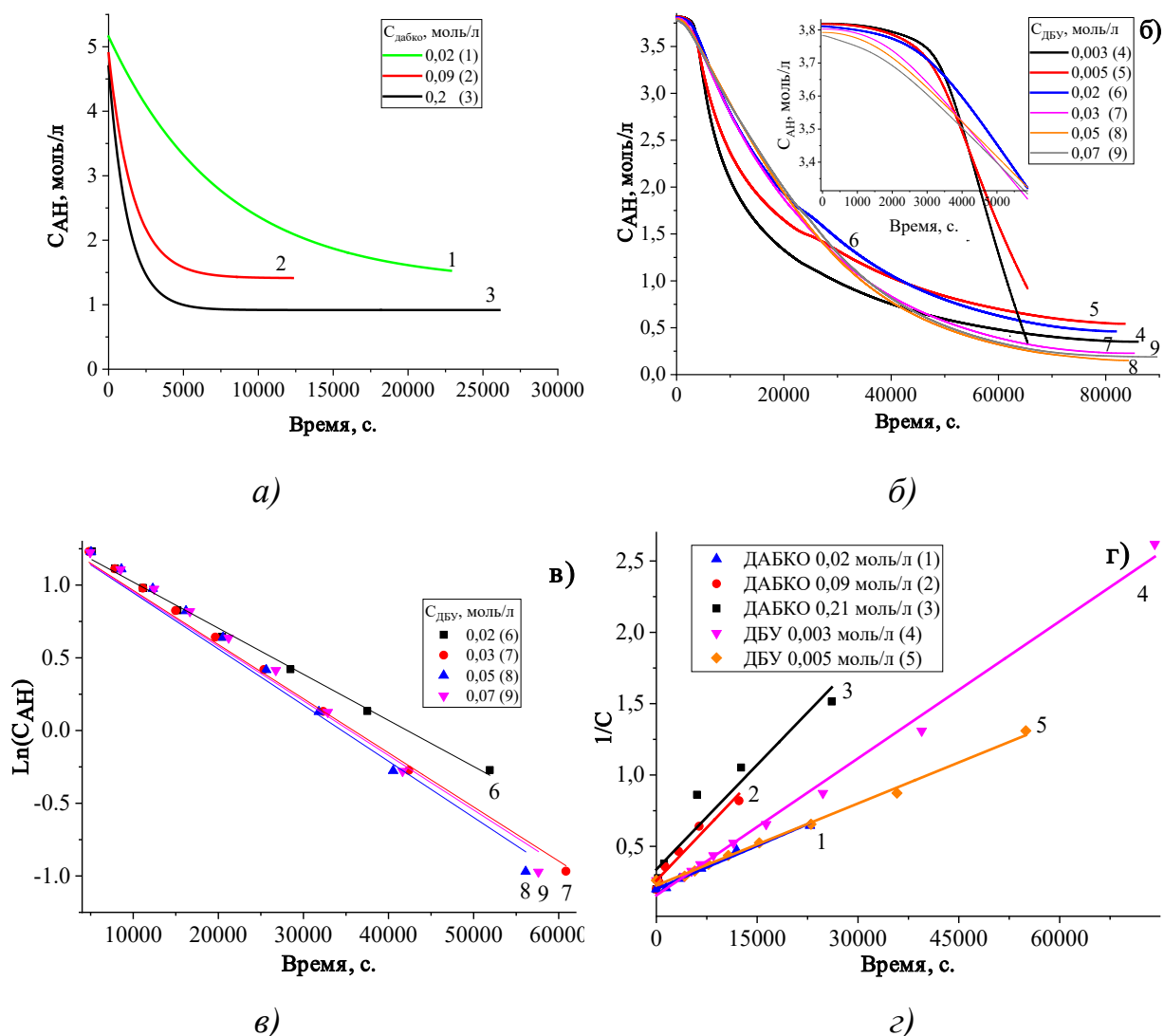


Рисунок 3.2 – а) кинетические кривые анионной полимеризации АН под действием ДАБКО; б) кинетические кривые анионной полимеризации АН под действием ДБУ; в) анаморфозы кинетических кривых анионной полимеризации АН под действием ДБУ (опыты 6-9) в координатах уравнения первого порядка; г) анаморфозы кинетических 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 3.2. $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$

Из сопоставления констант скорости¹ второго порядка (рис. 3.3а) следует, что ДБУ является более активным инициатором анионной полимеризации

¹ Здесь и далее – эффективные константы скорости

акрилонитрила по сравнению с ДАБКО². Разница в активности рассматриваемых третичных аминов связана, по всей вероятности, с различием нуклеофильных и основных свойств и согласуется с вышеприведёнными результатами квантово-химических расчётов. Из литературы известно, что ДАБКО относят к сильным нуклеофилам, но со слабо выраженными основными свойствами относительно ДБУ [140], что в соответствии с приведенным механизмом (схема 3.1) объясняет полученные экспериментальные данные.

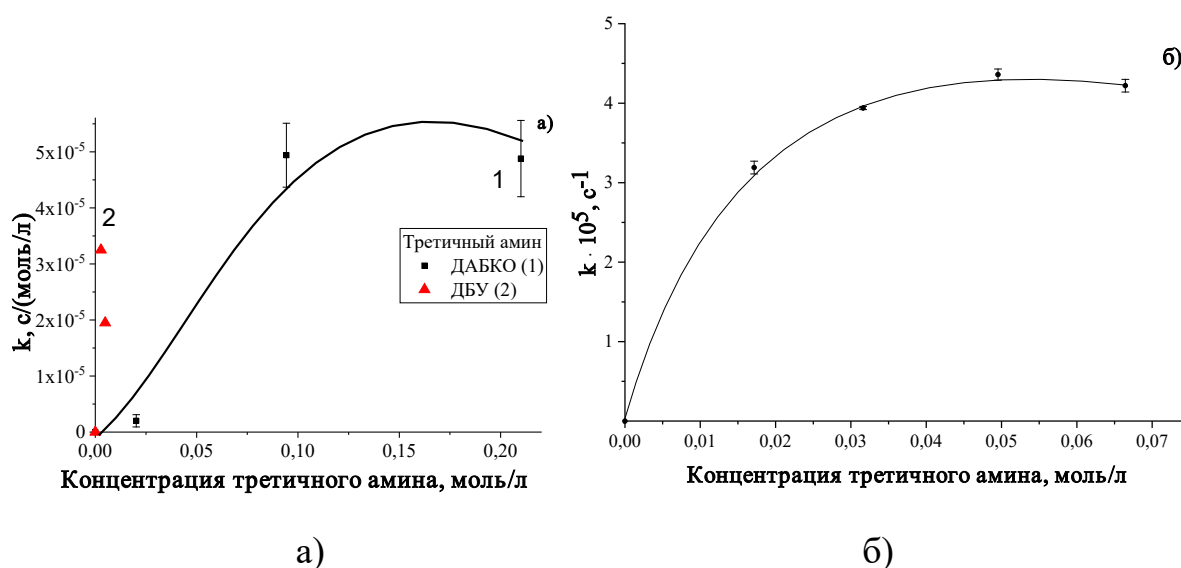


Рисунок 3.3 – Зависимость эффективных констант скорости реакций анионной полимеризации АН от концентрации третичного амина в координатах уравнения: а) второго порядка для: 1 – ДАБКО; 2 – ДБУ, б) первого порядка для ДБУ. $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,006 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

Приведенные в табл. 3.4 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 полиакрилонитрила слаборазветвленного и линейного строения (рис. 3.4).

² Исследования кинетики полимеризации АН в присутствии низких концентраций ДАБКО на данном этапе не проводилось

Из данных, приведенных в табл. 3.4 и на рис. 3.5, видно, что с увеличением концентрации ДАБКО возрастают и молекулярные массы получаемого ПАН (от примерно $1 \cdot 10^6$ до $2,3 \cdot 10^6$) и предельная степень конверсии мономера (от 69 до 87 %).

Таблица 3.4 – Свойства ПАН в зависимости от концентрации инициаторов ДАБКО и ДБУ. $C_{АН} = 5,0$ моль·л⁻¹, $C_{H_2O} = 0,006$ моль·л⁻¹, $T = 23$ °С

№ опыта	$C_{инициатора}$, моль·л ⁻¹	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) [1]. Для сверхразветвленных полимеров $DB \sim 0,33$ [141]

**Максимальная конверсия

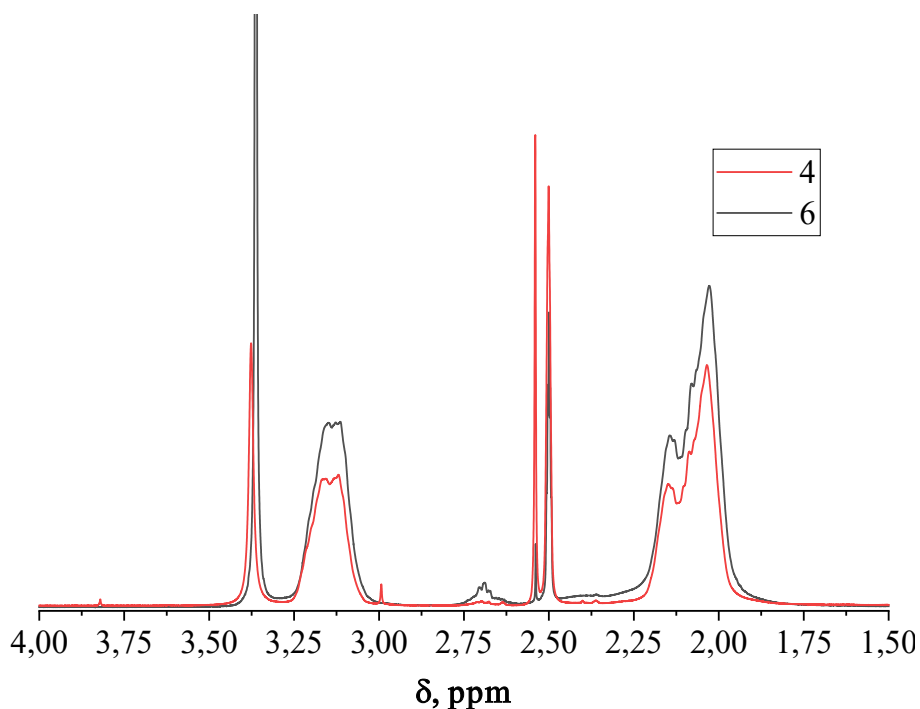


Рисунок 3.4 – ^1H ЯМР-спектры линейного и слаборазветвленного ПАН (опыты 4 и 6) из табл. 3.4

В этом случае, по-видимому, имеет место реакция обрыва цепи, которая с ростом концентрации инициатора нивелируется увеличением количества активных центров, ведущих полимеризацию. В отличие от ДАБКО, при полимеризации АН под действием ДБУ реакция доходит до полной конверсии мономера при любой концентрации инициатора, при этом ММ образующегося полимера снижается и возрастает степень разветвления (DB) с увеличением концентрации ДБУ. Это свидетельствует о том, что обрыв цепи в данном случае если и протекает, то не является основной реакцией ограничения роста 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. 3.4).

В ходе работы установлена зависимость степени разветвления и ММР получаемого полимера для каждого из исследованных инициаторов от времени полимеризации/конверсии (табл. 3.5). Особо следует подчеркнуть, что во всех случаях, практически вне зависимости от конверсии, наблюдается образование

практически линейных полимеров (табл. 3.5). В пользу этого говорят чрезвычайно низкие значения \overline{DV} (особенно с учетом ошибки измерения) и сравнительно узкое молекулярно-массовое распределение ПАН, более ярко выраженное в случае инициирования ДАБКО.

Приведенные в таблице данные также подтверждают отмеченную выше более низкую активность ДАБКО по сравнению с ДБУ. Так, несмотря на вдвое большую концентрацию ДАБКО, при сопоставимых временах реакции конверсия мономера в случае использования ДБУ в качестве инициатора намного выше.

Зависимости молекулярной массы от конверсии для полимеров, полученных полимеризацией в присутствии как ДАБКО, так и ДБУ, довольно хорошо согласуются между собой (рис. 3.5). В ходе реакции, иницируемой ДАБКО, начиная с 10%-ой конверсии, ММ полимера остаётся практически неизменной, что может указывать на протекание в системе реакции ограничения роста полимерной цепи.

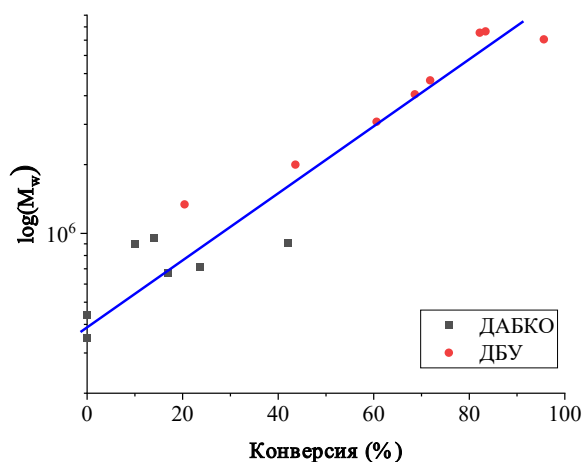


Рисунок 3.5 – Зависимости молекулярной массы от конверсии для полимеров, полученных при полимеризации в присутствии ДАБКО и ДБУ (условия реакций приведены в табл. 3.5)

Таблица 3.5 – Свойства полимеров АН, полученных под действием ДАБКО и ДБУ, при различной степени превращения мономера*. $C_{АН} = 5,09$ моль·л⁻¹, $C_{H_2O} = 0,002$ моль·л⁻¹, $T = 23$ °С

Время, мин	DB±0,04	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	M_w/M_n	Конверсия**, %
Инициатор ДАБКО, $C_{ДАБКО} = 0,006$ моль·л ⁻¹					
20	0,00	2,4	3,5	1,5	>0,0
30		3,1	4,4	1,4	>0,0
40	0,03	6,7	9,0	1,3	10,0
50		5,8	9,5	1,6	14,0
60	0,02	4,1	7,1	1,7	23,6
150	0,04	5,0	9,1	1,8	42,0
Инициатор ДБУ, $C_{ДБУ} = 0,003$ моль·л ⁻¹					
15	0,04	7,8	13,4	1,7	20,4
20		7,6	20,0	2,6	43,6
30	0,02	9,9	30,8	3,1	60,6
40		20,3	40,6	2,0	68,6
60	0,01	22,7	46,7	2,1	71,8
120		33,0	76,5	2,3	83,4
180	0,01	35,9	75,5	2,1	85,2
1440	0,04	23,1	70,6	2,0	95,6

* каждой пробе соответствует отдельный эксперимент

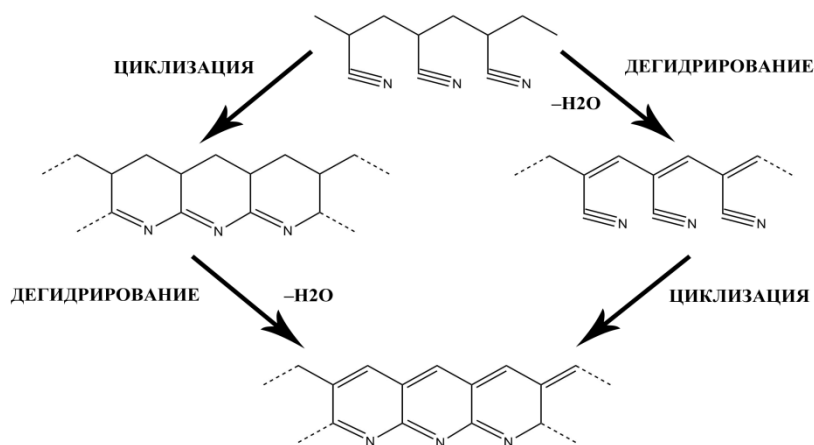
** определена методом ИКС

3.1.1 Термическое и реологическое поведение полимеров, полученных анионной полимеризацией акрилонитрила под действием циклических третичных аминов

Термическое поведение. Отметим, что термическое и реологическое поведение линейных ПАН, полученных радикальной полимеризацией акрилонитрила, изучено достаточно подробно в отличие от линейных ПАН, синтезированных в присутствии анионных инициаторов, в частности, циклических третичных аминов. В данном и следующих подразделах представлены результаты исследований термических и реологических свойств линейных ПАН, полученных в настоящей работе, в сопоставлении с таковыми коммерческого образца

линейного ПАН фирмы «GoodFellow» (ПАН GF), используемого в производстве волокон. Термические свойства исследованы в интервале температур, приближенных к условиям карбонизации в процессах получения углеродных волокон.

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 [2]:



Последние две реакции ответственны за превращения нитрильной группы и представляют собой наиболее важный этап в получении из ПАН углеродных волокон.

Значение пиковой температуры циклизации (табл. 3.6) и форма кривой тепловыделения зависят от типа используемого инициатора и его концентрации (табл. 3.4). Образцы, полученные под действием ДАБКО, имеют более высокую пиковую температуру циклизации, нежели образцы, полученные под действием ДБУ. Полимеры, синтезированные с использованием ДАБКО, продемонстрировали максимально схожее термическое поведение с ПАН GF несмотря на то, что показатели ММ и индекса полидисперсности у них выше, а значение тепловыделения при циклизации ΔH оказалось ниже (рис. 3.6).

Таблица 3.6 – Результаты анализа методом ДСК полимеров АН, полученных под действием ДАБКО и ДБУ

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

* номера образцов соответствуют номерам опытов в таблице 3.4

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 рисунках 3.6 и 3.7. Так, полимеры, полученные под действием ДАБКО и характеризующиеся более высоким значением ММ, ближе по своему термическому поведению к ПАН GF, тогда как образцы с более низкой ММ, полученные под действием ДБУ, демонстрируют довольно низкие значения температуры начала циклизации. Это связано как с их высокой степенью разветвления, так и с более низкой ММ относительно полимеров, полученных под действием ДАБКО (табл. 3.4).

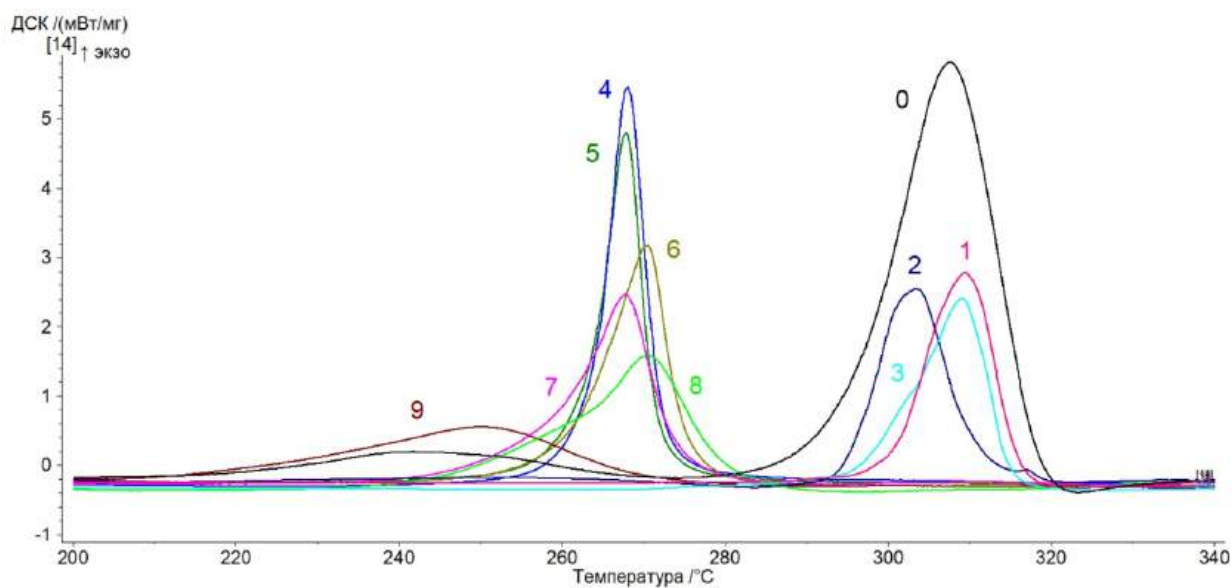


Рисунок 3.6 – ДСК кривые образцов ПАН, полученных под действием третичных аминов: ДАБКО (кривые 1, 2 и 3), ДБУ (кривые 4-9) и ПАН GF (кривая 0). Номера образцов соответствуют номерам табл. 3.4 и 3.5

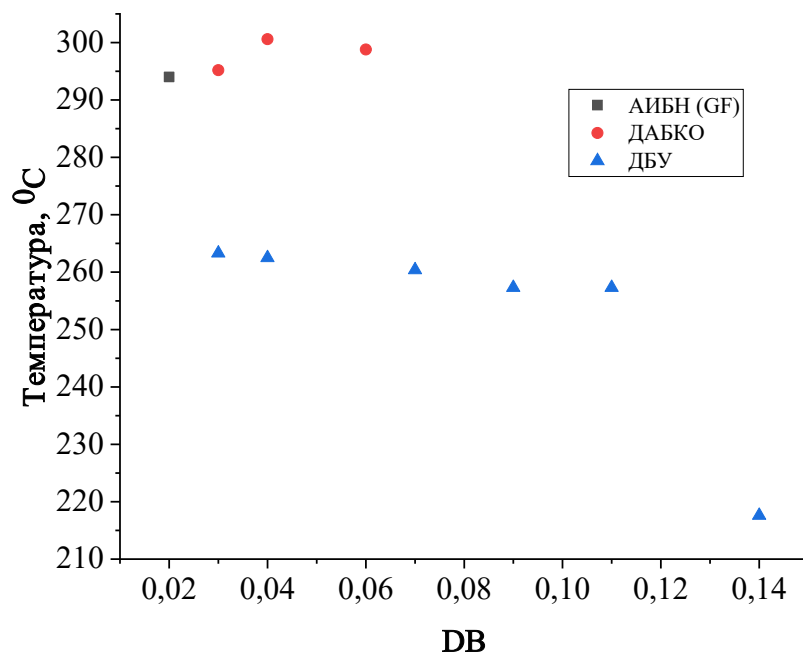


Рисунок 3.7 – Зависимость температуры начала циклизации ПАН, синтезированного под действием различных инициаторов, от среднего числа разветвлений в полимере

В таблице 3.7 представлены данные по энергии активации (E_a) реакции циклизации в зависимости от степени разветвления и типа используемого инициатора. Энергия активации была определена из термограмм ДСК по методу Киссинджера.

Таблица 3.7 – Энергия активации реакции циклизации ПАН, синтезированных с использованием различных иницирующих систем. Концентрация третичных аминов во всех представленных ниже опытах составила $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

Инициатор	DB	E_a циклизации, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
ПАН GF	-	$131,7 \pm 3$
ДБУ	0,07	$139,8 \pm 3$
ДАБКО	0,04	$86,9 \pm 2$

Из литературных данных известно [3, 5, 142, 143], что иницирование циклизации может протекать как по радикальному (схема 3.6), так и по ионному механизмам (схема 3.7):

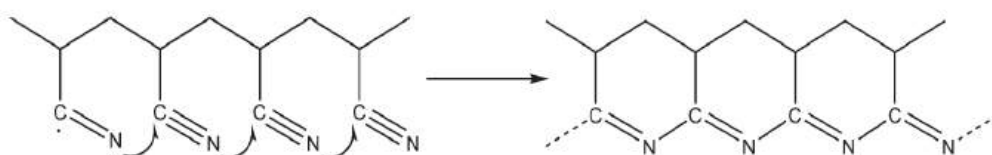


Схема 3.6 – Циклизация в ПАН по свободно-радикальному механизму [143]

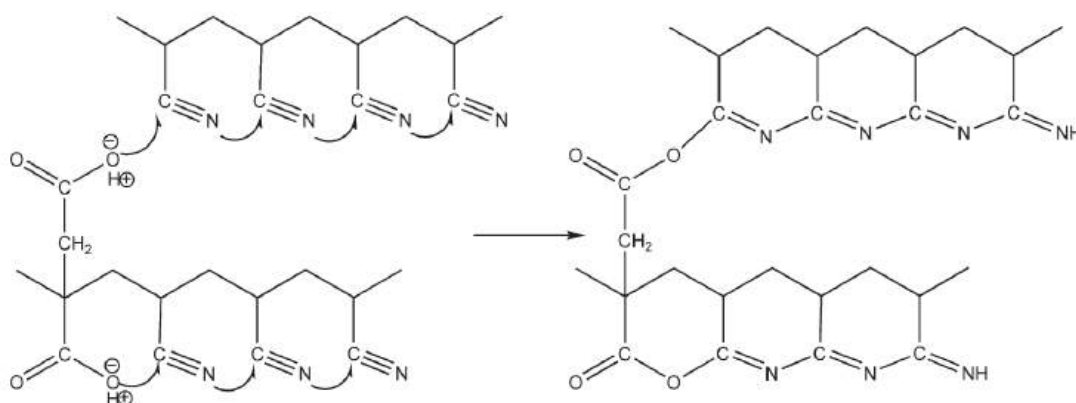


Схема 3.7 – Циклизация в сополимере ПАН, протекающая по ионному механизму [143]

Согласно литературным данным [3, 142] значение энергии активации циклизации при термообработке полимера может свидетельствовать о природе этого процесса, поскольку низкие значения E_a соответствуют ионному механизму, в то время как высокие (>179 кДж·моль⁻¹) – радикальному. Отсюда следует, что реакция циклизации образцов ПАН, синтезированных в присутствии третичных аминов, протекает по ионному механизму, поскольку значения энергии активации у них низкие (85-140 кДж·моль⁻¹, табл. 3.7). Полученные значения весьма близки к значениям энергии активации коммерческого ПАН GF, особенно в случае ПАН, полученного с использованием инициатора ДБУ.

Реологическое поведение. В результате реологических исследований 20%-ых растворов ПАН, синтезированных с инициаторами ДАБКО и ДБУ, были получены вязкостные кривые и кривые течения, представленные на рис. 3.8. Установлено, что все исследованные образцы продемонстрировали псевдопластическое поведение при увеличении напряжения сдвига (рис. 3.8б).

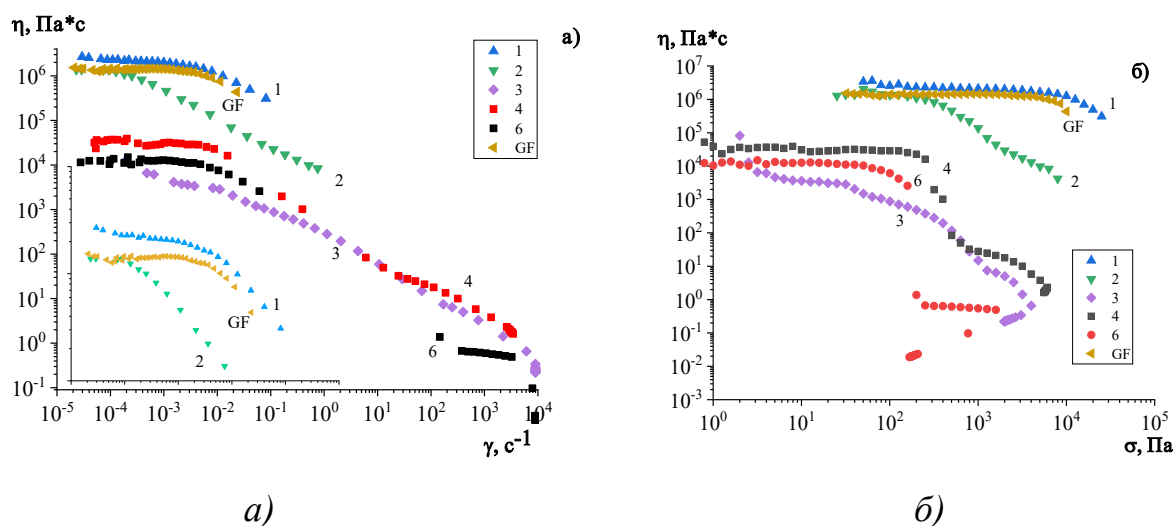


Рисунок 3.8 – а) Кривые вязкости 20% растворов ПАН в ДМСО; **б)** Зависимость сдвиговой вязкости от напряжения сдвига, $T = 70$ °С (номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 3.4)

Показано также, что в серии образцов, полученных под действием ДАБКО, с увеличением концентрации используемого амина наблюдается снижение вязкости

исследуемых растворов и заметное смещение структурированной области течения в сторону малых сдвиговых скоростей (рис. 3.8а). Такое поведение можно объяснить увеличением значения ММ полимеров [144] (табл. 3.4). Растворы полимеров, полученных под действием ДБУ (кривые 4 и 6 рис. 3.8а), демонстрируют более низкие значения сдвиговой вязкости по отношению к раствору ПАН GF, при этом для образца 6 при высоких значениях скорости сдвига наблюдается переход к ньютоновскому течению.

