

УДК 541.64:547.39

## НОВЫЙ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ПРЕКУРСОР УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА, АКРИЛАМИДА И АЛКИЛАКРИЛАТОВ

© 2022 г. Н. М. Максимов<sup>a</sup>, Р. В. Томс<sup>b</sup>, М. С. Балашов<sup>b</sup>, А. Ю. Гервальд<sup>b</sup>, Н. И. Прокопов<sup>b</sup>,  
А. В. Плуталова<sup>c</sup>, М. С. Кузин<sup>d</sup>, И. Ю. Скворцов<sup>d</sup>, В. Г. Куличихин<sup>d</sup>, Е. В. Черникова<sup>c,d,\*</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Факультет наук о материалах  
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 73, Россия

<sup>b</sup> МИРЭА–Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова 119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

<sup>c</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия

<sup>d</sup> 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 28.07.2022 г.

После доработки 04.08.2022 г.

Принята к публикации 09.08.2022 г.

Впервые полимеризацией с обратимой передачей цепи под действием дибензилтретиокарбоната осуществлен контролируемый синтез терполимеров акрилонитрила с акриламидом и алкилакрилатом близкого состава с разными алкильными заместителями (метил, бутил, 2-этилгексил и лаурил). Исследование термического поведения терполимеров в инертной атмосфере позволило определить энергию активации ионной циклизации, составляющую ~80 кДж/моль и не зависящую от природы алкилакрилата. Механизм химических превращений в терполимерах при изотермическом нагревании при 250°C не отличается от известного для бинарных сополимеров акрилонитрил–акриламид и акрилонитрил–алкилакрилат. При этом скорость формирования полисопряженной структуры выше по сравнению с аналогичными терполимерами с акриловой кислотой. В ряду алкилакрилатов степень стабилизации изменяется следующим образом: метилакрилат < бутилакрилат ≈ 2-этилгексилакрилат < лаурилакрилат. Для синтезированных терполимеров определены концентрационные границы разбавленных, полуразбавленных и концентрированных растворов.

DOI: 10.31857/S2308113922700127

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается интенсивное расширение областей применения углеродных волокон для создания композиционных материалов разного назначения: от авиационной, космической и автомобильной техники до спортивного инвентаря, материалов и изделий для энергетики, медицины, строительства и т.д. [1–4]. Традиционные источники для получения углеродных волокон – (со)полимеры акрилонитрила (АН), целлюлоза, нефтяные и каменноугольные пеки [5]. Среди них наибольший интерес вызывают сополимеры АН, состав и ММ которых легко регулировать в ходе синтеза, что позволяет изменять реологические характеристики их прядильных растворов, управлять температурным интервалом термостабилизации и механическими характеристиками прекурсоров углеродных волокон.

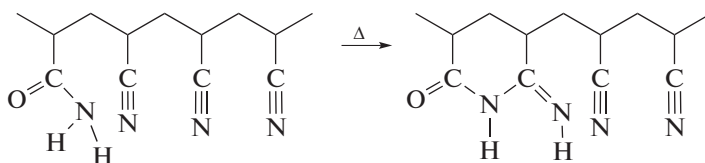
Свойства конечного углеродного волокна определяются характеристикам прекурсора и параметрами его окисления и карбонизации. В связи с этим выбор состава сополимера для получения ПАН-прекурсора, обладающего хорошим сродством к растворителю и способностью к формированию лестничной структуры в широком диапазоне температур, является важной и актуальной задачей. Традиционно ее решают, используя два типа сомономеров – ускоряющих циклизацию и повышающих гибкость цепи. Функцию внутреннего пластификатора обычно выполняют алкилакрилаты, инертные по отношению к реакции циклизации [6–10]. Наиболее часто в качестве мономеров, ускоряющих циклизацию, выступают непредельные карбоновые кислоты (акриловая, метакриловая и итаконовая кислота) [11–13]. Таким же свойством обладает и акриламид, однако его применяют реже [14]. Действи-

тельно, множество работ посвящено бинарным и тройным сополимерам АН с виниловыми кислотами [12, 15–28] и существенно меньше сополимерам с акриламидом.

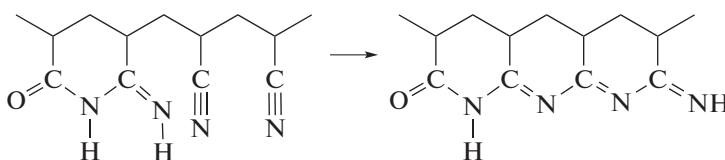
Первые упоминания о способности акриламида ускорять циклизацию АН появились в работе [14], а затем последовал цикл работ М.М. Coleman, G.T. Sivy [29–32], в котором детально обсуждалось влияние акриламида на механизм циклизации АН. Используя коммерческий образец фирмы “Monsanto”, содержащий 4 мас. % акриламида, авторы показали, что сразу после нагревания сополимера до 200°C при пониженном давлении в ИК-спектре не наблюдается никаких видимых изменений, но затем достаточно быстро развивается система полисопряженных связей, аналогичная той, которая формируется в ПАН при более высокой температуре [29]. При 160°C

этому предшествует индукционный период продолжительностью около 1 ч, после чего циклизация развивается лавинообразно, даже быстрее, чем при применении метакриловой кислоты. При 130°C длительность индукционного периода превышает 4 ч. Более подробные исследования были проведены при 160°C [30]. По окончании индукционного периода начинает резко падать интенсивность полос нитрильной и амидной групп при 2240 и 1685 см<sup>-1</sup> соответственно. Одновременно появляются полосы при 1610 и 1580 см<sup>-1</sup>, характерные для чистого ПАН, и новая полоса при 1220 см<sup>-1</sup>. Анализ изменений в спектральных характеристиках позволил авторам высказать предположения о следующем механизме формирования лестничной структуры в сополимере.

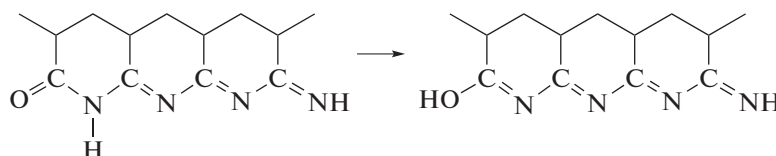
### 1. Образование иминоглутаровой структуры при реакции амидной группы с нитрильной



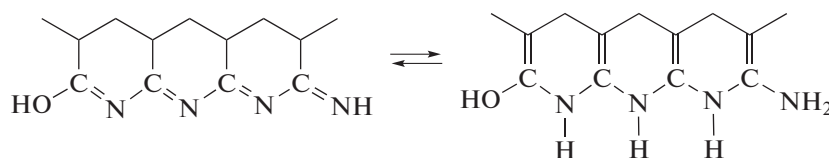
### 2. Анионный механизм циклизации



### 3. Перегруппировка



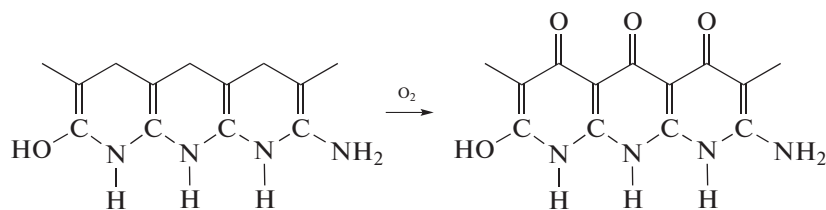
### 4. Перегруппировка



Инициирование циклизации экзоциклическим имином (стадия 1) предпочтительно благодаря его высокой нуклеофильности. Кроме того, циклизацию может инициировать гидроксильная группа, появившаяся на стадии 3. В пользу протекания стадии 3 свидетельствует отсутствие сигнала карбонильной группы при ~1700 см<sup>-1</sup>. Напротив, такой сигнал регистрируется при использовании

метакриловой кислоты вместо акриламида. С протеканием данной реакции может быть связано и появление полосы при 1220 см<sup>-1</sup>, которая может быть отнесена к колебаниям группы С–О.

5. Наконец, при взаимодействии с кислородом образуется хорошо известная для ПАН структура пиридонового типа:



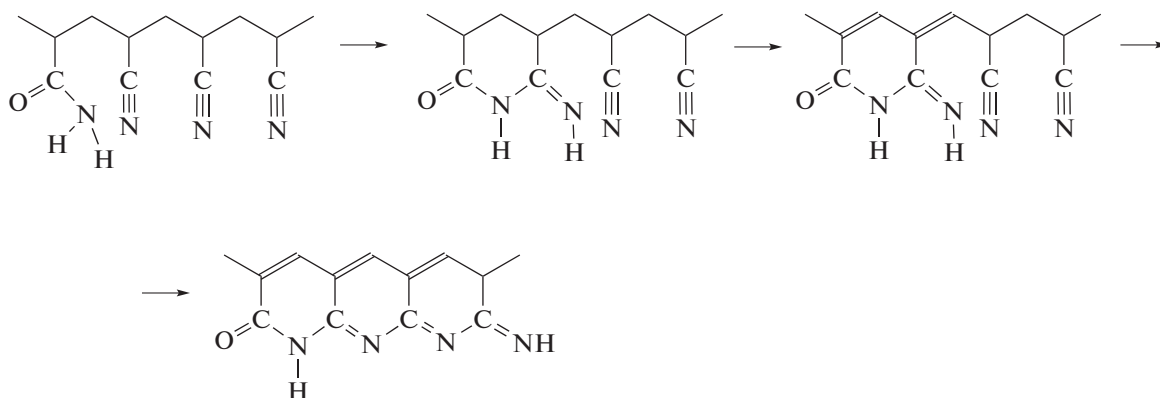
Наряду с этим в работе [14] был предложен радикальный механизм циклизации сополимера АН и акриламида. Однако авторы изучали процесс циклизации при более высокой температуре – 200°C.

