

УДК 541.64:547(233+422)

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НОВОЙ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БИЦИКЛИЧЕСКОГО ТРЕТИЧНОГО АМИНА И ЭТИЛЕНОКСИДА

© 2020 г. А. Е. Тарасов^{а,*}, А. А. Гришук^а, С. В. Карпов^а, Ю. В. Подвальная^а, А. В. Черняк^а, Н. О. Гарифулин^а, Э. Р. Бадамшина^а

^а Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка, пр. ак. Семенова, 1, Россия

*e-mail: atarasov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 07.06.2019 г.

После доработки 09.09.2019 г.

Принята к публикации 23.09.2019 г.

Исследована реакция полимеризации акрилонитрила под действием новой иницирующей системы 1.4-диаза-бицикло[2.2.2]октан–этиленоксид. Полимеризация под действием этой системы сопровождается протеканием внутри- и межмолекулярной передачи цепи на полимер. Установлено, что простые циклические эфиры, такие как этиленоксид и тетрагидрофуран, облегчают протекание реакции передачи, выступая в роли катализаторов; подтверждено результатом квантово-химических расчетов. В ходе исследования термического поведения синтезированных образцов сверхразветвленного полиакрилонитрила в интервале температуры 175–350°C показано, что для них тепловыделение начинается при более низких значениях температуры, протекает в более широком температурном интервале и с меньшей интенсивностью по сравнению с линейным полимером.

DOI: 10.31857/S2308113920010106

ВВЕДЕНИЕ

Сверхразветвленные полимеры представляют собой семейство соединений, которые характеризуются необычной топологией и набором уникальных свойств по сравнению с их линейными или сшитыми аналогами. В частности, сверхразветвленные полимеры имеют наноразмерную структуру, высокую растворимость, повышенную сорбционную емкость, низкую вязкость растворов и расплавов и другое. Эти свойства позволяют использовать их в качестве добавок к обычным полимерам для изменения физико-химических, механических и технологических свойств [1, 2]. 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 [3, 4] и, вместе с тем, имеющего аналогичный ему состав.

Впервые создание разветвленных структур в процессе полимеризации акрилонитрила было зафиксировано в 1958 году [5], а уже в 1962 году установлено [6], что разветвленный ПАН в про-

цессе радикальной полимеризации акрилонитрила под действием инициатора ДАК в среде диметилформамида при 50°C образуется за счет передачи цепи на полимер. Была определена константа передачи цепи на полимер – 4.7×10^{-4} , т.е. первое разветвление в полимерной цепи в этом случае должно проявиться при значениях $M > 1 \times 10^5$. Поскольку для формирования текстильных ПАН-волокон используется полимер $M = (3-8) \times 10^4$ [7], то условия радикальной полимеризации под действием ДАК обеспечивают образование ПАН практически линейного строения. Для получения углеродных волокон рекомендуется использовать ПАН существенно большей молекулярной массы, начиная от 16×10^4 [8, 9], тогда при синтезе таких высокомолекулярных полимеров возрастает вероятность протекания реакций передачи цепи.

Анионная полимеризация акрилонитрила характеризуется большей по сравнению с радикальными процессами интенсивностью протекания реакций передачи цепи на полимер, зависящей, в том числе, от полярности растворителя. В полярном растворителе относительная константа передачи цепи на полимер доходит до 10^{-1} , в то время

как при полимеризации в неполярном растворителе она не превышает 2×10^{-3} [10].

В цикле работ [11–13] было показано, что передача цепи на полимер при анионной полимеризации акрилонитрила может протекать как межмолекулярно с образованием длинноцепных разветвлений, так и внутримолекулярно с формированием короткоцепных разветвлений. Структура полимерной цепи в случае образования короткоцепных разветвлений была идентифицирована с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C [13]. Авторы установили образование ответвлений от основной цепи, состоящих преимущественно из одного или двух мономерных звеньев, и практическое отсутствие более длинных ответвлений, содержащих на конце группу $-\text{CH}_2-\text{CN}$. Длинноцепные разветвления с помощью спектроскопии ЯМР обнаружить не удалось, однако в работе [11] были зафиксированы различия в значениях величин константы Хаггинса и экспоненты в уравнении Марка–Куна–Хаувинка для образцов ПАН, полученных радикальной и анионной полимеризацией, что свидетельствует об изменении плотности полимерного клубка по сравнению с линейным полимером. Идентифицировать длинноцепные разветвления в ПАН удалось только в 1993 году, благодаря увеличению разрешающей способности метода ЯМР-спектроскопии и совершенствованию применяемых аналитических методов. Авторы работы [14] установили, что при анионной полимеризации акрилонитрила под действием ди-*n*-гексилмагния внутримолекулярная передача цепи на полимер с образованием короткоцепных разветвлений протекает более интенсивно, чем межмолекулярная с образованием длинноцепных разветвлений.

Возвращаясь к использованию сверхразветвленных полимеров в качестве добавок, понижающих вязкость прядильных растворов ПАН, следует отметить, что наряду с идентичностью состава линейного и разветвленного полимеров важным требованием является минимальное содержание примесей в последних. Эти примеси, попадающие в полимер в ходе синтеза из реакционных растворов, могут оставаться в углеволокне в виде нелетучих оксидов, карбидов или нитридов тяжелых элементов, образуя дефекты в структуре материала в процессе его термической обработки. Кроме того, нежелательно присутствие в полимере коррозионно-активных соединений, в частности галогенов, фосфора или серы.

