

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.199:547.39

СОПОЛИМЕРЫ АКРИЛОНИТРИЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ: ЭФФЕКТ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗВЕНЬЕВ В ЦЕПИ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ

© 2020 г. Р. В. Томс^а, М. С. Балашов^а, А. А. Шаова^а, А. Ю. Гервальд^а,
Н. И. Прокопов^а, А. В. Плуталова^б, Н. А. Гребенкина^с, Е. В. Черникова^{б,с,д,*}

^а МИРЭА – Российский технологический университет

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

^б Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Россия

^с Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

^д Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: chernikova_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 17.08.2019 г.

После доработки 20.10.2019 г.

Принята к публикации 11.11.2019 г.

Методом полимеризации с обратимой передачей цепи под действием тритиокарбонатов впервые синтезированы сополимеры акрилонитрила и акриловой кислоты в растворе ДМСО с содержанием мономеров в реакционной смеси 40%. Используются различные режимы введения акриловой кислоты в реакцию. Это дает возможность получения сополимеров близкого среднего состава с разным распределением звеньев в цепи. Показано, что с увеличением доли акриловой кислоты в сополимере вклад ионного механизма циклизации возрастает, что способствует расширению температурного интервала циклизации и понижению интенсивности теплового потока. Уменьшение скорости введения акриловой кислоты в сополимеризацию и, как следствие, ее более равномерное распределение в цепи приводит к аналогичным эффектам и вызывает понижение энергии активации циклизации как по ионному, так и по радикальному механизму. Таким образом, использование механизма полимеризации с обратимой передачей цепи с дозированным введением сомономера позволяет регулировать свойства сополимера при его термической обработке.

DOI: 10.31857/S2308113920020084

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении нескольких десятилетий ведется активная разработка новых способов получения высокопрочных углеродных волокон на основе прекурсоров из сополимеров акрилонитрила (АН). С одной стороны, именно на основе ПАН-прекурсоров удалось получить высокомолекулярные и высокопрочные углеродные волокна, показатели которых заметно превышают характеристики волокон на основе пековых и целлюлозных прекурсоров [1–3]. С другой стороны, прочность производимых углеродных волокон на основе ПАН-прекурсоров еще далека от теоретических значений вследствие наличия в них дефектов и примесей [4].

Причинами возникновения дефектов могут быть, в частности, нарушения в молекулярной

структуре полимерных цепей: концевые группы макромолекул, разветвления, неоднородность макромолекул по ММ и по составу. Подобные дефекты можно минимизировать или даже устранить, используя радикальную полимеризацию с обратимой деактивацией цепи [5–10]. Благодаря обратимому обрыву и обратимой передаче цепи становится возможным задавать структуру полимерной цепи, молекулярно-массовые характеристики полимеров, концевые группы макромолекул, композиционную однородность сополимеров и подавлять побочные реакции передачи цепи на полимер.

Попытки применить различные варианты контролируемой полимеризации для синтеза узкодисперсного ПАН предпринимались с начала 2000-х годов и продолжаются до сих пор [11–32].

Использование для этой цели стабильных нитроксильных радикалов оказалось безуспешным — процесс ингибируется и образуются короткие олигомеры [11, 12]. Более перспективным оказалось применение полимеризации с обратимым переносом атома, хотя в первых работах удавалось получить лишь олигомерные продукты с $M_n < 10^4$ [13–19]. Результаты многочисленных исследований в данной области обобщены в обзоре [33]. Один из недостатков указанного метода — использование соединений металлов, способных повлиять на свойства ПАН-прекурсора при термообработке. Однако недавно появились работы, посвященные полимеризации акрилонитрила, в которой не применяют металлоорганические соединения (Metal-Free ATRP), где описано получение ПАН с $M_n \sim 4 \times 10^4$ [34]. Но в целом полимеризация с обратимым переносом атома пока остается неприменимой напрямую к мономерам, содержащим карбоксильные и амидные группы, благоприятно влияющим на циклизацию акрилонитрила [35, 36]. Данное обстоятельство существенно ограничивает использование этого метода.

Альтернативным вариантом является полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ), которая пригодна для контролируемого синтеза практически всех мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму [10]. На сегодняшний день именно с помощью ОПЦ-полимеризации удалось добиться наиболее впечатляющих успехов в контролируемом синтезе гомо- и сополимеров акрилонитрила, хотя первые исследования показывали возможность синтеза ПАН достаточно низкой ММ и с невысоким выходом [20, 21]. Например, несмотря на ингибирующие свойства дитиобензоатов, разработаны методы синтеза ПАН с $M_n > 10^5$ [22]. Удалось осуществить ОПЦ-полимеризацию не только в органических средах (ДМСО, ДМФА и т.д.), но и в 50%-ном водном растворе роданида натрия [37]. Под действием УФ-облучения был разработан метод синтеза ПАН с $M_n > 2 \times 10^5$ [38]. Высокомолекулярный ПАН и сополимеры акрилонитрила с метилакрилатом, итаконовой кислотой, метилметакрилатом, *n*-бутилакрилатом, 2-гидроксиэтилакрилатом и акриламидом были синтезированы путем использования *bis*-(тиобензоил)дисульфида и *bis*-(тиофенилацетоил)дисульфида в сочетании с ДАК [39]. Такое сочетание дисульфида и инициатора, по мнению авторов, позволяет получать *in situ* ОПЦ-агент. Применение ксантатов в водных средах и изменение механизма с ОПЦ на инифертерный привело к синтезу узкодисперсного ПАН с $M_n > 10^6$ [40]. Наряду с этим исследованы возможности контролируемого синтеза статистических бинарных и тройных сополимеров акрилонитрила в растворе и в массе [41–44]. В работе [30] авторы описали всю цепоч-

ку получения углеволокна от контролируемого синтеза сополимеров акрилонитрила с метилметакрилатом под действием тритиокарбонатов до формирования белого волокна и термолиза. Однако высоких прочностных характеристик углеволокна достичь не удалось.

Таким образом, в области контролируемой радикальной полимеризации акрилонитрила методом ОПЦ наблюдается значительный прогресс. Первые исследования свойств таких гомо- и сополимеров показали их существенные отличия от свойств аналогичных полимеров, полученных классической радикальной полимеризацией [45, 46].

Вместе с тем в большинстве исследований не уделяется внимание такому важному аспекту, как характер распределения сомономерных звеньев в макромолекулах и его влияние на свойства сополимеров в растворе, на формирование волокна и его дефектность, на процессы термоокислительной стабилизации. Очевидно, что взаимосвязь молекулярная структура цепи—свойства полимера должна играть если не решающую, то важную роль в получении качественного прекурсора.

Известно, что в ходе термоокислительной стабилизации спиральная конформация ПАН разрушается за счет образования лестничной планарной структуры, и в результате формируются короткие последовательности сопряженных структур, разделенные звеньями с непрореагировавшими нитрильными группами [47–49]. Введение сомономера может оказывать влияние как на исходную конформацию ПАН, так и на длину участков сопряжения. Вопрос о природе, количестве сомономера и характере его распределения в цепи для оптимизации процесса термоокислительной стабилизации остается открытым. Из общих соображений можно предположить, что этому отвечает равномерное распределение сомономера.

Первые попытки оценить влияние распределения звеньев были предприняты на примере метилакрилата (инертного мономера) [50] и *N*-изопропилакриламида (мономера, инициирующего циклизацию по ионному механизму) [51]. В первом случае использовали классическую радикальную полимеризацию и останавливали процесс на ранних конверсиях. Это позволило получить набор сополимеров, различающихся средней длиной последовательности звеньев акрилонитрила от ~13 до ~5. При увеличении содержания метилакрилата, т.е. уменьшении длины отрезка из звеньев акрилонитрила, уменьшается средняя длина сопряженной структуры, повышается энергия активации окисления и уменьшается содержание окисленных структур в сополимере, подвергнутом стабилизации. Степень циклизации изменяется не монотонно, и проходит через максимум при содержании метилакрилата в сополимере ~8 мас. %. Увеличение степени циклизации приводит к по-

вышению термической стабильности и коксового остатка в полимере.

Во втором случае сополимеры получали методом ОПЦ-полимеризации, вводя сомономер сразу в реакционную смесь или дозировано на протяжении реакции с выбранной скоростью. Авторы показали, что медленное введение N-изопропил-акриламида, с одной стороны, и его более высокая концентрация, с другой, способствуют понижению тепловыделения при циклизации и увеличению температурного интервала циклизации за счет смещения его начала в низкотемпературную область. В целом более равномерное распределение в цепи сомономера, ускоряющего циклизацию, повышает скорость циклизации и термостабильность полимера в инертной атмосфере при нагревании до 700°C.