В развитии указанных работ было исследовано термическое поведение сополимеров АН и акриламида разного состава (от 2.9 до 18.2 мол. %), полученных суспензионной полимеризацией, при пониженном давлении в интервале температур 160–200°C [31]. Авторы обнаружили, что существует некоторое критическое содержание звеньев акриламида, при котором скорость расходования нитрильных групп перестает зависеть от состава сополимера при 200°C. Так, она практически постоянна для сополимеров с содержанием акриламида 5–18 мол. % и существенно меньше при содержании акриламида 2.9 мол. %. Аналогичные закономерности имели место при 160°C. Однако количество сомономера оказывает влияние на развитие системы полисопряженных связей: чем ниже доля акриламида в сополимере, тем ярче окраска продукта термообработки. Возможные причины данного явления – влияние распределения звеньев в цепи и стереохимии (доли изотактических последовательностей).

Иное поведение этих же сополимеров наблюдалось при термообработке на воздухе [32]. Отличия заключались в том, что полосы при 1610 и

1585 см<sup>-1</sup> появляются при нагревании полимера при 200°C через некоторое время, а не сразу. Напротив, полоса при 3480 см<sup>-1</sup>, отвечающая аминогруппе расходуется очень медленно. Авторы считают, что на воздухе происходит конкуренция двух процессов: внутримолекулярной циклизации и межмолекулярной реакции сшивания, вслед за которыми идут окислительные процессы.

В более поздней работе [33] было проведено сравнительное исследование термического поведения на воздухе ПАН, сополимера АН с метакриловой кислотой (1.5 мас. %) и с акриламидом (2 мас. %). Для сополимера с акриламидом наблюдали короткий индукционный период: 5 мин при 215°C, ~2.5 мин при 230°C и менее 1 мин при 250°C. На основании анализа кинетики изменения интенсивности полос поглощения авторы сделали вывод о том, что на воздухе ускоряется реакция дегидрирования, а не циклизации. Во время индукционного периода амидные группы взаимодействуют с соседними нитрильными группами с образованием циклических структур, и по достижении их некоторой критической концентрации запускается процесс образования сопряженных ароматических структур, который начинается с дегидрирования и продолжается за счет циклизации:



В ряде более поздних работ при анализе термического поведения сополимеров АН и акриламида получили близкие результаты [34–38]. Авторы использовали сополимеры, синтезированные осадительной и суспензионной полимеризацией

[34, 36, 37], полимеризацией в ДМСО [38] и полученные гидролизом азотной кислотой [35]. Разные методы синтеза и составы исходной мономерной смеси приводят к отличию не только в составе сополимеров, но и в распределении звеньев

АН и акриламида в цепи, их ММ и ММР. Это затрудняет установление общей корреляции между химической структурой сополимеров и их термическим поведением. Например, в работе [34] было показано, что при повышении доли акриламида в сополимере до 23.7 мол. % происходит смещение экзотермических пиков уже в область высоких температур. В работе [36] было обнаружено, что с ростом доли акриламида температура начала циклизации и тепловой эффект реакции, отнесенный к температурному интервалу ее протекания ( $\Delta H/\Delta T$ ) проходят через минимум. Химические изменения в структуре нановолокон при 180°C на воздухе, полученных электроформованием сополимера АН–акриламид (15 мас. %) из раствора в N,N-диметилацетамиде, оказались аналогичными сополимеру с 2 мас. % акриламида при 215–230°C [37]. Параметры ионной и радикальной циклизации определены в работе [38]. Авторы обнаружили значительное понижение значения энергии активации  $E_a$  ионной циклизации от 96 и 52 кДж/моль при увеличении содержания акриламида на 1.8 мол. % (от 3.6 до 5.4), при этом величина  $E_a$  радикальной циклизации для указанных сополимеров вначале резко возрастает до 338, а затем падает до 183 кДж/моль. При термообработке на воздухе картина практически не изменяется, за исключением повышения на 10°C температуры начала ионной циклизации, что коренным образом отличается от остальных литературных данных.

Таким образом, акриламид можно рассматривать перспективным мономером для получения прекурсоров на основе ПАН, поскольку по своему термическому поведению сополимеры АН с акриламидом не уступают сополимерам АН с виниловыми кислотами.

Еще меньше данных известно о реологии растворов сополимеров АН и акриламида. Так, в работе [39] предпринята попытка найти корреляцию между температурой синтеза сополимеров, их поведением в растворе ДМСО и термическим поведением. В исследуемых системах с повышением температуры полимеризации происходило уменьшение ММ и выхода сополимера, однако его состав не изменялся (5.6 мол. %). Естественно, что уменьшение ММ полимера приводило к понижению вязкости. Энергия активации вязкого течения составила 24.4 кДж/моль. Одновременно с этим начало ионной циклизации смещалось в область низких температур, а циклизация по радикальному механизму протекала в одном и том же температурном интервале. В работе [40] рассмотрено влияние деаэрации (вакуумирования) на поведение растворов сополимеров АН и акриламида (1 мас. %) в ДМСО. Вязкость растворов сополимеров возрастает при увеличении продолжительности вакуумирования независимо от

температуры. Наиболее заметный рост вязкости наблюдается при понижении температуры. При вакуумировании неожиданно существенно сужается ММР сополимеров, что проявляется тем сильнее, чем выше температура и глубже вакуум: величина  $\bar{D}$  понижается от ~4–5 до ~2–3, что, вероятно, вызвано частичной деструкцией полимера. При этом плотность и прочность волокон на разрыв, их разрывное удлинение возрастают, а волокна становятся более однородными при повышении температуры деаэрации. Влияние разных факторов на стабильность 12% и 18%-ных растворов сополимеров АН и акриламида (2 мол. %) рассмотрено в работах [41, 42]. Так, вязкость растворов сополимеров в ДМСО при 40°C сохранялась при увеличении скорости перемешивания, возрастала при добавлении воды, незначительно понижалась при добавлении ДМФА и проходила через минимум при добавлении солей [41]. В ДМФА энергия активации вязкого течения составляет ~27 кДж/моль, а добавка солей (0.02 моль/л) незначительно ее понижают [42].

В упомянутых выше работах использованы сополимеры с широким ММР. В единственной работе [43] описан синтез и свойства сополимеров АН и акриламида с узким ММР, а также с бимодальным ММР, полученными полимеризацией по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) с низкомолекулярными и полимерными тритиокарбонатами. Оказалось, что в сополимерах, синтезированных методом ОПЦ, вклад ионной циклизации существенно выше, чем радикальной, и циклизация начинается при температуре на 10–20°C выше в отличие от классических сополимеров того же состава. Вязкость растворов сополимеров с узким и бимодальным ММР, полученных методом ОПЦ, ниже, чем вязкость классических сополимеров той же ММ, а область ньютоновского течения шире.

Таким образом, развивая исследования в области синтеза методом ОПЦ и изучения свойств сополимеров АН, в настоящей работе были изучены терполимеры АН, акриламида и алкилакрилатов, не описанные в литературе. Ранее мы показали, что аналогичные терполимеры, в которых вместо акриламида используется акриловая кислота, могут быть перспективными для создания ПАН-прекурсора, перспективного в получении высокопрочного и высокомодульного углеродного волокна [44]. В связи с этим сравнительное исследование закономерностей образования терполимеров с акриламидом и их свойств, на наш взгляд, позволит оценить перспективность применения для этих целей акриламида.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилонитрил (99%), метилакрилат (МА, 97%), *n*-бутилакрилат (БА, 99%), 2-этилгексила-

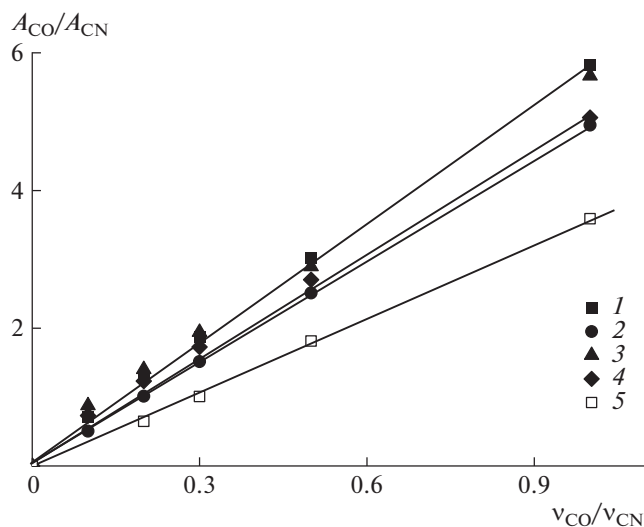
крилат (ЭГА, 99%) фирмы “Acros” очищали перегонкой по стандартной методике. Акриламид (97%) фирмы “Fluka” очищали перекристаллизацией из хлороформа. Лауриакрилат (ЛА, 97%) фирмы “Fluka” использовали без дополнительной очистки. ДАК перекристаллизовывали из этанола, хранили в темноте при  $-3^{\circ}\text{C}$ ; безводный персульфат калия (ПСК,  $>98\%$ ) фирмы “Aldrich” дополнительной очистке не подвергали. ОПЦ-агент – дибензилтретиокарбонат  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—S—C(=S)—S—CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , БТК) синтезировали и характеризовали по методике, описанной в работе [45]. ДМСО (99%) и ДМФА (ВЭЖХ) фирмы “Fluka” перед применением перегоняли в вакууме.