Сопоставление реологического поведения растворов полимеров, полученных при выполнении диссертационной работы, с реологическим поведением раствора коммерческого образца ПАН GF, используемого в производстве волокон, показало следующее: образец 1, полученный с использованием инициатора анионной полимеризации ДАБКО, характеризуется максимально близким к ПАН GF характером течения и зависимостью сдвиговой вязкости от напряжения сдвига, несмотря на более высокую ММ и слаборазветвленное строение. Раствор образца 2 на основе того же инициатора продемонстрировал схожесть в реологическом поведении с ПАН GF лишь в ограниченном диапазоне измерений, а поведение остальных растворов сильно отличалось от эталонного.

Отсюда следует, что при определенном соотношении ММ и DB возможно получение методом анионной полимеризации акрилонитрила полимеров с волокнообразующими свойствами. Разработка оптимальных способов получения волокон и установление их свойств требует проведения дальнейших исследований.

Дополнительным подтверждением возможности получения волокон на основе линейного ПАН, синтезированного под действием третичных аминов, служат результаты механотропного формования [145] (рис. 3.9, табл. 3.8) волокон и исследования их физико-механических свойств³.

³ Волокна получены и их физико-механические свойства исследованы к.х.н. Скворцовым И.Ю. в ИНХС РАН в лаборатории чл.-корр. РАН Куличихина В.Г.

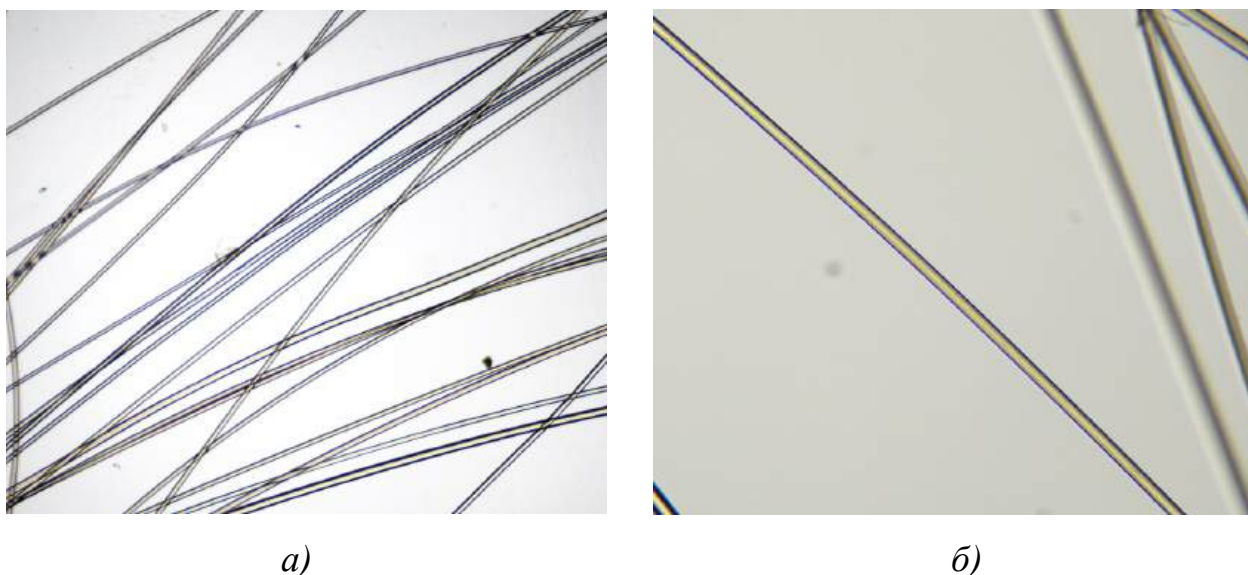


Рисунок 3.9 – Микрофотографии ПАН-волокна, полученного механотропным формованием: а) 4-хкратное увеличение, б) 10-тикратное увеличение

Как следует из результатов, представленных в табл. 3.8, свойства белого волокна, полученного на основе ПАН, синтезированного методом анионной полимеризации под действием ДБУ, практически не уступают свойствам ПАН GF, отчасти даже превосходя их.

Таблица 3.8 – Сравнение физико-механических свойств волокна из ПАН, полученного анионной полимеризацией, и образца ПАН GF. Волокно получено методом механотропного формования

Образец	ПАН, синтезированный на ДБУ	ПАН GF
M_n	170000	80000
Прочность, МПа	600	600-700
Удлинение, %	11 ± 2	20
Модуль, ГПа	19	10-15

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 на основе коммерческого ПАН GF.

3.2 Синтез и исследование свойств разветвленного полиакрилонитрила, получаемого анионной полимеризацией акрилонитрила под действием иницирующих систем на основе бициклического третичного амина и низших окисей олефинов

3.2.1 Анионная полимеризация акрилонитрила под действием иницирующих систем анионного типа на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана и низших окисей олефинов (этилена, пропилена и бутилена)

На момент постановки целей и задач настоящей диссертационной работы в коллективе лаборатории специальных полимеров ФИЦ ПХФ и МХ РАН были разработаны иницирующие системы анионного типа на основе смесей циклических третичных аминов с низшими циклическими окисями олефинов, была установлена возможность полимеризации АН под действием данных систем с получением разветвленных и сверхразветвленных полимеров [94], предложен возможный механизм, по которому протекает реакция [97]; тем не менее, исследования находились на начальной стадии.

В связи с этим в работе были поставлены задачи подробного изучения этой реакции, а именно исследования влияния типа окисей олефинов и соотношения компонентов иницирующих систем 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (ДАБКО)-этиленоксид (ОЭ), ДАБКО-пропиленоксид (ОП) и ДАБКО-бутиленоксид (ОБ), а также влияние различных условий реакции (общая концентрация иницирующих систем, содержание растворителя, температура, влажность) на кинетические закономерности анионной полимеризации акрилонитрила (АН) и свойства

образующегося полиакрилонитрила (ПАН). Отметим, что система ДАБКО-ОБ ранее не изучалась.

3.2.2 Влияние условий полимеризации на ее кинетические закономерности и характеристики образующегося полиакрилонитрила

3.2.1.1 Кинетические закономерности и механизм анионной полимеризации акрилонитрила

С целью исследования влияния типа окиси олефинов и соотношения компонентов иницирующих систем на кинетические закономерности полимеризации АН для каждого типа окиси олефина 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. Полученные данные приведены в таблицах 3.9-3.11.

Эффективные константы скорости полимеризации АН под действием изучаемых иницирующих систем (рис. 3.10 и табл. 3.9) 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 3.9 – Влияние соотношения компонентов инициирующей системы ДАБКО-ОЭ на константу скорости полимеризации АН. $C_{АН} = 5$ моль·л⁻¹, растворитель ДМСО, $T = 23$ °С. Реакции проведены в вакууме ($C_{H_2O} = 0,0082$ моль·л⁻¹)

№ опыта	$C_{изм.комп}, *$ моль·л ⁻¹	$k \cdot 10^5, c^{-1}$	Конверсия, %
Фиксированная концентрация ОЭ = 0,06 моль·л ⁻¹			
1	0,07 (ДАБКО)	16	99
2	0,09	135	99
3	0,20	290	99
4	0,29	320	83
Фиксированная концентрация ДАБКО = 0,02 моль·л ⁻¹			
5	0,02 (ОЭ)	2	90
6	0,15	22	100
7	0,56	85	96

Здесь и далее:

*Концентрация изменяющегося компонента инициирующей системы

Таблица 3.10 – Влияние соотношения компонентов инициирующей системы ДАБКО-ОП на константу скорости полимеризации АН. $C_{АН} = 5$ моль·л⁻¹, растворитель ДМСО, $T = 23$ °С, $C_{H_2O} = 0,0082$ моль·л⁻¹

№ опыта	$C_{изм.комп}, *$ моль·л ⁻¹	$k \cdot 10^5, c^{-1}$	Конверсия, %
Фиксированная концентрация ОП = 0,06 моль·л ⁻¹			
8	0,07 (ДАБКО)	7	77
9	0,20	17	90
10	0,28	30	100
Фиксированная концентрация ДАБКО = 0,02 моль·л ⁻¹			
11	0,02 (ОП)	0,2	80
12	0,22	10	82
13	0,54	38	98

Таблица 3.11 – Влияние соотношения компонентов иницирующей системы ДАБКО-ОБ на константу скорости полимеризации АН. $C_{АН} = 5$ моль·л⁻¹, растворитель ДМСО, $T = 23$ °С, $C_{H_2O} = 0,0082$ моль·л⁻¹

№ опыта	$C_{изм.комп},^*$ моль·л ⁻¹	$k \cdot 10^5, c^{-1}$	Конверсия, %
Фиксированная концентрация ОБ = 0,06 моль·л ⁻¹			
14	0,02 (ДАБКО)	3	95
15	0,09	13	96
16	0,20	40	99
Фиксированная концентрация ДАБКО = 0,02 моль·л ⁻¹			
17	0,02 (ОБ)	1	81
18	0,12	4	79
19	0,44	12	97

Видно, что увеличение концентрации как окиси, так и ДАБКО при сохранении постоянства концентраций остальных реагентов приводит к линейному росту значения константы скорости полимеризации АН (рис. 3.10), при этом избыток ДАБКО в большей степени активирует реакцию по сравнению с избытком окисей. Так, например, в случае системы ДАБКО-ОЭ при почти восьмикратном избытке ОЭ (опыт 6, табл. 3.9) константа скорости равна $22 \cdot 10^{-5} c^{-1}$, в то время как при лишь пятикратном избытке ДАБКО (опыт 4, табл. 3.9) $k = 320 \cdot 10^{-5} c^{-1}$. Эта тенденция наблюдается для всех исследованных иницирующих систем.

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.

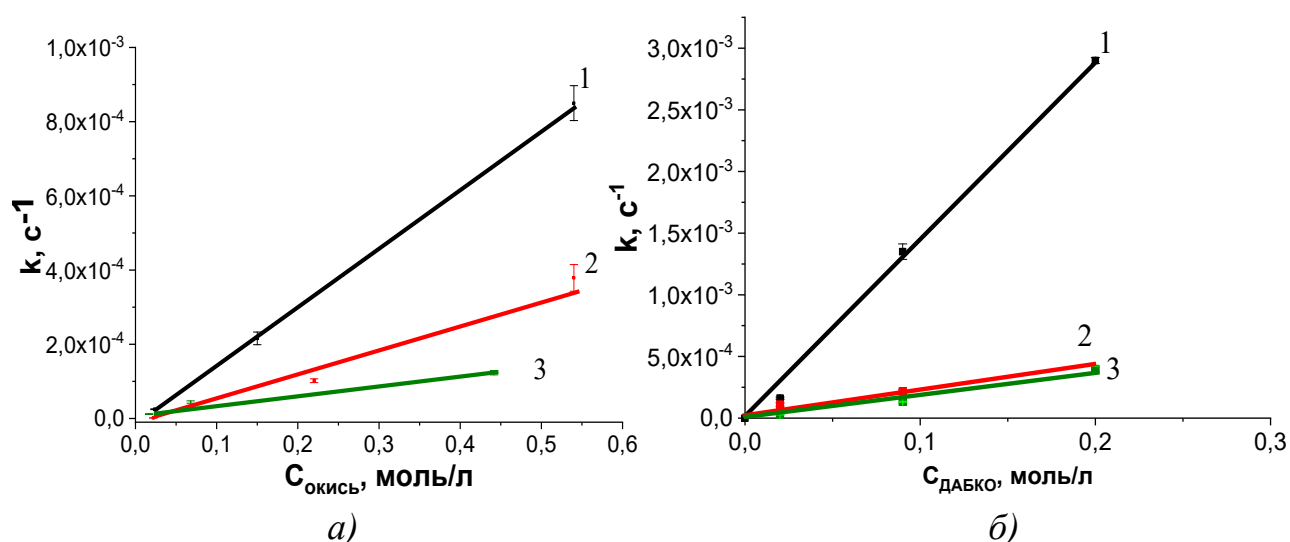


Рисунок 3.10 – Влияние соотношения компонентов иницирующей системы на значения константы скорости реакции полимеризации АН: а) изменение мольной доли ОЭ – 1, ОП – 2, ОБ - 3 и при фиксированной концентрации ДАБКО; б) изменение мольной доли ДАБКО при фиксированной концентрации ОЭ – 1, ОП – 2 и ОБ - 3 (условия реакций приведены в табл. 3.9-3.11).

Объяснить полученные кинетические закономерности можно было бы с позиции предложенной ранее схемы анионной полимеризации под действием ДАБКО-ОЭ [97], описывающей процесс медленного иницирования через равновесное образование цвиттер-ионов с последующим быстрым ростом полимерной цепи ПАН:

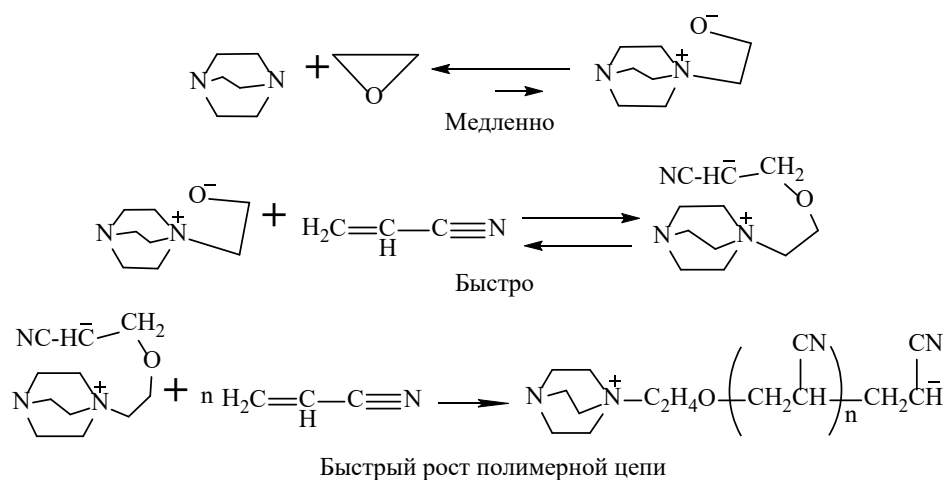


Схема 3.8 – Один из возможных механизмов анионной полимеризации АН под действием иницирующей системы ДАБКО-ОЭ

В соответствии с этой схемой цвиттер-ион встраивается в цепь, т.е. в полимере должны присутствовать фрагменты ДАБКО И ОЭ. Однако сопоставление ^1H ЯМР-спектров реакционной смеси ДАБКО-АН при их соотношении 1:10 (рис. 3.11), зарегистрированных в ходе выполнения диссертационной работы⁴, и аналогичных спектров смеси ДАБКО-ОЭ-АН при соотношении компонентов 1:4:8, приведенных в упомянутой выше статье [97] (рис. 3.12), свидетельствует, что спектры эти практически идентичны. Основные отличия наблюдаются в интенсивности сигналов. В присутствии окисей доля ДАБКО, образовавшего активные центры, больше примерно на порядок, чем в его отсутствие, что видно из сопоставления сигналов ДАБКО в ионизированной форме (3,03 и 3,32 м.д.) в составе полимера, полученного в присутствии только ДАБКО (система ДАБКО-АН, конверсия ДАБКО 0,4 %, рис. 3.11) и под действием смеси ДАБКО-ОЭ (система ДАБКО-ОЭ-АН, конверсия ДАБКО 5 %, рис. 3.12). Возможное объяснение этого наблюдаемого экспериментального факта будет дано ниже.

⁴ Подробное описание результатов эксперимента приведено в разделе 3.1

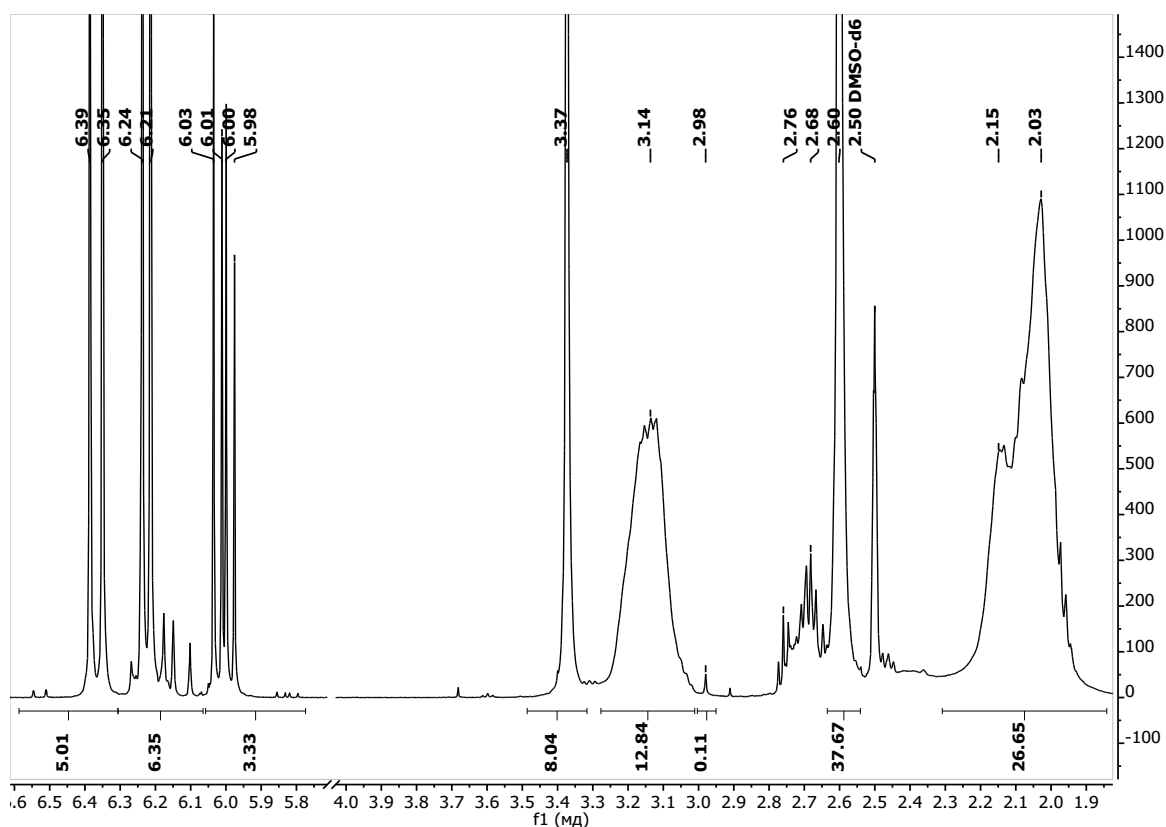


Рисунок 3.11 – ^1H ЯМР-спектр смеси ДАБКО-АН. Конверсия ДАБКО – 0,4%, АН – 80%

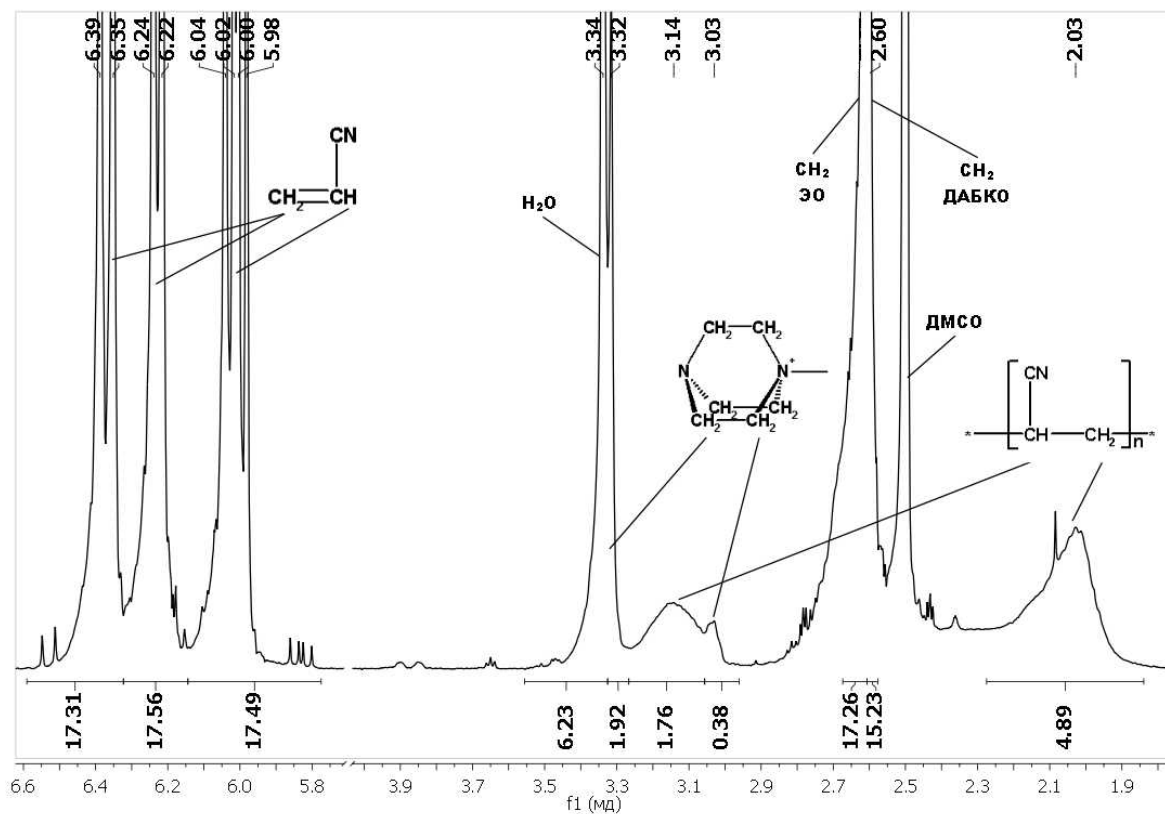


Рисунок 3.12 – ^1H ЯМР-спектр смеси ДАБКО-АН. Конверсия ДАБКО ~5%, АН ~ 16 % [97]

Идентичность спектров (по количеству сигналов) наблюдается и в ^{13}C ЯМР-спектрах полимеров, полученных в присутствии обеих вышеуказанных систем, что видно из их сопоставления (рис. 3.13, спектры 2 и 3). Химический сдвиг в области 120,3 м.д в том и другом случае принадлежит четвертичному атому углерода в нитрильной группе ПАН, рядом с ним находится сигнал (117,8 м.д.) этого же атома углерода мономера АН. Атом углерода в метиновой группе полимера представлен тремя сигналами в области 26,7 – 27,9 м.д., характеризующими стереорегулярность ПАН. Наличие всех трех сигналов близкой интенсивности говорит об атактичности полимера. Метиленовая группа ПАН имеет химический сдвиг в районе 32,7 м.д. Сигналы в области 13 – 16 м.д. относятся к метиленовым группам концевых звеньев, а в области 35,5 – 38,5 м.д. – к четвертичным атомам углерода, образовавшимся в результате протекания передачи цепи на полимер, приводящих к наличию разветвлений в ПАН. ДАБКО, не вступивший в реакцию инициирования, имеет химический сдвиг 47,0 м.д., а ДАБКО в ионизированной форме – 44,5 и 51,4 м.д. Интенсивный пик при 39 м.д. относится к дейтерированному растворителю ДМСО. Отсюда следует, что все основные сигналы, имеющиеся в спектре реакционной смеси в отсутствие ОЭ, имеются и в ее присутствии (рис. 3.13, спектры 2 и 3). В плане интенсивности сигналов ^{13}C ЯМР-спектры позволяют оценить их только на качественном уровне, однако и эта оценка демонстрирует те же закономерности, наблюдаемые в протонных спектрах (см. сигналы в области 44,5 и 51,4 м.д.).

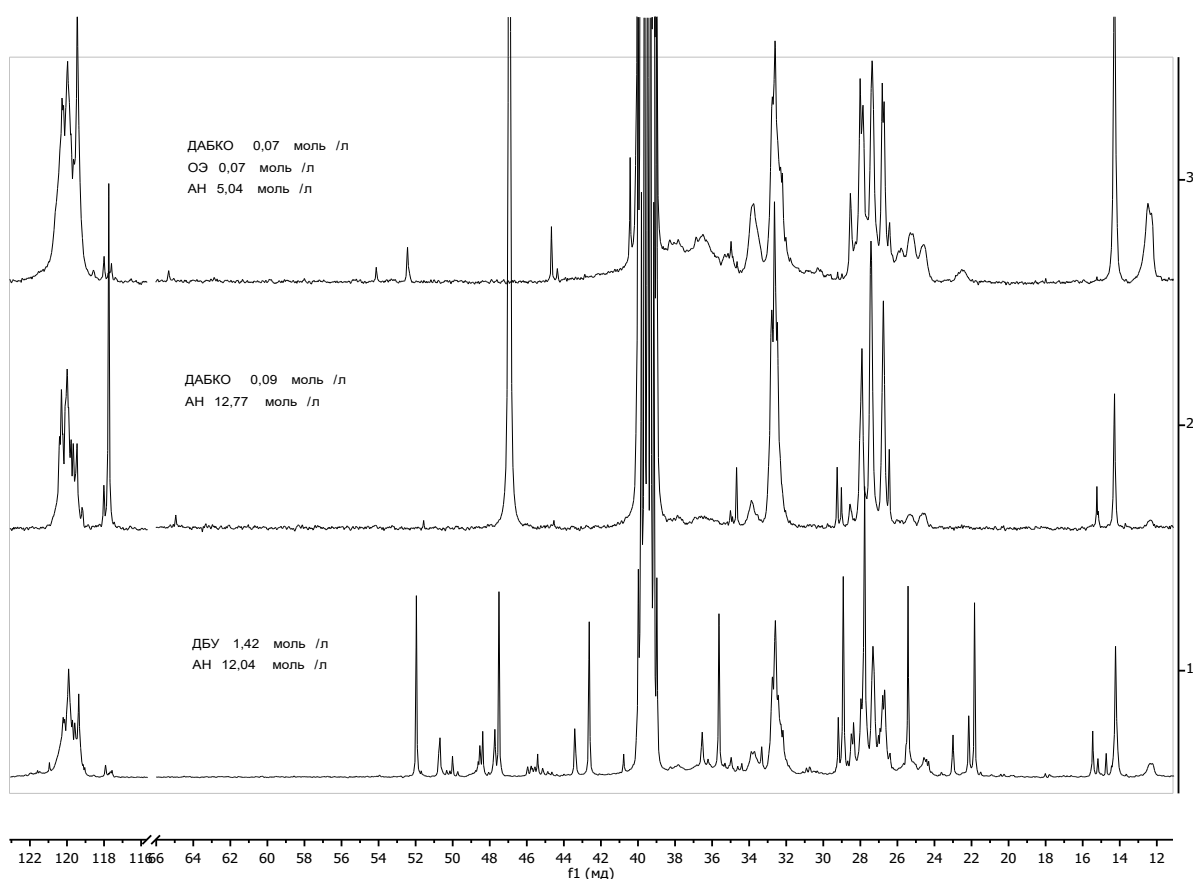


Рисунок 3.13 – ^{13}C ЯМР-спектры полимеров АН, полученных с использованием инициаторов на основе ДБУ, ДАБКО и смеси ДАБКО-АН

Следует отметить, что окись этилена должна встраиваться между ДАБКО и АН, и интенсивность ее сигналов должна быть сопоставима с интенсивностью сигналов ДАБКО в ионизированной форме (образовавшего активные центры), чего в спектрах не наблюдается. Для более полного подтверждения отсутствия окиси этилена в структуре ПАН, полученного под действием системы ДАБКО-ОЭ, были сопоставлены описанные выше спектры 2 и 3 со спектром 1 – также специально полученного разветвленного полимера в присутствии ДБУ, исходя из предположения, что пик окиси этилена может маскироваться многочисленными пиками, принадлежащими полимеру. Однако на всех трех спектрах эти сигналы идентичны, за исключением сигналов, характерных для ДБУ (см. раздел 3.1, табл. 3.2). Отсюда следует, что ОЭ в полимер не встраивается, и предложенная в работе [97] схема 3.8 некорректна.