Основываясь на этих данных, мы поставили своей целью провести систематическое исследование термического поведения сополимера акрилонитрила (АН) с другим сомономером, ускоряющим циклизацию, — акриловой кислотой (АК). Мономеры в выбранной нами паре существенно различаются по своей реакционной способности в сополимеризации. Вследствие существенно более высокой активности акриловой кислоты ($r_{AK} = 2.5$, $r_{АН} = 0.495$ [52]) было важно установить, можно ли получить сополимер с разным распределением звеньев АК в цепи и добиться заметного влияния на термическое поведение сополимеров. Для синтеза композиционно однородных сополимеров с регулируемым распределением звеньев в цепи в настоящей работе была использована ОПЦ-полимеризация.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилонитрил (99%) и акриловую кислоту (>99%) фирмы “Acros” очищали перегонкой по стандартной методике. ДАК перекристаллизовывали из этанола, хранили в темноте при -3°C ; безводный персульфат калия (ПСК, > 98%) фирмы “Aldrich” дополнительной очистке не подвергали. ОПЦ-агенты — S-(2-циан-2-пропил)-S-додецилтриптиокарбонат ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-SC(=S)S-C(CH}_3)_2\text{CN}$, ЦТК-1), 2-(додецилтиокарбонилтиоилтио)-2-метилпропионовую кислоту ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-SC(=S)S-C(CH}_3)_2\text{COOH}$, ЦТК-2) фирмы “Aldrich” и дибензилтриптиокарбонат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-SC(=S)S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, БТК) дополнительной очистке не подвергали. ДМСО (99%), ДМФА (99%), метанол фирмы “Fluka” перед использованием перегоняли.

Для проведения ОПЦ-полимеризации готовили раствор, содержащий заданное количество инициатора (ДАК или ПСК) и ОПЦ-агента (ЦТК-1, ЦТК-2 или БТК) в ДМСО. Затем добавляли АН и АК; суммарная массовая концентрация мономеров в растворе 40%. Мольное отношение АН и АК составляло 98 : 2, 95 : 5, 93 : 7 и 90 : 10.

При ампульном синтезе акриловую кислоту приливали к полученному раствору, разливали раствор по ампулам объемом 5 мл, подсоединяли к вакуумной установке и дегазировали до остаточного давления $\sim 5 \times 10^{-3}$ мм рт.ст. После этого ампулы отпаивали, помещали в термостат, разогретый до 80°C, и полимеризовали в течение 24 или 48 ч. Затем ампулы охлаждали в жидком азоте, вскрывали, содержимое разбавляли ДМСО. Полученный раствор высаживали при интенсивном перемешивании в воду, промывали на фильтре водой, а затем метанолом, и полимер сушили в вакууме.

При проведении полимеризации в трехгорлой колбе объемом 100 мл, снабженной верхнеприводным перемешивающим устройством с мешалкой якорного типа, акриловую кислоту вводили непрерывно во время синтеза в течение заданного времени. Для дозировки АК использовали шприцевой насос ВУЗ-810; скорость подачи АК составляла 0.16, 0.32 и 0.63 мл/ч на протяжении 12, 6 и 3 ч полимеризации соответственно. Приготовленные растворы заливали в колбу, продували аргоном (99.99%) в течение 15 мин, закрывали и погружали в баню, разогретую до определенной температуры. В заданное время отбирали пробы для определения конверсии, молекулярно-массовых характеристик и состава сополимеров. По окончании полимеризации реакционную смесь при необходимости разбавляли ДМСО, высаживали в избыток воды, сополимеры фильтровали, промывали водой и сушили при 60°C до постоянной массы.

Конверсию мономеров определяли гравиметрически.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров АН изучали методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе GPC-120 фирмы “PolymerLabs”. Анализ проводили при 50°C в ДМФА, содержащем 0.1 мас. % LiBr, со скоростью потока 1 мл/мин. Для разделения использовали две колонки PLgel 5 μm MIXED C ($M = (5 \times 10^2) - (1 \times 10^7)$). Для анализа приготавливали раствор полимера в элюенте с концентрацией полимера, не превышающей 1 мг/мл и не менее 0.7 мг/мл. ММ рассчитывали по стандартам ПММА; для полиакрилонитрила ММ пересчитывали, используя известные из литературы коэффициенты Марка-Куна-Хаувинка ($K_{\text{ПАН}} = 39.4 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.75$, $K_{\text{ПММА}} = 17.7 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.62$ [53]):

$$\lg M_{\text{ПАН}} = \frac{1 + \alpha_{\text{ПММА}}}{1 + \alpha_{\text{ПАН}}} \lg M_{\text{ПММА}} + \frac{1}{1 + \alpha_{\text{ПАН}}} \lg \frac{K_{\text{ПММА}}}{K_{\text{ПАН}}}$$

Для исследования сополимеров готовили 4%-ный раствор полимеров в ДМСО, наливали

его на стеклянную горизонтальную подложку и испаряли растворитель при 80°C до постоянной массы. Готовые пленки снимали с подложки и нарезали квадратные образцы размером 40 × 40 мм; толщина пленки составляла 10–15 мкм.

Тепловые эффекты, наблюдаемые при динамическом нагревании пленок сополимеров, исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре “Netzsch DSC 204” фирмы “Netzsch” (Германия) в атмосфере осушенного газа (воздух, аргон) при скорости потока 100 мл/мин в интервале 30–450°C со скоростью нагревания 5–20 град/мин в воздушной атмосфере и 10 град/мин в инертной атмосфере. Для проведения измерений брали приготовленную пленку массой 4–6 мг, помещали в стандартный алюминиевый тигель без крышки. Результаты обрабатывали с помощью программы Netzsch Proteus.

Состав пленок сополимеров ПАН изучали методом ИК-спектроскопии на ИК-фурье-спектрометре “Spectrum Two FT-IR Spectrometer” фирмы “PerkinElmer” в области 4000–400 см⁻¹. Для количественного определения состава сополимеров в ИК-спектрах использовали калибровочную зависимость, полученную по стандартным смесям гомополимеров АН и АК. Для этого готовили смеси ПАН и ПАК, содержащие 1–15 мас. % ПАК, растворяли в ДМСО, тщательно перемешивали и готовили пленки по методике, описанной выше. Затем регистрировали ИК-спектры стандартных образцов и строили калибровочную зависимость отношения интенсивности оптических полос A_{1735}/A_{2244} от мольного содержания ПАК, где A_{1735} отвечает интенсивности характеристических полос поглощения валентных колебаний C=O ($\nu_{C=O} = 1735$ см⁻¹) для АК и групп CN ($\nu_{CN} = 2244$ см⁻¹) для АН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор состава мономерной смеси

Одной из важнейших характеристик, определяющих свойства сополимеров АН как прекурсора углеродного волокна, является химический состав сополимера. С точки зрения процессов термоокислительной стабилизации включение в цепь сомономера с кислотной группой приводит к изменениям в механизме циклизации [54, 55]: наряду с радикальным механизмом, характерным для гомополимера АН, реализуется ионный механизм. Следствием этого является расширение температурного интервала циклизации и понижение интенсивности тепловыделения, что повышает степень циклизации и, как считается, положительно влияет на дальнейшую карбонизацию.

Было исследовано влияние состава мономерной смеси, концентраций инициатора и ОПЦ-агента и продолжительности полимеризации на

выход сополимера и его молекулярно-массовые характеристики (табл. 1). В качестве ОПЦ-агента использовали ЦТК-1, который является эффективным для виниловых мономеров [10]. Как следует из табл. 1, независимо от состава мономерной смеси образуется полимер с узким ММР: дисперсия \bar{D} по ММ при [ОПЦ] : [ДАК] = 5 составляет ~1.2. С уменьшением мольного отношения [ОПЦ] : [ДАК] до 2 дисперсия возрастает до 1.4–1.5, что обусловлено увеличением вклада реакций квадратичного обрыва макрорадикалов в образование цепей. Необходимо заметить, что сополимеры, полученные в аналогичных условиях в отсутствие ЦТК-1, характеризуются величиной $\bar{D} > 2$. Увеличение продолжительности полимеризации от 1 до 2 суток приводит лишь к небольшому повышению выхода полимера, что вполне естественно, поскольку период полураспада ДАК в этих условиях составляет ~90 мин [53], и концентрация инициатора после 24 ч полимеризации становится уже незначительной. ММ сополимеров возрастает с уменьшением концентрации ЦТК-1 в соответствии с уравнением $M_n \sim [M]_0/[ОПЦ]_0$, где $[M]_0$ и $[ОПЦ]_0$ – концентрация мономеров и ОПЦ-агента [10]. Согласно теоретическим расчетам, более 90 мол. % АК входит в сополимер к конверсии мономеров 50–60%. С точки зрения практического использования сополимеров АН и АК для получения ПАН-прекурсора необходимо, чтобы их ММ была выше 50×10^3 ; данному условию отвечает концентрация ЦТК-1, равная 10^{-3} моль/л.

Пленки полученных сополимеров были исследованы методом ДСК в динамическом режиме в инертной атмосфере и на воздухе. На рис. 1 приведены термограммы сополимеров, зарегистрированные в инертной атмосфере. Видно, что термограммы асимметричны, причем асимметрия усиливается по мере обогащения сополимера АК. При содержании АК 2 мол. % наряду с основным пиком в низкотемпературной области наблюдается плечо. С увеличением доли АК в сополимере его интенсивность возрастает, а основного пика – понижается. При содержании АК выше 7 мол. % плечо трансформируется в пик. Суммарно тепловой поток, отвечающий температуре максимума пика, уменьшается при повышении доли АК. Температурный интервал циклизации вначале резко возрастает при увеличении доли АК до 5 мол. %, а затем продолжает расширяться, но уже не так существенно (табл. 2). Эти эффекты проявляются ярче у полимеров более высокой ММ и вне зависимости от наблюдаемой конверсии мономеров (рис. 1в). Последнее вызвано более высокой реакционной способностью АК в сополимеризации с АН в органическом растворителе, что приводит к ее быстрому расходу на начальных стадиях процесса [52].