Для приготовления образцов для полимеризации, готовили смесь АН и алкилакрилата (МА, БА, ЭГА или ЛА) и отдельно – раствор акриламида в ДМСО. Соединяли оба раствора и приливали к предварительно взвешенным БТК ( $10^{-3}$  или  $2 \times 10^{-3}$  моль/л) и ДАК ( $5 \times 10^{-4}$  моль/л) или ПСК ( $5 \times 10^{-3}$  моль/л). Массовая доля мономеров в смеси составляла 40%. Готовую смесь разливали по ампулам, дегазировали на вакуумной установке путем четырехкратного повторения циклов заморозки–разморозки, и по достижении остаточного давления  $5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. ампулы отпаивали.

Полимеризацию с участием ДАК проводили при  $80^{\circ}\text{C}$ , а с ПСК – при  $55^{\circ}\text{C}$ ; по окончании полимеризации ампулы охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и растворяли в избытке ДМСО. Полимер высаживали в дистиллированную воду при постоянном перемешивании, фильтровали и трижды промывали водой и спиртом, затем сушили под вакуумом до постоянной массы. Конверсию образцов определяли гравиметрически.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров АН изучали методом ГПХ на хроматографе GPC-120 фирмы “PolymerLabs” при  $50^{\circ}\text{C}$  в ДМФА, содержащем 0.1 мас. % LiBr, со скоростью потока 1 мл/мин. Для разделения использовали две колонки PLgel 5  $\mu\text{m}$  MIXED C ( $M = (5 \times 10^2) - (1 \times 10^7)$ ). ММ рассчитывали по стандартам ПММА и пересчитывали для сополимеров АН по известным коэффициентам Марка–Куна–Хаувинка ( $K_{\text{ПАН}} = 39.4 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.75$ ,  $K_{\text{ПММА}} = 17.7 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.62$  [46]).

Для изучения сополимеров методами ИК-спектроскопии и ДСК готовили 4%-ный раствор полимеров в ДМСО, наливали его на стеклянную горизонтальную подложку и испаряли растворитель при  $80^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы. Готовые пленки снимали с подложки и нарезали квадратные образцы размером  $40 \times 40$  мм; толщина пленки составляла от 10 до 15 мкм.

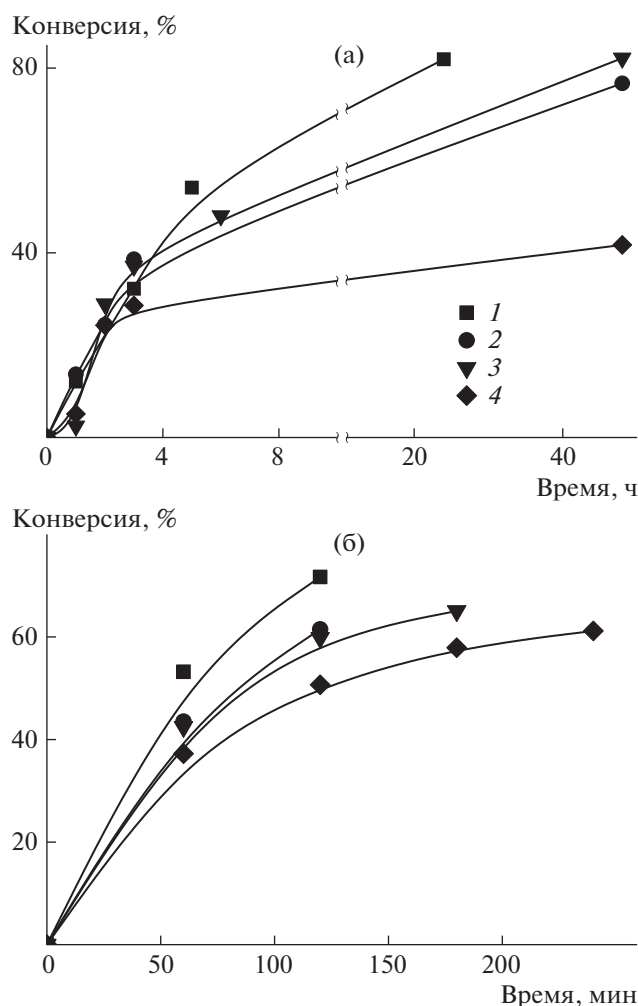


**Рис. 1.** Калибровочные зависимости отношения интенсивностей полос поглощения карбонильной и нитрильной групп от мольного отношения мономерных звеньев в смеси для определения состава сополимера. Мономеры: МА (1), БА (2), ЭГА (3), ЛА (4) и акриламид (5).

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  $30\text{--}450^{\circ}\text{C}$  со скоростью нагревания от 5 до 20 град/мин в инертной атмосфере и 10 град/мин в воздушной атмосфере. Для проведения измерений брали приготовленную пленку массой от 4 до 6 мг, помещали в стандартный алюминиевый тигель без крышки. Результаты обрабатывали с помощью программы Netzsch Proteus.

Состав пленок сополимеров ПАН изучали методом ИК-НПВО-спектроскопии с помощью ИК-фурье-спектрометра “Spectrum Two FT-IR Spectrometer” фирмы “PerkinElmer” в области  $4000\text{--}600$   $\text{cm}^{-1}$ . В качестве характеристических полос использовали полосы функциональных групп: карбонильной группы (Амид I) акриламида ( $1683$   $\text{cm}^{-1}$ ) и карбонильной группы сложного эфира ( $1730$   $\text{cm}^{-1}$ ), а также нитрильной группы акрилонитрила ( $2229$   $\text{cm}^{-1}$ ). Состав рассчитывали по калибровочной зависимости, определяя отношение интенсивностей полос поглощения амидной/нитрильной и акрилатной/нитрильной групп (рис. 1).

Изменения, происходящие в структуре макромолекул при циклизации, изучали методом ИК-НПВО-спектроскопии. Для этого пленку образца нагревали при  $250^{\circ}\text{C}$  в аргоне в течение заданного



**Рис. 2.** Зависимость конверсии от времени при терполимеризации АН, акриламида и алкилакрилата в ДМСО в присутствии  $10^{-3}$  моль/л БТК и  $5 \times 10^{-4}$  моль/л ДАК при  $80^\circ\text{C}$  (а), а также  $2 \times 10^{-3}$  моль/л БТК и  $5 \times 10^{-3}$  моль/л ПСК при  $55^\circ\text{C}$  (б). Массовое содержание мономеров 40%; алкилакрилат: МА (1), БА (2), ЭГА (3) и ЛА (4). Содержание мономеров в смеси 88.6 мол. % АН, 8.3 мол. % акриламида и 3.1 мол. % алкилакрилата (а); 88 мол. % АН, 2 мол. % акриламида и 10 мол. % алкилакрилата (б).

времени, затем регистрировали ИК-спектры при комнатной температуре в режиме НПВО.

Разбавленные растворы терполимеров изучали методом капиллярной вискозиметрии. Характеристическую вязкость измеряли при  $25^\circ\text{C}$  с помощью вискозиметра Уббелюде в соответствии с ASTM D2857. Для предотвращения попадания влаги из атмосферы воздух, поступающий в вискозиметр, проходил через  $\text{CaCl}_2$ -трубку.

Вязкость полуразбавленных и концентрированных растворов определяли 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