Логично предположить, что реакция анионной полимеризации АН и в случае использования в качестве инициаторов смеси ДАБКО-ОЭ протекает в соответствии со схемой, предложенной в разделе 3.1 для инициирования этой реакции только третичным амином:

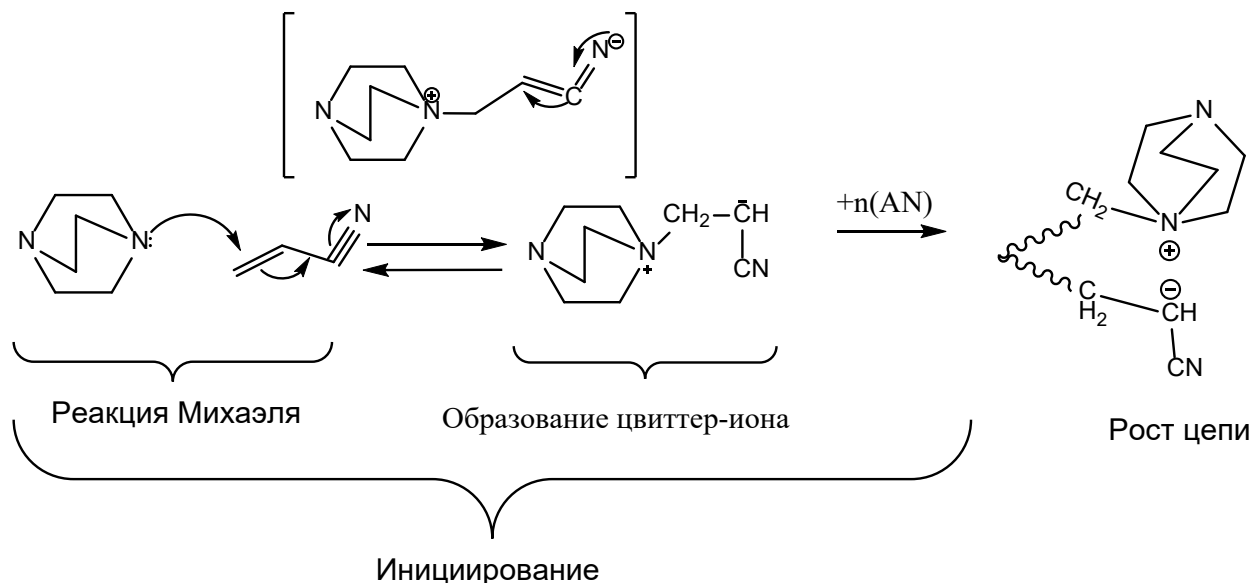


Схема 3.9 – Схема полимеризации АН, инициированной третичным амином

В пользу схемы 3.9 свидетельствует наличие сигнала (3.6 м.д.) метильной группы ПАН, ковалентно связанной с ДАБКО в ионизированной форме (рис. 3.10 и 3.11)⁵. Роль окиси при этом, вероятно, 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 эпиксидного цикла (схема 3.10) [146].

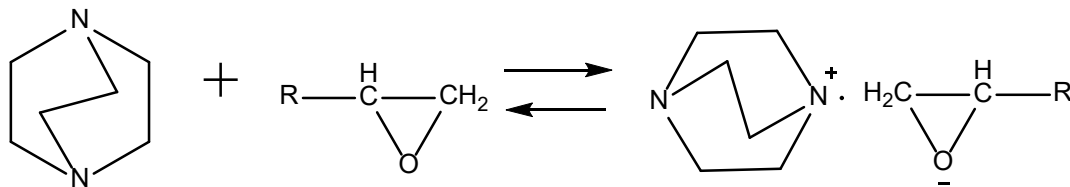


Схема 3.10 – Образование ионной пары ДАБКО с молекулой эпоксида

⁵ Отнесение сигналов осуществлено с помощью двумерных $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC и $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY ЯМР-спектров

Представленный комплекс, вероятно, взаимодействует с АН с замещением молекулы эпоксида на молекулу АН, что в результате приводит к образованию цвиттер-иона, как представлено на схеме 3.10.

В результате наблюдается увеличение концентрации активных центров, что объясняет наблюдаемый и описанный выше факт увеличения интенсивности сигнала ДАБКО в ионизированной форме в спектре полимера, полученного в присутствии системы ДАБКО-ОЭ.

Правомерность схемы 3.10 подтверждается также вышеприведенными данными о том, что избыток ДАБКО в большей степени активирует реакцию по сравнению с избытком окиси. В диссертационной работе была проведена оценка влияния соотношения третичного амина ДАБКО и низшей окиси на изменение приведенной скорости полимеризации АН (рис. 3.14). Это изменение принято связывать с изменением содержания активных центров в реакционной среде. Приведенную скорость реакции полимеризации АН рассчитывали из полученных кинетических данных: мгновенную скорость полимеризации определяли из кинетических кривых и делили ее на текущую концентрацию мономера в каждый момент времени.

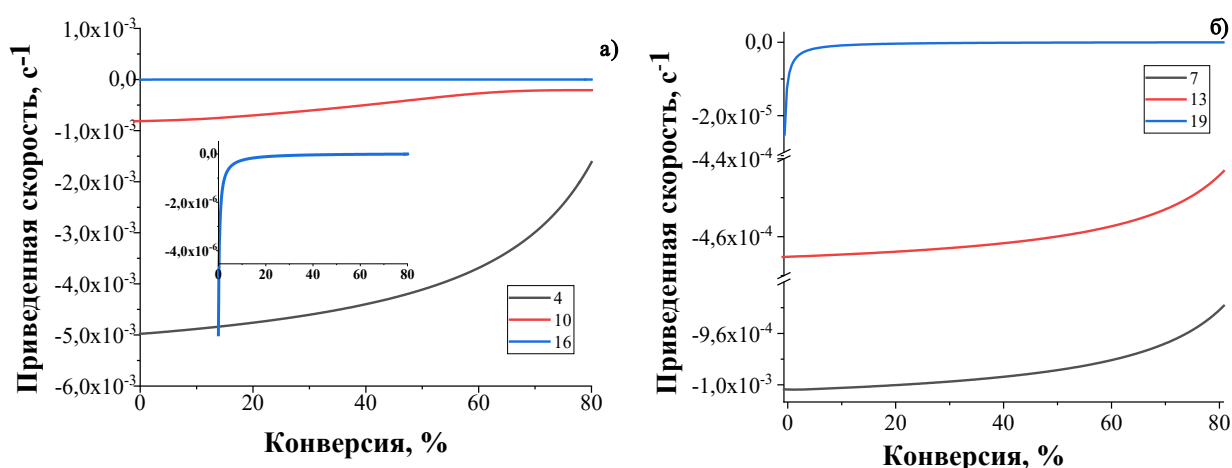


Рисунок 3.14 – Графические зависимости приведенной скорости полимеризации АН от конверсии АН. Номера кривых соответствуют номерам опытов в таблицах

3.9-3.11

Анализ графических зависимостей приведенной скорости полимеризации от конверсии (рис. 3.14) показал, что «поведение» активных центров зависит от соотношения компонентов иницирующей системы.

Так, при избытке ДАБКО в случае использования ОЭ наблюдается плавный рост зависимости приведенной скорости от конверсии мономера (рис. 3.14а, кривая 4), что свидетельствует о заметном превалировании скорости образования активных центров над скоростью их гибели во всем исследованном интервале конверсии от 0 до 80 % (медленное иницирование). Замена ОЭ на ОП (рис. 3.14а, кривая 10) приводит к ситуации, когда различие в этих скоростях нивелируется при конверсии примерно 60 %, после чего устанавливается квазистационарная концентрация активных центров в реакционной системе. Что касается бутиленоксида (рис. 3.14а, кривая 16), наблюдается картина, аналогичная ОП, с той лишь разницей, что квазистационарная концентрация активных центров устанавливается при конверсии мономера примерно 20 %.

При избытке окисей в составе иницирующей системы (рис. 3.14б) в случаях ОЭ и ОП (кривые 7 и 13) вид зависимостей приведенной скорости от концентрации мономера свидетельствует о медленном иницировании полимеризации аналогично вышеописанной системе ОЭ-ДАБКО при избытке последнего. Совпадает и вид зависимостей для ОБ – квазистационарная концентрация активных центров устанавливается при конверсии мономера примерно 20 % (рис. 3.14б, кривая 19).

Отметим, что медленное иницирование в случае использования ДАБКО, являющегося слабым основанием, связано, вероятнее всего, с медленным его взаимодействием с первой молекулой АН:

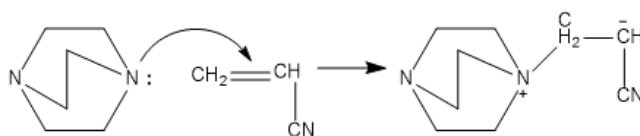


Схема 3.11 – Стадия иницирования анионной полимеризации АН под действием ДАБКО

Это предположение подтверждается проведенными квантово-химическими расчетами, представленными в разделе 3.1.

Вышеприведенные данные о влиянии окиси олефина на кинетику полимеризации свидетельствуют также и о том, что введение окиси в реакционную смесь способствует ускорению полимеризации АН под действием ДАБКО. Дополнительным доказательством этого является сопоставление значений конверсий реакции полимеризации АН в присутствии иницирующих систем ДАБКО и ДАБКО-низшие окиси (ОЭ, ОП и ОБ) при сопоставимых концентрациях амина и сопоставимых временах реакции (рис. 3.15). Отсюда следует, что, действительно, присутствие окиси олефина ускоряет реакцию полимеризации АН, возможно, как указано выше, за счет образования промежуточного комплекса (схема 3.11).

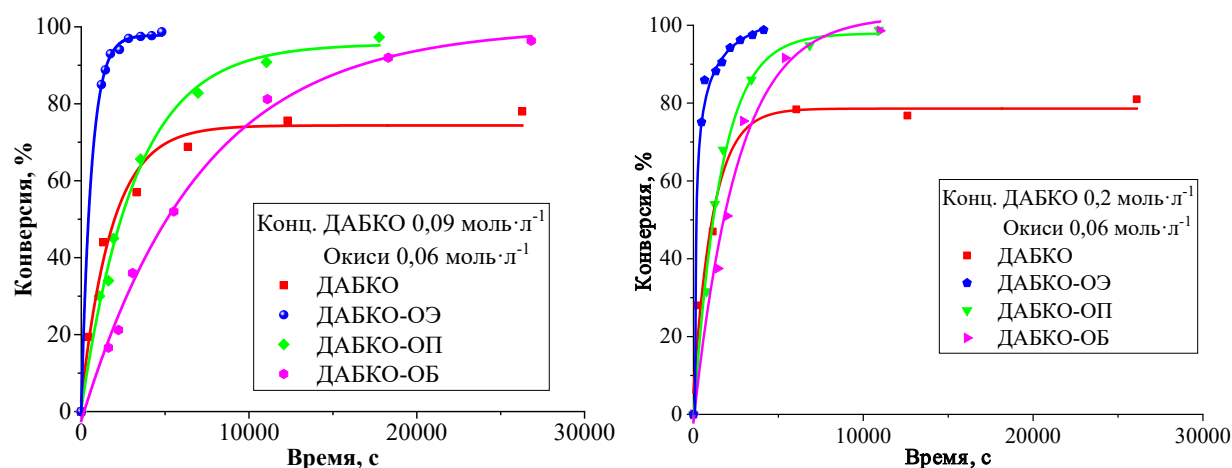


Рисунок 3.15 – Кинетические кривые полимеризации АН под действием ДАБКО и смесей ДАБКО с низшими окисями (ОЭ, ОП и ОБ): а) концентрация ДАБКО 0,09 моль·л⁻¹; б) концентрация ДАБКО 0,2 моль·л⁻¹; концентрация окисей олефинов 0,06 моль·л⁻¹. Опыты из табл. 3.9-3.11 текущего раздела и табл. 3.2 раздела 3.1

Таким образом, исследование кинетических закономерностей анионной полимеризации АН в присутствии системы ДАБКО-окись олефина позволило уточнить механизм ее протекания.

3.2.1.2. Степень разветвления и молекулярно-массовые характеристики полиакрилонитрила

Анионная полимеризация АН под действием исследуемых иницирующих систем, как отмечено в литературном обзоре в разделе, посвященном сверхразветвлённому ПАН, характеризуется наличием передачи цепи на полимер, вследствие чего в структуре полимерной цепи образуются разветвления, вероятно, за счёт того, что образующийся комплекс ДАБКО-ОЭ (схема 3.11) способствует протеканию этой реакции. Доказательством данного предположения являются результаты ЯМР-исследований образующихся полимеров, свидетельствующие о наличии разветвлений в структуре полимерной цепи ПАН (пример спектра приведён на рис. 3.16). Можно видеть (табл. 3.12-3.14), 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 для сверхразветвленных полимеров $DB \sim 0.33$ [141].

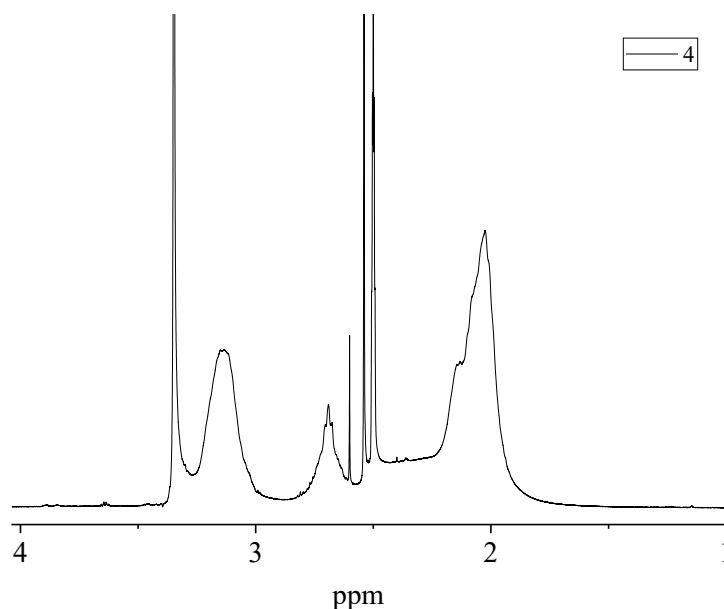


Рисунок 3.16 – Спектр ЯМР ^1H , опыт 4 из табл. 3.12

Таблица 3.12. Влияние соотношения компонентов иницирующей системы ДАБКО-ОЭ на характеристики ПАН. $C_{АН} = 5$ моль·л⁻¹, растворитель ДМСО, $T = 23$ °С, $C_{H_2O} = 0,0082$ моль·л⁻¹

№ опыта	$C_{изм.компл.}$, моль·л ⁻¹	Конверсия, %	DB±0,04	M_n	M_w/M_n
Фиксированная концентрация ОЭ = 0,06 моль·л ⁻¹					
1	0,07 (ДАБКО)	99	0,20	770 000	2,80
2	0,09	99	0,34	270 000	5,19
3	0,20	99	0,39	65 000	5,05
4	0,29	83	0,40	81 000	5,44
Фиксированная концентрация ДАБКО = 0,02 моль·л ⁻¹					
5	0,02 (ОЭ)	90	0,23	700 000	3,32
6	0,15	100	0,22	540 000	5,67
7	0,56	96	0,29	96 000	6,62

Таблица 3.13 – Влияние соотношения компонентов иницирующей системы ДАБКО-ОП на характеристики ПАН. $C_{АН} = 5$ моль·л⁻¹, растворитель ДМСО, $T = 23$ °С, $C_{H_2O} = 0,0082$ моль·л⁻¹

№ опыта	$C_{изм.компл.}$, моль·л ⁻¹	Конверсия, %	DB±0,04	M_n	M_w/M_n
Фиксированная концентрация ОП = 0,03 моль·л ⁻¹					
8	0,07 (ДАБКО)	77	0,30	1 060 000	4,16
9	0,20	90	0,32	820 000	3,60
10	0,28	100	0,37	190 000	5,72
Фиксированная концентрация ДАБКО = 0,02 моль·л ⁻¹					
11	0,02 (ОП)	80	0,23	400 000	5,77
12	0,22	82	0,24	280 000	8,76
13	0,54	98	0,19	260 000	9,67

Таблица 3.14 – Влияние соотношения компонентов иницирующей системы ДАБКО-ОБ на характеристики ПАН. $C_{АН} = 5$ моль·л⁻¹, растворитель ДМСО, $T = 23$ °С, $C_{H_2O} = 0,0082$ моль·л⁻¹

№ опыта	$C_{изм.комп.}$, моль·л ⁻¹	Конверсия, %	DB±0,04	M_n	M_w/M_n
Фиксированная концентрация ОБ = 0,03 моль·л ⁻¹					
14	0,02 (ДАБКО)	95	0,27	1 250 000	2,80
15	0,09	96	0,31	910 000	3,82
16	0,20	99	0,31	850 000	5,30
Фиксированная концентрация ДАБКО = 0,02 моль·л ⁻¹					
17	0,02 (ОБ)	81	0,17	920 000	2,11
18	0,12	79	0,24	1 500 000	3,75
19	0,44	97	0,27	230 000	7,90

Видно, что разветвленные полимеры образуются при использовании всех иницирующих систем при проведении реакции в сухих условиях в вакууме (влажность растворителя – 0,017 %, табл. 3.12-3.14). Во всех случаях увеличение концентрации ДАБКО увеличивает степень разветвления в большей степени, чем изменение содержания окисей, что объясняется, по всей видимости, увеличением концентрации активных центров. Можно предположить, что простые циклические эфиры (ОЭ, ОП и ОБ) действуют и как стабилизаторы образующихся по схеме 3.10 цвиттер-ионов, и как катализаторы передачи цепи на полимер (рис. 3.17), что было показано и подтверждено результатами квантово-химических расчетов в работе [97].

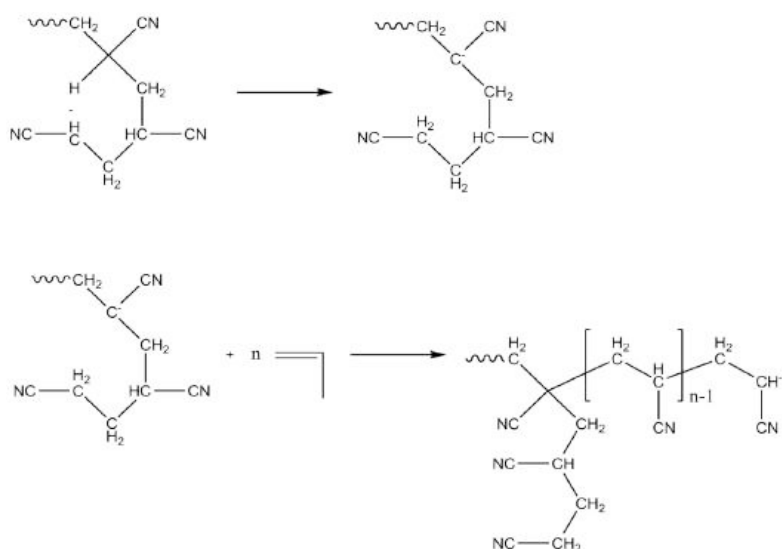


Рисунок 3.17 – Схема передачи цепи на полимер на примере внутримолекулярной передачи

Анализ результатов исследования влияния состава иницирующей системы на молекулярную массу полимеров и их полидисперсность выявил полимодальный характер ГПХ-кривых и широкое молекулярно-массовое распределение всех образцов (табл. 3.12-3.14). Полимодальность, по всей вероятности, обусловлена наличием в реакционной системе нескольких типов активных центров различной активности, а высокие значения индекса полидисперсности – медленным иницированием процесса и протеканием передачи цепи на полимер. Пример хроматограмм для опытов 1-4 (табл. 3.9) представлен на рис. 3.18.

При использовании ОП (табл. 3.10) в условиях минимальной влажности среды наблюдалась тенденция к снижению $M_{n.общ}$ полимера и уширению молекулярно-массового распределения при увеличении содержания как ДАБКО, так и окиси. При этом с ростом концентрации амина полидисперсность высокомолекулярной фракции снижается, а с ростом ОП увеличивается.

При переходе от ОП к ОЭ и ОБ (табл. 3.9 и 3.11) закономерности, связанные с $M_{n.общ}$ и общей полидисперсностью как при избытке ДАБКО, так и при избытке окиси в целом остаются прежними, причём при использовании ОБ удалось получить полимер с максимальной ММ.

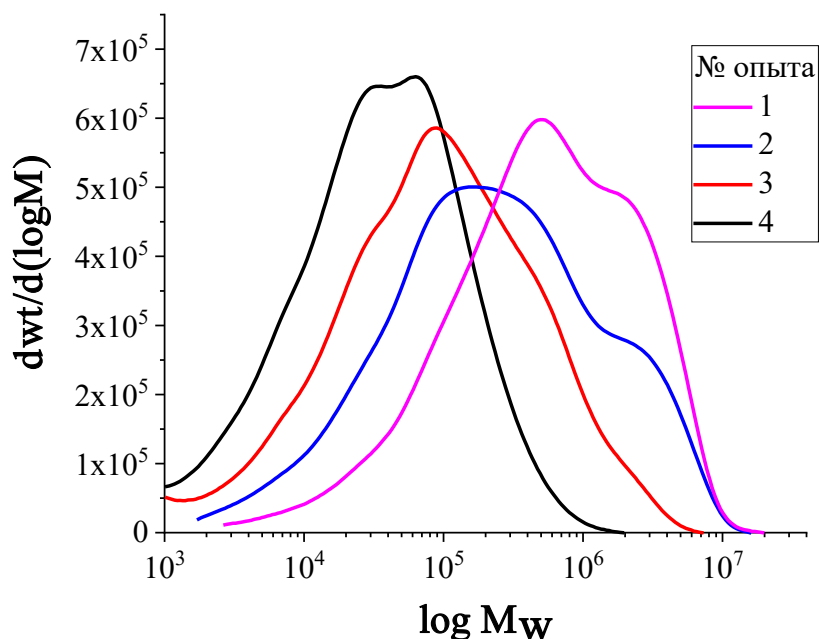


Рисунок 3.18 – ГПХ-кривые образцов 1, 2, 3 и 4 из таблицы 3.12 (ММ рассчитаны по полистирольной калибровке)

3.2.3 Влияние воды на кинетику полимеризации акрилонитрила и характеристики полиакрилонитрила

Известно, что анионные процессы чувствительны к содержанию влаги в реакционной системе. В процессе выполнения диссертационной работы естественным образом встала задача установления влияния воды как на кинетику процесса полимеризации АН, так и на характеристики синтезируемого полимера. Эксперименты эти были проведены на примере реакции в присутствии иницирующих систем ДАБКО-ОЭ и ДАБКО-ОП.

Кинетические кривые полимеризации АН под действием ДАБКО-ОЭ, приведенные на рис. 3.19, демонстрируют, что при минимальном содержании влаги в реакционной среде (0,004 мас. %), наблюдается значительный (порядка 7 часов) индукционный период. Увеличение концентрации воды более чем в 4 раза приводит к его нивелированию.

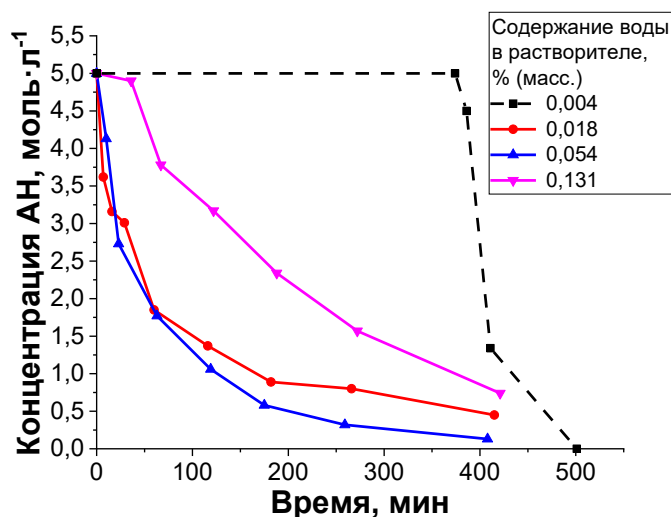


Рисунок 3.19 - Кинетические кривые полимеризации АН при разном содержании воды в ДМСО. Иницирующая система – ДАБКО-ОЭ, $C_{АН} = 5,0$ моль·л⁻¹, $C_{ДАБКО} = C_{ОЭ} \sim 0,035$ моль·л⁻¹, растворитель – ДМСО ($C = 9,4$ моль·л⁻¹), $T = 23$ °С

Из приведенных данных также следует, что существует оптимальный интервал содержания влаги в системе (приблизительно 0,018-0,054 мас. %, или 0,01-0,03 моль·л⁻¹), сопоставимый с концентрацией ДАБКО, обуславливающий возрастание скорости полимеризации по сравнению с минимальной ее концентрацией (0,004 мас. %), при дальнейшем увеличении концентрации воды скорость расходования мономера снижается (табл. 3.15). 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. Данное предположение требует дальнейших детальных исследований.

Видно, что увеличение содержания влаги провоцирует рост числа разветвлений в полимерной цепи, а молекулярная масса полиакрилонитрила максимальна при вышеуказанном оптимальном интервале концентраций воды в реакционной системе.

Таблица 3.15 – Влияние воды на кинетику полимеризации АН и характеристики ПАН, полученного в присутствии системы ДАБКО-ОЭ. $C_{АН} = 5,0$ моль·л⁻¹, $C_{ДАБКО} = C_{ОЭ} \sim 0,035$ моль·л⁻¹, ДМСО, $T = 23$ °С

№ опыта	Содержание воды в растворителе, моль·л ⁻¹	k	Конверсия мономера*, %	DB±0,04	M_n	M_w/M_n
20	0,03	-	100	0,18	220 000	10,40
21	0,067	$7,67 \cdot 10^{-5}$ $\pm 3,7 \cdot 10^{-6}$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	91	0,27	1 320 000	8,30
22	0,133	$1,47 \cdot 10^{-4}$ $\pm 1,1 \cdot 10^{-5}$ с ⁻¹	97	0,23	1 190 000	3,10
23	0,97	$7,71 \cdot 10^{-5}$ $\pm 2,7 \cdot 10^{-6}$ с ⁻¹	85	0,44	80 000	10,76

* за сутки

С целью исследования влияния влаги на кинетику анионной полимеризации АН под действием иницирующей системы ДАБКО-ОП и на свойства получаемых в результате ПАН при изменении соотношения компонентов иницирующих систем была поставлена серия экспериментов, повторяющая серию экспериментов при влажности 0,017 мас. %, приведенных в табл. 3.9 и 3.13, но при более высокой влажности реакционной среды (0,1 мас. %). Полученные данные приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Сопоставление* влияния соотношения компонентов инициирующей системы ДАБКО-ОП на константу скорости полимеризации АН и характеристики ПАН при различной влажности – в числителе значение параметров при влажности $C_{H_2O} = 0,0082$ моль·л⁻¹, в знаменателе – при $C_{H_2O} = 0,48$ моль·л⁻¹, $C_{АН} = 5,0$ моль·л⁻¹, растворитель ДМСО, $T = 23$ °С

№ опыта	$C_{изм.компл.},$ моль·л ⁻¹	$k \cdot 10^5,$ с ⁻¹	DB±0,04	Конверсия, %	M_n	M_w/M_n
Фиксированная концентрация ОП = 0,03 моль·л ⁻¹						
24	0,03 (ДАБКО)	0,2	0,75	48	6 000	5,99
25	0,04	0,3	0,71	59	16 000	4,22
26	0,26	30/2,0	0,37/0,75	100/96	190 000/ 21 000	5,72/2,96
Фиксированная концентрация ДАБКО = 0,02 моль·л ⁻¹						
27	0,02 (ОП)	0,2/0,2	0,23/0,65	80/94	400 000/ 19 000	5,77/9,37
28	0,15	2,0	0,70	96	14 000	3,18
29	0,53	38,0/5,0	0,19/0,68	98/79	260 000/ 5 000	9,67/11,72

*Сопоставлены значения параметров из табл. 3.10 (опыты 10, 11 и 13) при практически аналогичных условиях, за исключением содержания влаги

Эффективные константы скорости полимеризации АН под действием изучаемых инициирующих систем 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 ±5%) (рис. 3.20). Из полученных данных следует, что при влажности 0,1 мас. % происходит значительное снижение значения констант скорости полимеризации АН (на

порядок и более), по-видимому, вследствие того, что эта концентрация воды является избыточной, превышая оптимальный интервал концентраций, когда она оказывает предполагаемый стабилизирующий эффект.