Таблица 1. Влияние условий синтеза на выход и молекулярно-массовые характеристики сополимеров

Образец, №	Мольное соотношение АН : АК	[ДАК]	[ЦТК-1]	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
		ммоль/л					
1	98 : 2	1.0	5	24	46.8	33.1	1.23
2		1.0	5	48	55.1	29.9	1.23
3		0.5	1	48	65.9	114.6	1.50
4	95 : 5	1.0	5	24	40.2	26.4	1.24
5		1.0	5	48	51.2	24.0	1.23
6		0.5	1	48	44.1	67.6	1.40
7	93 : 7	1.0	5	24	50.6	25.7	1.23
8		1.0	5	48	49.4	25.5	1.23
9		0.5	1	48	72.5	100.0	1.52
10	90 : 10	1.0	5	24	57.4	24.3	1.18
11		1.0	5	48	60.6	21.0	1.19
12		0.5	1	48	38.1	56.8	1.30

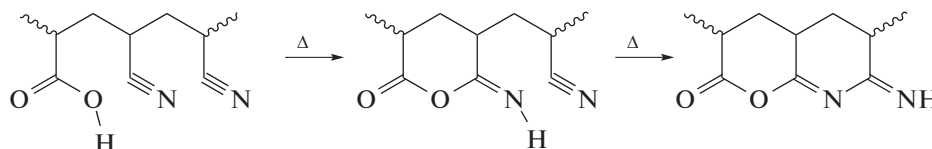
Таблица 2. Анализ термограмм сополимеров АН и АК разного состава, зарегистрированных в инертной атмосфере

Образец, №	Мольное соотношение АН : АК	$T_p, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H, \text{Дж/г}$	Тепловой поток*, Вт/г	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
1	98 : 2	278	690	8.1	14
2		281	—	7.9	15
3		280	480	5.7	13
4	95 : 5	278	630	2.8	61
5		282	—	3.7	31
6		280	570	2.8	51
7	93 : 7	284	520	2.3	58
8		286	—	1.3	57
9		272, 284	470	2.1, 1.7	60
10	90 : 10	274, 288	490	1.7, 1.6	66
11		275, 289	—	1.6, 1.6	66
12		272, 291	490	1.8, 1.4	73

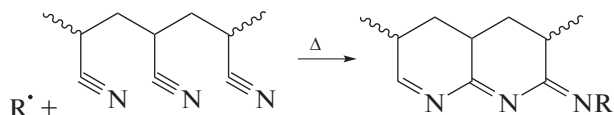
Примечание. Прочерк — значения не определяли. ΔT — ширина температурного интервала циклизации, т.е. разница температур окончания и начала циклизации.

*Значение теплового потока при температуре максимума пика.

Наблюдаемые явления связаны с конкуренцией двух механизмов циклизации — ионного, обусловленного наличием звеньев АК и реализующегося при более низких температурах,



и радикального при высоких температурах [56]



Тепловой эффект реакции циклизации немного понижается при увеличении доли АК в сополимере и составляет ~500–700 Дж/г.

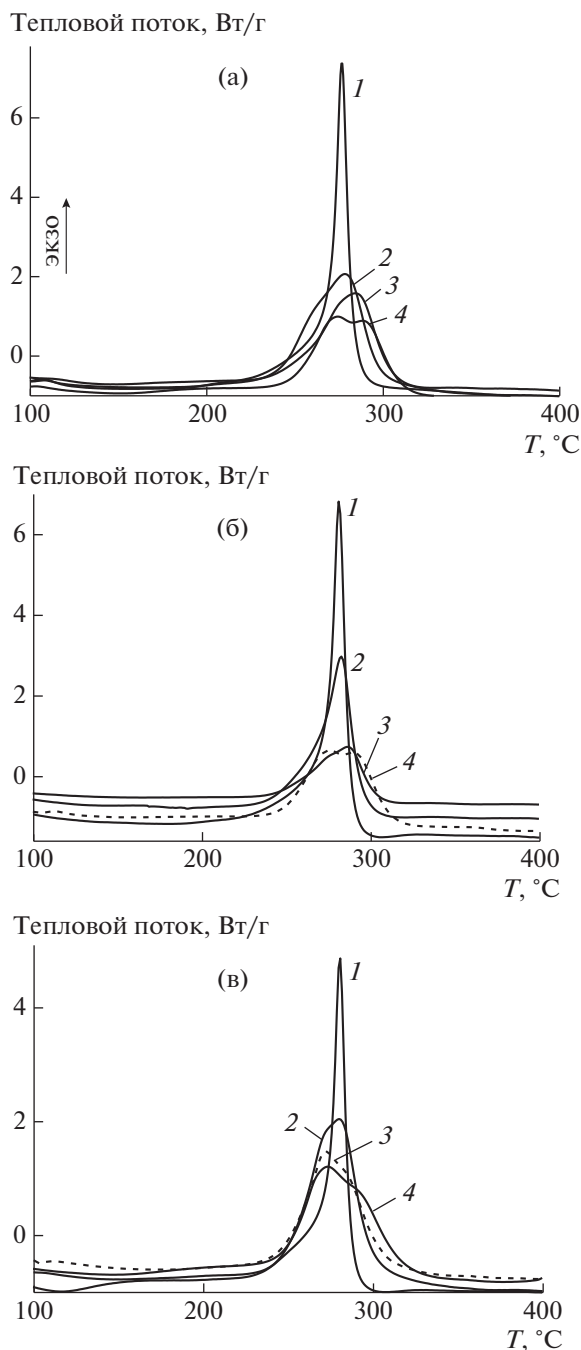


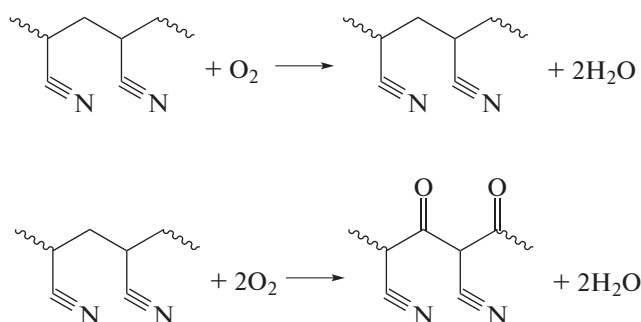
Рис. 1. Термограммы, зарегистрированные при скорости нагревания 10 град/мин в инертной атмосфере, сополимеров АН и АК, синтезированных под действием ЦТК-1 и ДАК при 80°C. Мольное соотношение АН : АК = 98 : 2 (1), 95 : 5 (2), 93 : 7 (3) и 90 : 10 (4); [ЦТК-1]₀ = 5 × 10⁻³ (а, б), 1 × 10⁻³ моль/л (в); [ДАК]₀ = 1 × 10⁻³ (а, б), 5 × 10⁻⁴ моль/л (в); продолжительность полимеризации 24 (а) и 48 ч (б, в).

Сопоставление полученных результатов с литературными данными [35] показывает, что в сополимерах, синтезированных методом ОПЦ, процессы циклизации протекают в более узком

температурном интервале и при более высоких температурах. Аналогичный результат наблюдали ранее для терполимеров АН, метилакрилата и итаконовой кислоты [43], а также для гомополимеров АН [29]. Это, по-видимому, связано с меньшей “дефектностью” полимеров, образующихся в условиях ОПЦ-процесса.

При нагревании сополимеров на воздухе на термограммах видны низкотемпературные (в области 220–270°C) и высокотемпературные пики (выше 300°C); их количество и относительная интенсивность зависят от содержания АК в сополимере и его ММ (рис. 2). Для сополимеров с $M < 3 \times 10^4$ (рис. 2а, 2б) при содержании АК до 5 мол. % виден широкий пик в интервале температур ~220–300°C с размытым плечом в низкотемпературной области, отвечающий реакциям циклизации и дегидрирования, и пики средней интенсивности выше 300°C, соответствующие процессам окисления. С повышением мольной доли АК плечо трансформируется в отдельный пик за счет резкого возрастания интенсивности тепловыделения, а тепловой поток, отвечающий остальным пикам, увеличивается незначительно. Для сополимеров с более высокой ММ на термограммах можно различить низко- и высокотемпературный пики, причем первый из них с повышением содержания АК в сополимере смещается в область низких температур и растет по интенсивности (рис. 2в).

Механизм термоокислительной стабилизации является предметом длительных дискуссий [55, 57–60]. Не вызывает сомнений, что в присутствии кислорода кроме циклизации (в случае сополимеров АН и АК по ионному и радикальному механизмам) протекают также реакции дегидрирования и окисления [59, 61]:



Однако соотношение скоростей этих процессов и температурный интервал их реализации, по-видимому, зависят от природы используемых сомономеров и метода получения ПАН. Например, для гомополимера АН, характеризующегося радикальным механизмом циклизации, часто наблюдается один широкий экзотермический высокотемпературный пик, отвечающий наложению процессов циклизации, дегидрирования и окисления. В случае сополимера АН с кислотным

сомономером ионный механизм циклизации реализуется при более низкой температуре, вследствие чего на кривых появляется низкотемпературный пик [59].