Поэтому были предложены новые иницирующие системы анионной полимеризации акрилонитрила на основе бициклических диаминов и оксидов низших олефинов, которые не содержат в своем составе атомы металла и элементы тяжелее кислорода [15]. Полимеризация акрилонитрила под действием системы этиленоксид–бициклический

амин в полярной среде (диметилсульфоксид) при комнатной температуре протекает гомогенно в течение нескольких минут, в слабополярном растворителе (тетрагидрофуран) – гетерогенно в течение нескольких часов. Реакция может быть проведена гомогенно в смеси этих растворителей как при комнатной, так и при пониженной температуре. Среднечисленные молекулярные массы получаемых полимеров в зависимости от условий полимеризации составляют от 25000 до 480000 индекс полидисперсности от 1.55 до ~3.40. Показана также возможность получения сополимеров акрилонитрила с кислородсодержащими мономерами акрилового ряда [16]. Исследован механизм анионной полимеризации акрилонитрила под действием новых иницирующих систем с использованием метода спектроскопии ЯМР ^1H , предложена схема полимеризации, подтвержденная квантово-химическими расчетами [17].

В результате проведения предварительных исследований было установлено, что полимеризация под действием систем на основе бициклического третичного амина 1,4-диаза-бицикло[2.2.2]октана и этиленоксида сопровождается образованием высоко- и сверхразветвленного ПАН в ходе реакций передачи цепи на полимер, изучению которых посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали следующие материалы. Акрилонитрил (“Acros Organics”, 99%) сушили свежeproкаленным CaCl_2 , а непосредственно перед применением – перемораживали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке. Диметилсульфоксид (“Sigma-Aldrich”, $\geq 99.5\%$) сушили прокаленным CaO , перегоняли в вакууме над CaH_2 и хранили в сосуде на вакуумной установке над CaH_2 . ДМСО- d_6 использовали без очистки. Тетрагидрофуран (“Sigma-Aldrich”, “Chromasolv[®] Plus for HPLC”) после выдержки над CaH_2 перемораживали на вакуумной установке в сосуд для хранения с CaH_2 . 1,4-Диаза-бицикло[2.2.2]октан (ДАБКО) (“Acros Organics”, 97%) перед применением вакуумировали при повышенной температуре для удаления влаги. Этиленоксид (“Fluka”, “Purum”; 99.8%) перемораживали в вакууме в сосуд для хранения на вакуумной установке над CaH_2 . Пропиленоксид (“Aldrich”, “ReagentPlus[®]”; $\geq 99\%$) перемораживали в вакууме в сосуд для хранения на вакуумной установке над CaH_2 . Аргон (Открытое акционерное общество “Линде Газ Рус”; ТУ 6-21-12-94; 99.998%) использовали без дополнительной очистки.

Полимеризация

Полимеризацию АН при комнатной температуре проводили в стеклянном круглодонном со-

суде, снабженном штуцером, подсоединенным к вакуумной установке. Перемешивание реакционной смеси осуществляли с использованием магнитной мешалки. В реакционный сосуд помещали ДАБКО и дегазировали его для удаления следов влаги. Затем в вакууме перемораживали в реактор расчетное количество растворителя, АН и этиленоксида. Раствор термостатировали при комнатной температуре и 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 водой на фильтре, после чего сушили на воздухе до постоянной массы.

Для исследования влияния температуры на протекание реакций передачи цепи реакционную смесь готовили способом, описанным выше. После термостатирования и перемешивания в течение 5 мин, смесь разделяли на три части и помещали в ампулы, которые герметизировали и термостатировали при температуре 0, 8 и 22°C.

Анализ полимеров

Определение ММР полимеров проводили с использованием хроматографа "Waters CPCV 2000", снабженного рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами, а также детектором светорассеяния "DAWN Heleos II" фирмы "Wyatt", колонкой PLGel 5µm Mixed C 7.6 × 300 мм. Элюент — 1-метилпирролидон с добавлением 0.2 г/л LiCl; скорость элюирования составляла 1 мл/мин. Регистрацию и обработку хроматограмм проводили по программам "Empower" и "ASTRA". Использование детектора светорассеяния позволяло определять параметры ММР без калибровки по стандартам.

Интенсивность протекания реакции передачи цепи на полимер находили с помощью методов спектроскопии ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C с применением спектрометра Avance-500 фирмы "Bruker" (рабочая частота ЯМР ¹H 500 МГц, внешний стандарт — тетраметилсилан). Анализировали раствор полимера в ДМСО-d₆ концентрацией ~10 мас. %. Среднечисловую степень полимеризации линейных участков цепи между узлами ветвления, в свою очередь, определяли по отношению удвоенной площади сигнала —СН-группы ПАН к площади сигнала метиленового фрагмента концевой группы —СН₂—СN, которая образуется в результате протекания реакций передачи цепи на полимер.

Анализ ПАН-сополимеров методом ДСК проводили на термоанализаторе "Mettler Toledo" DSC-822e в инертной среде, скорость нагревания составляла 10 град/мин.