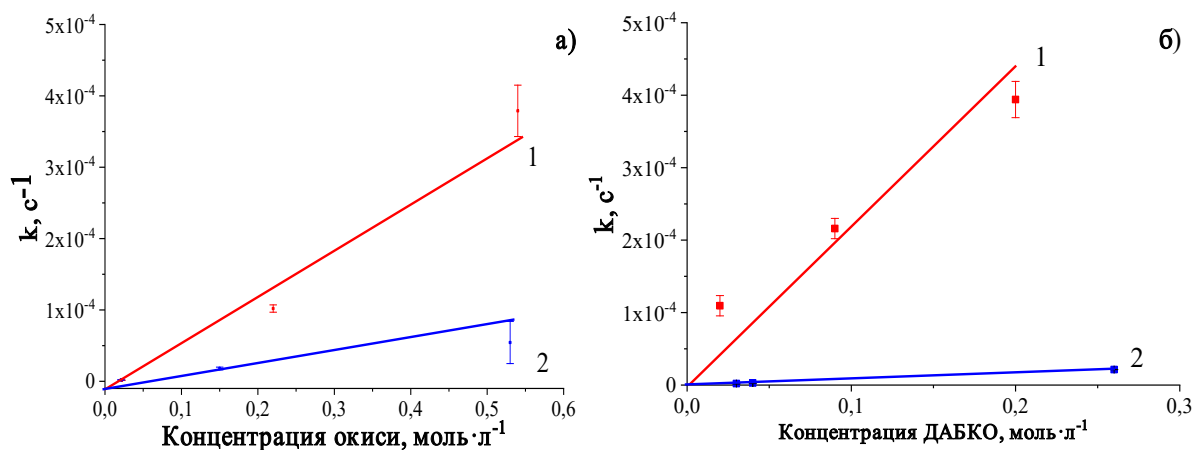


Рисунок 3.20 – Зависимость константы скорости реакции полимеризации АН от концентрации: а) ОП – 1 в сухих условиях, ОП – 2 во влажных условиях при фиксированной концентрации ДАБКО; б) ДАБКО – 1 в сухих условиях, – 2 во влажных условиях при фиксированной концентрации ОП (условия реакций приведены в табл. 3.10 и 3.16)

Помимо снижения значений констант скорости полимеризации АН наблюдалась и значительная интенсификация передачи цепи на полимер (сигнал 2,68 на рис. 3.21), вследствие чего получаемые продукты характеризовались показателем $DB > 0,5$ (табл. 3.16). Полимеры с таким высоким значением DB классифицируют как сверхразветвленные. Можно высказать предположение, что вода участвует и в катализе передачи цепи аналогично окисям олефинов.

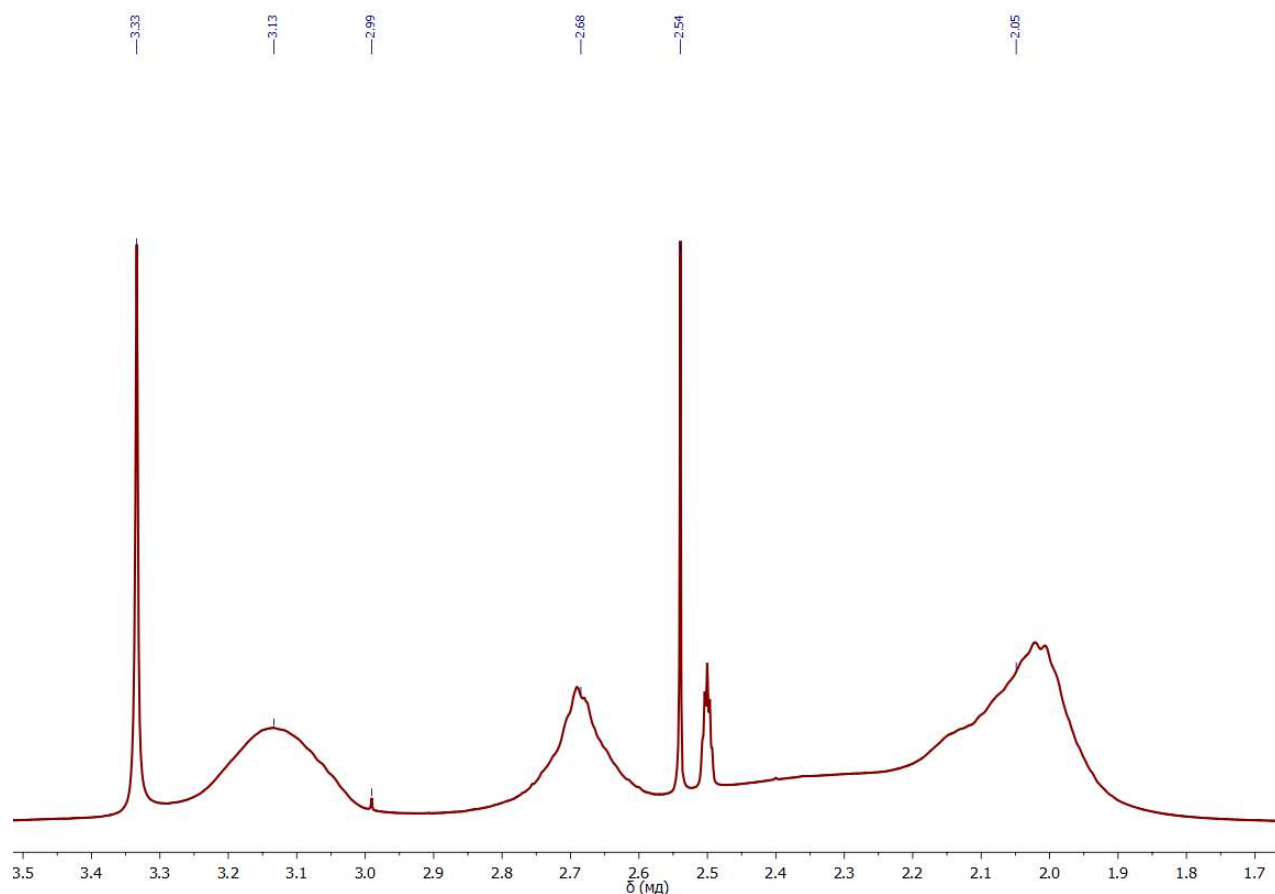


Рисунок 3.21 – Спектр ЯМР ^1H , образец 27, табл. 3.16

Присутствие воды в реакционной системе также влияет на молекулярно-массовые характеристики ПАН, а именно снижает ММ полимеров и увеличивает их полидисперсность (табл. 3.16). На рисунке 3.22 представлены примеры ГПХ-кривых ПАН, полученных как при низком содержании воды, так и во влажной реакционной среде (табл. 3.16, опыт 27 – числитель и знаменатель соответственно. Значения в числителе соответствуют опыту 11 в табл. 3.13). Присутствие избыточного количества влаги приводит к снижению ММ полимера на порядок. Такой результат можно объяснить гибелью активных полимерных цепей при взаимодействии с избыточной водой. В обоих случаях кривые имеют полимодальный характер, что указывает на наличие в реакционной системе несколько типов активных центров различной активности.

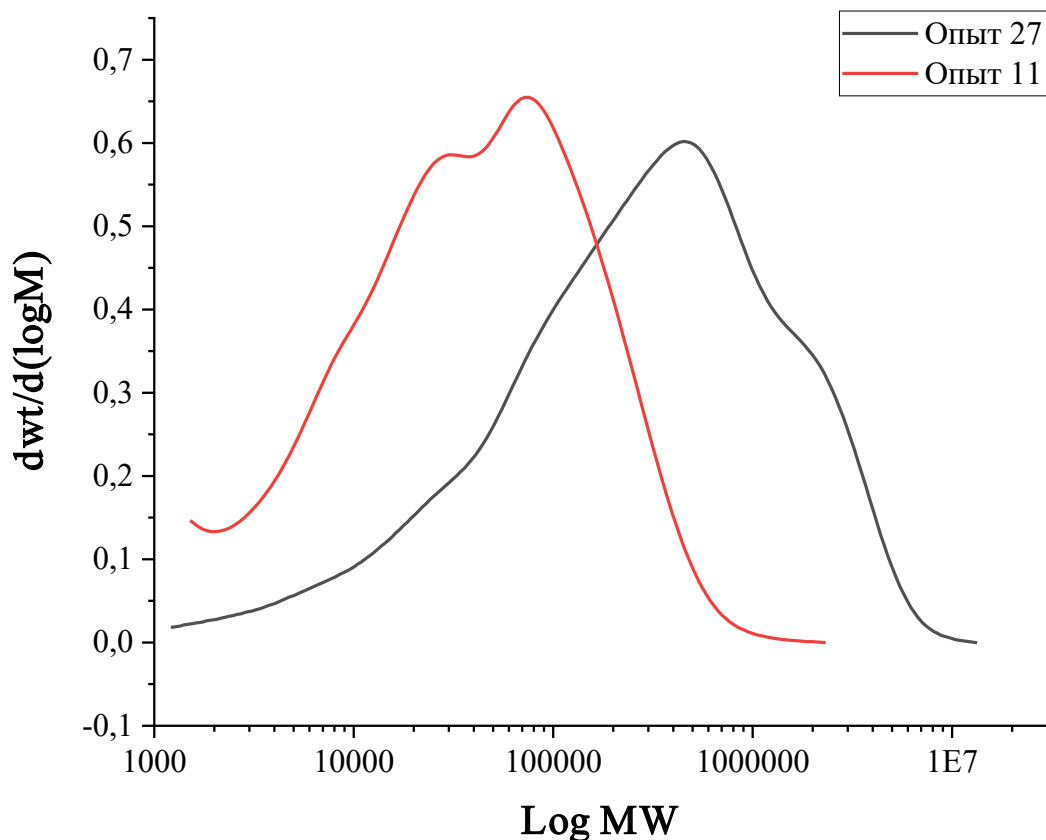


Рисунок 3.22 – ГПХ-кривые образцов 11 и 27, таблицы 3.13 и 3.16

3.2.4 Анионная сополимеризация акрилонитрила с мономерами акрилового ряда в присутствии системы 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан – этиленоксид

Данный раздел диссертационной работы написан на основе результатов, опубликованных в работах [36, 147].

Следует отметить, что в производстве волокон и мембран на основе АН широкое распространение получили его сополимеры с различными мономерами акрилового ряда (акрилатами), например, метилакрилатом, этилакрилатом, акриламидом и т.д. Связано это с тем, что волокно, сформированное на основе гомополимера ПАН, является жестким и хрупким. Введение сомономеров в полимерную цепь ПАН обеспечивает пластичность волокна, что облегчает процессы прядения. Кроме того, сополимеры АН с такими кислородсодержащими мономерами характеризуются более низким экзотермическим эффектом процесса

циклизации полимера при карбонизации волокна по сравнению с гомополимером АН, что не приводит к перегоранию, а следовательно, и снижению эксплуатационных характеристик получаемого продукта.

В рамках диссертационной работы были проведены исследования сополимеризации акрилонитрила с кислородсодержащими мономерами акрилового ряда на примере метилакрилата (МА) и этилакрилата (ЭА): изучено влияние соотношения мономеров и их общей концентрации, влияние 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, поскольку для получения ПАН-волокон используются мономеры приблизительно в таком соотношении.

При анионной сополимеризации АН и МА, а также АН и ЭА в присутствии системы ДАБКО-ОЭ (табл. 3.17), как это следует из кривой состава сополимера (рис. 3.23б), реакционная способность АН, МА и ЭА примерно одинакова при мольной доле последних от 0 до 0,1. В остальных случаях активность АН выше, и образующиеся сополимеры обеднены тем или иным акрилатом.

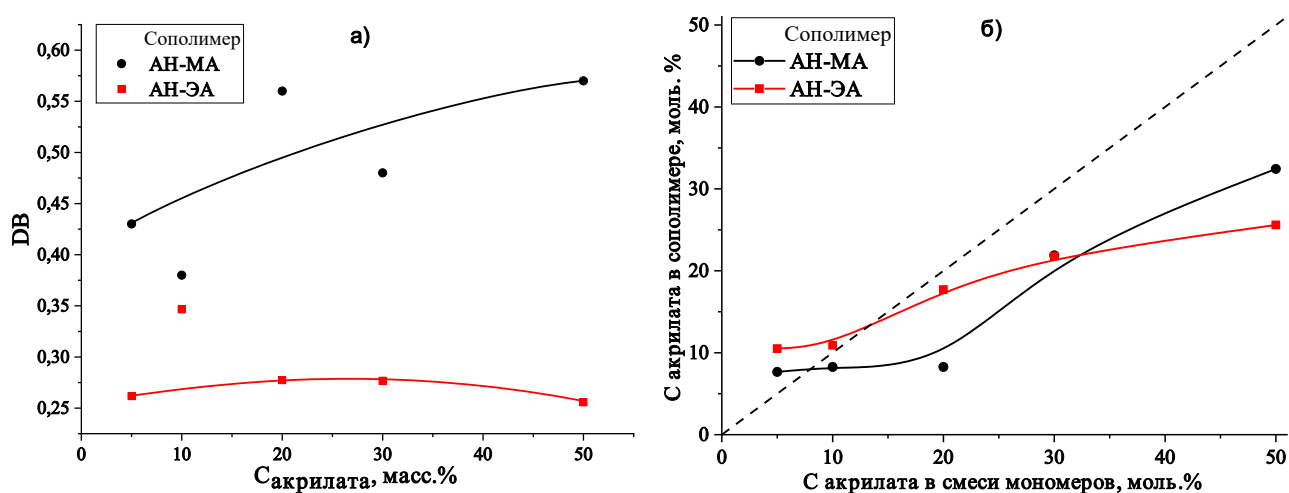


Рисунок 3.23 – Влияние соотношения мономеров на характеристики сополимеров. $C_{\text{ДАБКО}} = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{\text{ОЭ}} = 0,03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, ДМСО, $T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 3.17 – Влияние соотношения мономеров на характеристики сополимеров. $C_{\text{ДАБКО}} = 0,06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{\text{ОЭ}} = 0,03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, растворитель ДМСО, $T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакции проведены в вакууме, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0082 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

№ опыта	$C_{\text{АН}}$ в моль·л ⁻¹ / $C_{\text{акрилат}}$ в моль·л ⁻¹	DB±0,04	Содержание акрилата в смеси мономеров / содержание акрилата в сополимере, мол. %	M_n	M_w/M_n
<i>Сомономер – метилакрилат</i>					
30	4,94/0,27	0,43	5,2/7,9	20900	3.90
31	4,81/0,54	0,38	10,2/9,6	32600	5.16
32	4,54/1,15	0,56	20,2/26,8	16900	3.66
33	4,23/1,83	0,48	30,2/26,1	26800	3.81
34	3,46/3,53	0,57	50,5/45,8	-	-
<i>Сомономер – этилакрилат</i>					
35	5,06/0,00	0,26	0,0/0,2	24000	2,34
36	5,02/0,07	0,26	1,3/2,0	43000	4,53
37	4,91/0,26	0,29	5,0/6,1	75000	1,7
38	4,76/0,53	0,37	10,0/10,6	28000	4,69
39	4,44/1,11	0,37	20,0/18,2	34000	5,2
40	4,09/1,75	0,39	30,0/22,5	37000	3,5
41	3,26/3,25	0,39	49,9/26,1	30000	3,2

Константы сополимеризации АН с МА и ЭА, определенные графическим методом Файнмана-Росса, составляют около 1,2 для АН и 0,2 для акрилатов. Полученные значения констант сополимеризации свидетельствуют о том, что исследованные сомономеры являются менее реакционноспособными, чем АН, в случае, когда их молярная 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 (сигнал 2,68 на рис. 3.24). Вместе с этим содержание МА в исходной реакционной смеси коррелирует с показателем степени разветвления сополимеров DB (табл. 3.18 и рис. 3.23а), в то время как рост содержания ЭА в реакционной смеси практически не сказывается на степени разветвления полимеров, полученных с участием этого сомономера.

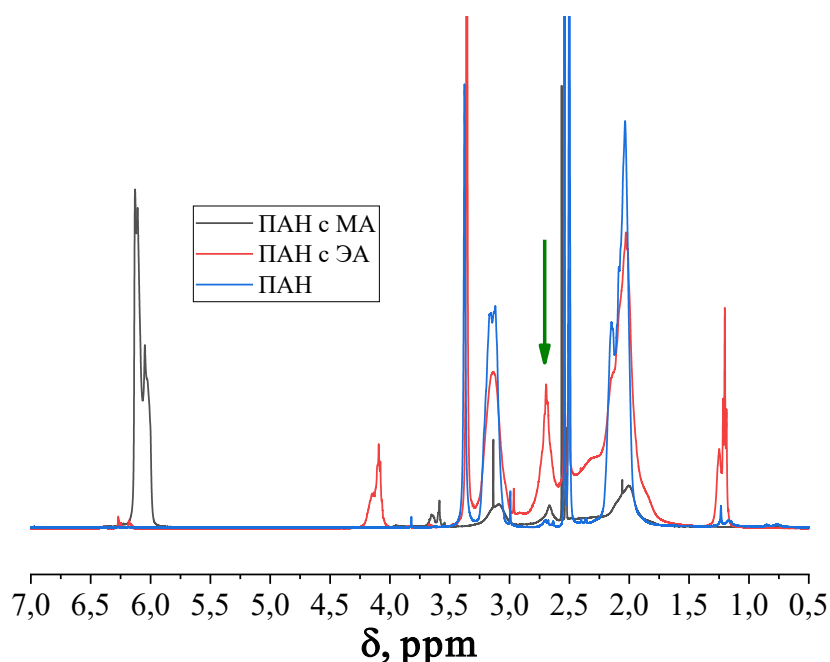


Рисунок 3.24 – Спектр ЯМР ^1H образцов ПАН

С увеличением концентрации иницирующей системы ДАБКО-ОЭ образующиеся сополимеры обогащаются соответствующим акрилатом, принимающим участие в реакции сополимеризации (табл. 3.18, рис. 3.23б), причём для ЭА степень включения его в сополимер выше, чем для МА.

Кроме того, с увеличением концентрации иницирующей системы ДАБКО-ОЭ, как и в случае гомополимеризации АН, наблюдается возрастание интенсивности протекания передачи цепи на полимер, о чем можно судить по росту значений DB (табл. 3.18, рис. 3.25а). Объяснить это можно тем, что в реакционной смеси возрастает содержание этиленоксида, который, как указано выше, катализирует передачу цепи на полимер.

Таблица 3.18 – Влияние концентрации иницирующей системы на характеристики сополимеров. $C_{АН} = 4,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{МА}$ (или $C_{ЭА}$) = $0,53 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{ДАБКО} = C_{ОЭ}$, растворитель ДМСО, 22 °С, $C_{H_2O} = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

№ опыта	$C_{ДАБКО} + C_{ОЭ}$, моль·л ⁻¹	DB±0,04	Содержание акрилата в сополимере, мол. %	M_n	M_w/M_n
<i>Сомономер - метилакрилат</i>					
42	0,01	0,20	4,3	74 000	8,38
43	0,02	0,21	7,6	66 000	5,32
44	0,03	0,19	6,7	81 000	6,11
45	0,04	0,36	8,2	43 300	5,34
46	0,05	0,33	10,0	91 000	3,51
<i>Сомономер - этилакрилат</i>					
47	0,01	0,31	6,32	160 000	3,64
48	0,02	0,32	5,66	153 000	4,14
49	0,03	0,37	10,63	28 000	4,69
50	0,04	0,35	10,20	13 000	4,93
51	0,05	0,39	12,85	30 000	2,52

Возрастание концентрации иницирующей системы сопровождается более выраженным ростом степени разветвления сополимера ПАН-МА по сравнению с сополимером ПАН-ЭА, однако последний характеризуется более высокими значениями DB уже при малых концентрациях инициатора.

Понижение температуры синтеза сополимеров АН с акрилатами приводит к снижению степени разветвления (табл. 3.19), что характерно для анионных процессов. Также установлено, что изменение температуры полимеризации не влияет на константы сополимеризации АН с ЭА. Иная картина наблюдается для сополимеризации АН с МА: с ростом температуры активность МА при его сополимеризации с АН под действием изучаемой иницирующей системы снижается, что сказывается на составе сополимера (рис. 3.25б).

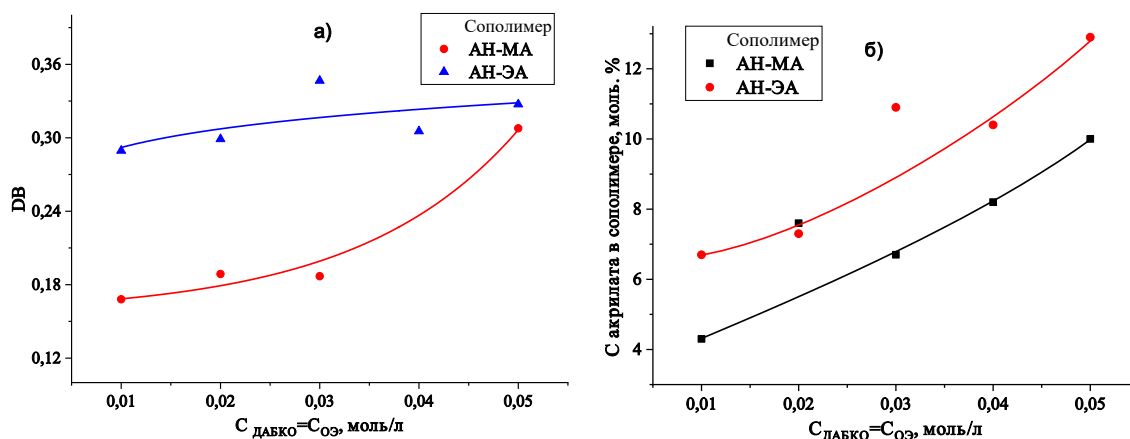


Рисунок 3.25 – Влияние концентрации иницирующей системы на характеристики сополимеров. $C_{\text{АН}} = 4,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{\text{МА}}$ (или $C_{\text{ЭА}}$) = $0,53 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $S_{\text{ДАБКО}} = S_{\text{ОЭ}}$, растворитель ДМСО, $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,017 \text{ мас. \%}$

Таблица 3.19 – Влияние температуры полимеризации на характеристики сополимеров. Концентрация ДАБКО – $0,06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, ОЭ – $0,03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, АН – $4,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, МА – $0,54 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (ЭА – $0,58 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), растворитель ДМСО, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

№ опыта	$T, ^{\circ}\text{C}$	$\text{DB} \pm 0,04$	Содержание МА в сополимере, мол. %	M_n	M_w/M_n
<i>Сомономер – метилакрилат</i>					
52	0	0,13	6,9	-	-
53	8	0,19	4,8	107000	4,81
54	22	0,28	3,1	119000	3,54
55	40	0,56	1,8	11500	3,10
<i>Сомономер – этилакрилат</i>					
56	0	0,50	13,49	1500000	7,46
57	10	0,50	7,98	400000	13,5
58	20	0,57	10,87	14000	4,77
59	30	0,63	11,72	26000	3,19

Таким образом, в результате исследования закономерностей анионной (со)полимеризации акрилонитрила в присутствии систем ДАБКО-окись олефина

уточнена 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.

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

Поскольку диссертационная работа посвящена в том числе поиску и исследованию новых иницирующих систем анионного типа для полимеризации акрилонитрила, то в этом подразделе представлены первичные результаты опытов, где в роли инициатора было использовано четвертичное аммониевое основание – гидроксид тетраэтиламмония (ТЭАГ). ТЭАГ применяют в органическом синтезе в виде водного или спиртового раствора. В промышленности он используется в качестве реагента для получения цеолитов. В химии высокомолекулярных соединений ТЭАГ применяется, в частности, как сокатализатор при синтезе олиго- и полиизоциануратов [148]. Анализ литературных данных подтверждает, что в качестве инициатора анионной полимеризации АН ранее ТЭАГ не использовался.

Предположительно, механизм взаимодействия ТЭАГ с АН основан на взаимодействии четвертичного аммониевого основания с мономером:

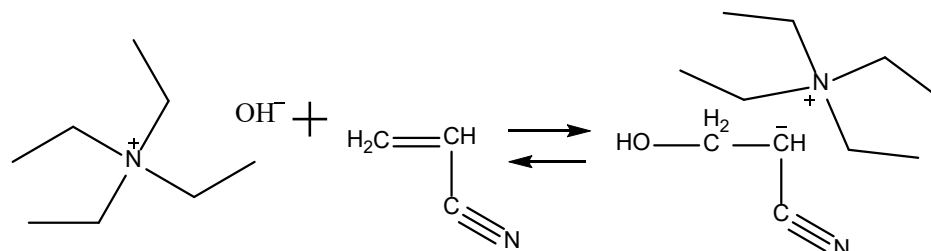


Схема 3.12 – Реакция иницирования анионной полимеризации АН под действием ТЭАГ

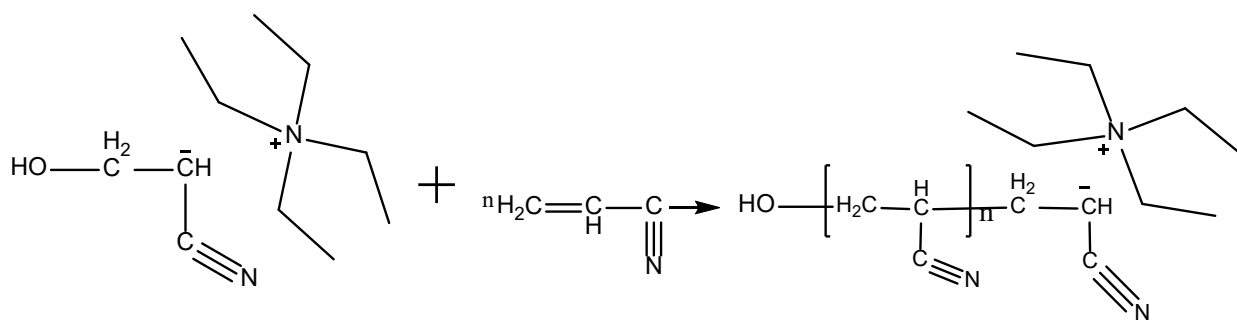


Схема 3.13 – Рост полимерной цепи

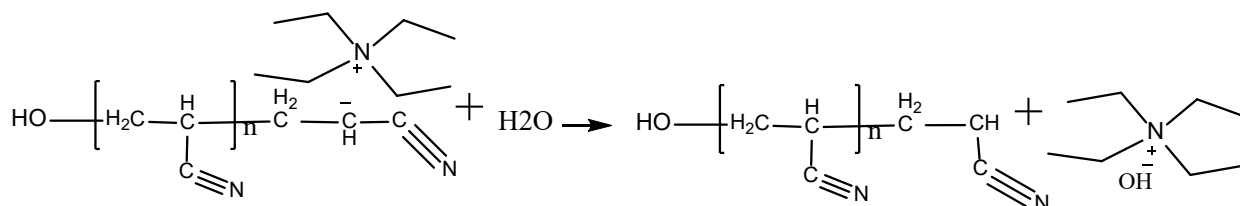


Схема 3.14 – обрыв полимерной цепи

Результаты ЯМР-анализа свидетельствуют об образовании в результате полимеризации АН в присутствии ТЭАГ полимеров разветвленного и сверхразветвленного строения – сигнал при 2,69 м.д. (рис. 3.26, табл. 3.20). Видно, что показатель степени разветвления DB растет с ростом концентрации инициатора. Передача цепи на полимер, по-видимому, протекает в результате атаки инициатором «кислого» водорода полимерной цепи ПАН:

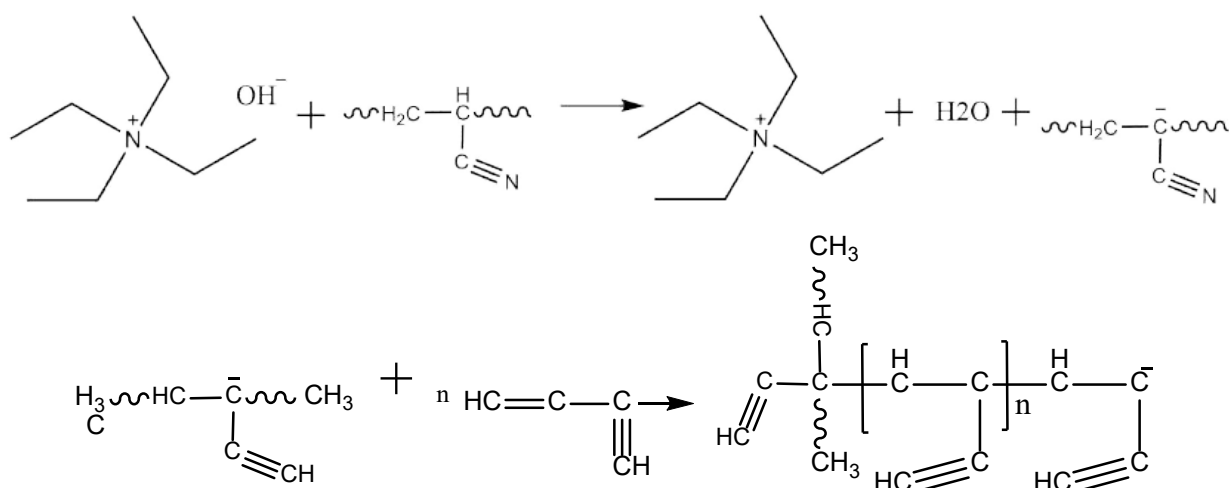


Схема 3.15 – Вероятный механизм передачи цепи на полимер при полимеризации АН под действием ТЭАГ

Таблица 3.20 – Гомополимеры АН, полученные в присутствии ТЭАГ. $C_{АН} = 5,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $C_{H_2O} = 0,004 \text{ мас. \%}$, растворитель ДМСО, $T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$

№	$C_{ТЭАГ}$, моль \cdot л $^{-1}$	DB \pm 0,04	Конверсия*, %	M_n	M_w	M_w/M_n
60	0,005	0,21	89,0	1 800 000	3 940 000	2,35
61	0,012	0,33	62,2	487 000	1 340 000	2,75
62	0,025	0,51	41,2	39 000	123 000	3,15

* за 20 часов

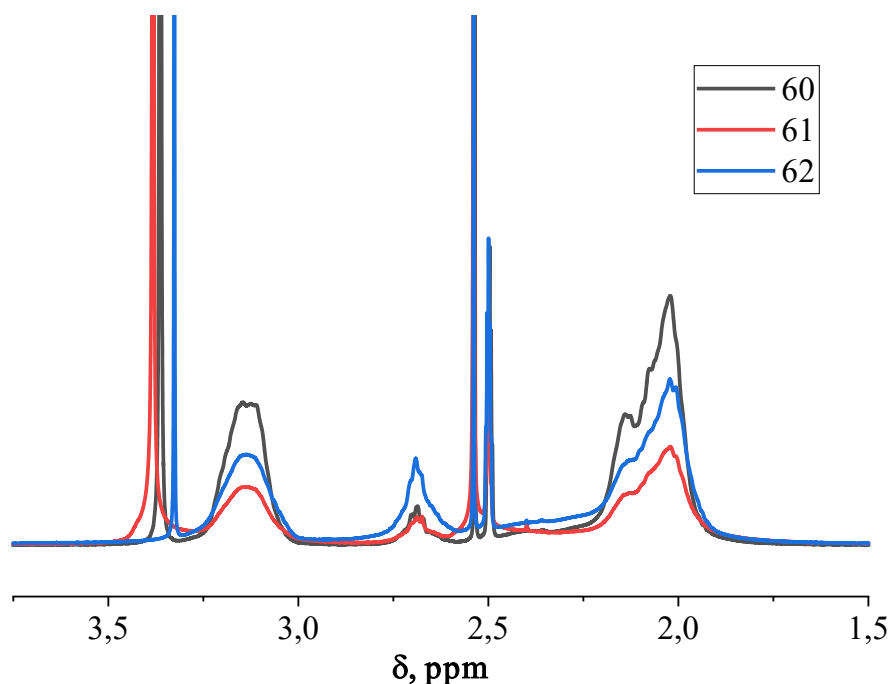


Рисунок 3.26 – ^1H ЯМР-спектр образцов, полученных под действием ТЭАГ (табл. 3.18)

Следует отметить, что варьирование концентрации ТЭАГ является инструментом регулирования молекулярной массы образующихся разветвленных и сверхразветвленных полимеров акрилонитрила от десятков тысяч до миллионов.