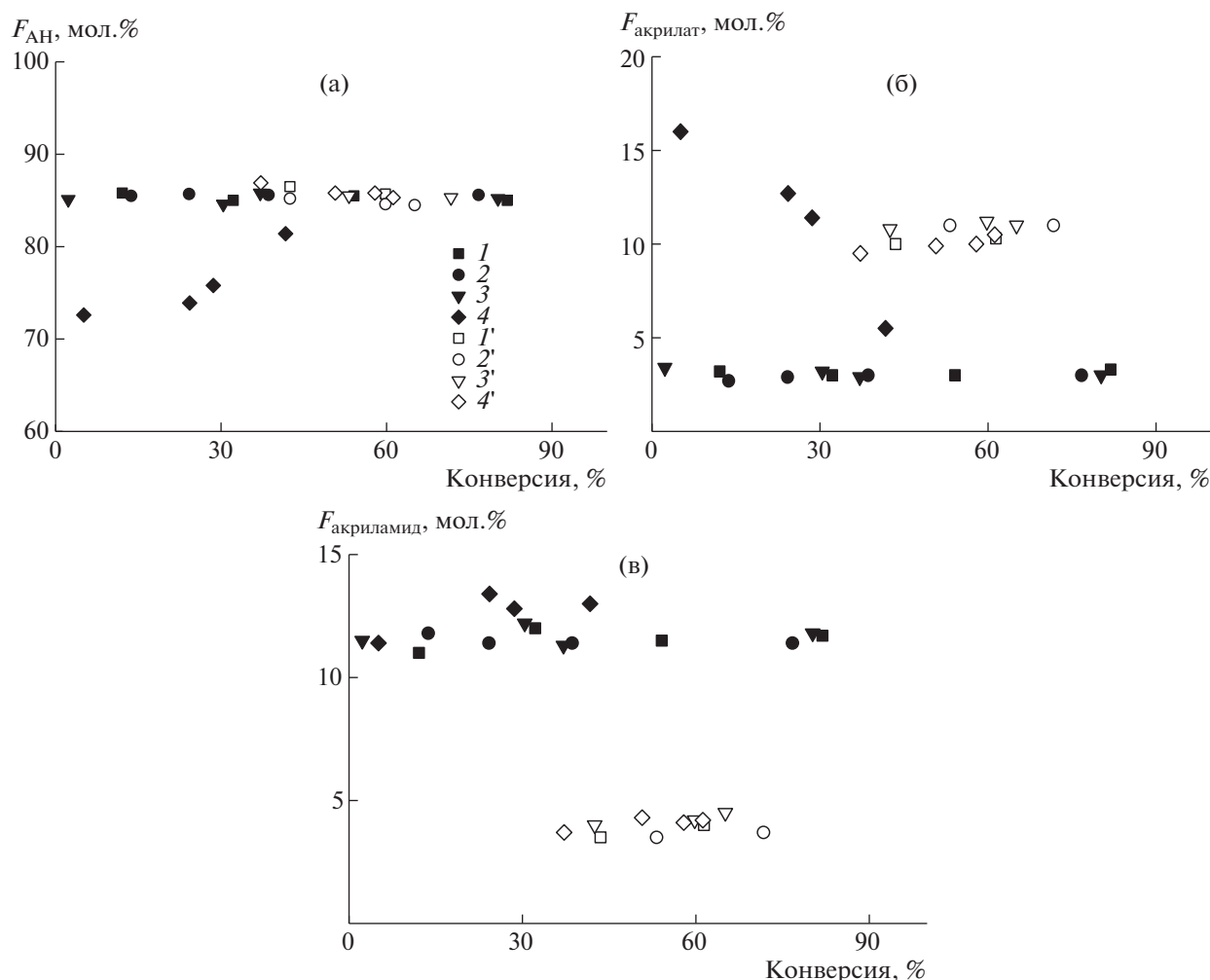
конуса  $1^\circ$ . Все измерения проводили при  $25^\circ\text{C}$ . Для определения значений вязкости снимали кривые течения растворов в диапазоне скоростей сдвига  $0.1\text{--}1000\text{ c}^{-1}$ , выбирая значения вязкости в области с ньютоновским поведением, при  $0.1\text{--}1\text{ c}^{-1}$  в зависимости от концентрации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез тройных сополимеров

Терполимеризация 88.6 мол. % АН, 8.3 мол. % акриламида и 3.1 мол. % алкилакрилата в ДМСО в присутствии БТК и ДАК протекает с умеренной скоростью (рис. 2а). Видно, что начальная скорость сополимеризации в исследуемых системах различается незначительно, а по достижении конверсии  $\sim 30\%$  она зависит от природы алкилакрилатов и изменяется в ряду ЛА < БА  $\sim$  ЭГА < МА. Схожие закономерности мы наблюдали и для терполимеризации АН, акриловой кислоты, алкилакрилата [44], но в исследуемых системах оказались выше, что, по-видимому, связано с более высокой активностью акриламида в терполимеризации. Терполимеризацию этих же мономеров, взятых в другом соотношении 88 мол. % АН, 2 мол. % акриламида и 10 мол. % алкилакрилата, проводили при  $55^\circ\text{C}$  с участием БТК и ПСК (рис. 2б). И в данном случае скорость сополимеризации и предельная конверсия оказались выше, чем в тройной системе при использовании акриловой кислоты вместо акриламида.

Состав терполимеров изучали методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 приведены зависимости мольной доли мономеров в сополимере от суммарной конверсии мономеров для двух серий экспериментов. В терполимерах, синтезированных из смеси 88.6 мол. % АН, 8.3 мол. % акриламида и 3.1 мол. % алкилакрилата, мольная доля АН, акриламида и алкилакрилата в сополимерах с МА, БА и ЭГА практически не изменяется в ходе сополимеризации, и их содержание в сополимере не зависит от природы алкилакрилата (рис. 3, точки 1–3). В случае сополимера с ЛА мольная доля АН растет, а ЛА падает с увеличением конверсии, и к конверсии 40% достигает тех же значений, что и для остальных сополимеров (точки 4). Аналогичная тенденция наблюдалась для бинарных сополимеров АН–алкилакрилат и терполимеров АН–акриловая кислота–алкилакрилат [44, 47]. В терполимерах, синтезированных из смеси 88 мол. % АН, 2 мол. % акриламида и 10 мол. % алкилакрилата, состав сополимеров не изменяется в ходе процесса и не зависит от природы алкилакрилата. В обоих случаях содержание акриламида в сополимере немного выше, а АН – ниже по сравнению с составом исходной мономерной смеси. Постоянство состава сополимеров

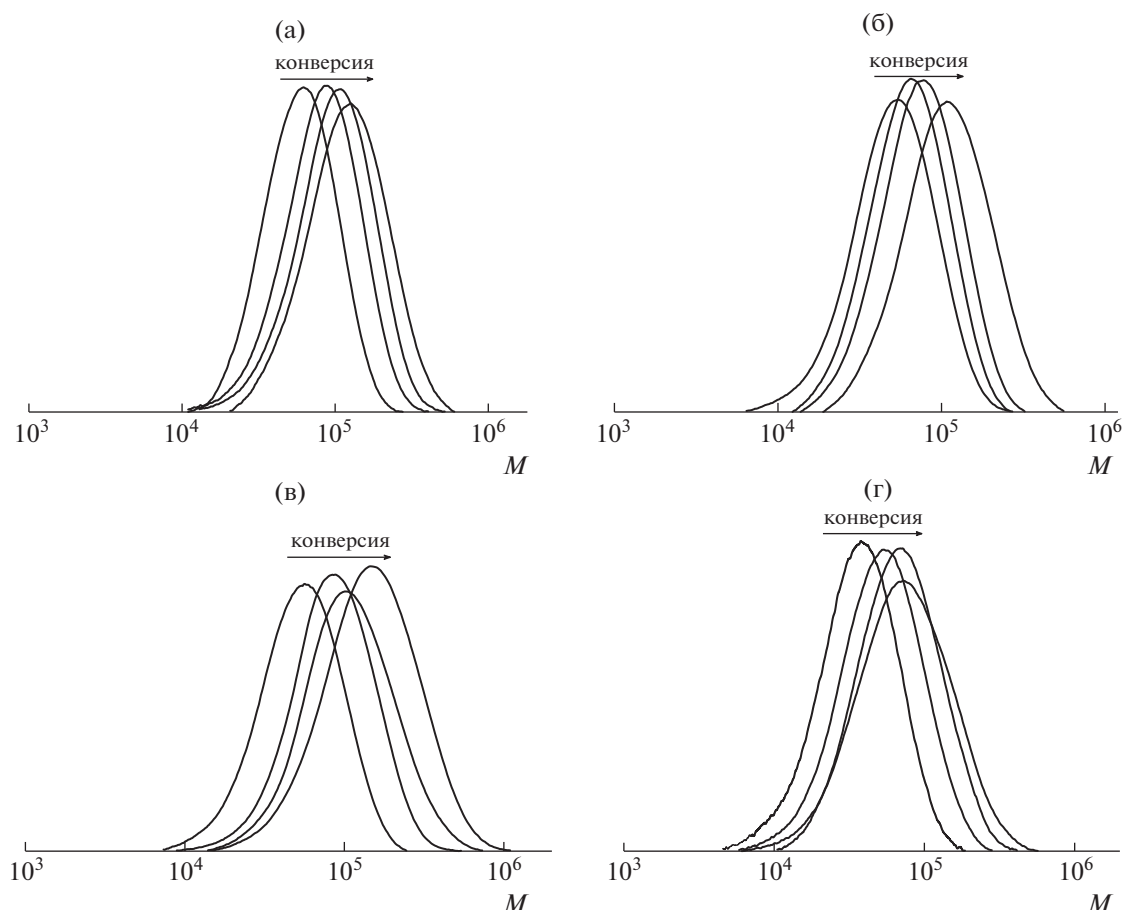


**Рис. 3.** Зависимость мольной доли АН (а), алкилакрилата (б) и акриламида (в) от суммарной конверсии мономеров в сополимерах, полученных из смеси АН–алкилакрилат–акриламид в ДМСО. Алкилакрилат: МА (1, 1'), БА (2, 2'), ЭГА (3, 3') и ЛА (4, 4').  $T = 80$  (1–4) и  $55^\circ\text{C}$  (1'–4'),  $[\text{ДАК}]_0 = 5 \times 10^{-4}$  (1–4),  $[\text{ПСК}]_0 = 5 \times 10^{-3}$  моль/л (1'–4'),  $[\text{БТК}]_0 = 10^{-3}$  (1–4) и  $2 \times 10^{-3}$  моль/л (1'–4'). Содержание мономеров в смеси 88.6 мол. % АН, 8.3 мол. % акриламида и 3.1 мол. % алкилакрилата (1–4); 88 мол. % АН, 2 мол. % акриламида и 10 мол. % алкилакрилата (1'–4').