Расчетная часть

Исследование механизма передачи цепи при анионной полимеризации АН осуществляли в рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении M06-2X/6-311G** [18] с использованием программного пакета Gaussian 09 [19]. Тип обнаруженных экстремумов (минимум или переходное состояние) устанавливали на основании результатов расчета частот нормальных колебаний. Так, для переходного состояния характерно наличие одной мнимой частоты, тогда как для реагентов и продуктов реакции все частоты нормальных колебаний принимали положительное значение. Для расчета пути химической реакции использовали процедуру IRC — метод внутренней координаты реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция передачи цепи на полимер является основной реакцией ограничения роста цепи при анионной полимеризации АН, приводящей к образованию разветвленного ПАН, при этом возможно протекание как межмолекулярной (схема 1), так и внутримолекулярной (схема 2) реакции передачи цепи на полимер.

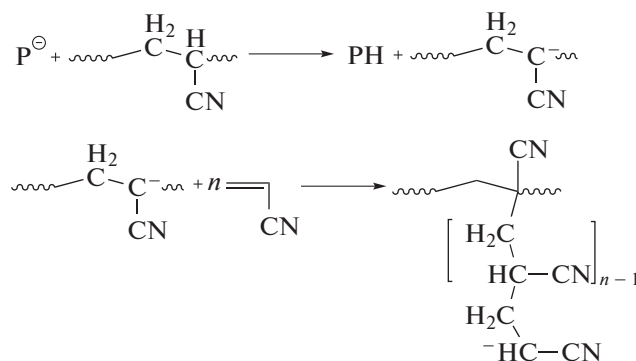
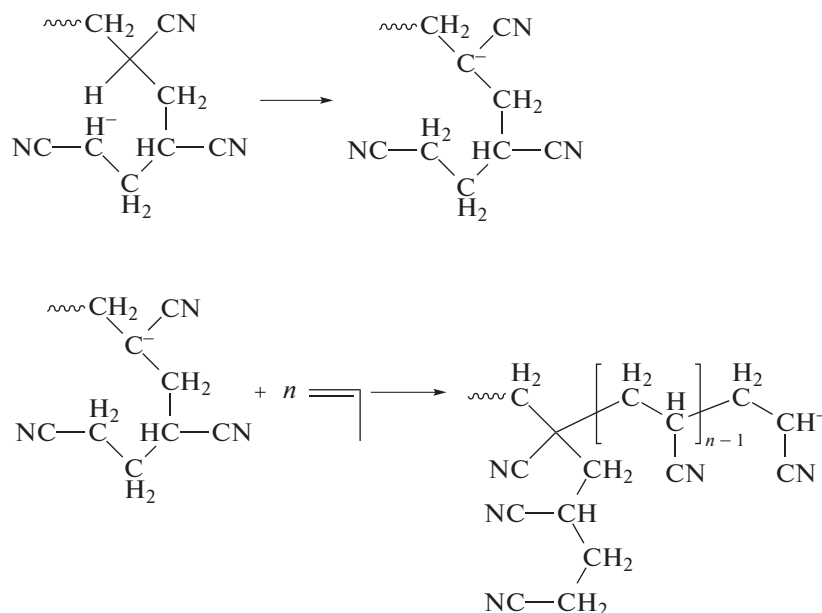


Схема 1.

Проведенные исследования полимеризации АН под действием иницирующей системы ДАБКО—этиленоксид свидетельствуют о протекании в ходе процесса обеих реакций, что следует из анализа спектров ЯМР ¹³C, синтезированных ПАН. В качестве примера на рис. 1 приведен спектр одного из образцов.

Сигнал метиленового фрагмента, имеющий химический сдвиг 12.45 м.д., относится к группе —СН₂—СN в ответвлении, содержащем два мономерных звена, а имеющий химический сдвиг 14.32 м.д. — к группе —СН₂—СN в ответвлении от основной цепи ПАН, содержащем более двух мономерных звеньев [14]. Другими словами, сигнал при 12.45 м.д. характеризует короткоцепные разветвления, образующиеся по реакции внутримолекулярной передачи цепи на полимер, а, соот-



ветственно, сигнал 14.32 м.д. — длинноцепные разветвления, формирующиеся по реакции межмолекулярной передачи цепи. Видно, что реакция межмолекулярной передачи цепи на полимер протекает более интенсивно, чем внутримолекулярная.

Варьирование почти всех условий полимеризации, указанных в представленных ниже таблицах, не приводит к значительному изменению соотношения количества длинноцепных к короткоцепным боковым звеньям в полимере, которое

хаотично колеблется в интервале от 60 (70) до 40 (30) соответственно.

