

Инициирование анионной полимеризации акрилонитрила под действием 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецена-7

Тарасов А.Е., Грищук А.А., Ершов А.А., Подвальная Ю.В., Бадамшина Э.Р.

Полимеры и сополимеры акрилонитрила (ПАН), содержащие не менее 85% звеньев акрилонитрила (АН), являются одними из важнейших полимеров, производимых в промышленных масштабах и идущих в основном на производство волокон. ПАН-волокна широко используются в текстильной промышленности, к тому же значительная их доля идет на изготовление уникальных по своим физико-механическим характеристикам углеродных волокон (УВ), которые используются в качестве армирующего материала в производстве высокопрочных полимерных композитов, потребность в которых в РФ неуклонно возрастает. В области создания ПАН-волокон, в том числе углеродных, по-прежнему стоит актуальная задача поиска альтернативных существующим (радикальным процессам) экономичных способов полимеризации акрилонитрила.

В этом плане получены новые результаты исследования полимеризации АН в присутствии однокомпонентного инициатора 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ), не содержащего в составе никаких элементов, способных загрязнять конечное волокно и приводить к наличию в нем дефектов. Впервые проведенные исследования механизма инициирования и кинетики анионной полимеризации акрилонитрила в присутствии ДБУ позволили установить структуру активных центров, иницирующих полимеризацию. При содержании воды не более 0,1 мас. % от массы растворителя диметилсульфоксида ДБУ существует в основном в виде индивидуального соединения, доля протонированной формы в виде комплекса с водой не превышает 1 %, и обе эти формы способны инициировать анионную полимеризацию АН. Исследования механизма инициирования и кинетики полимеризации позволили подобрать оптимальные условия по содержанию влаги в системе, позволяющие получать полимер с низкой степенью разветвления и молекулярной массой вплоть до миллиона дальтон, что открывает перспективы получения волокнообразующего полиакрилонитрила методами анионной полимеризации в мягких условиях без тщательной осушки реагентов (комнатная температура, влажная среда). В пользу этого вывода свидетельствует проведенное исследование физико-механических свойств волокна, полученного механотропным формованием в ИНХС РАН линейного ПАН с $M_n = 172000$: Его физико-механические параметры практически не уступают таковым волокна из сополимера акрилонитрила с метилакрилатом «Good fellow» (Великобритания), полученного радикальной полимеризацией и используемого для производства углеродного волокна, и даже отчасти их превосходят.

Работа выполнена по теме Государственного задания № 124013000722-8.