при изменении конверсии мономеров свидетельствует о том, что мономеры с равной скоростью расходуются в сополимеризации и входят в полимерные цепочки, т.е. образующиеся на глубоких конверсиях сополимеры являются композиционно однородными. Анализ литературных данных по константам сополимеризации ( $r_{\text{акриламид}} = 1.14$ ,  $r_{\text{АН}} = 0.88$  [46];  $r_{\text{МА}} = 0.76$ ,  $r_{\text{АН}} = 0.77$ ;  $r_{\text{БА}} = 0.63$ ,  $r_{\text{АН}} = 0.99$ ;  $r_{\text{ЭГА}} = 1.12$ ,  $r_{\text{АН}} = 1.15$ ;  $r_{\text{ЛА}} = 0.69$ ,  $r_{\text{АН}} = 1.04$  [47]) показывает, что в исследуемых системах образуются статистические сополимеры. В случае системы, содержащей 88.6 мол. % АН, 3.1 мол. % ЛА и 8.3 мол. % акриламида, изменяется доля АН и ЛА с повышением конверсии мономера. В условиях классической радикальной полимеризации это должно было бы привести к образованию композиционно неоднородного сополимера. Однако в данной работе для синтеза терполимеров использовали метод ОПЦ. Если в

исследуемой системе реализуется ОПЦ-механизм, то наблюдаемое изменение состава сополимера происходит не за счет образования новых макромолекул другого состава, а за счет изменения состава уже существующих макромолекул благодаря “оживлению” макрорадикалов и их участию в реакции роста цепи в течение всей полимеризации.

Для доказательства реализации ОПЦ-механизма было исследовано конверсионное изменение молекулярно-массовых характеристик терполимеров. На рис. 4 приведены кривые ММР терполимеров, синтезированных на разных конверсиях из мономерной смеси 88.6 мол. % АН, 8.3 мол. % акриламида и 3.1 мол. % алкилакрилата. Видно, что все полученные терполимеры характеризуются унимодальным ММР, которое с увеличением конверсии мономеров смещается в область высоких ММ. Подобные закономерности



**Рис. 4.** Кривые ММР терполимеров, образующихся в системе АН–акриламид–алкилакрилат в ДМСО при 80°C,  $[ДАК]_0 = 5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[БТК]_0 = 10^{-3}$  моль/л; алкилакрилаты: МА (а), БА (б), ЭГА (в) и ЛА (г). Содержание мономеров в смеси 88.6 мол. % АН, 8.3 мол. % акриламида и 3.1 мол. % алкилакрилата.

мы наблюдали и во второй серии экспериментов. Линейный рост ММ с конверсией мономеров и узкое ММР сополимеров (рис. 5) являются характерными чертами ОПЦ-процесса. При этом все экспериментальные точки в каждой серии удовлетворительно описываются одной прямой.

Используя полученные результаты, мы синтезировали терполимеры в количестве, достаточном для изучения их свойств (табл. 1). Масштабирование синтеза привело к уширению ММР терполимеров, однако оно осталось значительно уже, чем для терполимеров, образующихся в классической радикальной сополимеризации в аналогичных условиях.

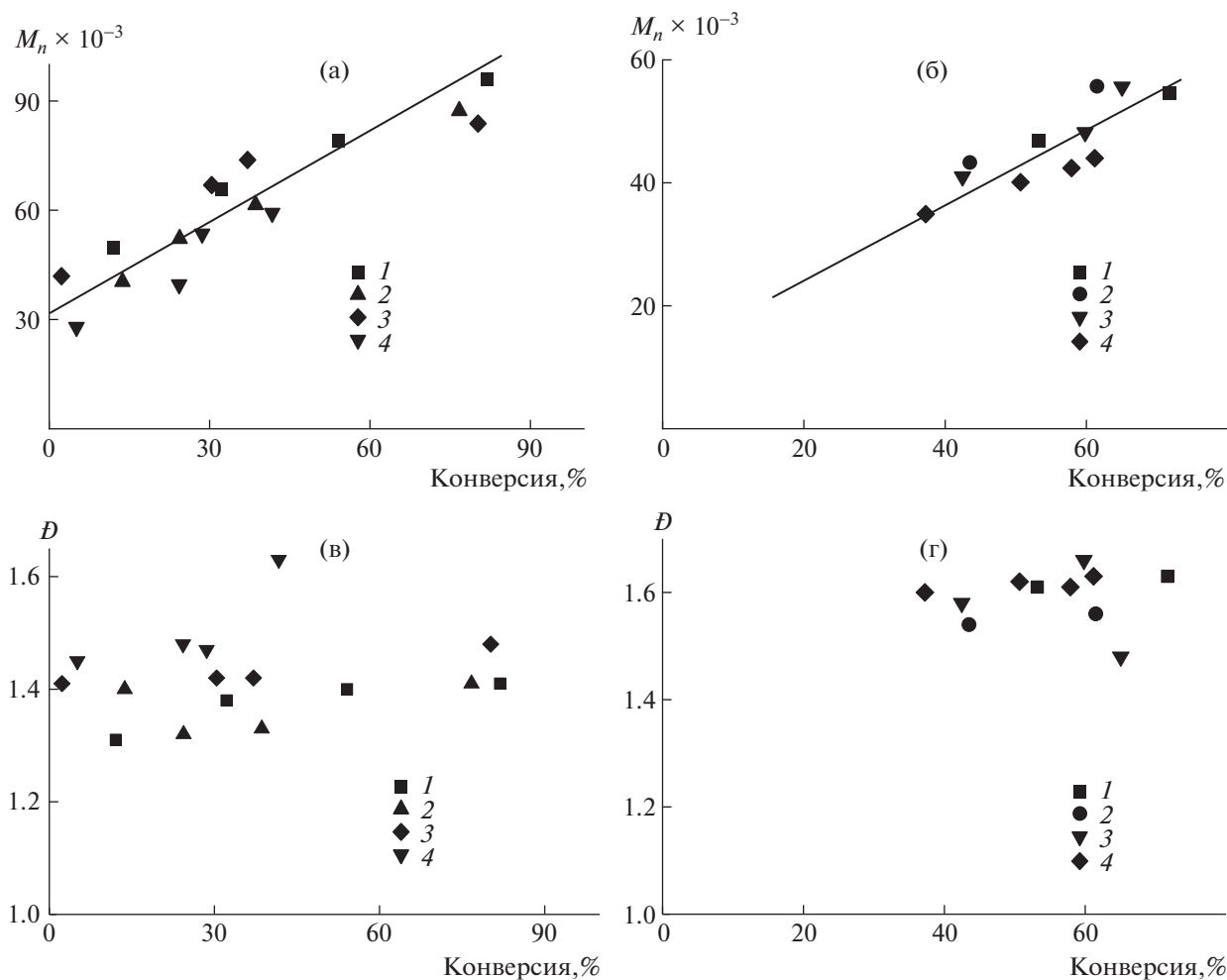
#### *Термическое поведение терполимеров*

Термическое поведение терполимеров в динамическом режиме изучали методом ДСК в инертной атмосфере (рис. 6а, 6б) и на воздухе (рис. 6в).

На термограммах образцов с содержанием акриламида 11–12 мол. % (рис. 6а), зарегистрированных в инертной атмосфере, наблюдается два

пика: низкотемпературный пик I (210–250°C) и высокотемпературный пик II (250–325°C). Понижение содержания акриламида в терполимерах до ~4 мол. % при близкой мольной доле АН приводит к смещению термограмм в область высоких температур (рис. 6б). Результаты анализа данных ДСК в инертной атмосфере суммированы в табл. 2. Для терполимеров с МА, ЭГА и ЛА температура начала циклизации близкая и составляет ~210°C, а для терполимера с БА циклизация начинается при температуре на 8–10°C выше. Для терполимеров с МА и ЛА пик I представляет собой суперпозицию двух пиков с максимумами при ~225 и 228°C для АН–МА–акриламид и с максимумами при ~225 и 234°C для АН–ЛА–акриламид. В целом видно, что для терполимеров с МА, БА и ЭГА тепловой эффект, отнесенный к температурному интервалу экзо-эффекта, в ~1.5 раза выше, чем для терполимера с ЛА. Для терполимеров второй серии (МА-2–ЛА-2) начало экзо-эффекта смещается на 50–60°C в область высоких температур, а его окончание происходит в том же интервале температур, что для терполимеров МА-1–ЛА-1.





**Рис. 5.** Зависимости  $M_n$  (а, б) и дисперсности  $\bar{D}$  (в, г) от конверсии для сополимеров, образующихся в системе АН–акриламид–алкилакрилат в ДМСО. Алкилакрилаты: МА (1), БА (2), ЭГА (3) и ЛА (4). а, в: Содержание мономеров в смеси 88.6 мол. % АН, 8.3 мол. % акриламида и 3.1 мол. % алкилакрилата, 80°C,  $[ДАК]_0 = 5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[БТК]_0 = 10^{-3}$  моль/л; б, г: содержание мономеров в смеси: 88 мол. % АН, 2 мол. % акриламида и 10 мол. % алкилакрилата, 55°C,  $[ПСК]_0 = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[БТК]_0 = 2 \times 10^{-3}$  моль/л.