При сравнении термограмм сополимеров АН и АК, полученных методом ОПЦ и обычной радикальной сополимеризацией в ДМФА [35], видны отличия. Они проявляются в том, что в исследуемых образцах с повышением содержания АК интенсивность низкотемпературного пика резко возрастает и, как следствие, увеличивается общий тепловой эффект (табл. 3). В сополимерах, синтезированных классической радикальной сополимеризацией, с ростом содержания АК экзотермы становятся менее выраженными и тепловой эффект понижается. Причиной этого могут быть разница в ММР и композиционной однородности образцов.

Для анализа энергий активации процессов, отвечающих пикам I и II, были получены термограммы пленок на воздухе при разных скоростях нагревания. Как видно, на рис. 3а с повышением скорости нагрева кривые смещаются в область высоких температур, их площадь и интенсивности теплового потока в максимуме пиков возрастают. На рис. 3б и 3в приведены типичные зависимости, полученные при обработке экспериментальных данных в координатах уравнений Kissinger [62] (1а) и Ozawa [63] (1б), анализ которых позволяет оценить энергию активации наблюдаемых экзотермических процессов (табл. 3):

$$-\frac{E_a}{R} = \frac{d \left[\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right) \right]}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)}, \quad (1a)$$

$$-\frac{E_a}{R} = 2.15 \frac{d(\lg \phi)}{d(1/T_p)} \quad (1б)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, T_p – температура экзотермического пика (К), ϕ – скорость нагревания (град/мин). Предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса из данных ДСК рассчитывают по уравнению

$$A = \frac{\phi E_a e^{E_a/RT_p}}{RT_p^2} \quad (2)$$

Видно, что результаты обработки экспериментальных данных обоими методами дают хорошее соответствие. С повышением содержания АК в сополимере изменяется соотношение энергий активации процессов, отвечающих первому и второму пику. Можно предположить, что это связано с ростом доли ионного механизма циклизации, реализующегося при более низких температурах, и характеризующегося более низкой

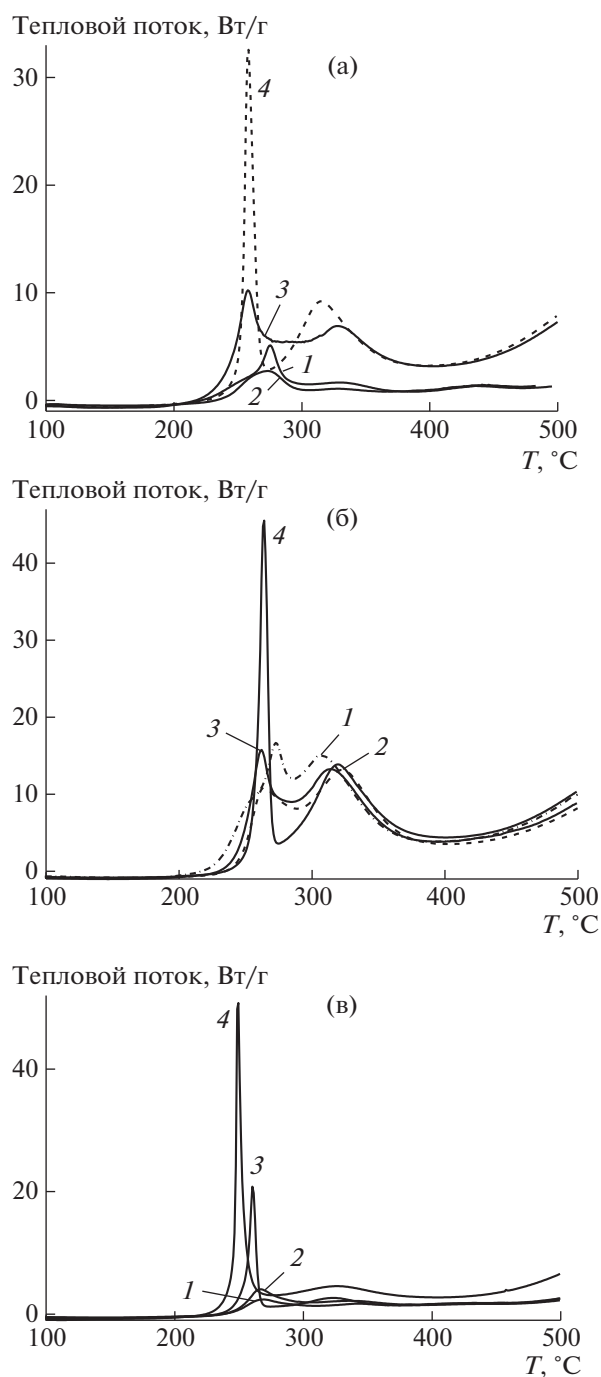


Рис. 2. Зарегистрированные на воздухе термограммы сополимеров АН и АК, синтезированных под действием ЦТК-1 и ДАК при 80°С. Мольное соотношение АН : АК = 98 : 2 (1), 95 : 5 (2), 93 : 7 (3) и 90 : 10 (4): [ЦТК-1]₀ = 5 × 10⁻³ (а, б), 1 × 10⁻³ моль/л (в); [ДАК]₀ = 1 × 10⁻³ (а, б), 5 × 10⁻⁴ моль/л (в); продолжительность полимеризации 24 (а) и 48 ч (б, в).

энергией активации, чем циклизация по радикальному механизму [59]. Уменьшение величины A на ~6 порядков величины для процесса II указывает на увеличение молекулярности протекающих реакций.

Таблица 3. Анализ термограмм сополимеров АН и АК разного состава, зарегистрированных на воздухе при разной скорости нагревания

Мольное соотношение АН : АК	Метод Kissinger				Метод Ozawa				$-\Delta H^*$, Дж/г
	пик I		пик II		пик I		пик II		
	E_a , кДж/моль	A	E_a , кДж/моль	A	E_a , кДж/моль	A	E_a , кДж/моль	A	
98 : 2	188	5.1×10^{11}	104	8.9×10^5	184	4.2×10^{11}	106	1.8×10^6	2305
95 : 5	143	5.0×10^{11}	95	8.0×10^5	142	4.2×10^{11}	98	1.6×10^6	770
93 : 7	157	1.4×10^{12}	116	9.8×10^5	160	1.1×10^{12}	121	2.0×10^6	5780
90 : 10	116	1.0×10^{12}	157	1.4×10^6	117	8.3×10^{11}	156	2.9×10^6	4800

*Определено при скорости нагревания 5 град/мин.

С повышением содержания АК энергия активации меняется немонотонно; аналогичное наблюдение было сделано для сополимеров АН и метилакрилата [50]. Анализ литературы показывает существенный разброс в значениях энергии активации для одних и тех же полимеров [35, 43, 46, 59, 61]. Тем не менее, для сополимеров с кислотными группами характерна общая тенденция понижения энергии активации при увеличении доли кислотного сомономеров в цепи. Полученные нами значения энергии активации выше, чем для сополимеров АН с итаконовой кислотой [35, 59], но близки к значению для сополимера с АК, полученному в ДМФА [35].

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что при содержании АК в сополимере выше ~7 мол. % вклад низкотемпературной ионной циклизации становится достаточно заметным. В результате происходит уширение температурного интервала протекающих экзотермических реакций и, что более существенно, понижение интенсивности теплового потока при температуре максимума пика. Это позволило выбрать для дальнейших исследований систему с содержанием АК в мономерной смеси 7 мол. %.

Выбор условий для масштабирования синтеза

Реализация синтеза сополимеров заданного состава на практике требует поиска оптимальных условий, т.е. выбор подходящего ОПЦ-агента и инициатора, их концентраций и температуры для достижения приемлемой конверсии мономера в течение заданного времени.

На рис. 4 приведены зависимости конверсии мономеров от времени для сополимеризации АН и АК (АН : АК = 93 : 7 мол. %) в ДМСО под действием ОПЦ-агентов в разных условиях. Оказа-

лось, что при масштабировании синтеза¹ сополимеризация под действием ЦТК-1 и ДАК (опыт 9) протекает с более низкой скоростью, чем в ампульных экспериментах; близкий результат был получен и при использовании ЦТК-2. Вероятной причиной этого может быть изменение теплообмена в реакционной среде и, как следствие, скорости иницирования. Увеличение концентрации ДАК до 10^{-3} моль/л в случае ЦТК-2 приводит к повышению скорости и достижению предельной конверсии ~45% в течение 8–10 ч (рис. 4а, кривая 1). При переходе к непрерывному способу введения АК в реакционную смесь в течение 4 ч выход полимера заметно уменьшается (кривая 2). Однако в обоих случаях наблюдается приемлемый контроль молекулярно-массовых характеристик сополимеров (рис. 5).