При этом и в случае инициатора ТЭАГ, и в случае системы ДАБКО-ОЭ наблюдается общая тенденция – возрастание степени разветвления приводит к снижению молекулярной массы образующегося полимера как при гомополимеризации АН, так и при его сополимеризации с мономерами акрилового ряда (рис. 3.27).

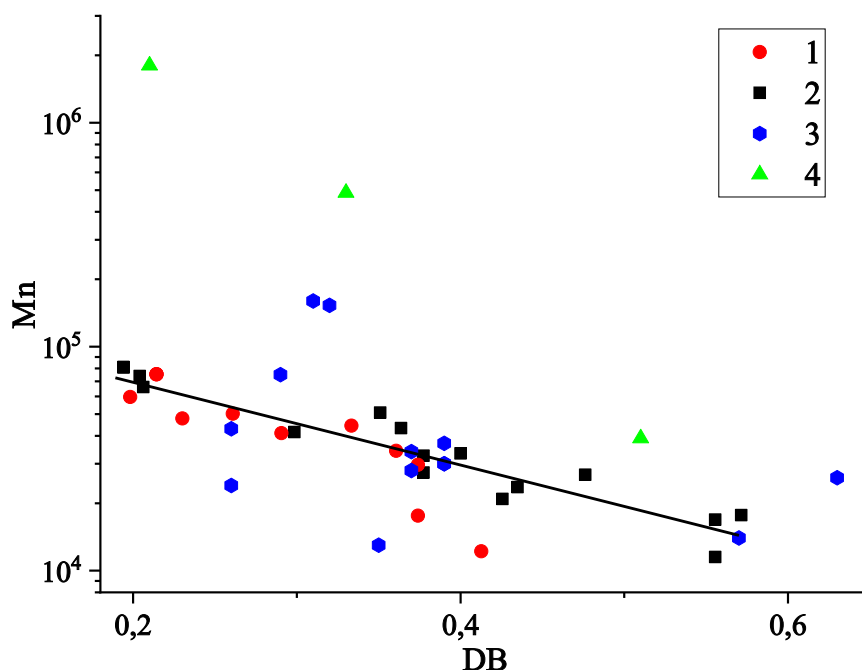


Рисунок 3.27 – Зависимость молекулярной массы сополимеров и гомополимеров ПАН от степени их разветвления: 1 – гомополимер ПАН, инициатор ДАБКО-ОЭ; 2 – сополимер ПАН с МА, инициатор ДАБКО-ОЭ; 3 – сополимер ПАН с ЭА, инициатор ДАБКО-ОЭ; 4 – гомополимер ПАН, инициатор ТЭАГ

Подводя итог данному подразделу, можно отметить, что использование впервые предложенного для анионной полимеризации инициатора ТЭАГ приводит к образованию полимеров разветвленного строения, степень разветвления и молекулярная масса которых зависит от концентрации ТЭАГ.

3.2.6 Термическое и реологическое поведение разветвленных полимеров акрилонитрила, полученных анионной полимеризацией в присутствии иницирующих систем на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана и низших окисей олефинов

Термическое поведение ПАН, полученных под действием иницирующих систем ДАБКО - низшие окисы олефинов, характеризуется одним пиком тепловыделения (рис. 3.28), как и при использовании иницирующих систем на основе только третичных аминов (раздел 3.1).

Видно (рис. 3.28), что температура максимума кривой тепловыделения разветвленного ПАН (263 °С), синтезированного анионной полимеризацией под действием иницирующей системы ДАБКО-ОП ($C_{АН} = 5,0$ моль·л⁻¹, $C_{ДАБКО} = 0,02$ моль·л⁻¹, $C_{ОП} = 0,33$ моль·л⁻¹, растворитель ДМСО, $T = 23$ °С), выше таковой линейного ПАН (249 °С), специально полученного радикальной полимеризацией ($C_{АН} = 5,5$ моль·л⁻¹, $C_{АИБН} = 0,02$ моль·л⁻¹, растворитель ДМСО, $T = 70$ °С). Следует отметить, что температурный диапазон тепловыделения разветвленного ПАН шире, чем у линейного аналога, что позволяет легче контролировать процесс тепловыделения ПАН-волокна при его термической стабилизации. При использовании окисей в составе иницирующей системы, как показано выше, возрастает показатель степени разветвления и снижаются значения ММ полимера, и это, в свою очередь, отражается и на его термическом поведении.

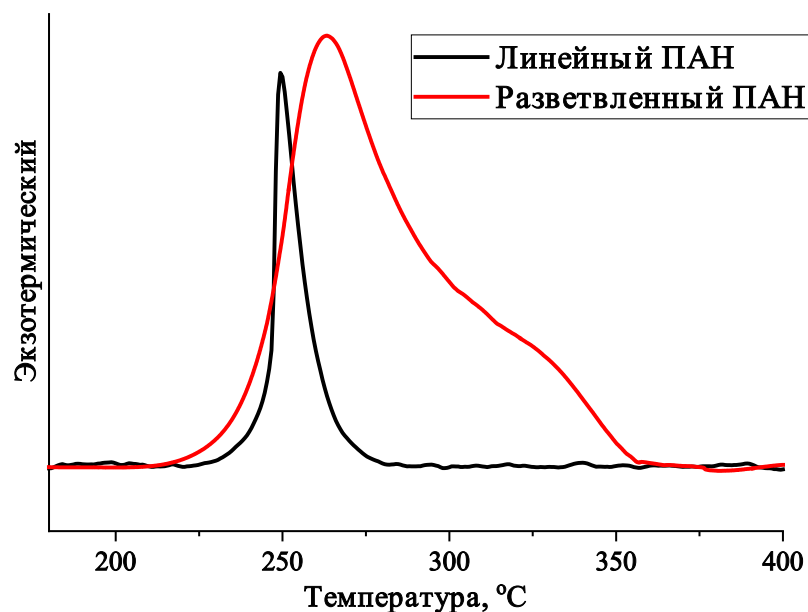


Рисунок 3.28 – ДСК-термограммы линейного и разветвленного полиакрилонитрила (DB=0,7)

В разделе 3.1 отмечено, что циклизация ПАН может протекать как по радикальному механизму с высокими значениями энергии активации циклизации (>179 кДж·моль⁻¹), так и по ионному – с более низкими значениями E_a . Из данных, приведенных в табл. 3.21, видно, что на природу процесса циклизации оказывает влияние используемый инициатор полимеризации АН. Так, при использовании

анионных инициаторов – циклических третичных аминов ДАБКО и ДБУ, а также смеси этих аминов с окисями – образующиеся полимеры характеризуются невысокими значениями энергии активации (раздел 3.1, табл. 3.7 и табл. 3.21, 3.22), что соответствует ионному механизму циклизации. ПАН, синтезированный методом радикальной полимеризации в присутствии АИБН, демонстрирует высокую E_a (табл. 3.22), свидетельствующую о радикальном механизме циклизации.

Таблица 3.21 – Энергия активации реакции циклизации* ПАН, синтезированных с использованием различных иницирующих систем. Концентрация третичных аминов во всех представленных ниже опытах составила $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

Инициатор	DB±0,04	E_a циклизации, кДж·моль ⁻¹
АИБН	0,02	$213,0 \pm 5$
ДБУ	0,07	$139,8 \pm 3$
ДАБКО	0,04	$86,9 \pm 2$
ДАБКО-ОЭ	0,23	$90,4 \pm 2$

* определена из термограмм ДСК по методу Киссинджера

Таблица 3.22 – Энергия активации реакции циклизации разветвленных ПАН, синтезированных анионной полимеризацией под действием системы ДАБКО-ОЭ

DB±0,04	E_a циклизации, кДж·моль ⁻¹
0,02*	213 ± 5
0,48	93 ± 3
0,55	77 ± 7
0,61	88 ± 2
0,67	93 ± 2
0,85	102 ± 8

* ПАН получен радикальной полимеризацией под действием АИБН в среде ДМСО

При этом изменение степени разветвления ПАН (от 0,48 до 0,85) не оказывает значительного влияния (с учетом разброса значений) на энергию активации циклизации ПАН, которая колеблется в диапазоне 80-100 кДж·моль⁻¹ (таблица 3.22).

Таблица 3.23 – Результаты ДСК исследований полимеров АН, полученных под действием ДАБКО – низшие циклические окиси. $C_{АН} = 5$ моль·л⁻¹, $C_{ДАБКО} = 0,02$ моль·л⁻¹, $C_{H_2O} = 0,017$ мас. %, $T = 23$ °C

№ опыта*	Тип окиси	$C_{окиси}$, моль·л ⁻¹	ДВ	M_n	M_w/M_n	$T_{нач}$, °C	$T_{кон}$, °C	$T_{пик}$, °C	ΔH , Дж·г ⁻¹
5	ОЭ	0,02	0,23	700 000	3,32	275,6	294,1	284,4	481,5
7	ОЭ	0,56	0,29	96 000	6,62	247,7	290,4	269,4/ 274,2	557,9
11	ОП	0,02	0,23	400 000	5,77	282,7	301,7	291,4	423,5
13	ОП	0,54	0,19	260 000	9,67	269,4	293,0	282,3	425,2
17	ОБ	0,02	0,17	920 000	2,11	286,0	294,4	290,0	520,0
19	ОБ	0,44	0,27	230 000	7,90	254,1	287,2	274,5	512,7
27**	ОП	0,02	0,65	19000	9,37	276,4	293,9	284,4	481,5
ПАН GF	-	-	-	80000	1,48	294,0	319,7	308,3	741,9

* номера опытов соответствуют номерам в табл. 3.9-3.11 и 3.16

** $C_{H_2O} = 0,1$ мас. %

С разветвленным строением полимеров связан и наблюдаемый эффект снижения температуры начала циклизации. Причем описанные закономерности характерны как при использовании иницирующей системы на основе ДАБКО – окись при соотношении 1:1, так и при избытке окиси (табл. 3.23, рис. 3.30). Однако избыточное количество окисей по отношению к третичному амину сильнее понижает температуру начала циклизации ПАН (рис. 3.30), что связано с широким ММР полимера (табл. 3.23).

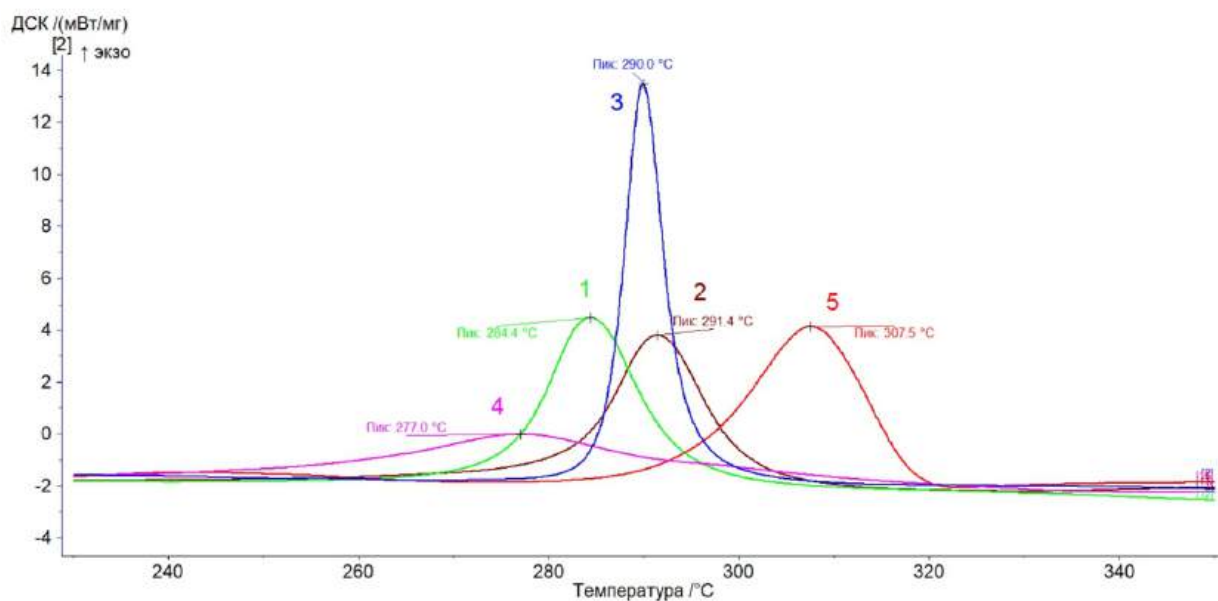


Рисунок 3.29 – ДСК-кривые образцов ПАН: 1 – образец 5; 2 – образец 11; 3 – образец 17; 4 – образец 27; 5 – ПАН GF (соотношение компонентов иницирующей системы ~ 1:1).

(номера образцов соответствуют номерам из табл. 3.9-3.11 и 3.16)

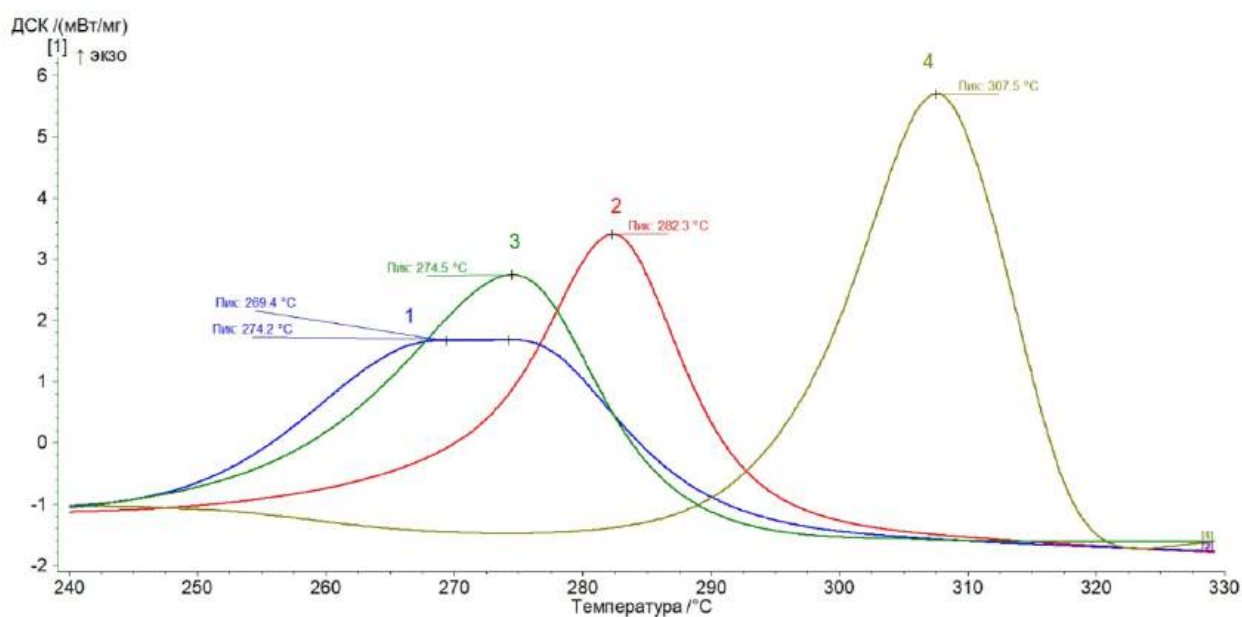


Рисунок 3.30 – ДСК-кривые образцов ПАН: образец 1 – ОЭ (опыт 7, табл. 3.23); ОП – 2 (опыт 13); ОБ – 3 (опыт 19); линейный ПАН (ПАН GF) – 4

Реологические свойства. С целью исследования реологических свойств ПАН были приготовлены 20%-ые растворы в диметилсульфоксиде ряда

полимеров, приведенных в таблице 3.23, кривые вязкости которых представлены на рис. 3.31 и 3.32.

Видно, что раствор образца 27 (система $C_{\text{ДАБКО}} = C_{\text{ОП}}$, влажная среда) в ДМСО демонстрирует низкие значения сдвиговой вязкости и ньютоновское поведение во всей области приложенных напряжений сдвига (рис. 3.31а), тогда как растворы образцов 11 ($C_{\text{ДАБКО}} = C_{\text{ОП}}$, сухие условия) и 5 ($C_{\text{ДАБКО}} = C_{\text{ОЭ}}$, сухие условия) имеют неньютоновскую природу течения и демонстрируют очевидное псевдопластическое поведение. Все исследованные растворы являются вязкими жидкостями со значениями сдвиговой вязкости свыше 200 Па·с. Стоит отметить, что вязкость 20%-ого раствора образца 27 ниже, чем аналогичных растворов образцов 11 и 5, что с высокой вероятностью объясняется более высокими значениями параметра разветвлённости и низкой ММ полимера 27 (табл. 3.23).

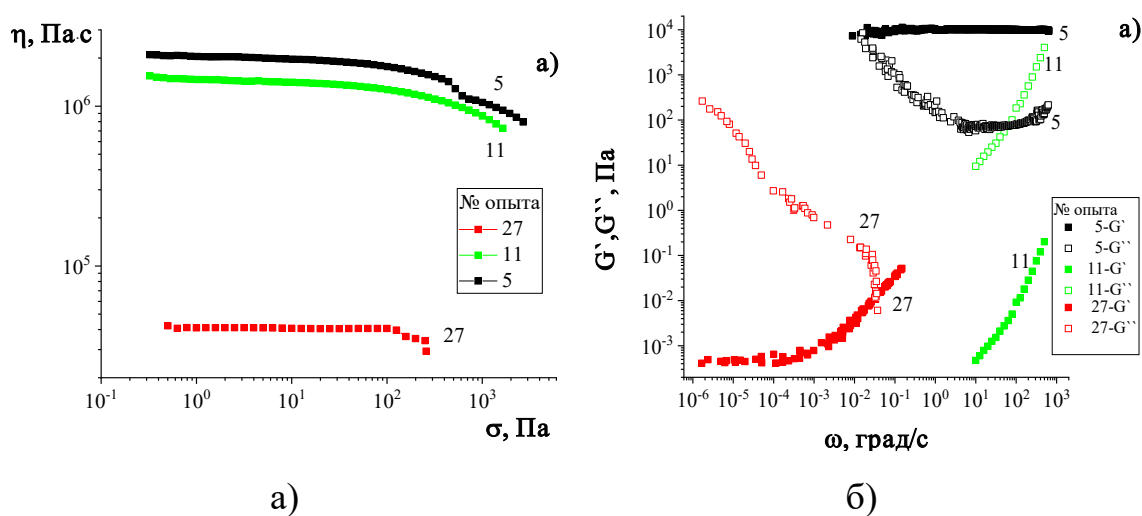


Рисунок 3.31 – а) зависимость сдвиговой вязкости растворов ПАН от напряжения сдвига, $T = 30$ °С; б) частотные зависимости модулей упругости и потерь для исследуемых растворов, $T = 30$ °С (номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 3.23)

Для всех исследуемых смесей были проведены осцилляционные испытания и построены частотные зависимости динамических модулей. На рисунке 3.31б приведены зависимости, характеризующие вязкоупругие свойства растворов образцов ПАН 27, 11 и 5. Для раствора образца 27 выполняется неравенство $G'' >$

G' практически во всём частотном диапазоне, т.е. раствор проявляет преимущественно вязкостные свойства, поскольку модули упругости имеют низкие значения.

Характер зависимостей динамических модулей меняется для растворов 11 и 5, для которых выполняется неравенство $G'' < G'$, что может указывать на способность данных растворов полимеров к волокнообразованию.

Исследовано также реологическое поведение 20%-ых растворов ПАН при температуре 70 °С. Растворы полимеров АН, полученных под действием иницирующих систем ДАБКО-ОЭ (сухие условия) и ДАБКО-ОП (сухие условия) (рис. 3.32, кривые 5 и 11 соответственно), демонстрируют низкие значения сдвиговой вязкости и проявляют ньютоновское поведение во всем исследуемом диапазоне скорости.

Использование иницирующей системы ДАБКО-ОБ (сухие условия) позволило получить слаборазветвленный полимер АН, раствор которого обладает значением сдвиговой вязкости (рис. 3.32б, кривая 17), близкой к значению сдвиговой вязкости раствора ПАН GF, синтезированного радикальной полимеризацией (рис. 3.32б, кривая GF), используемого для производства волокон.

На рисунке 3.32в приведены зависимости, характеризующие вязкоупругие свойства растворов образцов ПАН 17, 11, 5 и ПАН GF при $T = 70$ °С. Для растворов образцов 11 и 5 выполняется неравенство $G'' > G'$ практически во всём частотном диапазоне, т.е. раствор проявляет преимущественно вязкостные свойства, поскольку модули упругости имеют низкие значения.

Характер зависимостей динамических модулей меняется для раствора 17, для него выполняется неравенство $G'' < G'$, что может указывать на его способность к волокнообразованию при заданной температуре ($T = 70$ °С).

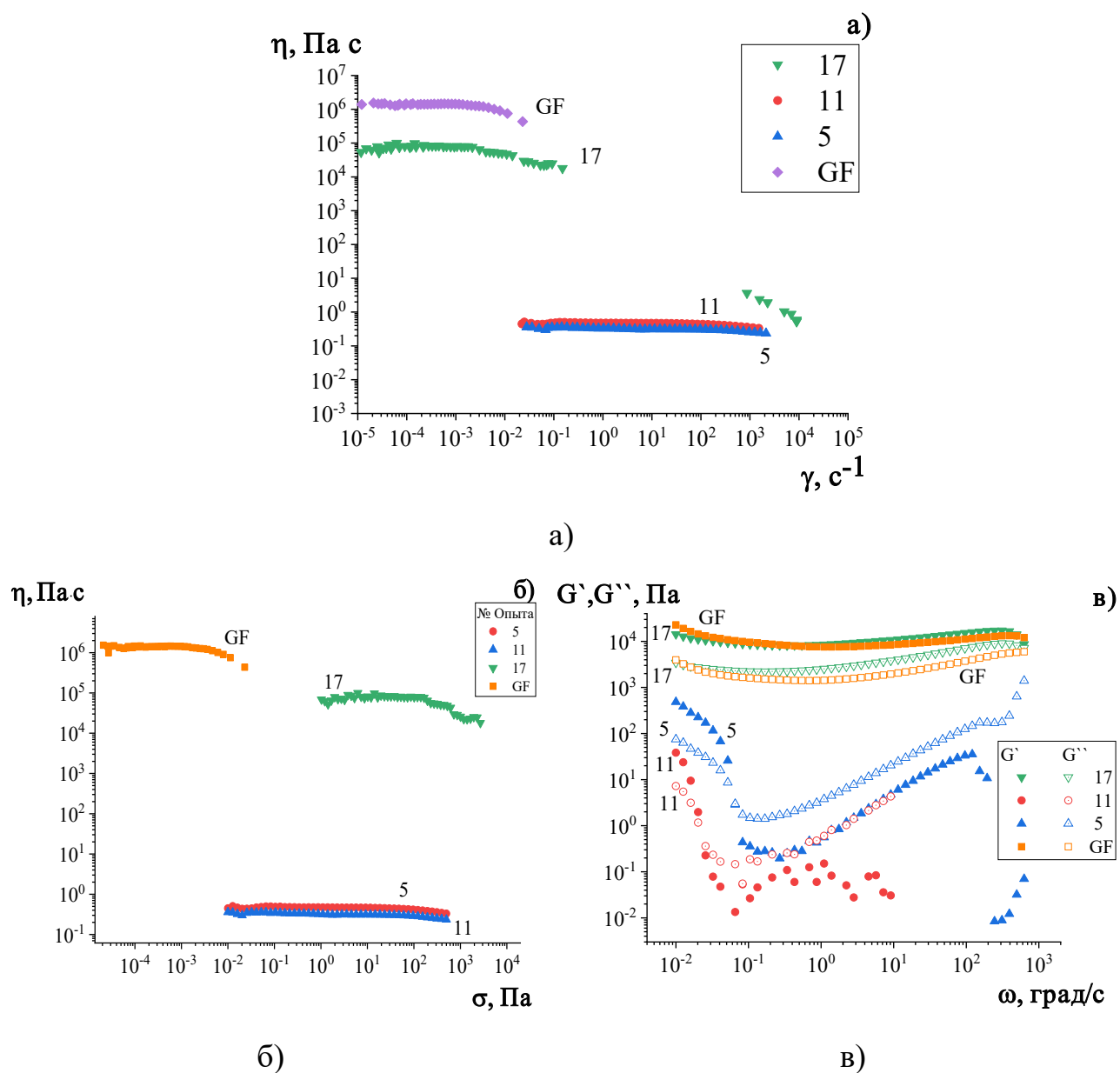


Рисунок 3.32 – а) кривые вязкости растворов ПАН в ДМСО; б) зависимость сдвиговой вязкости от напряжения сдвига; в) частотная зависимость модулей упругости и потерь, $T = 70^\circ\text{C}$ (номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 3.23)

3.2.7 Термическое и реологическое поведение разветвленных сополимеров акрилонитрила с кислородсодержащими мономерами, полученных анионной полимеризацией в присутствии иницилирующих систем на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана и низших окисей олефинов

Термическое поведение. В плане исследования термического поведения сополимеров АН с кислородсодержащими мономерами, такими как МА и ЭА, установлено, что температура циклизации сополимера АН-МА, содержащего 5 % метилакрилата и характеризующегося степенью разветвления (DB), равной 0,41, ниже, чем у гомополимера АН, характеризующегося такой же DB, на 20 °С. Диапазон температур, в которых протекает реакция циклизации (250-360 °С) сополимера АН-МА, и энергия активации этого процесса (112 ± 6 кДж·моль⁻¹) практически не отличаются от таковых для разветвленного ПАН. В случае сополимера АН-ЭА, содержащего также 5 % этилакрилата, имеющего параметр DB, равный 0,26, температура его циклизации ниже, чем у гомополимера АН с такой же степенью разветвления, на 40 °С. Диапазон температур, в которых протекает реакция циклизации (220-350 °С), выше, чем у разветвленного и линейного ПАН. Таким образом, можно сделать вывод, что небольшие добавки ЭА оказывают более значительное влияние на термическое поведение полимера, чем МА. Характер влияния сомономеров акрилового ряда на термическое поведение сополимеров аналогичен таковому для сополимеров, полученных радикальной полимеризацией.