Определены оценочные значения среднего числа разветвлений на макромолекулу (ANB, average number of branches), исходя из известного варианта полиприсоединения мономера типа AB_2 : $ANB = D/(D + L)$, где D и L — количество разветвленных и линейных звеньев соответственно, причем для сверхразветвленных полимеров $ANB \sim 0.33$ [20]. В нашем случае, для ПАН, полученных анионной полимеризацией в присут-

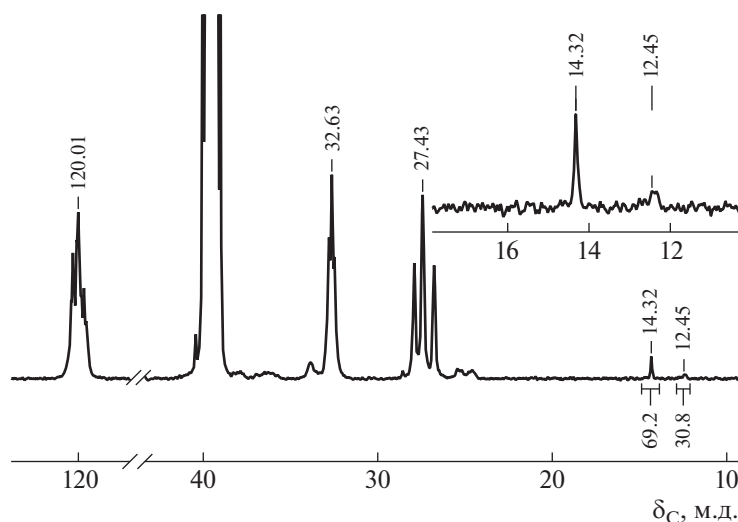


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C ПАН, полученного анионной полимеризацией АН под действием иницирующей системы ДАБКО—этиленоксид. $T = 22^\circ\text{C}$; $[\text{АН}] = 5.1$ моль/л, $[\text{этиленоксид}]/[\text{ДАБКО}] = 0.03$ моль/л; растворитель ДМСО.

Таблица 1. Влияние концентрации иницирующей системы на протекание реакции передачи цепи на полимер и ММР полиакрилонитрила ($T = 22^\circ\text{C}$ в ДМСО; $[\text{АН}] = 5.1$ моль/л, $[\text{ДАБКО}] = [\text{этиленоксид}]$)

| Опыт, № | Концентрация иницирующей системы, моль/л | Количество линейных звеньев на одно разветвление / ANB | $M_n \times 10^{-3}$ | \bar{D} |
|---------|--|--|----------------------|-----------|
| 1 | 0.01 | 12.5/0.07 | 500.0 | 4.40 |
| 2 | 0.02 | 8.5/0.11 | 59.6 | 4.65 |
| 3 | 0.03 | 7.4/0.12 | 75.3 | 3.05 |
| 4 | 0.04 | 6.7/0.13 | 47.8 | 6.84 |
| 5 | 0.05 | 6.2/0.14 | 29.6 | 4.70 |

Примечание. Здесь и в табл. 2–4 разветвления образованы в результате протекания как межмолекулярной (числитель), так и внутримолекулярной (знаменатель) передачи цепи на полимер. Методика расчета приведена в Экспериментальной части.

Таблица 2. Влияние соотношения компонентов иницирующей системы на протекание реакции передачи цепи на полимер и ММР полиакрилонитрила ($T = 22^\circ\text{C}$ в ДМСО; $[\text{АН}] = 5.1$ моль/л, $[\text{ДАБКО}] = 0.03$ моль/л)

| Опыт, № | $[\text{Этиленоксид}]/[\text{ДАБКО}]$ | Количество линейных звеньев на одно разветвление / ANB | $M_n \times 10^{-3}$ | \bar{D} |
|---------|---------------------------------------|--|----------------------|-----------|
| 6 | 0.33 | 12.0/0.08 | 291.0 | 2.85 |
| 7 | 1.0 | 7.4/0.12 | 75.3 | 3.05 |
| 8 | 4.0 | 5.0/0.17 | 41.1 | 3.26 |
| 9 | 7.67 | 3.4/0.23 | 17.6 | 1.65 |

ствии системы ДАБКО–этиленоксид, значения ANB в зависимости от условий реакции лежат в интервале от 0.07 до 0.43, что подтверждает их сверх- и высокоразветвленную структуру.

Так, данные табл. 1 и 2 свидетельствуют, что к интенсификации реакций передачи цепи на полимер и образованию высоко- и сверхразветвленного ПАН приводит как увеличение концентрации иницирующей системы, так и увеличение соотношения этиленоксид–ДАБКО. При этом одновременно с увеличением количества разветвленных звеньев понижается молекулярная масса формирующегося полимера, и все образцы характеризуются довольно широким молекулярно-массовым распределением. С большой долей вероятности, из этого следует, что этиленоксид помимо иницирования полимеризации АН (совместно с ДАБКО) играет существенную роль в реакциях передачи цепи. Из зависимости обратной величины среднечисленной степени полимеризации АН ($1/P_n$) от соотношения $[\text{этиленоксид}]_0 : [\text{АН}]_0$ было получено оценочное значение относительной константы передачи цепи ($k_{\text{пер}}/k_{\text{рост}}$), равное 6.3×10^{-2} , исходя из известного соотношения среднечисловой степени полимеризации P_n от концентрации мономера М и передатчика цепи: $P_n = (k_{\text{рост}}/k_{\text{пер}}) ([\text{М}]/[\text{передатчик цепи}])$.