Для повышения предельной конверсии мономера мы воспользовались приемом, описанным нами ранее [43], – понижением температуры синтеза и переходом к ПСК для обеспечения той же скорости иницирования, что и в случае ДАК при 80°C (рис. 4б). Это позволило увеличить скорость полимеризации и сохранить удовлетворительный контроль ММР сополимеров при $[ПСК]_0 = [ЦТК-2]_0 = 10^{-3}$ моль/л. Двукратный мольный избыток ПСК по сравнению с ЦТК-2 способствует не только повышению скорости, но и образованию “мертвых” цепей за счет квадратичного обрыва макрорадикалов и приводит к увеличению дисперсии \bar{D} сополимеров по ММ (рис. 5б). Напротив, уменьшение концентрации инициатора вызывает существенное понижение скорости полимеризации.

¹ В этом и последующем экспериментах объем реакционной смеси был увеличен на порядок по сравнению с ампульными экспериментами.

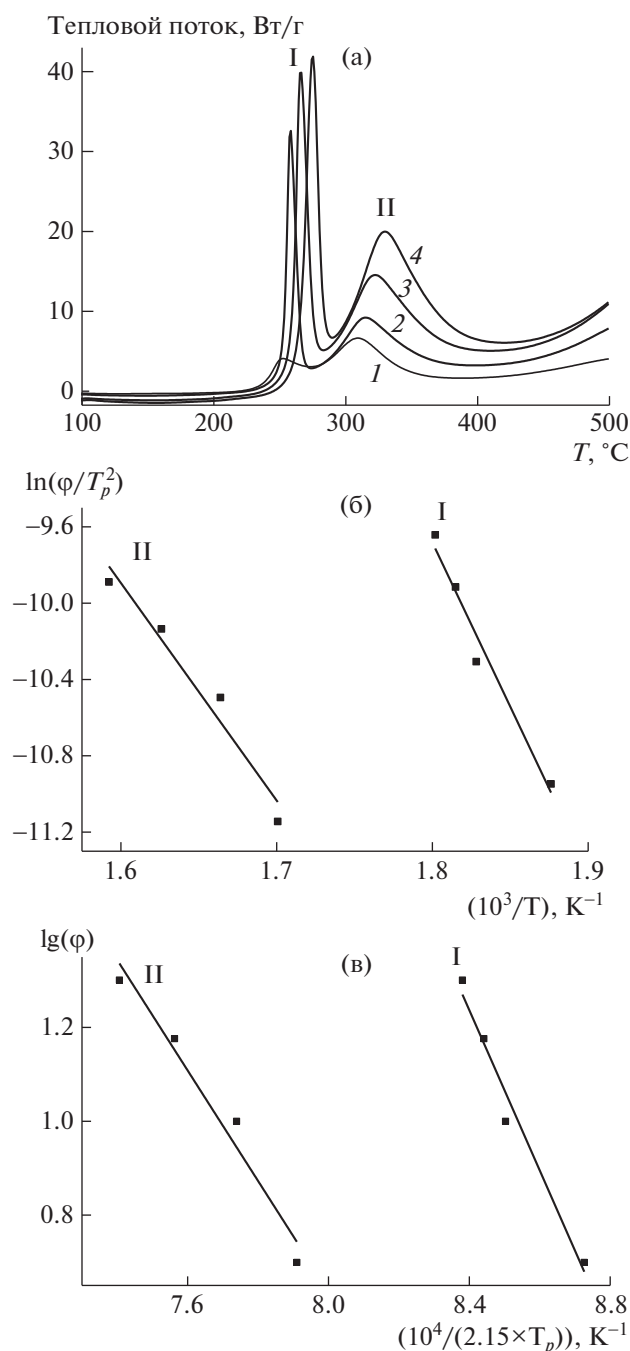


Рис. 3. Зарегистрированные на воздухе термограммы образца 10 со скоростью сканирования 5 (1), 10 (2), 15 (3) и 20 град/мин (4) (а), а также результаты обработки термограмм образца 10 в координатах уравнений (1а) (б) и (1б) (в). Римские цифры на рис. 3б и 3в соответствуют пикам на рис. 3а.

Наконец, при постоянной концентрации ПСК и ОПЦ-агента было исследовано влияние природы уходящей группы ОПЦ-агента на закономерности сополимеризации (рис. 4в, рис. 5). Видно, что скорость реакции изменяется в ряду ЦТК-1 < ЦТК-2 < БТК, а контроль молекулярно-массо-

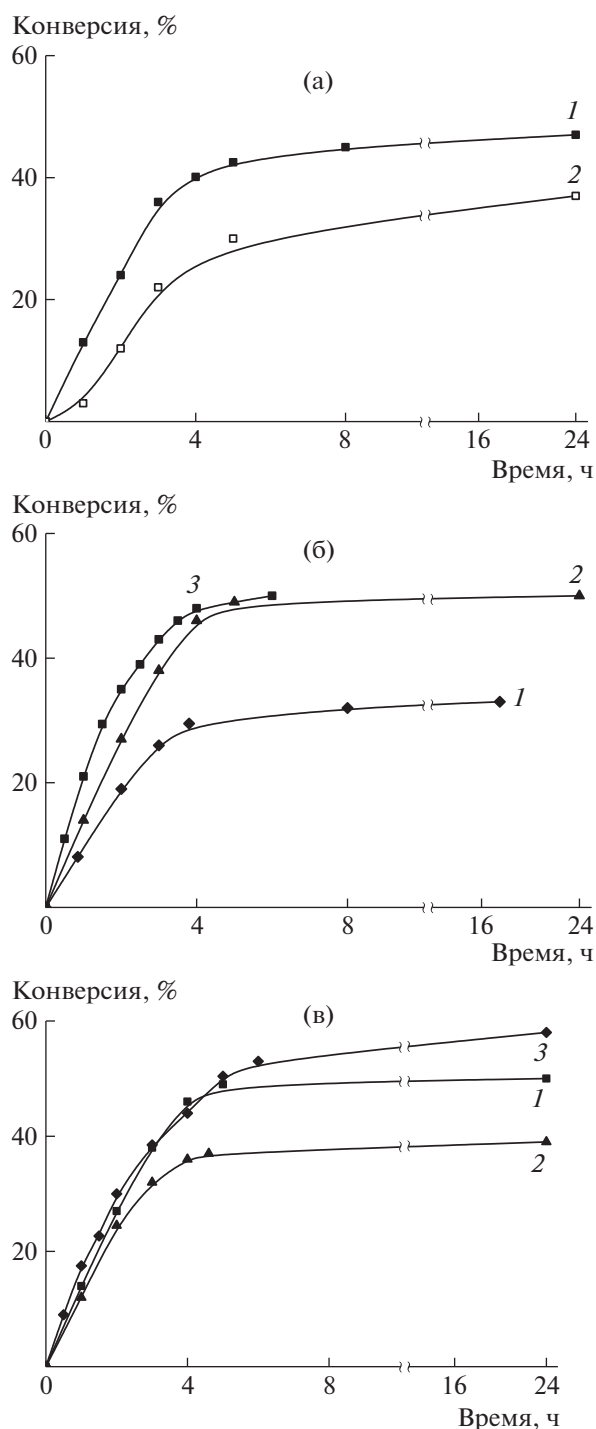


Рис. 4. Зависимость конверсии от времени сополимеризации АН и АК (7 мол. %). а: $[ЦТК-2]_0 = [ДАК]_0 = 10^{-3}$ моль/л в ДМСО; 80°C; единовременный (1) и непрерывный (2) способ введения АК; б: 10^{-3} моль/л ЦТК-2 и ПСК в ДМСО при 55°C; $[ПСК]_0 \times 10^3 = 0.5$ (1), 1 (2) и 2 моль/л (3); в: 10^{-3} моль/л ОПЦ-агента и 10^{-3} моль/л ПСК в ДМСО при 55°C, ОПЦ-агент: ЦТК-2 (1), ЦТК-1 (2) и БТК (3).

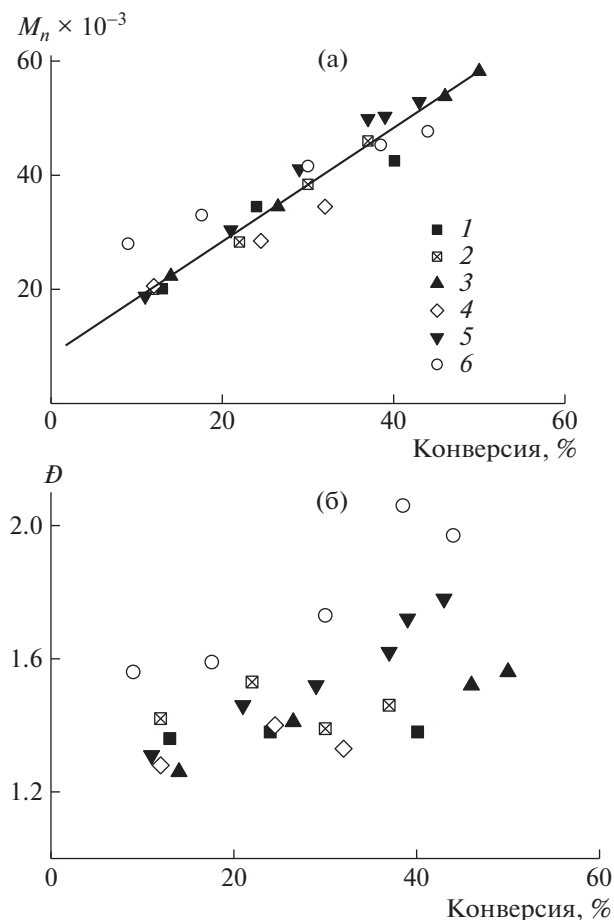


Рис. 5. Зависимости M_n (а) и дисперсии D (б) сополимеров от конверсии мономеров при сополимеризации АН и АК (7 мол. %) в ДМСО при 80 (1, 2) и 55 °С (3–6) в присутствии ДАК (1, 2) и ПСК (3–6), ЦТК-2 (1, 2, 3, 5), ЦТК-1 (4), и БТК (6). $[OПЦ-агент]_0 = 10^{-3}$ моль/л; $[инициатор]_0 = 10^{-3}$ (1–4, 6) и 2×10^{-3} моль/л (5); одновременный (1, 3–6) и непрерывный (2) способ введения АК.