Таким образом, уменьшение доли акриламида приводит к сужению температурного интервала циклизации. На термограммах также наблюдается два пика, причем вклад высокотемпературного

пика в общий тепловой эффект выше, чем для образцов первой серии, особенно это проявляется в случае МА-2. Интересно, что для терполимеров МА-2 и БА-2 сам тепловой эффект и он же, отне-

**Таблица 1.** Характеристики синтезированных терполимеров

Мономер	Терполимер	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$	$F_{АН}$ , мол. %	$F_{алкилакрилат}$ , мол. %	$F_{акриламид}$ , мол. %
МА	МА-1	87.3	1.61	85.0	3.3	11.7
	МА-2	30.4	1.68	85.3	11.0	3.7
БА	БА-1	101	1.67	85.6	3.0	11.4
	БА-2	30.9	1.61	85.7	10.3	4.0
ЭГА	ЭГА-1	80.9	1.61	85.2	3.0	11.8
	ЭГА-2	27.7	1.71	84.5	11.0	4.5
ЛА	ЛА-1	95.5	1.88	85.0	3.0	12.0
	ЛА-2	24.3	1.74	85.3	10.5	4.2

Таблица 2. Анализ данных ДСК терполимеров в инертной атмосфере

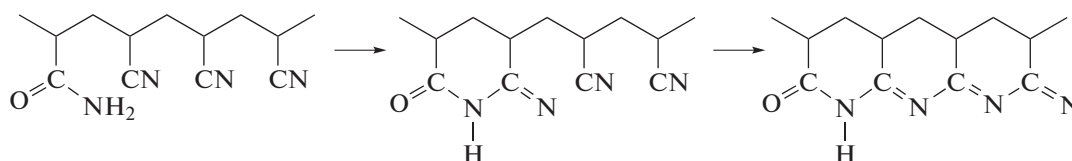
Терполимер	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{конц}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пик I}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пик II}}, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H, \text{Дж/г}$	$-\Delta H/\Delta T, \text{Дж/(г К)}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
МА-1	210	353	225/229	294	983	6.9	$77 \pm 12$
БА-1	218	341	237	267	873	7.1	$77 \pm 2$
ЭГА-1	213	350	235	256	958	7.0	$81 \pm 3$
ЛА-1	209	357	225/234	261	695	4.7	$85 \pm 6$
МА-2	259	339	285	297	1500	18.7	—
БА-2	269	358	285	~300	1002	11.3	—
ЭГА-2	271	320	285	~300	303	6.1	—
ЛА-2	271	342	285	~300	499	7.0	—

сенный к температурному интервалу экзо-эффекта, существенно выше, чем для образцов ЭГА-2, ЛА-2 и МА-1—ЛА-1.

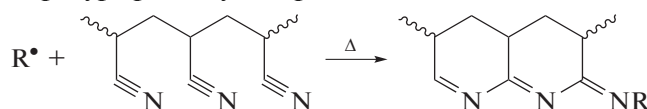
При сравнении с сополимерами АН и акриламида, синтезированными в ДМСО по классическому и ОПЦ-механизму [43], видно, что для терполимеров экзо-эффект наступает позже, чем для бинарных классических сополимеров и сополимеров с бимодальным ММР, полученных методом ОПЦ, но раньше, чем для сополимеров с узким ММР, но существенно меньшей ММ. По-видимому, в этом проявляется участие алкилакрилата, и оно выражается сильнее с увеличением доли акрилата в терполимере. При одинаковом способе

синтеза вклад низкотемпературной циклизации по сравнению с высокотемпературной преобладает для бинарных и тройных сополимеров независимо от содержания акриламида (за исключением МА-2). Нами впервые обнаружено расщепление низкотемпературного пика на два (рис. 6а, кривые 1 и 4) в случае терполимеров МА-1 и ЛА-1 при относительно высоком содержании акриламида.

Согласно принятым представлениям, в инертной атмосфере в сополимерах АН и акриламида вначале происходит ионная циклизация за счет атаки нитрильной группы амидной и образования промежуточного циклического продукта, инициирующего дальнейшую циклизацию [29–33]:

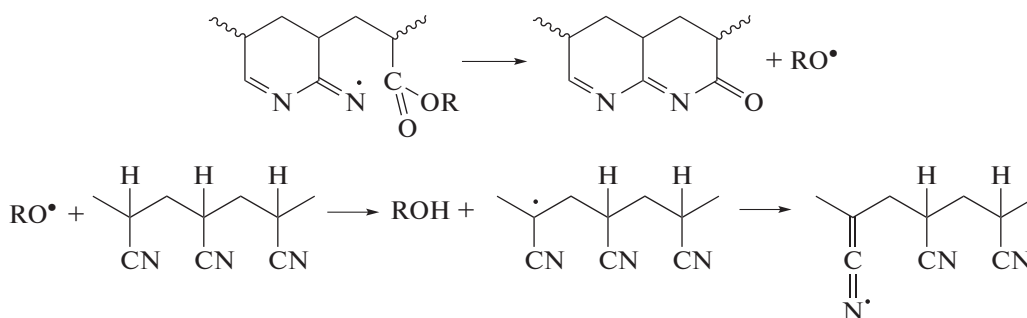


При более высокой температуре реализуется радикальный механизм циклизации:



Как следует из термограмм, его интенсивность примерно на порядок ниже, что позволяет сделать вывод о том, что при таком составе терполимеров механизм ионной циклизации является преобладающим.

Роль алкилакрилатов обычно заключается в участии в передаче цепи по радикальному механизму и реиницировании циклизации на той же или другой макромолекуле [47]:



В исследуемых системах начало ионной циклизации смещается в область высоких температур по сравнению с бинарными системами. Можно предположить, что в данном случае в макромолекулах появляется некоторое количество триад звеньев акриламид–алкилакрилат–АН или акриламид–АН–алкилакрилат, доля которых должна возрастать с увеличением содержания алкилакрилата. Их наличие будет препятствовать иницированию циклизации по ионному механизму.

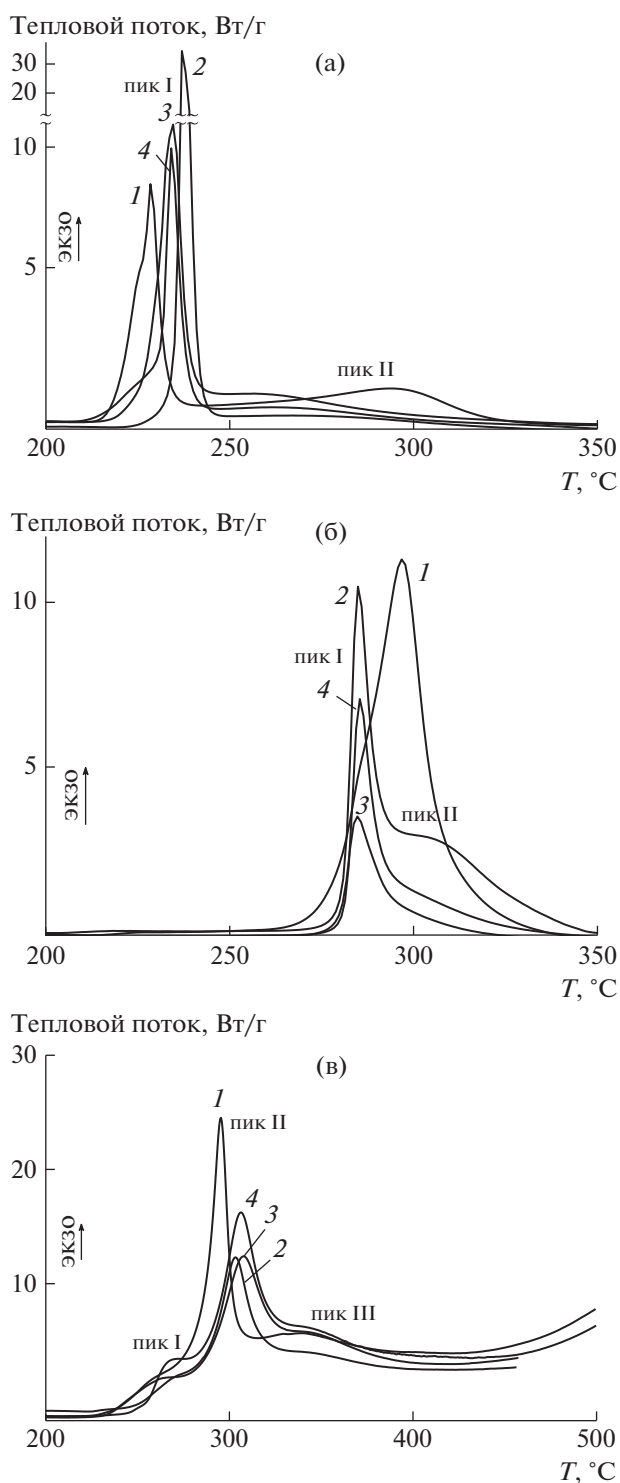
Энергию активации циклизации  $E_a$  можно оценить из анализа термограмм, полученных при разных скоростях нагревания (рис. 7а, 7б), по уравнению [48]

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

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T_p$  – температура экзотермического пика (К),  $\phi$  – скорость нагревания (град/мин). Как видно на рис. 7, с увеличением скорости нагревания термограммы образцов первой серии смещаются в область высоких температур и растет интенсивность пика I. Однако интенсивность пика II практически не изменяется и оказывается достаточно низкой, чтобы можно было достоверно определить положение его максимума. Для образцов второй серии пики не разделяются, поэтому ошибка в оценке энергий активации циклизации достаточно высокая, и энергию активации для данных терполимеров не определяли.