Исследование зависимости количества разветвленных звеньев в молекуле ПАН от состава смеси растворителей проводили при варьировании соотношения ДМСО : ТГФ (табл. 3). Известно, что ДМСО является более полярным растворителем, чем ТГФ. Дипольный момент ДМСО равен 3.96 D, в то время как ТГФ – 1.63 D. Согласно литературным данным [10], при анионной полимеризации АН с использованием *n*-бутиллития в качестве инициатора с понижением полярности растворителя количество разветвленных звеньев при полимеризации АН понижалось. При этом авторы работы [10] исследовали влияние полярности на примере смеси ДМФА : ТГФ в соотношении 5 : 2 как полярного растворителя, толуола – как неполярного, а также смеси толуол : ТГФ в соотношении 30 : 1 в качестве растворителя с промежуточной полярностью. В данной работе, в случае полимеризации АН под действием иницирующей системы ДАБКО–этиленоксид с понижением доли ДМСО и, соответственно, с увеличением количества ТГФ в составе смеси растворителей интенсивность протекания передачи цепи на полимер, как видно из данных табл. 3, возрастает. Полученный результат, на первый взгляд, противоречит приведенным в литературе данным. Однако, если предположить, что ТГФ как и этиленоксид (скорее всего, как и все циклические простые эфиры) способствует протека-

Таблица 3. Влияние содержания ДМСО в смеси с ТГФ на протекание реакции передачи цепи на полимер и ММР полиакрилонитрила ($T = 22^\circ\text{C}$ в ДМСО; $[\text{АН}] = 5.1$ моль/л, $[\text{этиленоксид}]/[\text{ДАБКО}] = 0.03$ моль/л)

| Опыт, № | Содержание ДМСО в смеси с ТГФ, % | Количество линейных звеньев на одно разветвление / ANB | $M_n \times 10^{-3}$ | \bar{D} |
|---------|----------------------------------|--|----------------------|-----------|
| 10 | 0 | 1.3/0.43 | 35.0 | 1.87 |
| 11 | 25 | 4.1/0.20 | 44.4 | 1.27 |
| 12 | 50 | 5.8/0.15 | 50.2 | 3.15 |
| 13 | 75 | 7.1/0.12 | 28.6 | 2.96 |
| 14 | 100 | 7.4/0.12 | 75.3 | 3.05 |

нию передачи цепи на полимер, то представляется логичным установленное увеличение количества разветвленных звеньев в цепи ПАН и снижение его молекулярной массы с ростом содержания ТГФ в смеси растворителей (табл. 3). Обосновано и наблюдаемое в работе [10] увеличение количества разветвлений при переходе от смеси толуол–ТГФ (30 : 1) к смеси ДМФА–ТГФ (5 : 2), поскольку при этом увеличивалось содержание ТГФ в реакционной массе. Оценочное значение величины относительной константы передачи цепи на полимер в присутствии ТГФ составило 3.9×10^{-4} . Уменьшение значения относительной константы передачи цепи на полимер в последнем случае, по сравнению с таковой в присутствии избытка этиленоксида, скорее всего, связано со структурными особенностями сопоставляемых циклических эфиров.

Понижение температуры синтеза привело к некоторому уменьшению количества разветвленных звеньев в полимере и, соответственно, к увеличению его молекулярной массы (табл. 4). Однако при этом значительно падает скорость полимеризации АН.

Для установления влияния природы простых эфиров на передачу цепи при анионной полимеризации АН были проведены квантово-химические расчеты. Следует отметить, что в предыду-

щей статье [17] были изложены, в частности, результаты квантово-химических расчетов энергетических параметров взаимодействия ДАБКО и этиленоксида с образованием цвиттер-ионов, а также активных центров с участием АН. В настоящей работе проведены квантово-химические расчеты энергетических барьеров реакции внутримолекулярной передачи цепи в отсутствие и в присутствии этиленоксида и в предположении, что при переходе от внутримолекулярной передачи цепи к межмолекулярной механизм реакции не изменяется.

Механизм внутримолекулярной передачи цепи в отсутствие этиленоксида представлен на рис. 2.

Как и следовало ожидать, исследуемая реакция протекает в одну стадию. Энергетический барьер этой реакции равен 31.4 кДж/моль. При этом значение ΔG для продукта внутримолекулярной передачи цепи на полимер при анионной полимеризации АН составляет -18.4 кДж/моль.

В свою очередь, реакция передачи цепи в присутствии этиленоксида протекает в три стадии (рис. 3).

Исходное состояние соответствует сумме значений свободной энергии АН и этиленоксида и принимается за нулевое. На первом этапе происходит образование предреакционного комплекса (preTS) за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий и водородных связей между атомом кислорода этиленоксида и атомами водорода ПАН; preTS характеризуется положительным значением ΔG , равным 12.2 кДж/моль. Значение свободной энергии Гиббса для переходного состояния составляет 16.3 кДж/моль (рис. 3), что примерно в 2 раза ниже по сравнению с аналогичной реакцией в отсутствие этиленоксида. На рис. 3 видно, что стабилизация переходного состояния, в том числе, осуществляется за счет Н–Н взаимодействий атома водорода этиленоксида с протоном, мигрирующим от интернальной группы СН к терминальной. После чего образуется так называемый постреакционный комплекс (PostTS), представляющий из себя продукт реакции внутримо-

Таблица 4. Влияние температуры полимеризации на протекание реакции передачи цепи на полимер и ММР полиакрилонитрила ($T = 22^\circ\text{C}$ в ДМСО; $[\text{АН}] = 5.1$ моль/л, $[\text{этиленоксид}]/[\text{ДАБКО}] = 0.01$ моль/л)

| Опыт*, № | $T, ^\circ\text{C}$ | Количество линейных звеньев на одно разветвление / ANB | $M_n \times 10^{-3}$ | \bar{D} |
|----------|---------------------|--|----------------------|-----------|
| 15 | 0 | 3.6/0.22 | 34.3 | 1.88 |
| 16 | 8 | 3.3/0.23 | 29.7 | 1.93 |
| 17 | 22 | 2.8/0.26 | 12.2 | 2.45 |

*Методика проведения опытов представлена в Экспериментальной части.