вых характеристик изменяется в обратном ряду БТК < ЦТК-2 < ЦТК-1. Таким образом, оптимальным для синтеза является выбор эквимольного соотношения ПСК и ЦТК-2 и проведение сополимеризации при 55 °С. Только в этом случае удастся получить сополимер с $M_n > 50 \times 10^3$ и более узким ММР, чем в обычной радикальной полимеризации.

Влияние распределения звеньев в цепи на термическое поведение сополимеров

Закономерности ОПЦ-сополимеризации с разным режимом введения мономеров. Для выбранной системы АН : АК = 93 : 7 мол. %, $[ПСК]_0 = [ЦТК-2]_0 = 10^{-3}$ моль/л было изучено влияние скорости введения АК в полимеризацию на кинетику

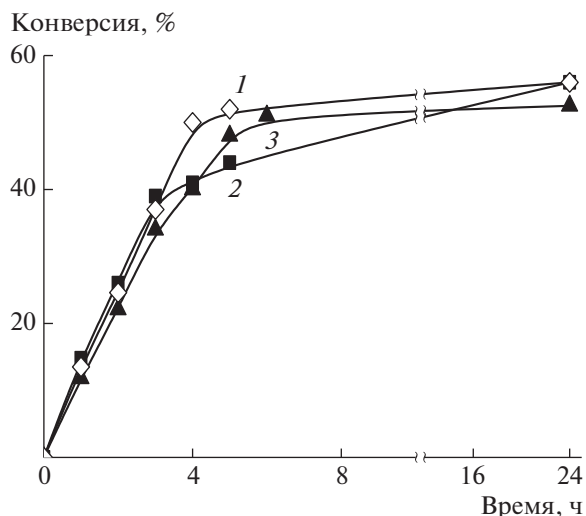


Рис. 6. Зависимость конверсии от времени сополимеризации АН и АК (7 мол. %) в присутствии $[ПСК]_0 = [ЦТК-2]_0 = 10^{-3}$ моль/л при 55 °С при непрерывном способе введения АК со скоростью 0.63 (1), 0.32 (2) и 0.16 мл/ч (3) в течение 3, 6 и 12 ч соответственно.

тику и ММР продуктов сополимеризации. Как видно на рис. 6, способ введения АК существенно не влияет на скорость сополимеризации, что естественно при общем низком содержании АК в мономерной смеси (до 7 мол. %). Сополимеры, образующиеся во всех исследованных системах, характеризуются унимодальным ММР, и с ростом конверсии мономеров кривые ГПХ последовательно сдвигаются в область высоких ММ (рис. 7). В выбранных условиях M_n линейно растет с повышением конверсии мономеров, дисперсия D также увеличивается (рис. 8), но даже на предельных конверсиях она ниже, чем в случае классической радикальной полимеризации.

Таким образом, независимо от способа и скорости введения АК в полимеризацию реализуется ОПЦ-механизм.

Поскольку АК более активна в сополимеризации с АН, она быстро расходуется в начале процесса (рис. 9а, кривая 1). Основываясь на конечной модели роста в сополимеризации, можно рассчитать, как изменяется средняя длина $\langle N_{АН} \rangle_n$ последовательности звеньев АН в цепи с увеличением конверсии мономеров (кривая 2) [50–52]. Видно, что макромолекулы, образующиеся в ОПЦ-процессе, имеют градиентное строение, т.е. распределение звеньев АК в сополимере неравномерное и по мере расходования АК увеличивается длина отрезка цепи из звеньев АН.

Использование разных режимов и варьирование скорости введения АК в сополимеризацию позволяет регулировать распределение звеньев в

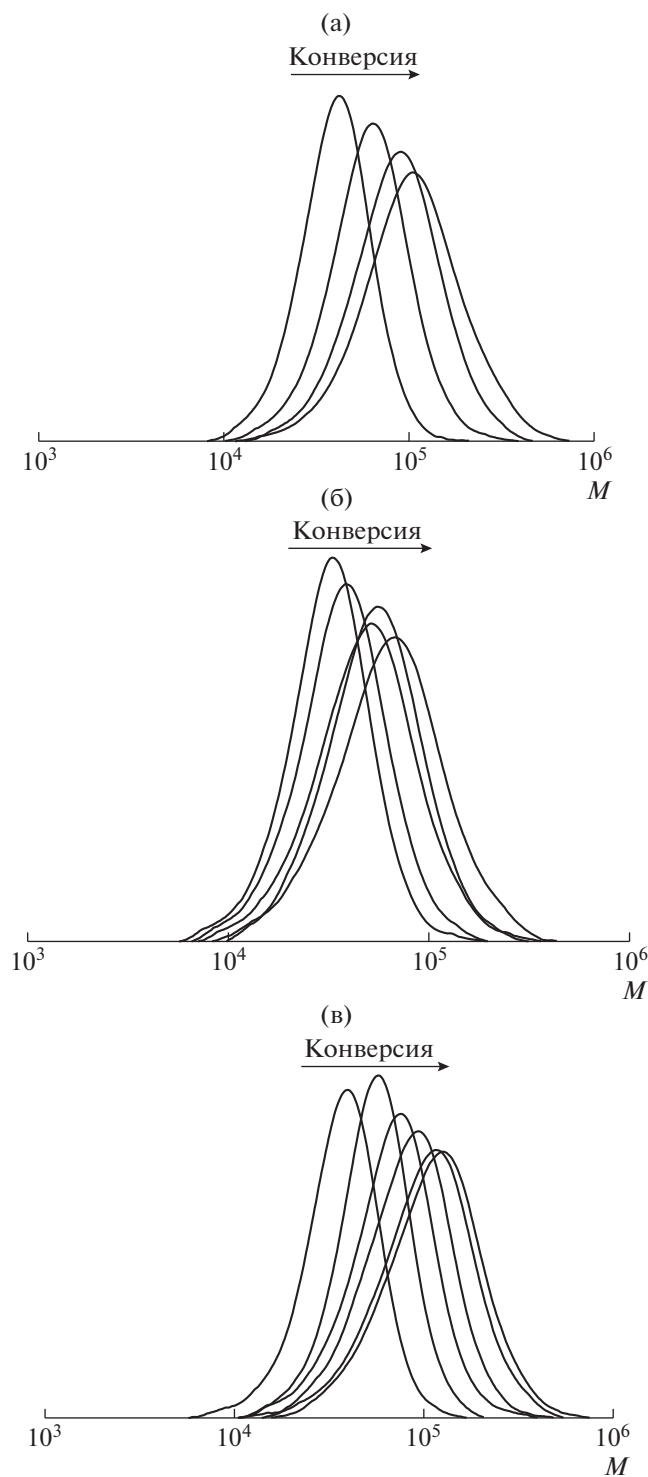


Рис. 7. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ сополимеров АН и АК, полученных на разной конверсии в присутствии $[ПСК]_0 = [ЦТК-2]_0 = 10^{-3}$ моль/л при 55°C при непрерывном способе введения АК со скоростью 0.63 (а), 0.32 (б) и 0.16 мл/ч (в).