Реологическое поведение. Введение в состав ПАН сополимеров МА и ЭА оказывает влияние не только на термическое поведение полимеров, но и на реологические свойства растворов на их основе в ДМСО (рис. 3.33). Они демонстрируют более низкие значения сдвиговой вязкости относительно растворов полимеров без акрилатных звеньев (образец 5 из табл. 3.23, рис. 3.33) и также проявляют ньютоновское поведение во всем исследуемом диапазоне скоростей.

Таблица 3.24 – Влияние соотношения мономеров на характеристики сополимеров (выдержка из табл. 3.10 ($C_{АН} = 5$ моль·л⁻¹, $C_{ДАБКО} = 0,02$ моль·л⁻¹, $C_{ОЭ} = 0,02$ моль·л⁻¹) и 3.17 ($C_{ДАБКО} = 0,06$ моль·л⁻¹, $C_{ОЭ} = 0,03$ моль·л⁻¹)), $C_{H_2O} = 0,0082$ моль·л⁻¹, $T = 23$ °С

№ опыта	DB±0,04	Содержание акрилата в смеси мономеров / содержание акрилата в сополимере, мол. %	M_n	M_w/M_n
5	0,23	-	700 000	3,32
<i>Сомономер – метилакрилат</i>				
30	0,43	5,2 / 7,9	20900	3.90
32	0,56	20,2 / 26,8	16900	3.66
33	0,48	30,2 / 26,1	26800	3.81
34	0,57	50,5 / 45,8	-	-
<i>Сомономер – этилакрилат</i>				
38	0,37	10,0 / 10,6	28000	4,69
39	0,37	20,0 / 18,2	34000	5,2
40	0,39	30,0 / 22,5	37000	3,5
41	0,39	49,9 / 26,1	30000	3,2

Наличие в полимерной цепи ПАН звеньев как МА, так и ЭА приводит к снижению вязкости исследуемых растворов, причем присутствие звеньев МА влияет в большей степени по сравнению со звеньями ЭА. Таким образом, вводя в состав полимерной цепи акрилатные сомомеры, можно снижать вязкость растворов разветвленных ПАН.

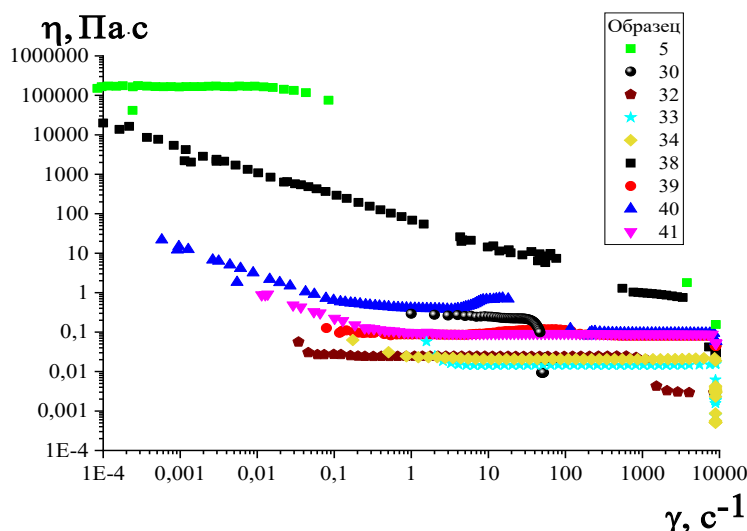


Рисунок 3.33 – Кривые течения растворов гомополимера ПАН в ДМСО (опыт 5, табл. 3.24) и сополимеров ПАН с МА (опыты 30, 32-34, табл. 3.24) и ПАН с ЭА (опыты 38-41, табл. 3.24)

3.2.8 Термическое и реологическое поведение разветвленных полимеров акрилонитрила, полученных анионной полимеризацией в присутствии тетраэтиламмоний гидроксида

Термическое поведение. Исследование синтезированных в присутствии ТЭАГ полимеров методом ДСК демонстрирует смещение пика тепловыделения в область более низких температур и снижение теплового эффекта термической циклизации по сравнению с линейным ПАН GF, что связано с разветвленным строением полученных образцов (табл. 3.25). Однако их достаточно высокая молекулярная масса не приводит к сильному снижению температуры начала циклизации, как в случае полимеров, синтезированных под действием иницирующих систем на основе смеси третичного амина и низших циклических окисей.

Таблица 3.25 – Результаты ДСК-анализа полимеров АН, полученных под действием ТЭАГ

Образец	DB±0,04	M_n	M_w/M_n	$T_{нач}, ^\circ\text{C}$	$T_{кон}, ^\circ\text{C}$	$T_{пик}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H,$ Дж·г ⁻¹
60	0,21	1 800 000	2,35	273,7	288,7	280,9	627,5
61	0,33	487 000	2,75	288,8	302,5	294,6	435,1
62	0,51	39 000	3,15	277,2	***/ 305,8	285,3/ 291,8	432,7
GF	-	80000	1,48	294,0	319,7	308,3	741,9

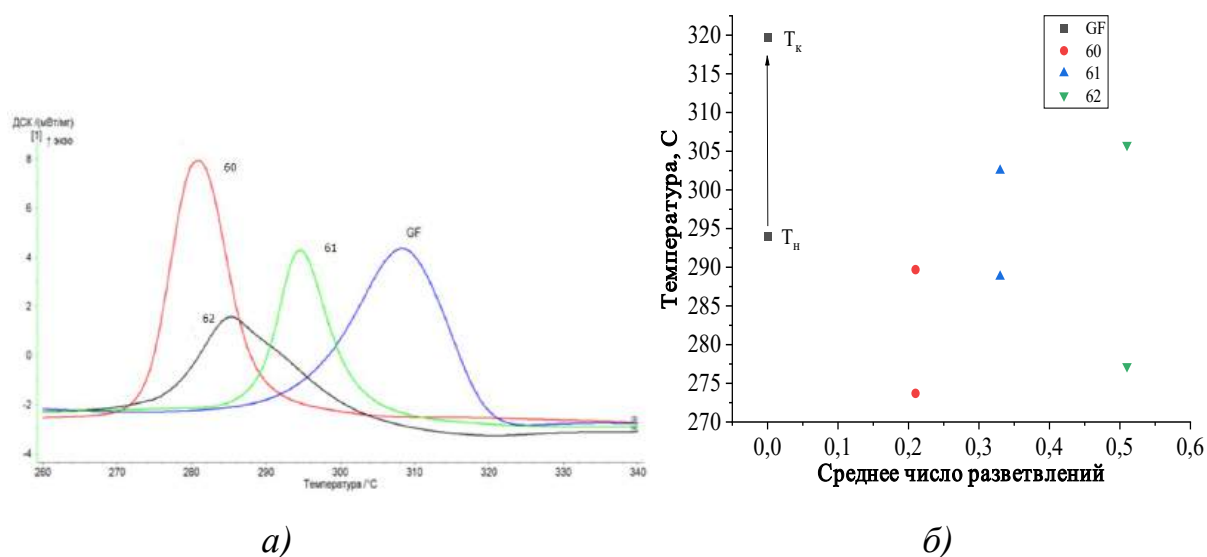


Рисунок 3.34 – а) фрагменты ДСК кривых образцов ПАН, полученных под действием четвертичного аммониевого основания ТЭАГ; б) зависимость температуры начала циклизации ПАН от значения среднего числа разветвлений для образцов из табл. 3.25

Реологическое поведение 20%-ых растворов ПАН в ДМСО исследовано при температуре 70 °С. Раствор полимера 62 (рис. 3.35) демонстрирует низкие значения сдвиговой вязкости и проявляет ньютоновское поведение во всем исследуемом диапазоне скорости, что связано с высоким значением показателя DB (табл. 3.25). При уменьшении концентрации используемого инициатора удалось получить полимеры с меньшей степенью разветвления и большей ММ. Так, раствор

полимера 61 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. Возможно, на реологическом поведении рассматриваемого образца сказывается сочетание высокой молекулярной массы и наличие разветвлений в полимерной цепи.

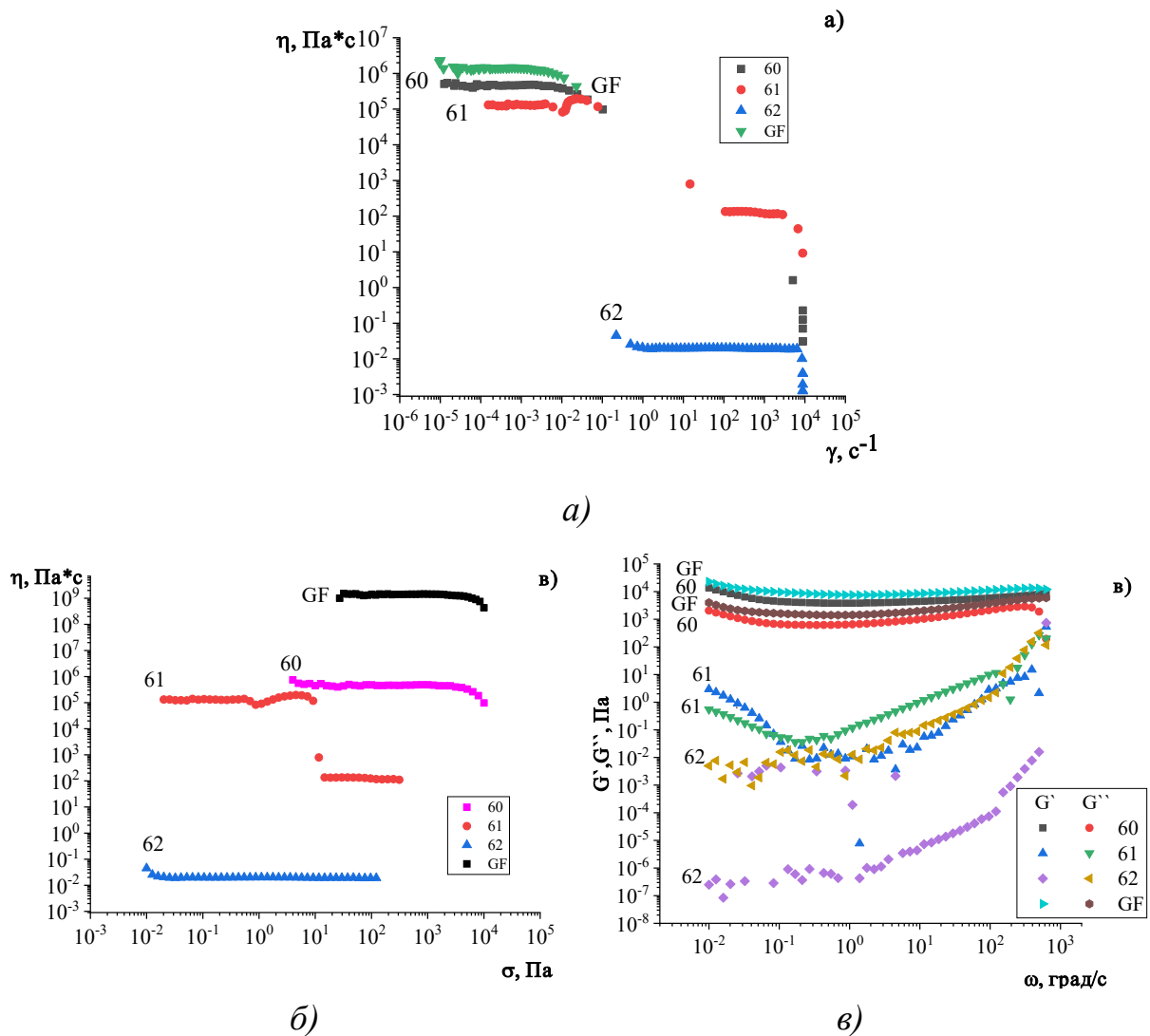


Рисунок 3.35 – а) кривые вязкости растворов ПАН в ДМСО; б) зависимость сдвиговой вязкости от напряжения сдвига; в) частотная зависимость модулей упругости и потерь, $T = 70$ °C (номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 3.25)

Использование минимального количества ТЭАГ позволило получить слаборазветвленный полимер АН (образец 60), раствор которого обладает значением сдвиговой вязкости, близкой к значению сдвиговой вязкости раствора ПАН GF, синтезированного радикальной полимеризацией (рис. 3.35б, кривая GF), используемого для производства волокон.

На рисунке 3.35в приведены зависимости, характеризующие вязкоупругие свойства растворов образцов 60-62 и ПАН GF при $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для образца 62 выполняется неравенство $G'' > G'$ во всём рассматриваемом частотном диапазоне, для образца 61 – в большей части диапазона, начиная от значений ω порядка 10^{-1} , т.е. раствор проявляет преимущественно вязкостные свойства, поскольку модули упругости имеют низкие значения.

Характер зависимостей динамических модулей для раствора слаборазветвленного образца 60 меняется – в его случае выполняется неравенство $G'' < G'$ во всём исследуемом частотном диапазоне, что может указывать на его способность к волокнообразованию при заданной температуре ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Несмотря на высокую молекулярную массу, образцы ПАН, полученные под действием ТЭАГ, за счет разветвленного строения характеризовались более низкими температурами начала циклизации и тепловыми эффектами относительно коммерческого образца ПАН GF. Реологические исследования показывают, что при определенных значениях параметров DB и MM возможно получение полимера, поведение раствора которого по своим характеристикам будет близко к поведению раствора ПАН GF, исходя из чего можно предположить, что полимеры АН, полученные анионной полимеризацией под действием ТЭАГ, могут обладать волокнообразующими свойствами.

3.3. Реологические свойства смесевых растворов на основе линейного и сверхразветвленного полиакрилонитрила

Как отмечено в литературном обзоре, сверхразветвленные полимеры (СРП) представляют собой сильно разветвленные макромолекулы с уникальной

трехмерной структурой, обладающие рядом особенностей, по сравнению с линейными полимерами аналогичного химического строения и молекулярной массы. Интерес к СРП продолжает расти. Такие полимеры находят применение в различных областях – как наноразмерные компатибилизаторы и стабилизаторы полимерных композиций, контейнеры и средства доставки катализаторов и лекарственных средств, в качестве электролитических материалов, в качестве модификаторов технологических и физико-механических свойств. Особое внимание исследователей привлекают мембраны на основе СРП [149–154]. Одним из распространённых мембранных материалов является полиакрилонитрил (ПАН) [155, 156]. Этот полимер обладает химической стойкостью ко многим органическим растворителям. Мембраны на его основе демонстрируют хорошие механические свойства [157, 158]. Однако в научной печати практически нет работ, посвящённых использованию разветвлённого ПАН в качестве мембранного материала. Удалось найти публикацию, где приводятся данные по синтезу гиперразветвленного полиамидоамина на поверхности ПАН с дендритоподобной структурой и получению волокон из этой системы. Материал показал высокую адсорбционную активность по отношению к урану $U(VI)$, что объясняется специфической топологией гиперразветвлённых макромолекул [159].

В данном разделе представлены результаты поисковых исследований, направленных на изучение реологических свойств⁶ бинарных смесей разветвленного ПАН, полученного анионной полимеризацией в присутствии иницилирующей системы ДАБКО-ОЭ, с линейным полимером. Можно утверждать, что данный подход является первым шагом к получению композитных материалов (волокон и пленок), сочетающих два типа макромолекулярной организации одного и того же полимера, которые могут найти применение в том числе и в качестве мембранных материалов.

Для приготовления смесевых растворов использовали линейный полиакрилонитрил (л-ПАН) фирмы «Good Fellow» (AN316020; состав сополимера

⁶ Реологические исследования данного раздела выполнены в лаборатории ИНХС им. А.В. Топчиева РАН под руководством член-корреспондента РАН В.Г. Куличихина

93,9 % акрилонитрил, 5,8 % метилакрилат, 0,3 % метилсульфонат, $M_n = 80000$, $M_w/M_n = 1,5$) и высокоразветвлённый (р-ПАН, $DB = 0,57$, $M_n = 11500$, $M_w = 27600$, $M_w/M_n = 2,4$). Предварительно порошки р-ПАН и л-ПАН смешивали в заданной пропорции и добавляли растворитель ДМСО. Перемешивание вели в течение четырех часов при 70 °С.

Для изучения реологического поведения бинарных смесей были приготовлены и исследованы две серии растворов. В первом случае суммарная концентрация ПАН в растворе была постоянной (40 мас. %), при этом изменялось соотношение р-ПАН и л-ПАН (табл. 3.26). Это дало возможность оценить относительное влияние р-ПАН на реологическое поведение данной смеси, для которой выполнялось следующее условие:

$$0,4 \times (m_{\text{р-ПАН}} + m_{\text{л-ПАН}}) + 0,6 \times m_{\text{ДМСО}} = m_{\text{раствора}} \quad (5).$$

Таблица 3.26 – Содержание и соотношение компонентов смесевых растворов р-ПАН и л-ПАН в ДМСО. Общая концентрация полимера постоянна

№	Соотношение р-ПАН/л-ПАН, мас. %	Общая масса полимеров в растворе ДМСО, мас. %	Соотношение компонентов в растворе, р-ПАН/л-ПАН/ДМСО, мас. %
1	20/80	40	8/32/60
2	30/70		12/28/60
3	40/60		16/24/60
4	50/50		20/20/60
5	60/40		24/16/60

Вторая серия экспериментов посвящена анализу влияния добавки разветвленного ПАН в растворы линейного полимера. Для этого была приготовлена серия растворов линейного ПАН в ДМСО и такого же раствора с добавлением в него разветвленного полимера. Было изучено влияние двух параметров – увеличение концентрации линейного ПАН при соответствующем

снижении доли разветвленного ПАН относительно линейного. Составы смесей представлены в табл. 3.27.

Таблица 3.27 – Соотношение компонентов смесевых растворов. Концентрация линейного полимера (л-ПАН) постоянна

№	Доля л-ПАН относительно ДМСО, мас. %	Доля р-ПАН относительно раствора л-ПАН в ДМСО, мас. %	Соотношение компонентов р-ПАН/л- ПАН в растворе, мас. %
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

3.3.1 Реология 40%-ых бинарных смесей разветвленного и линейного полиакрилонитрила

Кривые течения полимеров р-ПАН, л-ПАН и смесей на их основе представлены на рисунке 3.36. Раствор р-ПАН в ДМСО (40 мас. %) демонстрирует низкие значения сдвиговой вязкости и проявляет ньютоновское поведение во всём исследуемом диапазоне скоростей. 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, поскольку они будут сопоставимы с уровнем чувствительности прибора. 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 (40 мас. % в ДМСО).

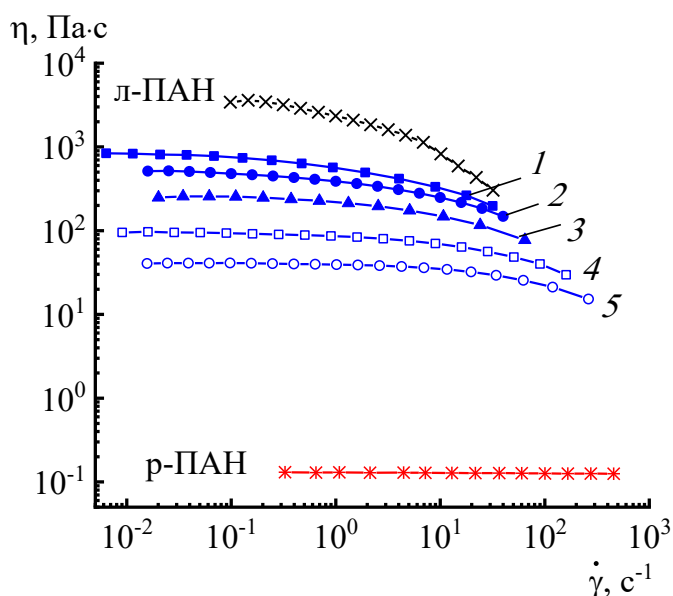


Рисунок 3.36 – Кривые течения 40%-ых растворов р-ПАН и л-ПАН в ДМСО. Соотношение компонентов р-ПАН/л-ПАН – 20/80 (1), 30/70 (2), 40/60 (3), 50/50 (4), 60/40 (5). $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Особенности реологического поведения растворов смесей в установившемся режиме течения подтверждаются данными динамических испытаний. Для растворов с низким содержанием линейного полимера в смеси (соотношение р-ПАН/л-ПАН 60/40, 50/50) комплексная вязкость остаётся постоянной в узком частотном диапазоне – до $10\text{ рад}\cdot\text{с}^{-1}$ (рис. 3.37). Для смесей 20/80, 30/70 и 40/60 комплексная вязкость уменьшается с увеличением частоты колебаний (ω). Растворы ПАН классифицируются как неньютоновские жидкости и демонстрируют очевидное псевдопластическое поведение [160].

Для всех исследуемых смесей были проведены осцилляционные испытания и построены частотные зависимости динамических модулей. Присутствие л-ПАН в смесевом растворе оказывает влияние на вязкоупругие характеристики, которые повышаются с ростом содержания линейного полимера (рис. 3.38).

Одновременно с этим точка «кроссовера» ($G' = G''$) смещается в область низких частот. Так, для смеси р-ПАН/л-ПАН 60/40 на частотных зависимостях можно наблюдать преобладание диссипативной составляющей модуля во всём исследуемом частотном диапазоне. При увеличении доли л-ПАН до 50–60% (по отношению к р-ПАН) кроссовер регистрируется при частоте $\sim 270 \text{ рад}\cdot\text{с}^{-1}$, выше которой упругая составляющая начинает превышать вязкую. Для раствора л-ПАН (40 мас. % в ДМСО) частота кроссовера равна $42 \text{ рад}\cdot\text{с}^{-1}$.

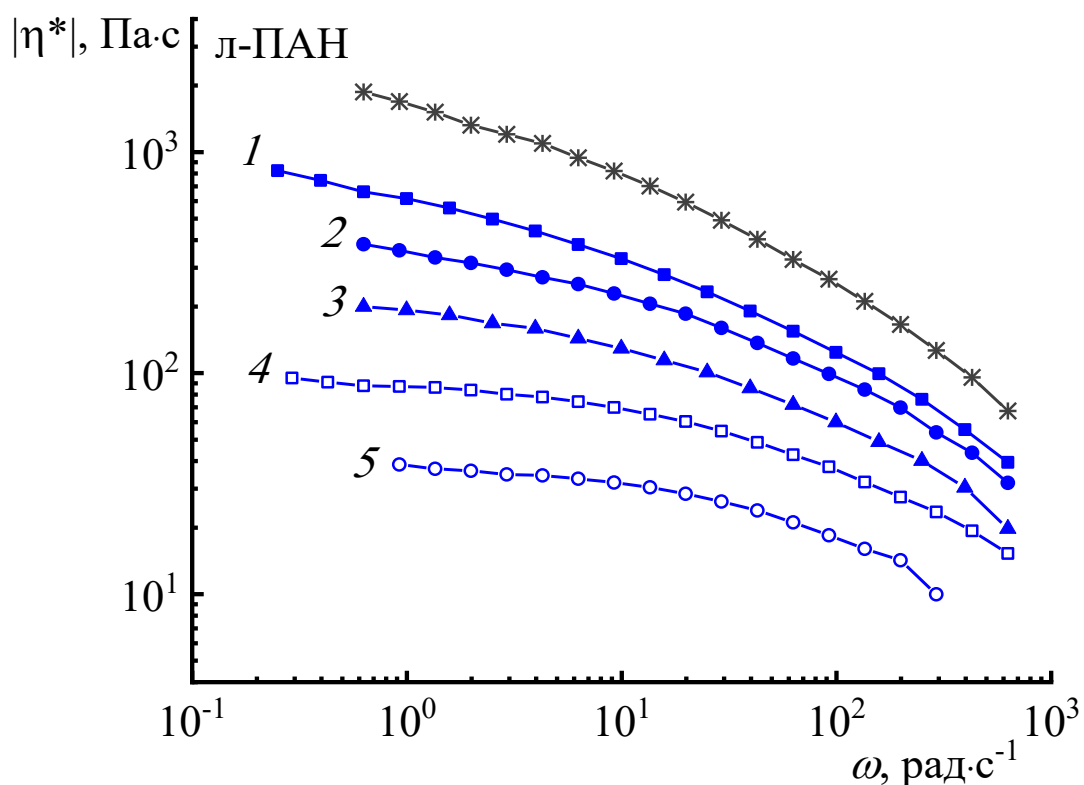


Рисунок 3.37 – Частотная зависимость комплексной динамической вязкости 40%-ых растворов р-ПАН и л-ПАН в ДМСО. Соотношение компонентов р-ПАН/л-ПАН – 20/80 (1), 30/70 (2), 40/60 (3), 50/50 (4), 60/40 (5). $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$

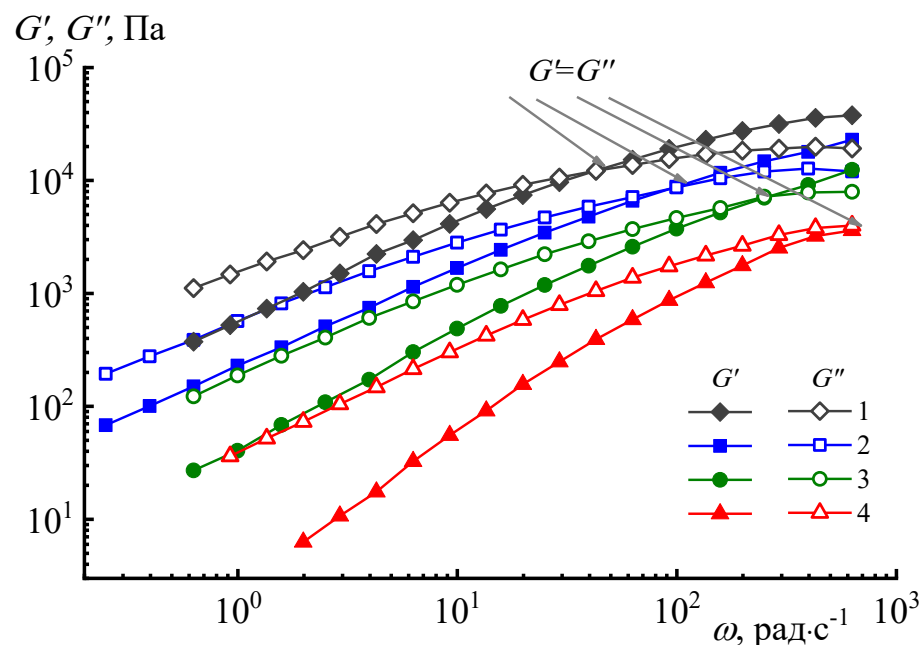


Рисунок 3.38 – Частотные зависимости модулей упругости и потерь для смесевых 40%-ых растворов р-ПАН и л-ПАН в ДМСО: л-ПАН (1); 20/80 (2), 40/60 (3), 60/40 (4). $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.3.2 Влияние добавки р-ПАН на реологические свойства растворов л-ПАН

Характеристики смесевых растворов были сопоставлены с данными, полученными для раствора линейного полимера л-ПАН. Пары для сравнения подбирали таким образом, чтобы соотношение л-ПАН/ДМСО в смесевом и в несмесевом растворе было одинаковым. Значения наибольшей ньютоновской («нулевой») сдвиговой вязкости, полученные для смесевых растворов, были сопоставлены с данными, полученными для растворов л-ПАН в ДМСО (рис. 3.39).