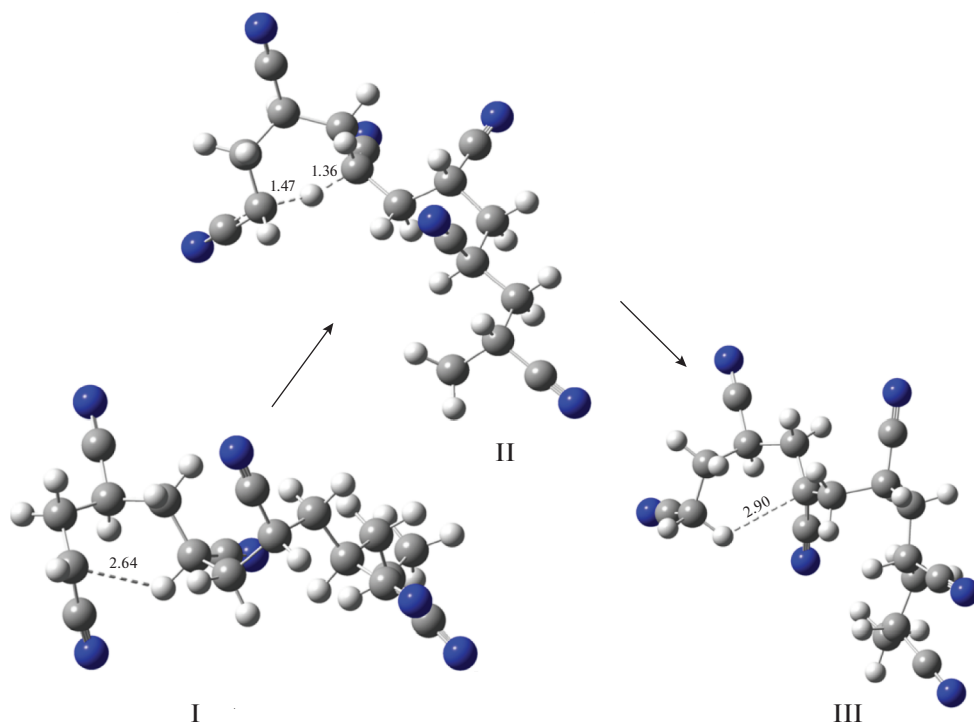


Рис. 2. Оптимизированные геометрии (M06-2X/6-311G (d, p)) реагентов (I), переходного состояния (II) и продуктов реакции (III) внутримолекулярной передачи цепи на полимер при анионной полимеризации АН в отсутствие этиленоксида.

лекулярной передачи цепи на полимер, стабилизированный этиленоксидом. Значение ΔG для PostTS составляет -38.9 кДж/моль. На последнем этапе реакции происходит выход этиленоксида из зоны реакции с образованием полимерной цепи ПАН, несущей отрицательный заряд на интернальном атоме углерода, $\Delta G = -18.4$ кДж/моль.

Из сопоставления расстояний между атомом водорода с атомами углерода терминальных и интернальных групп СН молекулы ПАН в исходных реагентах, предпереходном и переходном состояниях и продуктах как в присутствии, так и в отсутствие этиленоксида можно сделать вывод о том, что механизм передачи цепи на полимер не изменяется, а роль низшего эпоксида в исследуемом процессе сводится к стабилизации переходного состояния за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий и водородных связей между этиленоксидом и полимерной цепью. Таким образом, проведенные расчеты подтверждают сделанное выше предположение об участии этиленоксида в реакциях передачи цепи на полимер и свидетельствуют о том, что окись этилена играет роль катализатора, понижая энергетический барьер реакции. Не вызывает сомнений и то, что полученные закономерности будут характерны и для циклического эфира ТГФ как участника процесса передачи, и вряд ли эти закономерности изменятся при переходе к межмолекулярной передаче цепи.

В работе исследовано термическое поведение образцов ПАН разной степени разветвления в сопоставлении с полимером, синтезированным методом радикальной полимеризации, линейная структура которого была подтверждена методом ЯМР.