цепи (рис. 9б). При уменьшении скорости введения АК в сополимеризацию изменение среднего

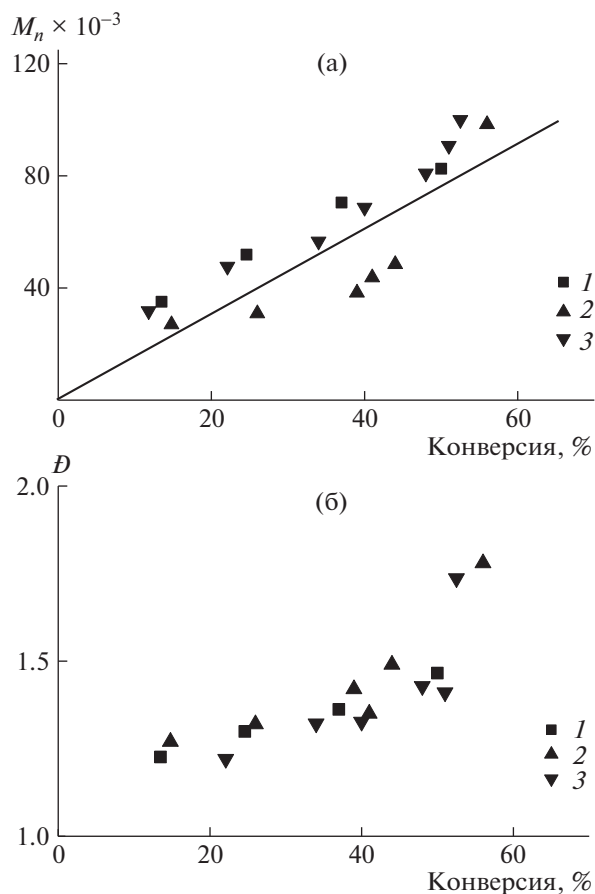


Рис. 8. Зависимости M_n (а) и дисперсии D (б) сополимеров АН и АК от конверсии мономеров при сополимеризации в присутствии $[ПСК]_0 = [ЦТК-2]_0 = 10^{-3}$ моль/л при 55°C при введении АК со скоростью 0.63 (1), 0.32 (2) и 0.16 мл/ч (3).

состава сополимера наблюдается при более высоких конверсиях мономера.

Термическое поведение сополимеров с разной микроструктурой цепи. На основании полученных результатов были синтезированы три образца на предельных конверсиях мономеров и исследовано их термическое поведение. Характеристики сополимеров приведены в табл. 4.

На рис. 10а приведены термограммы сополимеров в инертной атмосфере. В этих условиях протекает исключительно циклизация АН. Видно, что, несмотря на близкие значения среднего состава и ММ, термическое поведение образцов различается. Это проявляется в разном соотношении интенсивностей теплового потока в максимумах температурных пиков (табл. 5). Так, увеличение времени введения АК в сополимеризацию приводит к повышению интенсивности высокотемпературного пика, отвечающего ради-

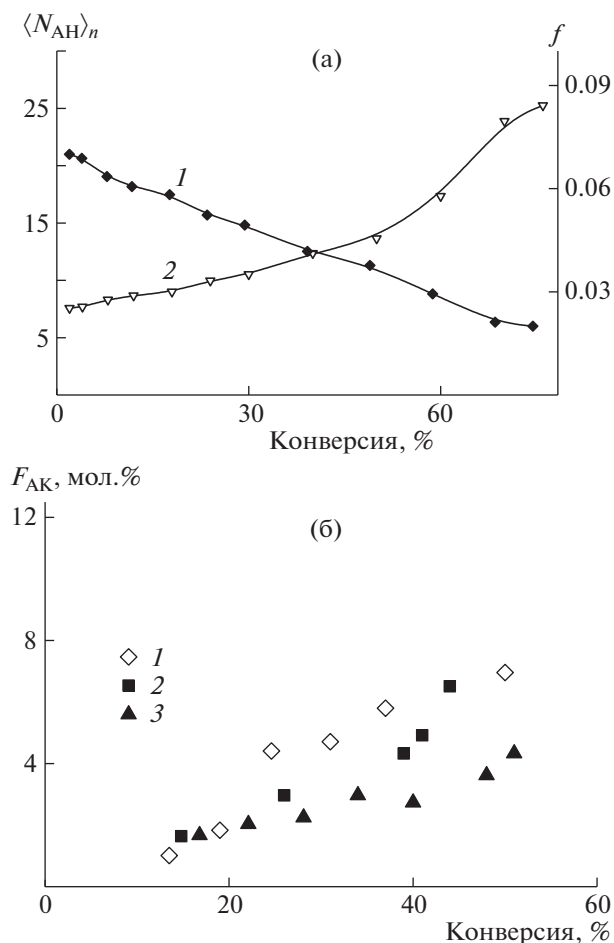


Рис. 9. Теоретические значения мольной доли АК в мономерной смеси (1), средней длины $\langle N_{AN} \rangle_n$ последовательности звеньев АН в цепи (2) (а), а также зависимость средней мольной доли АК в сополимерах, образующихся при введении АК со скоростью 0.63 (1), 0.32 (2) и 0.16 мл/ч (3) (б).

кальному механизму циклизации. Это хорошо согласуется с высказанными соображениями об увеличении длины последовательности звеньев АН. Напротив, следствием более высокой скоро-

Таблица 4. Характеристики сополимеров АН и АК, полученных при разных режимах введения АК в полимеризацию

Образец, №	Скорость введения АК, мл/ч	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}	F_{AK} , мол. %
1	0.63	83	1.47	11.2
2	0.32	98	1.80	10.8
3	0.16	90	1.41	10.5

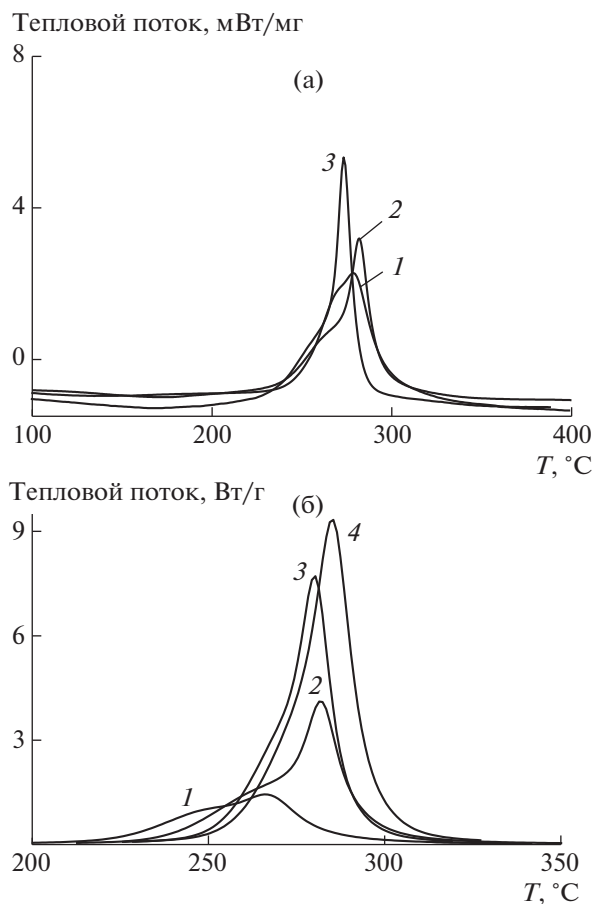


Рис. 10. Зарегистрированные в инертной атмосфере термограммы сополимеров АН и АК при скорости нагревания 10 град/мин (а) и образца 2 (табл. 4) при скорости нагревания 5 (1), 10 (2), 15 (3) и 20 град/мин (4) (б). На рис. 10а номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 4.

сти введения АК в реакцию является увеличение вклада ионного механизма циклизации и общее понижение суммарного теплового потока в максимумах температурных пиков.

Более подробный анализ термограмм, зарегистрированных при разной скорости нагревания образцов (рис. 10б), позволил оценить энергию активации низкотемпературной и высокотемпературной циклизации (табл. 5). Видно, что энергия активации ионной циклизации и предэкспоненциальный множитель A меньше, чем для циклизации по радикальному механизму. Более низкое значение энергии активации ионной циклизации описано в литературе для кислотных сомономеров и характерно, например, для сополимеров АН с итаконовой кислотой [59]. Порядок величины A позволяет косвенно судить о молекулярности реакции. Так, значение $A \approx 10^{14}$ характерно для мономолекулярных реакций, а $A \approx$

Таблица 5. Анализ термограмм сополимеров АН и АК с разным распределением звеньев, зарегистрированных в инертной атмосфере

Образец, №	$T_p, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H^*,$ Дж/г	Тепловой поток, Вт/г	Метод Kissinger				Метод Ozawa			
				пик I		пик II		пик I		пик II	
				$E_a,$ кДж/моль	A	$E_a,$ кДж/моль	A	$E_a,$ кДж/моль	A	$E_a,$ кДж/моль	A
1	268, 278	672	2.6, 3.3	135	2.3×10^7	159	1.2×10^{14}	133	4.06×10^7	157	6.3×10^{13}
2	260, 282	651	1.2, 3.9	98	2.4×10^7	169	1.3×10^{14}	100	4.30×10^7	166	7.3×10^{13}
3	268, 280	672	1.1, 6.0	94	3.6×10^7	109	1.6×10^{14}	96	6.60×10^7	110	8.8×10^{13}

*Определено при скорости нагревания 5 град/мин.

$\approx 10^7-10^9$ – для тримолекулярных. Уменьшение скорости введения АК в полимеризацию приводит к понижению энергии активации ионной циклизации и незначительному увеличению предэкспоненты, в то время как энергия активации радикальной циклизации сначала несколько возрастает, а затем снижается, при этом предэкспонента слабо увеличивается. Таким образом, разное распределение звеньев АК в сополимере, которое задается скоростью введения АК в ОПЦ-сополимеризацию, влияет на скорость ионной и радикальной циклизации. Можно предположить, что АК выполняет одновременно несколько функций: инициатор циклизации, фрагмент, нарушающий регулярную последовательность зве-

ньев АН и меняющий конформацию ПАН и его кристалличность, а также ограничитель роста цепи сопряжения. Эти факторы могут благоприятно влиять на процесс циклизации, и чем равномернее распределена АК, тем сильнее будут проявляться эти эффекты.