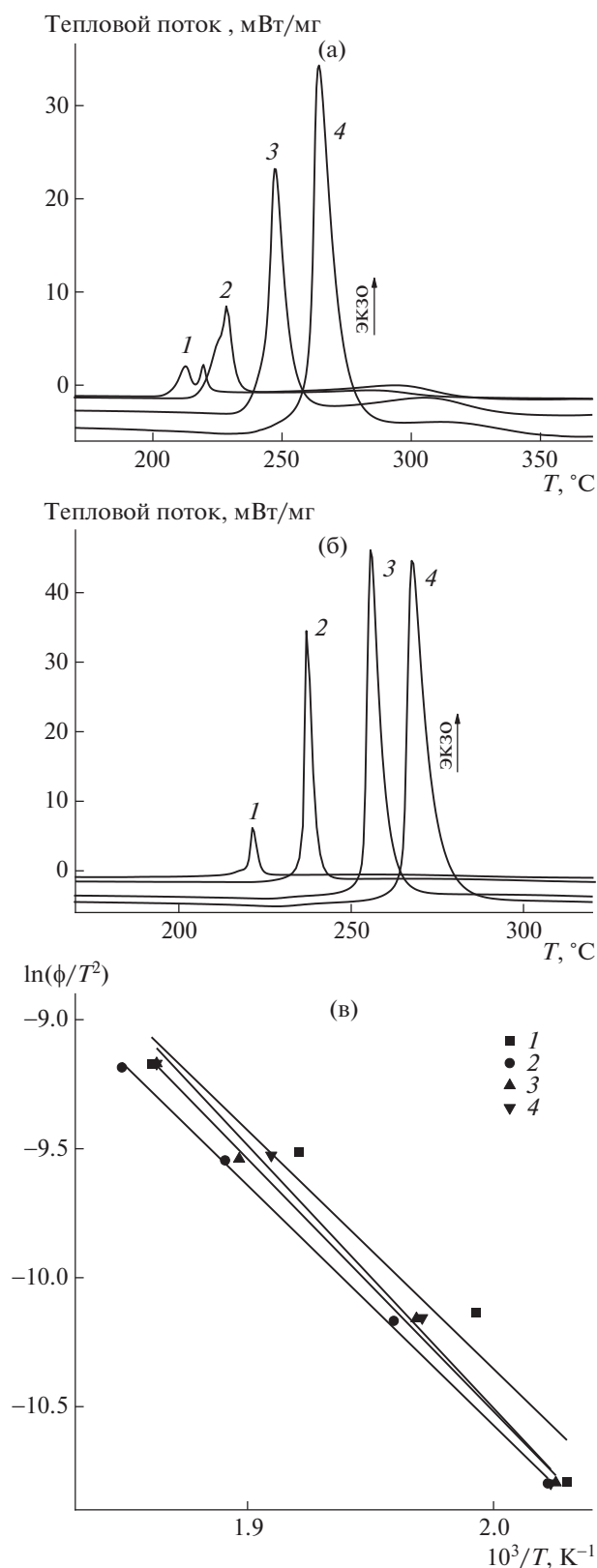
Анализ данных термограмм (пик I) в координатах уравнения (1) позволил найти значение энергии активации ионной циклизации (для терполимеров первой серии (рис. 7в, табл. 2). Видно, что терполимеры МА-1–ЛА-1 характеризуются близкой величиной  $E_a$ , значение которой выше, чем для бинарных сополимеров АН–акриламид [38]. Таким образом, наличие в макромолекулах терполимеров близкого количества звеньев алкилакрилата разной природы не влияет на кинетику ионной циклизации, но замедляет ее по сравнению с бинарными сополимерами. Открытым остается вопрос о природе второго пика в низкотемпературной области, который отчетливо фиксируется при скорости нагревания 5 град/мин для терполимеров МА-1 и ЛА-1, что требует дополнительного исследования.

Для изучения химических превращений, происходящих при нагревании терполимеров, использовали образцы первой серии с большим содержанием акриламида (МА-1–ЛА-1). Пленки полимеров были прогреты в течение разного времени в инертной атмосфере при 250°C, т.е. в условиях, когда по данным ДСК происходит цик-



**Рис. 6.** Термограммы терполимеров АН–акриламид–алкилакрилат, зарегистрированные в инертной атмосфере (а, б) и на воздухе (в) при скорости нагревания 10 град/мин. а, в: МА-1 (1), БА-1 (2), ЭГА-1 (3) и ЛА-1 (4); б: МА-2 (1), БА-2 (2), ЭГА-2 (3) и ЛА-2 (4).

лизация по ионному механизму, и затем проанализированы методом ИК-НПВО-спектроскопии. На рис. 8 приведены ИК-спектры терполи-

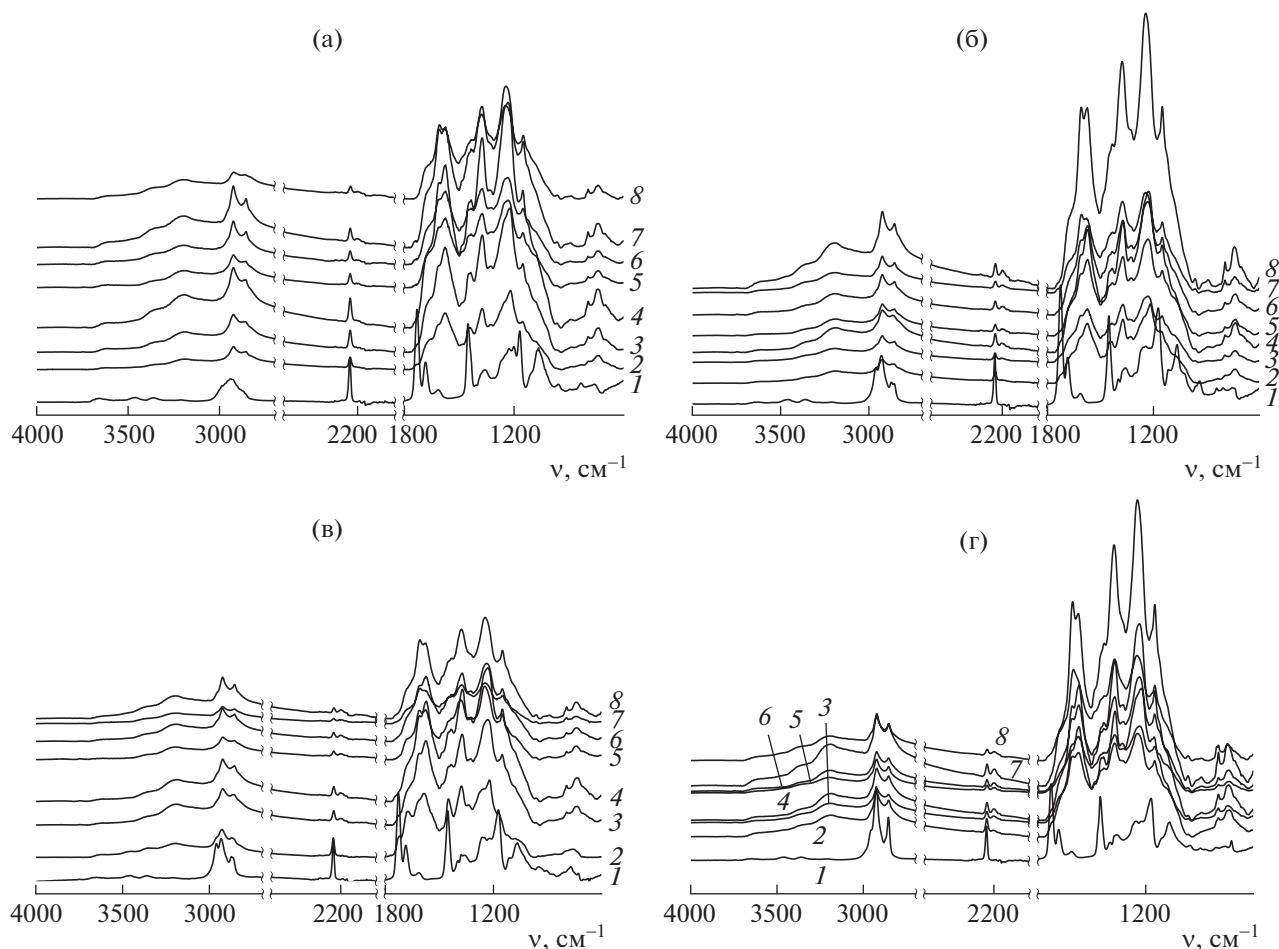


**Рис. 7.** Термограммы терполимеров МА-1 (а) и БА-1 (б), зарегистрированные в инертной атмосфере со скоростью нагрева 5, 10, 20 и 30 град/мин; в – результаты обработки термограмм терполимеров, зарегистрированных при разной скорости нагрева, в координатах уравнения (1). Терполимер: МА-1 (1), БА-1 (2), ЭГА-1 (3) и ЛА-1 (4).