Следует отметить, что исследования термического поведения ПАН, предназначенного для получения углеволокна, имеют существенное значение, поскольку на первой стадии переработки ПАН – термоокислительной стабилизации при температуре выше 200°C происходит его полициклизация с образованием лестничной структуры. Этот процесс экзотермичен, в случае гомополимера АН протекает с большой скоростью в узком температурном диапазоне и может сопровождаться самовоспламенением волокна. Нагревание на воздухе приводит к последующему окислительному дегидрированию с образованием конденсированных нафтиридиновых структур и осложняется параллельно протекающими процессами термоокислительной деструкции полимера [21–26]. В связи с этим на практике используются сополимеры АН с кислородсодержащими мономерами, в частности, с итаконовой и метакриловой кислотами, для которых скорость таких превращений значительно ниже, а сам процесс полициклизации происходит в широком температурном диапазоне и легче поддается контролю [27–

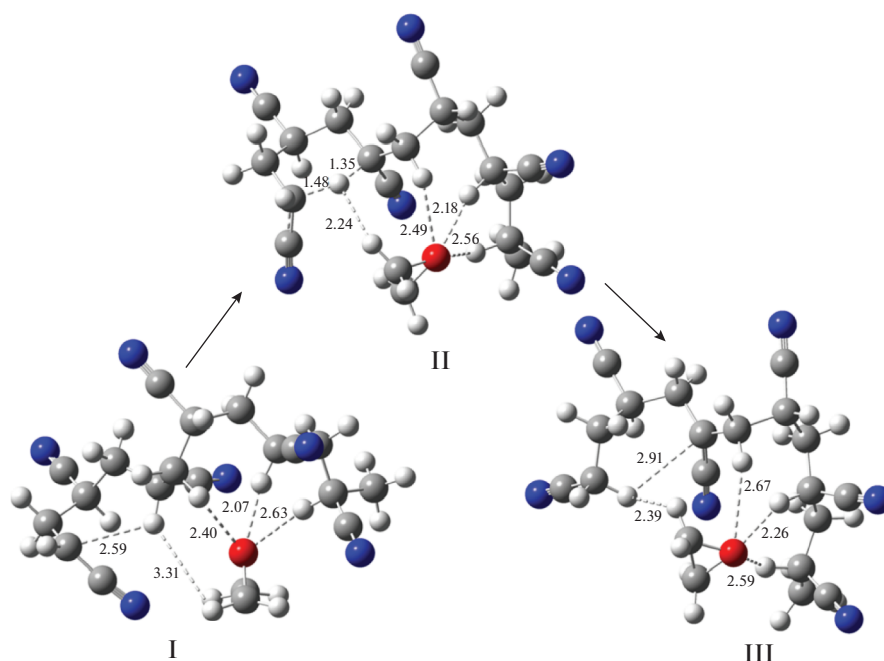


Рис. 3. Оптимизированные геометрии (M06-2X/6-311G (d, p)) предпереходного (I), переходного (II) и постпереходного (III) состояний в реакции внутримолекулярной передачи цепи на полимер при анионной полимеризации АН в присутствии этиленоксида.

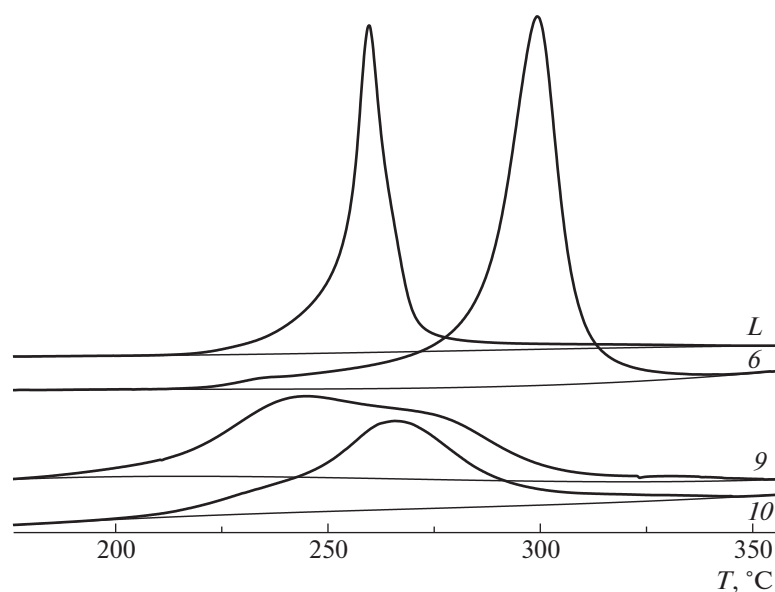


Рис. 4. ДСК-кривые линейного (L) и разветвленных (6, 9, 10) образцов ПАН. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2 и 3.

29]. Тем интереснее было проследить термическое поведение синтезированного в настоящей работе сверх- и высокоразветвленного ПАН, потенциально применимого, как указано выше, в качестве добавок к линейным полимерам акрилонитрила.