На рис. 11 приведены термограммы этих же полимеров на воздухе, а в табл. 6 – результаты их обработки. Видно, что поведение сополимеров на воздухе близкое. При уменьшении скорости введения АК в сополимеризацию экзотерма незначительно сдвигается в область высоких температур, и ее тепловой эффект понижается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе впервые показана возможность образования узкодисперсных сополимеров АН и АК полимеризацией по механизму ОПЦ в растворе ДМСО. Установлено, что ОПЦ-механизм реализуется как при одновременном введении мономеров в сополимеризацию, так и при дозированном введении АК в реакционную смесь. В последнем случае образуются сополимеры с разным распределением звеньев в цепи.

На термическое поведение сополимеров влияет не только их состав, но и характер распределения мономеров в цепи.

Вклад ионного механизма в циклизацию возрастает как при повышении содержания АК в сополимере, так и при уменьшении скорости введения АК в сополимер, т.е. при ее более равномерном распределении. Это приводит к расширению температурного интервала циклизации и понижению интенсивности теплового потока.

Проведенные исследования позволили предложить новый вариант регулирования свойств сополимера АН и АК при его термической обработ-

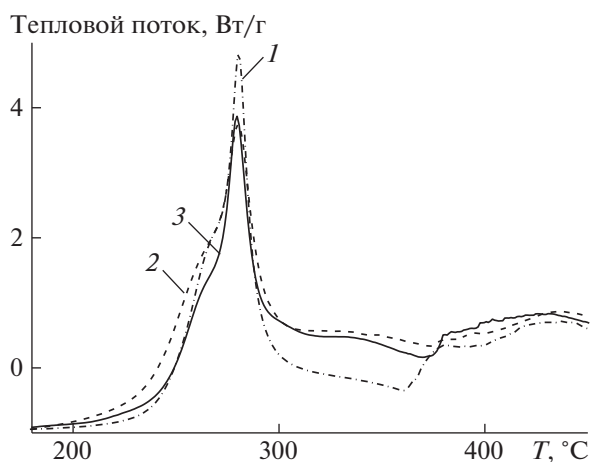


Рис. 11. Зарегистрированные на воздухе термограммы сополимеров АН и АК при нагревания 10 град/мин. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 4.

Таблица 6. Анализ термограмм сополимеров АН и АК, зарегистрированных на воздухе

Образец, №	T_p , °С	$-\Delta H$, Дж/г	Тепловой поток, Вт/г
1	261, 280	874	2.1, 5.4
2	261, 280	879	1.6, 3.8
3	262, 280	792	1.6, 4.2

ке — сочетание механизма ОПЦ с дозированным введением сомономера в полимеризацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-17004-мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chung D.D.L. // Carbon Fiber Composites. Boston; London; Oxford; Singapore; Sydney; Toronto; Wellin: Butterworth—Heinemann, 1994.
2. Huang X. // Materials. 2009. V. 2. P. 2369.
3. Edie D.D. // Carbon. 1998. V. 36. P. 345.
4. Chand S. // J. Mater. Sci. 2000. V. 5. P. 1303.
5. Shipp D.A. // Polym. Rev. 2011. V. 51. № 2. P. 99.
6. Reversible Deactivation Radical Polymerization: Mechanisms and Synthetic Methodologies/ Ed. by K. Matyjaszewski, H. Gao, B.S. Sumerlin, N.V. Tsarevsky. ACS Symp. Ser. Washington, 2018.
7. Destarac M. // Polym. Chem. 2018. V. 9. P. 4947.
8. Klumperman B. // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Wiley, 2015.
9. Vinciguerra D., Tran J., Nicolas J. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 228.
10. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // Aust. J. Chem. 2012. V. 65. P. 985.
11. Benoit D., Chaplinski V., Braslau R., Hawker C.J. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 3904.
12. Maric M., Consolante V. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 127. № 5. P. 3645.
13. Sawamoto M., Kamigaito M., Ando T. // Chem. Revs. 2001. V. 101. P. 3689.
14. Pietrasik J., Dong H. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 19. P. 6384.
15. Mishima E., Yamago S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2012. V. 50. P. 2254.
16. An Q.F., Qian J.W., Yu L.Y., Luo Y., Liu X. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 1973.
17. Matyjaszewski K., Jo S.M., Paik H., Gaynor S.G. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 6398.
18. Matyjaszewski K., Jo S.M., Paik H., Shipp D.A. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 6431.
19. Lazzari M., Chiantore O., Mendichi R., López-Quintela M.A. // Macromol. Chem. Phys. 2005. V. 206. P. 1382.
20. Tang C., Kowalewski T., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 8587.
21. Dong H., Tang W., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 2974.
22. An Q.F., Qian J.W., Gao C.J. // Chinese Chem. Lett. 2006. V. 17. № 3. P. 365.
23. Fan D., He J., Xu J., Tang W., Liu Y., Yang Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 2260.
24. Jiang H., Zhang L., Qin J., Zhang W., Cheng Z., Zhu X. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2012. V. 50. P. 4103.
25. Li A., Wang Y., Liang H., Lu J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 2376.
26. Hou C., Qu R., Ying L., Wang C.W. // J. Appl. Polym. Sci. 2006 V. 99. P. 32.
27. Hou C., Qu R.J., Ji C.N., Wang C.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 219.
28. Hou C., Chunnuan J., Rongjun Q., Wang C., Sun C., Zhou W., Yu M. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 105. P. 1575.
29. Moskowitz J.D., Abel B.A., McCormic C.L., Wiggins J.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. № 4. P. 553.
30. Spörl J., Hermanutz F., Buchmeiser M. // Int. Fiber J. 2014. V. 28. P. 24.
31. Xu Y., Sun J., Chen H., Bai L. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 58393.
32. Xu Y., Sun J., Chen H., Bai L. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 37780.
33. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. // Успехи химии. 2015. V. 84. № 7. P. 712.
34. Pan X., Lamson M., Yan J., Matyjaszewski K. // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 192.
35. Bahrami S.H., Bajaj P., Sen K. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. P. 685.
36. Hou C., Qu R., Qu W., Ying L. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 101. P. 1511.
37. Kopeć M., Krys P., Yuan R., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 16. P. 5877.
38. Li J., Ding C., Zhang Z., Zhu J., Zhu X. // React. Funct. Polymers. 2017. V. 113. P. 1.
39. Liu X.H., Zhang G.B., Li B.X., Bai Y.G., Pan D., Li Y.S. // Eur. Polym. J. 2008. V. 44. № 4. P. 1200.
40. Carmean R.N., Becker T.E., Sims M.B., Sumerlin B.S. // Chem. 2017. V. 2. P. 93.
41. Chernikova E.V., Poteryaeva Z.A., Plutalova A.V. // Polymer Science. B. 2014. V. 56. № 2. P. 109.
42. Chernikova E.V., Kishilov S.M., Plutalova A.V., Kostina Yu.V., Bondarenko G.N., Baskakov A.A., Il'in S.O., Nikolaev A.Yu. // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 5. P. 553.
43. Chernikova E.V., Toms R.V., Prokopov N.I., Duflo V.R., Plutalova A.V., Legkov S.A., Gomyak V.I. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 1. P. 28.
44. Spörl J.M., Ota A., Beyer R., Lehr T., Müller A., Hermanutz F., Buchmeiser M.R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2014. V. 52. P. 1322.
45. Kaur J., Millington K., Cai J.Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. P. 1.
46. Moskowitz J.D., Wiggins J.S. // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 125. P. 76.

47. *Gribanov A.V., Sazanov Y.N.* // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. P. 919.
48. *Coleman M.M., Petcavich R.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 821.
49. *Devasia R., Nair C.P.R., Sivadasan P., Katherine B.K., Ninan K.N.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. P. 915.
50. *Hao J., Liu Y., Lu C.* // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 147. P. 89.
51. *Moskowitz J.D., Wiggins J.S.* // Polymer. 2016. V. 84. P. 311.
52. *Hou C., Sun C.F., Ying L., Wang C.G.* // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 96. P. 483.
53. Polymer Handbook/ Ed. by *J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke.* New York: Wiley, 1999.
54. *Grassie N., McGuchan R.* // Eur. Polym. J. 1970. V. 6. P. 1277.
55. *Watt W., Johnson W.* // Nature. 1975. V. 257. P. 210.
56. *Beltz L.A., Gustafson R.R.* // Carbon. 1996. V. 34. P. 561.
57. *Fitzer E., Müller D.J.* // Carbon. 1975. V. 13. P. 63.
58. *Collins G.L., Thomas N.W., Williams G.E.* // Carbon. 1988. V. 26. P. 671.
59. *Ouyang Q., Lu C., Wang H.J., Li K.X.* // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. P. 1415.
60. *Sivy G.T., Gordon B., Coleman M.M.* // Carbon. 1983. V. 21. P. 573.
61. *Xue Y., Liu J., Liang J.* // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98. P. 219.
62. *Kissinger H.E.* // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 1702.
63. *Ozawa T.* // J. Therm. Analysis. 1970. V. 2. P. 301.