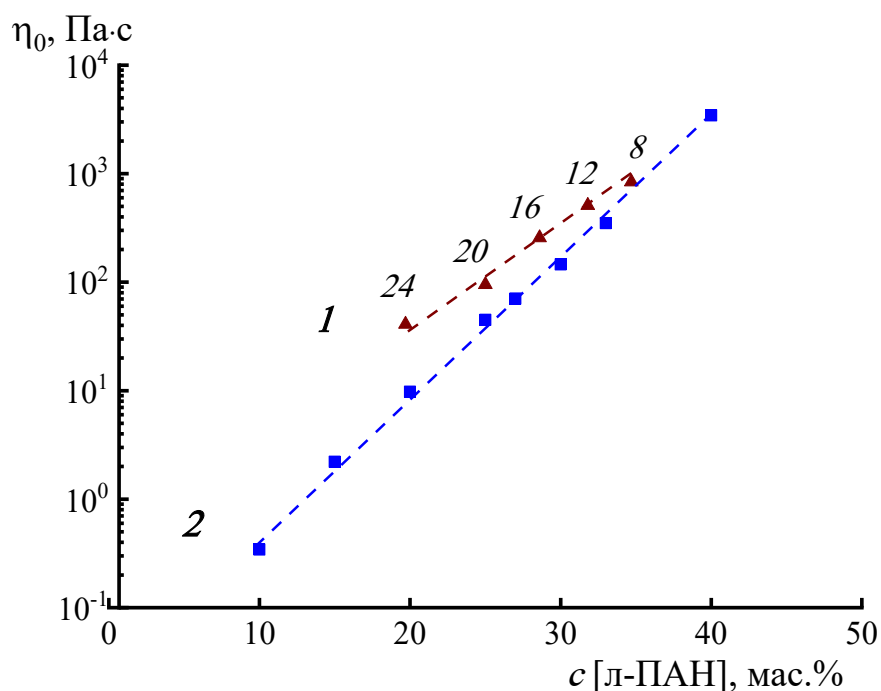


Рисунок 3.39 – Зависимость «нулевой» сдвиговой вязкости растворов от соотношения линейного и разветвленного полимеров при общей концентрации растворов 40 мас. % (1) и концентрационная зависимость вязкости растворов л-ПАН (2). На зависимости 1 показаны доли р-ПАН (мас. %) в трёхкомпонентных смесях относительно л-ПАН в ДМСО

Как видно из сопоставления кривых 1 и 2, введение в раствор высокоразветвлённого полимера увеличивает вязкость раствора относительно исходного раствора, при этом вязкость трёхкомпонентной смеси снижается пропорционально увеличению доли р-ПАН относительно той же концентрации раствора линейного ПАН (кривая 1).

На рис. 3.40 представлены результаты сравнения частотных зависимостей G' и G'' для растворов л-ПАН и л-ПАН с добавкой р-ПАН. Рассчитанные из графиков тангенсы углов наклона кривых G' и G'' приведены на диаграмме (рис. 3.41).

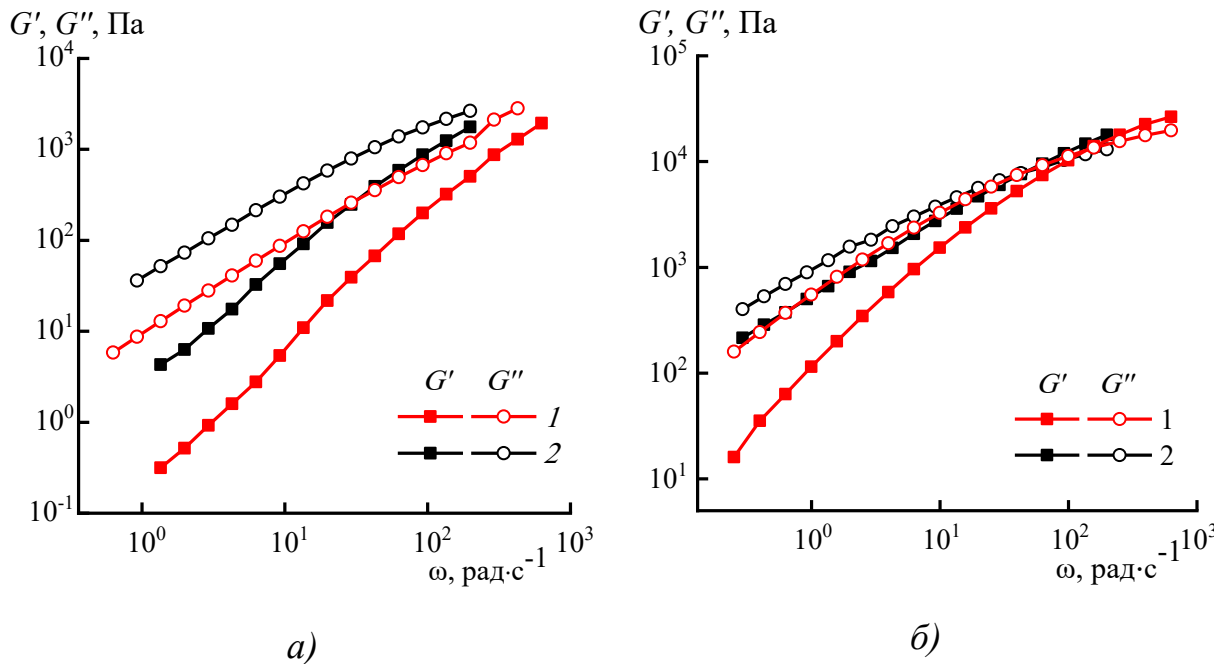


Рисунок 3.40 – Динамические характеристики растворов л-ПАН/ДМСО (1) и смесевых растворов л-ПАН/р-ПАН/ДМСО (2) с различной концентрацией л-ПАН: а) 20 %; б) 35 %

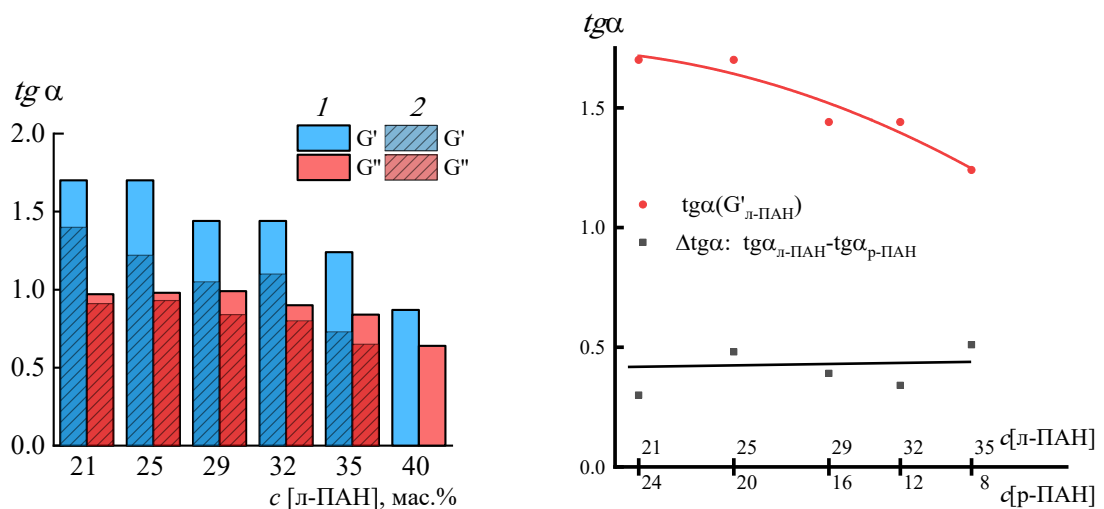


Рисунок 3.41 – Тангенсы углов наклона логарифмических частотных зависимостей модулей упругости и потерь для растворов л-ПАН/ДМСО (1) и смесевых растворов л-ПАН/р-ПАН/ДМСО (2)

Как следует из рис. 3.41, угол наклона частотных зависимостей модуля потерь остаётся практически неизменным при изменении состава смесового раствора. При этом значения $\text{tg}\alpha$ совпадают для смесовых растворов и растворов

л-ПАН/ДМСО и близки к 1. Для модуля упругости наблюдаются существенные изменения в зависимости от состава раствора. Темп роста модуля с частотой смесевых растворов оказывается ниже, чем для растворов л-ПАН/ДМСО, для которых уровень значений $tg \alpha$ находится в пределах от 1 до 1,5. Это значение существенно ниже теоретического, которое, согласно модели Максвелла, должно быть равно двум. Таким образом, присутствие в смеси разветвлённого полимера влияет прежде всего на упругость раствора.

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 [161]. Для совместимых систем кривая $\log G' - \log G''$ не должна зависеть от изменения состава. Результаты сравнения смесевых растворов представлены на рис. 3.42. 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. Данное направление требует дальнейшей проработки и более детального изучения в будущем.

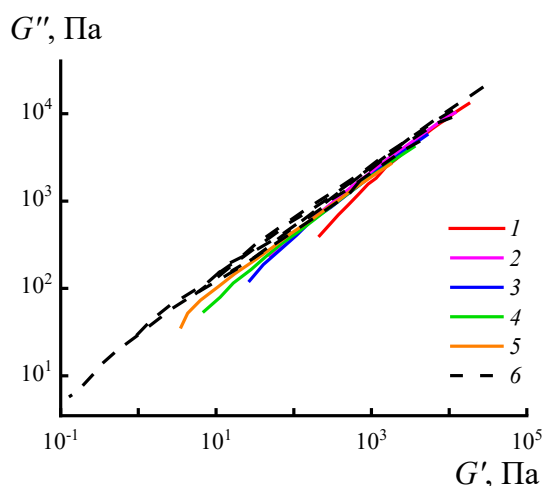


Рисунок 3.42 – Модули упругости и потерь в координатах Коула-Коула для смесевых растворов л-ПАН/р-ПАН/ДМСО (1–5) и растворов л-ПАН/ДМСО (6) (угол наклона 0,6). Доля линейного полимера относительно растворителя в смесевых растворах: 1 – 35; 2 – 32; 3 – 29; 4 – 25; 5 – 21 %

3.3.3 Релаксационные свойства

Изучение релаксационного поведения смесового раствора – ещё один способ дать оценку влиянию разветвлённого полимера на поведение смеси. Для полимерных систем время релаксации λ при динамическом сдвиге ω можно рассчитать с помощью следующего уравнения [162]:

$$\lambda = \frac{G'}{|\eta^*|\omega^2} \quad (6),$$

где $|\eta^*|$ – комплексная динамическая вязкость, G' – модуль упругости.

Для каждого из растворов р-ПАН/л-ПАН были рассчитаны времена релаксации как функция частоты от концентрации. Полученные значения были сопоставлены с данными для растворов л-ПАН различной концентрации. Пары для сравнения подбирали таким образом, чтобы соотношение л-ПАН/ДМСО в смесевых и несмесевых растворах было одинаковым. С целью оптимизации восприятия полученные данные были преобразованы следующим образом: было рассчитано отношение разницы времён релаксации растворов л-ПАН/ДМСО ($\lambda_{л-ПАН}$) и смесевых растворов л-ПАН/р-ПАН/ДМСО ($\lambda_{см}$) к $\lambda_{л-ПАН}$. Полученные зависимости представлены на рис. 3.43. По оси абсцисс отмечено содержание линейного полимера в растворе ДМСО, а также соотношение компонентов р-ПАН/л-ПАН в смесевых растворах.

При снижении доли р-ПАН относительное время релаксации пропорционально снижается. Это может дополнительно указывать на ограниченную совместимость линейного и разветвленного ПАН и одновременно на более быстрый спад напряженного состояния при формировании волокон и пленок.

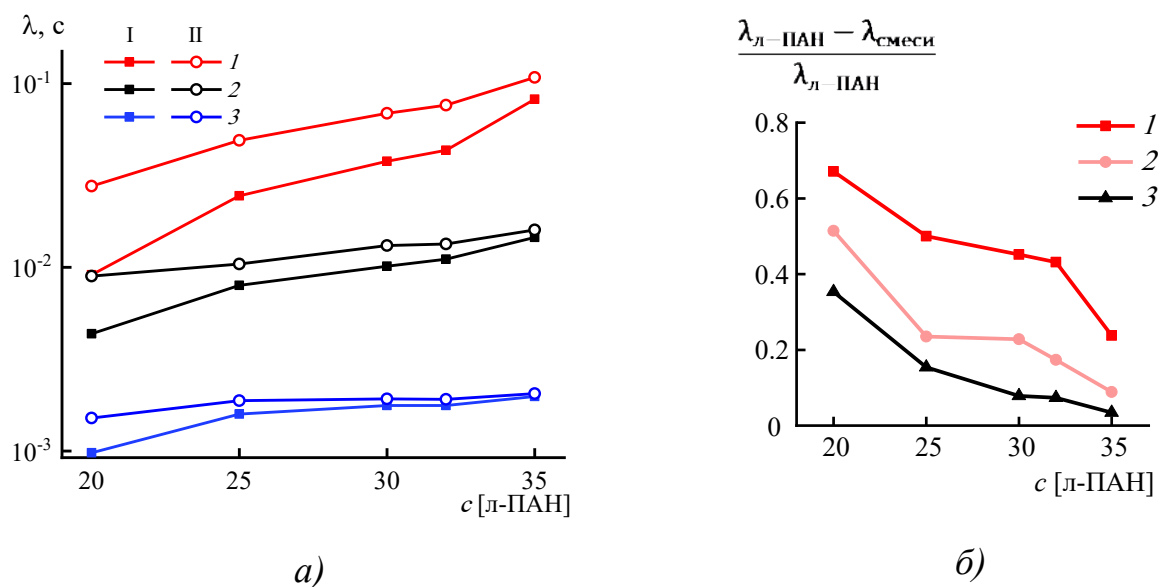


Рисунок 3.43 – Зависимость разницы времени релаксации от концентрации для растворов л-ПАН/ДМСО (а) и смесевых растворов л-ПАН/р-ПАН/ДМСО (б) при частотах 4,1 (I), 41 (II) и 420 рад·с⁻¹ (III)

3.3.4 Морфология плёнок

С целью изучения морфологии⁷ методом полива были изготовлены плёнки из раствора линейного ПАН в ДМСО и раствора на основе смеси линейного и разветвленного ПАН в соотношении 1:1.

Микрофотографии поперечных сколов полученных пленок представлены на рис. 3.44.

Съемка в условиях низкого напряжения позволила детально рассмотреть морфологию скола. 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. 3.44а). Морфология смесевой пленки (рис. 3.44б), представляющей собой губчатую структуру с большим количеством пор размером 17–150 нм, кардинально отличается от результатов, полученных на линейном полимере.

⁷ Исследования морфологии проведены в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и Фотоника» Н.А. Архаровой

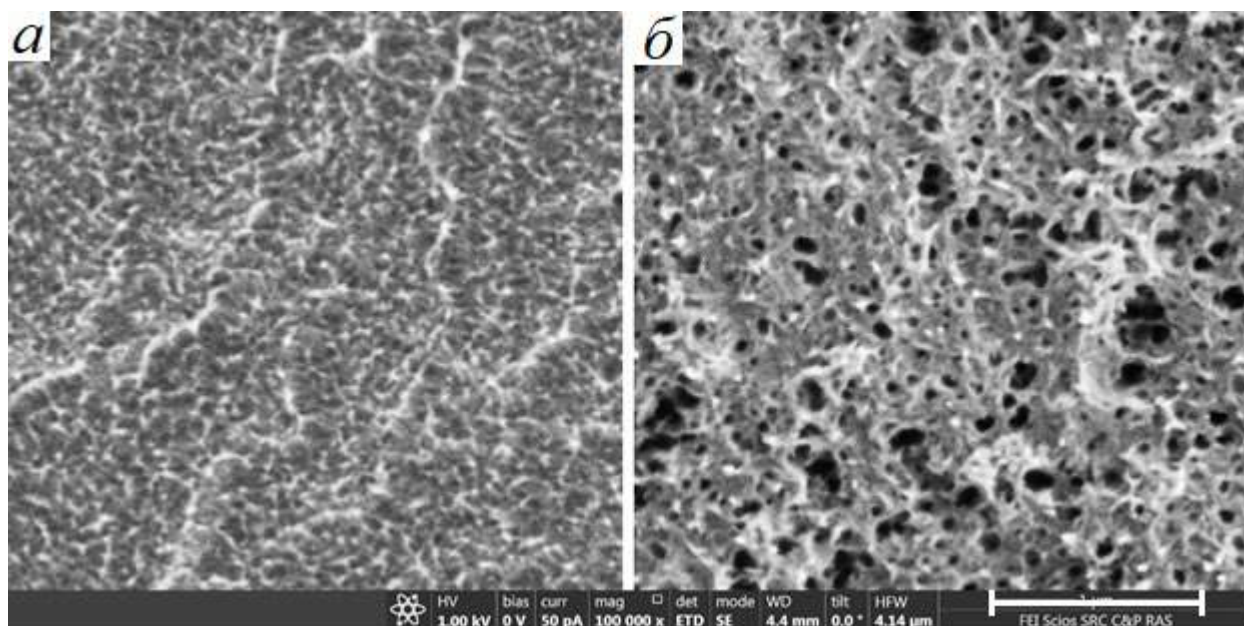


Рисунок 3.44 – РЭМ-микрофотографии поперечного скола пленок: *a* – л-ПАН, *б* – смесь л-ПАН и р-ПАН в соотношении 1:1. Размер отрезка соответствует 1 мкм

Таким образом, можно констатировать, что морфология плёнок, полученных из растворов смесей, кардинально отличается от таковой, присущей линейному ПАН, прежде всего, более высокой гетерофазностью и пористостью. С одной стороны, это указывает на ограниченную совместимость линейного и разветвлённого ПАН, а с другой – на ожидаемые транспортные (мембранные) свойства. Полученные данные позволяют прогнозировать, что транспортные свойства пленок должны быть различными, причём это касается как проницаемости, так и селективности. Тестирование этих характеристик на различных бинарных смесях газов запланировано в рамках продолжения работы по данному направлению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения данного исследования впервые под действием третичных аминов (ДАБКО и ДБУ) и их смесей с низшими окисями (ОЭ, ОП и ОБ) синтезирован ряд полимеров акрилонитрила различного строения (линейные и разветвлённые) с широким диапазоном молекулярных масс (от нескольких тысяч до миллиона) в среде ДМСО при различных условиях синтеза (варьировали концентрацию третичного амина, соотношение компонентов иницирующей системы, влажность среды). Получен ряд сополимеров АН под действием иницирующей системы ДАБКО-ОЭ с метил- и этилакрилатом.

Экспериментальные и теоретические исследования, включая кинетические, закономерностей анионной полимеризации акрилонитрила и его сополимеризации с мономерами акрилового ряда в присутствии систем ДАБКО-окись олефина позволили уточнить механизм протекания этих реакций. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о том, что использование иницирующих систем ДАБКО-окись олефина – это путь к получению разветвлённых и сверхразветвлённых (со)полимеров акрилонитрила. Варьирование условий анионной (со)полимеризации под действием этих систем (состав и соотношение компонентов иницирующей системы, влажность, состав мономерной смеси) является инструментом регулирования скорости анионной (со)полимеризации АН, а также молекулярно-массовых характеристик и степени разветвления образующихся разветвлённых полимеров.

Впервые установлена возможность использования четвертичного аммониевого основания ТЭАГ в качестве инициатора анионной полимеризации акрилонитрила, предложен механизм ее протекания. Установлено, что при этом образуются полимеры разветвленного и сверхразветвленного строения, как и при использовании иницирующей системы ДАБКО-низшие окиси олефинов.

Изучено термическое поведение полимеров и сополимеров ПАН и соотнесено с термическим поведением коммерческого образца фирмы «GoodFellow», используемого в производстве ПАН-волокон. Большая часть

полученных в работе полимеров продемонстрировала более низкие значения температуры начала циклизации и тепловыделения при протекании циклизации. Линейные образцы ПАН, синтезированные с участием инициатора ДАБКО, показали значительную степень схожести по термическому поведению с коммерческим образцом ПАН GF, полученным радикальной полимеризацией и используемым для производства волокон, однако характеризовались более низким тепловыделением при циклизации, что, вероятно, будет преимуществом при получении волокна на их основе. Все разветвлённые полимеры ПАН продемонстрировали более низкие температуры начала циклизации относительно коммерческого образца, даже несмотря на бóльшую ММ ряда образцов (порядка миллиона).

Неотъемлемой частью работы являются исследования, связанные с реологическим поведением 20%-ых растворов полимеров, приготовленных в ДМСО. Сопоставление реологического поведения растворов линейных полимеров, полученных при анионной полимеризации АН под действием третичных аминов, с реологическим поведением раствора коммерческого образца ПАН GF, непосредственно используемого в производстве волокон, показало, что при определённом соотношении ММ и DB возможно получение полимеров акрилонитрила с волокнообразующими свойствами. Исследования реологического и термического поведения полимеров, полученных анионной полимеризацией акрилонитрила в присутствии иницирующих систем ДАБКО-окись олефина и ТЭАГ, свидетельствуют о потенциальной способности к волокнообразованию ПАН слаборазветвлённого строения.

При выполнении диссертационной работы были подробно исследованы реологические свойства бинарных смесей линейного и сверхразветвленного ПАН, полученного анионной полимеризацией под действием иницирующей системы ДАБКО-ОЭ, в растворах ДМСО. Установлено, что увеличение доли разветвлённого ПАН относительно линейного приводит к пропорциональному снижению вязкости в системе. Обнаружено, что добавление разветвлённого ПАН существенно сказывается на снижении модуля упругости при практически

постоянном модуле потерь во всём исследуемом диапазоне соотношений компонентов. Происходящее при этом повышение тангенса угла механических потерь позволяет надеяться на успешную переработку таких композитных растворов. Морфология плёнок, полученных из растворов смесей, кардинально отличается от таковой, присущей линейному ПАН, прежде всего, более высокой гетерофазностью и пористостью. С одной стороны, это указывает на ограниченную совместимость линейного и разветвленного ПАН, а с другой – на ожидаемые транспортные (мембранные) свойства.

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 волокнообразованию. Свойства сформованного волокна (прочность – 600 МПа, удлинение – 11 %, модуль упругости – 19 ГПа) не уступают свойствам волокна из коммерческого ПАН GF.

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 волокнообразующими 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 реакции 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 ($0,01-0,03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), обуславливающий возрастание скорости полимеризации по сравнению с минимальной ее концентрацией ($0,002 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волокнообразующие сополимеры акрилонитрила: от синтеза к свойствам прекурсоров углеродного волокна и перспективам промышленного производства / Е.В. Черникова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2020. – Т. 62. – № 1. – С. 20-54.
2. Влияние условий синтеза и механизма гомополимеризации акрилонитрила на его термическое поведение / Е.В. Черникова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2013. – Т. 55. – № 1. – С. 66-79.
3. Терполимеры акрилонитрила, акриловой кислоты и алкилакрилатов: влияние алкилакрилата на термические свойства сополимеров / А.Ф. Ващенко [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2021. – Т. 63. – № 6. – С. 437-455.
4. Особенности сополимеризации акрилонитрила и акриламида в присутствии низкомолекулярных и полимерных тритиокарбонатов и свойства полученных сополимеров / Е.В. Черникова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2014. – Т. 56. – № 5. – С. 454-467.
5. Сополимеры акрилонитрила и акриловой кислоты: эффект состава и распределения звеньев в цепи на термические свойства сополимеров / Р.В. Томс [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2020. – Т. 62. – № 2. – С. 114-128.
6. Контролируемый синтез полиакрилонитрила с помощью псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи и его термическое поведение / Е.В. Черникова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2011. – Т. 53. – № 7. – С. 1119-1132.
7. Контролируемая сополимеризация акрилонитрила и этил-2-цианоакрилата в условиях обратимой передачи цепи и термическое поведение полученных сополимеров / Р.В. Томс [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2022. – Т. 64. – № 6. – С. 417-427.

8. Контролируемая сополимеризация акрилонитрила в массе по механизму обратимой передачи цепи / Е.В. Черникова [и др.] // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2007. – Т. 49. – № 2. – С. 208-221.
9. Черникова Е.В. Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации: фундаментальные основы и практическая реализация / Е.В. Черникова, Е.В. Сивцов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2017. – Т. 59. – № 2. – С. 93-123.
10. Influence of Monomer Sequence on the Cyclization Behavior of Poly(acrylonitrile-co-acrylamide) / R.V. Toms [et al.] // Applied Sciences. – 2023. – Vol. 13. – № 6. – P. 3734.
11. Reversible addition–fragmentation chain transfer based copolymers of acrylonitrile and alkyl acrylates as possible precursors for carbon fibers: synthesis and thermal behavior during stabilization / R.V. Toms [et al.] // Polymer International. – 2021. – Vol. 71. – № 6. – P. 646-655.
12. Томс Р.В. Синтез тройных сополимеров акрилонитрила в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи и изучение их свойств: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Томс Роман Владимирович. – М., 2018. – 161 с.
13. Гришин Д.Ф. Металлоорганические соединения как обратимые спиновые ловушки и регуляторы роста цепи в процессах радикальной полимеризации / Д.Ф. Гришин // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т. 50. – № 3. – С. 373-398.
14. Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон / А.К. Беркович [и др.]. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 63 с.
15. Grishin D.F. Controlled Synthesis of Acrylonitrile-Based Polymers as Precursors for Carbon Fiber Production / D.F. Grishin, I.D. Grishin // Fibre Chemistry. – 2019. – Vol. 50. – № 6. – P. 514-523.
16. Влияние механизма полимеризации на микроструктуру цепей и реологию растворов полиакрилонитрила / Н.М. Больбит [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2011. – Т. 53. – № 4. – С. 525-531.

17. Hosseinzadeh H. Radiation-Induced Graft Copolymerization of Acrylonitrile onto Kappa-Carrageenan / H. Hosseinzadeh // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2011. – Vol. 27. – № 2. – P. 511-516.
18. Modification of chitosan radiation-induced graft copolymerization of acrylonitrile onto chitosan / M. Sadeghi [et al.] // *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences*. – 2014. – Vol. 4. – № 3. – P. 227-232.
19. Рамазанов К.Р. Научные и технологические основы получения метакриловых мономеров и полиалкилметакрилатов на базе кумольного производства фенола: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.06 / Рамазанов Кенже Рамазанович. – Саратов, 2014. – 303 с.
20. Eco-friendly synthesis of carbon fiber precursor polymers and their molecular characteristics / G.S. Krishnan [et al.] // *Green Chemistry*. – 2012. – Vol. 14. – № 6. – P. 1778.
21. Jiang J. Preparation of polyacrylonitrile with improved isotacticity and low polydispersity / J. Jiang, X. Lu, Y. Lu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Vol. 116. – № 5. – P. 2610-2616.
22. A Green Platform for Preparation of the Well-Defined Polyacrylonitrile: 60Co γ -ray Irradiation-Initiated RAFT Polymerization at Room Temperature / S. Zhang [et al.] // *Polymers*. – 2017. – Vol. 9. – № 12. – P. 26.
23. Grishin D.F. Modern trends in controlled synthesis of functional polymers: fundamental aspects and practical applications / D.F. Grishin, I.D. Grishin // *Russian Chemical Reviews*. – 2021. – Vol. 90. – № 2. – P. 231-264.
24. Zaremski M.Yu. Reversible Deactivation Radical Polymerization Mediated by Nitroxides and Green Chemistry / M.Yu. Zaremski, N.S. Melik-Nubarov // *Polymer Science, Series C*. – 2021. – Vol. 63. – № 2. – P. 126-143.
25. Котлова Е.С. Синтез полиакрилонитрила в присутствии димера цикlopентадиенилдикарбонилжелеза / Е.С. Котлова, Д.Ф. Гришин // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. – 2012. – Т. 3. – № 1. – С. 99-104.

26. Grishin I.D. Radical polymerization of acrylonitrile under the action of catalytic systems based on zero-valent copper / I.D. Grishin, D.Yu. Kurochkina, D.F. Grishin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 88. – № 8. – P. 1275-1281.
27. Zhang F. ICAR ATRP of acrylonitrile utilizing a moderate temperature radical initiator / F. Zhang, X. Liu // Chinese Journal of Polymer Science. – 2013. – Vol. 31. – № 12. – P. 1613-1622.
28. Copper-Mediated Living Radical Polymerization (Atom Transfer Radical Polymerization and Copper(0) Mediated Polymerization): From Fundamentals to Bioapplications / C. Boyer [et al.] // Chemical Reviews. – 2016. – Vol. 116. – № 4. – P. 1803-1949.
29. Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile / X. Pan [et al.] // ACS Macro Letters. – 2015. – Vol. 4. – № 2. – P. 192-196.
30. Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile Catalyzed by FeCl₃/Lactic Acid / G. Zong [et al.] // Journal of Macromolecular Science, Part A. – 2010. – Vol. 47. – № 8. – P. 804-808.
31. Novel Copper-Based Catalytic Systems for Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile / I.D. Grishin [et al.] // Catalysts. – 2023. – Vol. 13. – № 2. – P. 444.
32. Гришин Д.Ф. Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения новых материалов с заданными свойствами: электронное учебное пособие / Д.Ф. Гришин, И.Д. Гришин. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 48 с.
33. Tang C. RAFT Polymerization of Acrylonitrile and Preparation of Block Copolymers Using 2-Cyanoethyl Dithiobenzoate as the Transfer Agent / C. Tang, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36. – № 23. – P. 8587-8589.