Таким образом, результаты исследований (рис. 4) свидетельствуют, что пик тепловыделения образ-

ца 6 ($ANB \sim 0.08$) сдвинут в область более высоких значений температуры по сравнению с аналогичным пиком линейного ПАН. Для высоко- и сверхразветвленных образцов 9 ПАН ($ANB \sim 0.23$) и 10 ($ANB \sim 0.43$) тепловыделение начинается при более низких значениях температуры, протекает в более широком интервале температуры и с меньшей интенсивностью по сравнению с линей-

ным полимером, подобно поведению линейных сополимеров АН с кислородсодержащими мономерами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты экспериментальных и теоретических исследований позволяют сделать вывод, что существует возможность варьирования как структурных, так и молекулярно-массовых параметров ПАН при анионной полимеризации акрилонитрила в присутствии новой иницирующей системы ДАБКО—этиленоксид. Так, изменяя условия полимеризации, можно получать полимеры с разной степенью разветвленности для использования их в качестве добавки, понижающей вязкость и увеличивающей концентрацию прядильных растворов линейного ПАН-прекурсора. Высоко- и сверхразветвленные ПАН при этом в силу особенностей своего строения могут способствовать осуществлению контроля скорости протекания экзотермических процессов циклизации и термоокислительной деструкции ПАН, причем добавки высоко- и сверхразветвленного полиакрилонитрила, даже загрязненного остатками инициатора, содержащего только атомы О, Н, С и N, не привносят в ПАН-прекурсор каких-либо примесей, которые могут создавать дефекты в конечном углеродном волокне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 18-03-00612 и 18-29-17058), а также в соответствии с Госзаданием № 0089-2019-0008 с использованием оборудования Многопользовательского аналитического центра Института проблем химической физики РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mu B., Liu T., Tian W. // *Macromol. Rapid Commun.* 2019. V. 40. № 17. P. 1800471.
- Hao N., Duan X., Yang H., Umair A., Zhu M., Zaheer M., Yang J., Li L. // *Macromolecules.* 2019. V. 52. № 3. P. 1065.
- Pitto V., Voit B., Loontjens T.J.A., van Benthem R.A.T.M. // *Macromol. Chem. Phys.* 2004. V. 205. № 17. P. 2346.
- Huang W., Liu C., Yang H., Xue X., Jiang B., Zhang D., Kong Li., Zhang Y., Komarneni S. // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. № 10. P. 3326.
- Peebles L.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. № 21. P. 5603.
- Ulbricht J. // *Zeitschrift für Phys. Chem.* 1962. V. 221O. № 1. P. 346.
- Pakshver E.A., Perepelkin K.E., Fihman V.D. *Carbo-chain Synthetic Fibers* / Ed. by K.E. Perepelkin. M.: Khimia, 1973.
- Ferguson J., Mahapatro B. // *Fibre Sci. Technol.* 1976. V. 9. № 3. P. 161.
- Minagawa M., Iwamatsu T. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1980. V. 18. № 2. P. 481.
- Galin M., Galin J.C. // *J. Macromol. Sci. B.* 1975. V. 11. № 2. P. 165.
- Malsch G., Fritzsche P., Dautzenberg H. // *Acta Polym.* 1981. V. 32. № 12. P. 758.
- Malsch G., Dautzenberg H., Krippner W., Scheller D., Fritzsche P., Berger W. // *Acta Polym.* 1982. V. 33. № 11. P. 626.
- Scheller D., Krippner W., Grossmann G., Berger W. // *Acta Polym.* 1982. V. 33. № 11. P. 632.
- Ono H., Hisatani K., Kamide K. // *Polym. J.* 1993. V. 25. № 3. P. 245.
- Бадамшина Е.Р., Гришчук А.А., Тарасов А.Е., Эстрин Я.И., Алдошин С.М. Пат. RU 2565767. Россия. 2015.
- Estrin Y.I., Grishchuk A.A., Tarasov A.E., Perepelitsina E.O., Badamshina E.R. // *Polymer Science B.* 2016. V. 58. № 1. P. 19.
- Estrin Y.I., Tarasov A.E., Grishchuk A.A., Chernyak A.V., Badamshina E.R. // *RSC Adv. Royal Soc. Chem.* 2016. V. 6. № 108. P. 106064.
- Zhao Y., Truhlar D.G. // *Theor. Chem. Acc.* 2008. V. 120. № 1–3. P. 215.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Peralta Jr.J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. *Gaussian 09: Revision D.01.* Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2013.
- Holtel D., Burgath A., Frey H. // *Acta Polym.* 1997. V. 48. P. 30.
- Ju A.Q., Guang S.Y., Xu H.Y. // *Carbon.* 2013. V. 54. P. 323.
- Xue Y., Liu J., Liang J.Y. // *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 98. № 1. P. 219.
- Ouyang Q., Cheng L., Wang H., Li K. // *Polym. Degrad. Stab.* 2008. V. 93. № 8. P. 1415.
- Gupta A.K., Paliwal D.K., Bajaj P. // *Polym. Rev.* 1991. V. 31 № 1. P. 1
- Fu Z., Gui Y., Liu S., Wang Z., Liu B., Cao C., Zhang H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. № 19. P. 40834.
- Nguyen-Thai N.U., Hong S.C. // *Carbon.* 2014. V. 69. P. 571.
- Chae H.G., Newcomb B.A., Gulgunje P.V., Liu Y., Gupta K.K., Kamath M.G., Lyons K.M., Ghoshal S., Pramanik C., Giannuzzi L., Şahin K., Chasiotis I., Kumar S. // *Carbon.* 2015. V. 93. P. 81.
- Chai X. Mi H., Zhu C., He C., Xu J., Zhou X., Liu J. // *Polymer.* 2015. V. 76. P. 131.
- Bajaj P., Sreekumar T.V., Sen K. // *Polymer.* 2001. V. 42. P. 1707.