34. High molecular weight and low dispersity polyacrylonitrile by low temperature RAFT polymerization / J.D. Moskowicz [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2016. – Vol. 54. – № 4. – P. 553-562.
35. Вишневецкий Д.В. Мультиблок-сополимеры: синтез в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи и свойства: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Вишневецкий Дмитрий Викторович. – М., 2015. – 164 с.
36. Анионная сополимеризация акрилонитрила с метилакрилатом под действием иницирующей системы на основе бициклического третичного амина и этиленоксида / А.Е. Тарасов [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2020. – Т. 93. – № 7. – С. 969-979.
37. Yu J. Study of Melt Spinning Processing Conditions for a Polyacrylonitrile Copolymer with a Water/Ethanol Mixture as a Plasticizer / J. Yu, D.G. Baird // *International Polymer Processing*. – 2019. – Vol. 34. – № 5. – P. 557-563.
38. Existing and promising technologies for producing pan fibers (review) / P.N. Timoshkov [et al.] // *Proceedings of VIAM*. – 2019. – № 11. – P. 68-74.
39. Lewis F.M. Copolymerization. II. The Copolymerization of Acrylonitrile, Methyl Methacrylate, Styrene and Vinylidene Chloride / F.M. Lewis, F.R. Mayo, W.F. Hulse // *Journal of the American Chemical Society*. – 1945. – Vol. 67. – № 10. – P. 1701-1705.
40. Grishin D.F. High-strength carbon fiber and polymer composites based on acrylonitrile / D.F. Grishin, S.A. Stakhi, I.D. Grishin // *Applied Solid State Chemistry*. – 2019. – Vol. 2. – P. 19-45.
41. Carbon fibers prepared from tailored reversible-addition-fragmentation transfer copolymerization-derived poly(acrylonitrile)- co -poly(methylmethacrylate) / J.M. Spörl [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2014. – Vol. 52. – № 9. – P. 1322-1333.
42. Получение сополимера акрилонитрила и акриловой кислоты в условиях живой радикальной полимеризации / И.В. Терехов [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2010. – Т. 24. – № 4 (109). – С. 95-99.

43. Синтез сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты в водных средах / В.А. Дятлов [и др.] // Пластические массы. – 2012. – Т. 6. – С. 27-31.
44. Тимошенко Н.В. Сополимеризация акрилонитрила и метакриловой кислоты в водной среде / Н.В. Тимошенко, С.Н. Филатов // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. – № 3 (119). – С. 45-49.
45. Новоселова А.В. Синтез сверхвысокомолекулярного полиакрилонитрила методом анионной полимеризации / А.В. Новоселова, В.В. Шаманин, Л.В. Виноградова // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2009. – Т. 51. – № 7. – С. 1189-1195.
46. Дряхлов В.О. Очистка сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, плазмообработанными полиакрилонитрильными мембранами: дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08 / Дряхлов Владислав Олегович. – Казань, 2015. – 137 с.
47. Polyacrylonitrile in the Preparation of Separation Membranes: A Review / V. Vatanpour [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2023. – Vol. 62. – № 17. – P. 6537-6558.
48. NaOH-Induced Fabrication of a Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Styrene-Acrylate Copolymer Filtration Membrane for Effective Separation of Emulsified Light Oil-Polluted Water Mixtures / Z. Shami [et al.] // Langmuir. – 2021. – Vol. 37. – № 42. – P. 12304-12312.
49. One-step preparation of superhydrophobic acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer coating for ultrafast separation of water-in-oil emulsions / W. Deng [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2018. – Vol. 511. – P. 21-26.
50. Fabrication of ultrafiltration membranes from non-toxic solvent dimethylsulfoxide: Benchmarking of commercially available acrylonitrile co-polymers / D. Matveev [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 10. – № 1. – 107061.
51. Comparative studies on the removal of heavy metals ions onto cross linked chitosan-g-acrylonitrile copolymer / P. Shankar [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. – 2014. – Vol. 67. – P. 180-188.

52. Selective removal of cesium by ammonium molybdophosphate – polyacrylonitrile bead and membrane / D. Ding [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – Vol. 324. – P. 753-761.
53. Vivas E.L. Brushite-infused polyacrylonitrile nanofiber adsorbent for strontium removal from water / E.L. Vivas, S. Lee, K. Cho // *Journal of Environmental Management*. – 2020. – Vol. 270. – P. 110837.
54. PAN-Based Triblock Copolymers Tailor-Made by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization for High-Performance Quasi-Solid State Dye-Sensitized Solar Cells / K.M. Kim [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. – 2021. – Vol. 4. – № 2. – P. 1302-1312.
55. Park S.-J. Precursors and manufacturing of carbon fibers / S.-J. Park, G.-Y. Heo // *Precursors and manufacturing of carbon fibers : Springer Series in Materials Science*. – Dordrecht: Springer, 2015. – Vol. 210. – P. 31-66.
56. Salamone J.C. Concise polymeric materials encyclopedia / J.C. Salamone. – Boca Raton, USA: CRC Press, 1998. – 1760 p.
57. Ravve A. Principles of polymer chemistry / A. Ravve. – New York, USA: Springer New York, 2012. – 801 p.
58. Emulsion polymerization of acrylonitrile in aqueous methanol / K.M. Meek [et al.] // *Green Chemistry*. – 2018. – Vol. 20. – № 23. – P. 5299-5310.
59. Boguslavsky L. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile nanoparticles by dispersion/emulsion polymerization process / L. Boguslavsky, S. Baruch, S. Margel // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 289. – № 1. – P. 71-85.
60. An innovative method for highly-efficient fabrication of carbon fiber precursors via acrylonitrile emulsion copolymerization coupled to a chemical oscillator / L. Sciascia [et al.] // *Surfaces and Interfaces*. – 2023. – Vol. 37. – 102686.
61. Белов П.С. Основы технологии нефтехимического синтеза / П.С. Белов. – М.: Химия, 1965. – 377 с.
62. Блаут Е. Мономеры / Е. Блаут, В. Хохенштейн, Г. Марк; под ред. В.В. Коршака. – М.: Издательство иностранной литературы, 1951. – 240 с.

63. Shiho H. Dispersion Polymerization of Acrylonitrile in Supercritical Carbon Dioxide / H. Shiho, J.M. DeSimone // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33. – № 5. – P. 1565-1569.
64. Polymerization of acrylonitrile in supercritical carbon dioxide / Z. Wang [et al.] // *Polymer*. – 2006. – Vol. 47. – № 22. – P. 7670-7679.
65. Лосев И.П. Химия синтетических полимеров / И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская. – М.: Госхимиздат, 1960. – 574 с.
66. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон / З.А. Роговин. – М.: Химия, 1974. – 344 с.
67. Singha N.K. Chapter 1. Polymerization in Ionic Liquids / N.K. Singha, K. Hong, J.W. Mays // *Polymerized Ionic Liquids : Smart Materials*. – The Royal Society of Chemistry, 2018. – Vol. 29. – P. 1-22.
68. Reactivity ratios of controlled/living copolymerization of styrene and acrylonitrile in ionic liquid microemulsion / G.-X. Wang [et al.] // *Journal of Polymer Research*. – 2013. – Vol. 20. – № 2. – P. 80.
69. Application of Ionic Liquids as Solvent and Catalyst in the Synthesis of Polymers / М.Д. Ибрагимова [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2015. – Т. 23. – № 3. – С. 225-234.
70. Стахи С.А. Контролируемая радикальная (со)полимеризация акрилонитрила в присутствии каталитических систем на основе бромидов меди (I) и азотсодержащих лигандов: дис. ... канд. хим. наук: 1.4.7 / Стахи Сергей Анатольевич. – Нижний Новгород, 2021. – 153 с.
71. Кустов Л.М. Ионные жидкости как каталитические системы / Л.М. Кустов, Т.В. Васина, В.А. Ксенофонов // *Российский химический журнал*. – 2004. – Т. 48. – № 6. – С. 13-35.
72. Радикальная полимеризация и сополимеризация акрилонитрила в ионных жидкостях / Я.С. Выгодский [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2005. – Т. 47. – № 4. – С. 704-709.
73. Free Radical Polymerization of Acrylonitrile in Green Ionic Liquids / L. Cheng [et al.] // *Macromolecular Symposia*. – 2004. – Vol. 216. – № 1. – P. 9-16.

74. Анионная полимеризация и сополимеризация акрилонитрила под действием иницирующих систем на основе бициклических третичных аминов и этиленоксида / Я.И. Эстрин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2016. – Т. 58. – № 1. – С. 22-30.
75. Eom Y. Solubility parameter-based analysis of polyacrylonitrile solutions in N,N-dimethyl formamide and dimethyl sulfoxide / Y. Eom, B.C. Kim // Polymer. – 2014. – Vol. 55. – № 10. – P. 2570-2577.
76. From Polyacrylonitrile, Its Solutions, and Filaments to Carbon Fibers: I. Phase State and Rheology of Basic Polymers and Their Solutions / V.G. Kulichikhin [et al.] // Advances in Polymer Technology. – 2018. – Vol. 37. – № 4. – P. 1076-1084.
77. Anionic Polymerization / ed. by N. Hadjichristidis, A. Hirao. – Tokyo, Japan: Springer Japan, 2015.
78. Spinnability of Polyacrylonitrile Gel Dope in the Mixed Solvent of Dimethyl Sulfoxide/Dimethylacetamide and Characterization of the Nascent Fibers / Q. Liu [et al.] // Polymer Science, Series A. – 2018. – Vol. 60. – № 5. – P. 638-646.
79. Saldívar-Guerra E. Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing / E. Saldívar-Guerra; ed. by E. Saldívar-Guerra, E. Vivaldo-Lima. – Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013. – 628 p.
80. Берлин Ал.Ал. Кинетический метод в синтезе полимеров / Ал.Ал. Берлин, С.А. Вольфсон. – М.: Химия, 1973. – 344 с.
81. Terán N. Anionic Polymerization of Acrylonitrile with Trivalent Phosphorus Compounds / N. Terán, M.R. Estrada, T. Ogawa // Journal of Macromolecular Science, Part A. – 2005. – Vol. 42. – № 12. – P. 1679-1689.
82. Krasulina V.N. Polymerization of acrylonitrile in liquid ammonia / V.N. Krasulina, A.V. Novoselova, G.A. Orlova // Polymer Science U.S.S.R. – 1970. – Vol. 12. – № 5. – P. 1164-1168.
83. Die anionische Polymerisation von Acrylnitril-Zum Einfluß der Initiatorausgangskonzentration im System Lithiumalkoxid/Dimethylformamid/Acrylnitril / A.V. Novoselova [et al.] // Acta Polymerica. – 1985. – Vol. 36. – № 11. – P. 599-602.

84. Термическая циклизация полиакрилонитрила, полученного с использованием анионных инициаторов / А.В. Новоселова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1992. – Т. 34. – № 3. – С. 59-63.
85. Novoselova A.V. Synthesis of ultra-high-molecular-weight polyacrylonitrile by anionic polymerization / A.V. Novoselova, V.V. Shamanin, L.V. Vinogradova // Polymer Science Series B. – 2009. – Vol. 51. – № 7-8. – P. 205-211.
86. Erussalmisky B.L. Kinetische Charakteristika der anionischen Polymerisation von Acrylnitril / B.L. Erussalmisky, W. Berger // Acta Polymerica. – 1988. – Vol. 39. – № 11. – P. 632-641.
87. Микротаكتичность полиакрилонитрила, полученного в различных анионных системах / А.С. Хачатуров [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1988. – Т. 30. – № 12. – С. 891-895.
88. Влияние структурных особенностей на молекулярные параметры полиакрилонитрила / А.И. Киппер [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1992. – Т. 34. – № 3. – С. 85-90.
89. Fiber-Forming Acrylonitrile Copolymers: From Synthesis to Properties of Carbon Fiber Precursors and Prospects for Industrial Production / E.V. Chernikova [et al.] // Polymer Science, Series C. – 2020. – Vol. 62. – № 1. – P. 17-50.
90. Циклизация полиакрилонитрила под влиянием анионных инициаторов / А.В. Новоселова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Т. 35. – № 5. – С. 510-514.
91. Shi X. Anionic polymerization initiated by lithium amides for preparing high molecular weight polyacrylonitrile / X. Shi, J. Jiang // Chinese Chemical Letters. – 2019. – Vol. 30. – № 2. – P. 473-476.
92. Kenji K. Stereospecificity in the Polymerization of Acrylonitrile Using Anionic Initiators Including Dialkylmagnesium / K. Kenji, H. Ono, K. Hisatani // Polymer Journal. – 1992. – Vol. 24. – № 9. – P. 917-930.
93. Shi X. Anionic Polymerization of Acrylonitrile Using a Flow Microreactor System / X. Shi, J. Jiang // Polymer Science, Series B. – 2019. – Vol. 61. – № 5. – P. 511-518.

94. Пат. 2565767 Российская Федерация, МПК C08F 120/44 (2006.01), C08F 220/44 (2006.01). Иницирующая система анионного типа для полимеризации и сополимеризации акрилонитрила и способ получения полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила / Бадамшина Э.Р., Грищук А.А., Тарасов А.Е. [и др]; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН). – № 2014108588/04; заявл. 06.03.14; опубл. 20.10.15, Бюл. № 29. – 7 с.

95. Pat. 5494983 US, Int. Cl. C08F 2/06. Method for anionic polymerization of acrylic and methacrylic acid derivatives and acrylonitrile methacrylonitrile using resonance stabilized anions / Reetz M.T., Knauf T.; assignee - Manfred T. Reetz, Muelheim/Ruhr, Germany – Appl. No. 737307; filed 31.07.91; pub. 27.02.96; – 6 p.

96. Исследование реакций образования сверхразветвленного полиакрилонитрила под действием новой иницирующей системы на основе бициклического третичного амина и этиленоксида / А.Е. Тарасов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2020. – Т. 62. – № 2. – С. 96-104.

97. Initiation of anionic polymerization of acrylonitrile with tertiary amines and ethylene or propylene oxide: some mechanistic aspects / Y.I. Estrin [et al.] // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – № 108. – 106064.

98. Anionic polymerization by tertiary amine/epoxide complex / I. Ikeda [et al.] // Polymer International. – 1991. – Vol. 26. – № 2. – P. 115-119.

99. A metal-free method for ultra-high molecular weight polyacrylonitrile under dimethyl sulfoxide / G. Rui [et al.] // Polymer. – 2021. – Vol. 214. – 123245.

100. Влияние параметров коронной обработки поверхности полиакрилонитрильных мембран на эффективность разделения водомасляных эмульсий / В.О. Дряхлов [и др.] // Электронная обработка материалов. – 2015. – Т. 51. – № 4. – С. 104-109.

101. Разработка технологии получения неподогреваемых сенсоров газа на основе полиакрилонитрила для гибридных сенсорных систем / С.П. Коваленко [и др.] // Инженерный вестник Дона. – 2012. – Т. 4. – № 2. – С. 13-18.

102. Гольдштейн Р. Химическая переработка нефти / Р. Гольдштейн; под ред. В.И. Исагульянца. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – 423 с.
103. Pakeyangkoon P. Mechanical Properties of Acrylate-Styrene-Acrylonitrile/Bagasse Composites / P. Pakeyangkoon, B. Ploydee // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 747. – P. 355-358.
104. Живая Г.И. Химическая обработка бурового раствора при бурении на Средне-Итурском месторождении / Г.И. Живая // *Технические науки: проблемы и перспективы: материалы II Междунар. науч. конф. (г. Санкт-Петербург, апрель 2014 г.) / II Международная научная конференция «Технические науки: проблемы и перспективы»*. – Санкт-Петербург: Заневская площадь, 2014. – С. 110-112.
105. Мелешко А.И. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты / А.И. Мелешко, С.П. Половников. – М.: Science Press, 2007. – 192 с.
106. Strategies for the production of PAN-Based carbon fibers with high tensile strength / D. Jang [et al.] // *Carbon*. – 2022. – Vol. 186. – P. 644-677.
107. Исаев А.С. Совершенствование тепловой работы печи термостабилизации при производстве углеродных волокон с целью сокращения энергозатрат: дис. ... канд. техн. наук: 05.14.04 / Исаев Андрей Сергеевич. – М., 2016. – 127 с.
108. Ким С. От углеродных волокон - к нанотрубкам / С. Ким // *The Chemical Journal*. – 2009. – № 10. – P. 60-65.
109. Pat. 9334586 US, Int. Cl. D10B 2101/12 (2013.01), D10B 2101/122 (2013.01), D10B 2321/10 (2013.01). Process of melt-spinning polyacrylonitrile fiber / Muhuo Y., Huaiping R., Keqing H. [et al.]; assignee - Donghua University – Appl. No. 14/519002; filed 20.10.14; pub. 10.05.16; – 19 p.
110. Melt-Spinning of an Intrinsically Flame-Retardant Polyacrylonitrile Copolymer / S. König [et al.] // *Materials*. – 2020. – Vol. 13. – № 21. – P. 4826.
111. Effects of Glycerol on Melt Spinning of Polyacrylonitrile Copolymer and Tetrapolymer / Y.M. Im [et al.] // *Fibers and Polymers*. – 2020. – Vol. 21. – № 2. – P. 376-383.

112. Melt spinning of poly(acrylonitrile)-co-styrene copolymer / R. Fleming [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2021. – Vol. 192. – 109702.
113. Synthesis, spinning, and properties of very high molecular weight poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate) for high performance precursors for carbon fiber / E.A. Morris [et al.] // *Polymer*. – 2014. – Vol. 55. – № 25. – P. 6471-6482.
114. Huang X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers / X. Huang // *Materials*. – 2009. – Vol. 2. – № 4. – P. 2369-2403.
115. Zemskova L.A. Influence of modification on the electrochemical properties and thermal oxidation stability of carbon fibers / L.A. Zemskova, A.B. Voit, N.A. Didenko // *Fibre Chemistry*. – 2014. – Vol. 46. – № 3. – P. 178-183.
116. The Preparation and Characterization of Polyacrylonitrile-Polyaniline (PAN/PANI) Fibers / I. Karbownik [et al.] // *Materials*. – 2019. – Vol. 12. – № 4. – P. 664.
117. Колобков А.С. S-образная кривая развития технологии производства углеродных волокон / А.С. Колобков // *Композитный мир*. – 2018. – № 3. – С. 78.
118. Graphene reinforced carbon fibers / Z. Gao [et al.] // *Science Advances*. – 2020. – Vol. 6. – № 17. – Article Number aaz4191.
119. Bunsell A.R. Handbook of Properties of Textile and Technical Fibers / A.R. Bunsell. – USA: Woodhead Publishing, 2018. – 1033 с.
120. Molecular and thermal studies of carbon fiber precursor polymers with low thermal-oxidative stabilization characteristics / G.S. Krishnan [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2018. – Vol. 135. – № 25. – P. 46381.
121. Improving preferred orientation and mechanical properties of PAN-based carbon fibers by pretreating precursor fibers in nitrogen / X. Qin [et al.] // *Carbon*. – 2011. – Vol. 49. – № 13. – P. 4598-4600.
122. Княгинина В. Либо ПАН, либо пропал. Россия стремится в лидеры по производству углеволокна [Электронный ресурс]. – URL: <https://rupec.ru/news/48175/> (дата обращения: 13.10.2022).
123. Отрасли применения: аэрокосмическая отрасль | ЮМАТЕКС [Электронный ресурс]. – URL: <https://umatex.com/applications/space/> (дата обращения: 24.10.2022).

124. Иржак В.И. О структурной характеристике сверхразветвленных полимеров / В.И. Иржак // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2009. – Т. 51. – № 4. – С. 714-720.

125. Voit B.I. Hyperbranched and Highly Branched Polymer Architectures—Synthetic Strategies and Major Characterization Aspects / B.I. Voit, A. Lederer // Chemical Reviews. – 2009. – Vol. 109. – № 11. – P. 5924-5973.

126. Реологические и релаксационные свойства смесевых растворов на основе линейного и высокоразветвленного полиакрилонитрила / М.В. Миронова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2022. – Т. 64. – № 4. – С. 296-308.

127. Belgaonkar M.S. Hyperbranched Polymer-based Nanocomposites: Synthesis, Progress, and Applications / M.S. Belgaonkar, B. Kandasubramanian // European Polymer Journal. – 2021. – Vol. 147. – P. 110301.

128. Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications / Y. Zheng [et al.] // Chemical Society Reviews. – 2015. – Vol. 44. – № 12. – P. 4091-4130.

129. Jeon I.-Y. Hyperbranched Macromolecules: From Synthesis to Applications / I.-Y. Jeon, H.-J. Noh, J.-B. Baek // Molecules. – 2018. – Vol. 23. – № 3. – P. 657-677.

130. Bandyopadhyay A. Hyperbranched Polymers for Biomedical Applications : Springer Series on Polymer and Composite Materials / A. Bandyopadhyay, S. Sengupta, T. Das. – Singapore: Springer Singapore, 2018. – 189 p.

131. Boye S. Highly Branched Polymer Architectures: Specific Structural Features and Their Characterization / S. Boye, A. Lederer, B. Voit // Macromolecular Engineering. – USA: Wiley, 2022. – P. 1-32.

132. Исследование реакций передачи цепи на полимер при анионной (со)полимеризации акрилонитрила методом ЯМР-спектроскопии / А.Е. Тарасов [и др.] // Сборник тезисов докладов и сообщений на XXV Всероссийской конференции и 16-ой Школы молодых ученых Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2018 / под ред. А.А. Щербина. – Национальный парк Марий Чодра, озеро Яльчик: Поволжский государственный технологический университет (Йошкар-Ола), 2018. – С. 10-16.

133. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis / H.E. Kissinger // *Analytical Chemistry*. – 1957. – Vol. 29. – № 11. – P. 1702-1706.
134. Carafa M. DBU-Promoted Nucleophilic Activation of Carbonic Acid Diesters / M. Carafa, E. Mesto, E. Quaranta // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – Vol. 2011. – № 13. – P. 2458-2465.
135. Hydrido-derivatives of $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{10}(\text{diphosphine})]$: X-ray analyses of $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_9(\mu\text{-Ph}_2\text{PH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2)]^-$ and $[\text{Ir}_4\text{H}(\text{CO})_9(\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)]^-$ ($n=2, 3$) / R. Ros [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2006. – Vol. 359. – № 8. – P. 2417-2423.
136. Synthesis of Novel Acidic Ionic Liquid [BBSA-DBU][HSO_4] and Its Catalytic Activities for Synthesis of Pyrazolopyranopyrimidine Derivatives / M. Patil [et al.] // *Asian Journal of Chemistry*. – 2018. – Vol. 30. – № 5. – P. 961-966.
137. 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан, его кристаллогидраты и их колебательные спектры / А.А. Ахмадияров [и др.] // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – Т. 15. – № 1. – С. 16-23.
138. Competition and cooperativity of hydrogen-bonding and tetrel-bonding interactions involving triethylene diamine (DABCO), H_2O and CO_2 in air / J. Yang [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 44. – № 6. – P. 2328-2338.
139. Muzart J. DBU: A Reaction Product Component / J. Muzart // *ChemistrySelect*. – 2020. – Vol. 5. – № 37. – P. 11608-11620.
140. Baidya M. Nucleophilicities and carbon basicities of DBU and DBN / M. Baidya, H. Mayr // *Chemical Communications*. – 2008. – № 15. – P. 1792.
141. Holtel D. Degree of branching in hyperbranched polymers / D. Holtel, A. Burgath, H. Frey // *Acta Polymer*. – 1997. – Vol. 48. – № 1-2. – P. 30-35.
142. Thermo-chemical reactions and structural evolution of acrylamide-modified polyacrylonitrile / X. Wu [et al.] // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2010. – Vol. 28. – № 3. – P. 367-376.
143. Effects of an itaconic acid comonomer on the structural evolution and thermal behaviors of polyacrylonitrile used for polyacrylonitrile-based carbon fibers / Z. Fu [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – Vol. 131. – № 19. – P. 40834.

144. Rheological properties of concentrated solutions of high-molecular-weight polyacrylonitrile in dimethyl sulfoxide / N.I. Kuz'min [et al.] // *Fibre Chemistry*. – 2011. – Vol. 43. – № 1. – P. 104-107.

145. Патент РФ № 96102297/28, 07.02.1996. Способ выделения полимера из раствора при формовании ПАН-прекурсора для получения углеродных волокон // Патент России № 2549075. 2015. Бюл. № 11. / Куличихин В.Г., Семаков А.В., Малкин А.Я. [и др.].

146. Петров Г.Н. О реакции тримеризации полидиендиизоцианатов / Г.Н. Петров, Ф.С. Раппопорт, Ф.С. Коган // *Высокомолекулярные соединения*. – 1969. – Т. 11. – № 11. – С. 828-831.

147. Anionic Copolymerization of Acrylonitrile with Ethyl Acrylate under the Action of the Initiating System of 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]Octane – Ethylene Oxide / Y.V. Podvalnaya [et al.] // *Key Engineering Materials*. – Vol. 899. – P. 226-231.

148. Pat. 3401344 EP, Int. Cl. C08G 18/75 (2006.01), C08G 18/09 (2006.01), C08G 18/02 (2006.01). Verfahren zur Herstellung von Trimeren und/oder Oligomeren von Diisocyanaten / Lomölder R., Nacke C., Sagitz M. [et al.]; assignee - Evonik Degussa GmbH – Appl. No. 17170116.2; filed 09.05.17; pub. 14.11.18; priorities - 09.05.2017, No. EP17170116A (Germany). – 13 p.

149. Schulze A. Membrane Functionalization with Hyperbranched Polymers / A. Schulze, M. Went, A. Prager // *Materials*. – 2016. – Vol. 9. – № 8. – P. 706.

150. Structure adjustment for enhancing the water permeability and separation selectivity of the thin film composite nanofiltration membrane based on a dendritic hyperbranched polymer / X. Zhang [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 618. – 118455.

151. Fang J. Gas permeation properties of hyperbranched polyimide membranes / J. Fang, H. Kita, K. Okamoto // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 182. – № 1-2. – P. 245-256.

152. Comparative study of sulfonated branched and linear poly(phenylene)s polymer electrolyte membranes for fuel cells / F. Ahmed [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43. – № 10. – P. 5374-5385.

153. Branched Polymer Materials as Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications / S. Neelakandan [et al.] // *Polymer Reviews*. – 2022. – Vol. 62. – № 2. – P. 261-295.

154. Durable and highly selective ion transport of a sulfonated Diels Alder Poly(phenylene) for vanadium redox flow batteries / S. Maurya [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2022. – Vol. 520. – P. 230805.

155. Volkov A. Polyacrylonitrile (PAN) / A. Volkov // *Encyclopedia of Membranes*. – Berlin, Germany: Springer Berlin Heidelberg, 2013. – P. 1-2.

156. Frank E. High-performance PAN-based carbon fibers and their performance requirements / E. Frank, D. Ingildeev, M.R. Buchmeiser // *Structure and Properties of High-Performance Fibers : Woodhead Publishing Series in Textiles*. – USA: Woodhead Publishing, 2017. – P. 7-30.

157. Preparation of Fine Porous Ultrafiltration Membranes from Polyacrylonitrile / A.A. Yushkin [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2020. – Vol. 869. – P. 437-442.

158. Manufacturing, Characterisation and Mechanical Analysis of Polyacrylonitrile Membranes / M. Tüfekci [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 10. – P. 2378.

159. Hyperbranched topological swollen-layer constructs of multi-active sites polyacrylonitrile (PAN) adsorbent for uranium(VI) extraction from seawater / P. Ju [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 374. – P. 1204-1213.

160. Tan L. Viscoelasticity of concentrated polyacrylonitrile solutions: effects of solution composition and temperature / L. Tan, A. Wan, D. Pan // *Polymer International*. – 2011. – Vol. 60. – Is. 7. – P. 1047-1052.

161. Viscoelastic behavior of polyacrylonitrile/dimethyl sulfoxide concentrated solution with water / W. Du [et al.] // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2009. – Vol. 47. – Is. 15. – P. 1437-1442.

162. Effect of comonomer on the viscoelastic behavior of co-poly (acrylonitrile) solutions / R. Cheraghi [et al.] // *Journal of Polymer Research*. – 2016. – Vol. 23. – Is. 10. – P. 207.