меров до и после термообработки. В ходе циклизации происходит превращение группы  $-\text{C}\equiv\text{N}$  в группу  $-\text{C}=\text{N}-$ . Следовательно, мы должны наблюдать уменьшение интенсивности полосы поглощения, отвечающей валентным колебаниям нитрильной группы, а также появление полосы поглощения, соответствующей иминной группе. В случае реализации ионного механизма циклизации будет изменяться интенсивность полосы поглощения карбонильной группы в амидном фрагменте. Кроме того, следует ожидать изменение интенсивности полосы поглощения карбонильной группы в сложноэфирном фрагменте за счет ее участия в реакции передачи цепи. Рассмотрим подробнее изменения в ИК-спектрах, наблюдаемые в сополимерах.

В спектре исходного терполимера видны все характеристические полосы поглощения, отвечающие мономерным звеньям. Для АН – это валентные колебания  $\nu_{\text{CH}}$  (область  $3000-2810\text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  ( $\sim 2245\text{ см}^{-1}$ ), деформационные  $\delta_{\text{CHN}}$  ( $1452, 1360\text{ см}^{-1}$ ), смешанные  $\delta_{\text{CHN}}$  и маятниковые  $\gamma_{\text{CH}_2}$  ( $\sim 1066\text{ см}^{-1}$ ), а также слабые полосы поглощения при  $1250$  и  $760\text{ см}^{-1}$ . Для звеньев акриламида проявляются аналогичные валентные, деформационные, смешанные и маятниковые колебания алифатических групп  $\text{CH}$ ,  $\text{CHN}$  и  $\text{CCH}$ , кроме того, проявляются валентные колебания  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  при  $\sim 1685$  и  $1615\text{ см}^{-1}$  и колебания  $\text{N}-\text{H}$  в амидной группе при  $3470$  и  $3365\text{ см}^{-1}$  [29–32]. Для алкилакрилатов дополнительно характерны валентные колебания  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  при  $1731\text{ см}^{-1}$ , валентные колебания  $-\text{C}-\text{O}-$  в области  $1300-1100\text{ см}^{-1}$ , симметричные и асимметричные деформационные колебания метильной и метиленовых групп при  $1434$  и  $1452\text{ см}^{-1}$ , маятниковые колебания метоксигруппы при  $834$  и  $952\text{ см}^{-1}$  (для МА). Для других алкилакрилатов (БА, ЭГА и ЛА) усиливаются полосы валентных колебаний метиленовых групп в области  $3000-2810\text{ см}^{-1}$ , которые проявляются уже не в виде огибающей, а в виде отдельных полос [47].

В ходе циклизации нитрильная группа превращается в иминную. Это приводит к понижению интенсивности полосы поглощения  $2243\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ), ее уширению и затем к расщеплению на две полосы с максимумами при  $2243\text{ см}^{-1}$  (нитрильная группа в исходном полимере) и при  $2200\text{ см}^{-1}$  (нитрильная группа, участвующая в сопряжении). Одновременно регистрируются полосы поглощения при  $1580-1590\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют образованию пиридоновой структуры за счет инициирования внутримолекулярной циклизации амидными группами акриламида и образованием циклических структур. Это согласуется с исчезновением сигнала при  $3365$  и



**Рис. 8.** ИК-спектры, зарегистрированные в ходе термообработки при 250°C в течение разного времени, терполимеров, содержащих МА-1 (а), БА-1 (б), ЭГА-1 (в), ЛА-1 (г). Время термообработки 0 (1), 1 (2), 2 (3), 5 (4), 10 (5), 20 (6), 60 (7) и 120 мин (8).

3470  $\text{cm}^{-1}$ . Интенсивность полос при 1580–1590  $\text{cm}^{-1}$  повышается по мере термической обработки. Также в спектрах появляются новые полосы поглощения при 3350 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1376 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ), 1246 и 1172 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$ ), 793  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C=C-H}}$ ), которые могут быть отнесены к образующимся в системе сопряженным связям. Полоса поглощения при 1731  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающая карбонильной группе  $\nu_{\text{C=O}}$ , уменьшается по интенсивности. Полоса при 1685  $\text{cm}^{-1}$  сохраняет свою интенсивность. Это может быть вызвано отсутствием перегруппировки группы  $\text{C=O}$  в  $\text{C-OH}$ , но более вероятным является смещение полосы карбонильной группы в длинноволновую область за счет участия сложноэфирной группы в реакции передачи цепи с одновременным расходом амидной группы на реакцию инцирирования циклизации.

Перечисленные качественные изменения в спектрах терполимеров, подвергнутых термообработке, одинаковые и аналогичны изменениям

для бинарных сополимеров АН и акриламида [29–32, 43]. Увеличение продолжительности нагревания ведет к развитию системы полисопряженных связей в терполимерах. Чтобы провести сравнительный количественный анализ скорости превращения нитрильных групп, мы рассчитали долю непрореагировавших нитрильных групп  $\varphi_{\text{CN}}$  и степень стабилизации  $E_s$  по уравнениям [49–51]

$$\varphi_{\text{CN}} = \frac{A_{2240 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2240 \text{ cm}^{-1}} + fA_{1590 \text{ cm}^{-1}}} \quad (2)$$

$$E_s = \frac{A_{1590 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2240 \text{ cm}^{-1}}}, \quad (3)$$

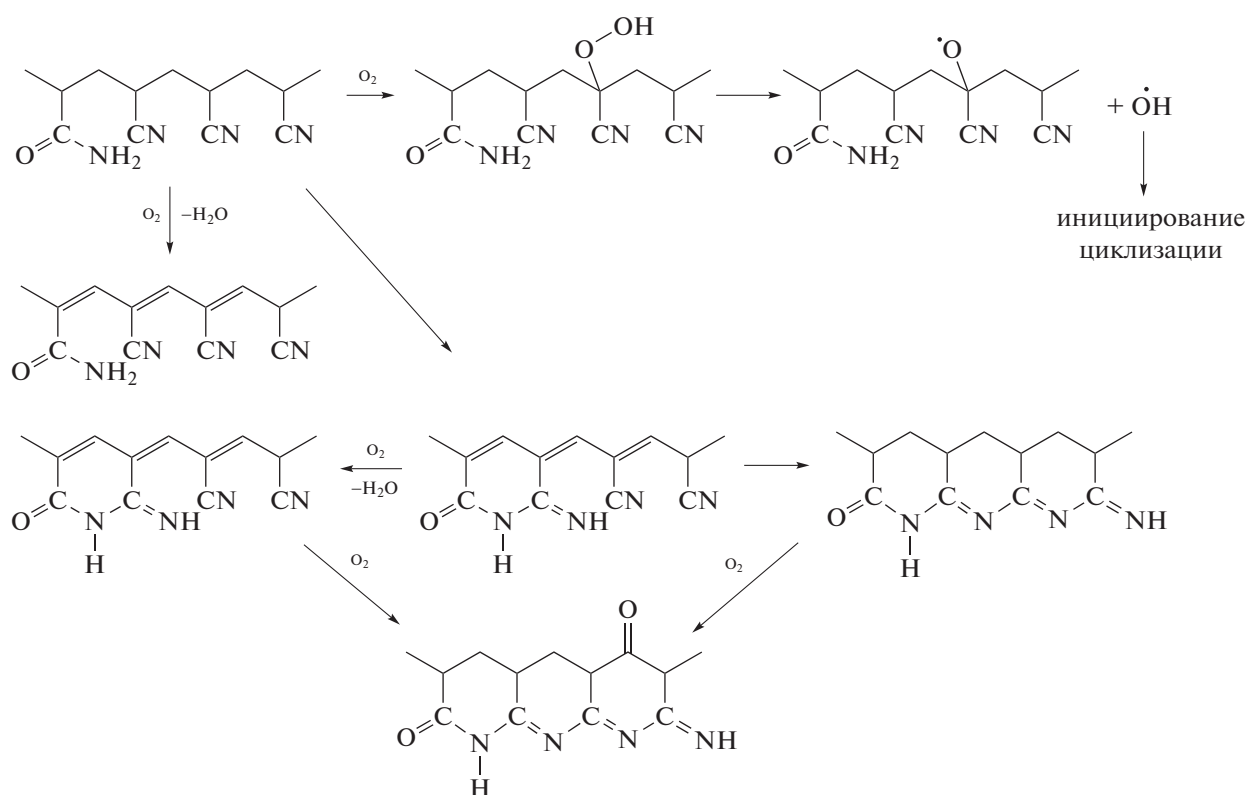
в которых  $A_{2240 \text{ cm}^{-1}}$  – интенсивность поглощения нитрильных групп  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $A_{1590 \text{ cm}^{-1}}$  – интенсивность поглощения иминных групп  $-\text{C}=\text{N}-$ ,  $f$  –

отношение коэффициентов молярного поглощения, равное 0.29.

На кривых зависимости доли нитрильных групп  $\varphi_{\text{CN}}$  в терполимере от времени термообработки можно выделить два участка: в течение первых 5 мин нагревания происходит быстрое уменьшение доли нитрильных групп за счет реакции циклизации (рис. 9а). Затем скорость циклизации резко понижается, и уже через 1 ч термообработки доля непрореагировавших групп CN составляет 0.3–0.4. При этом с увеличением длины алкила в алкилакрилате растет количество прореагировавших нитрильных групп. Степень стабилизации  $E_s$  (рис. 9б) позволяет оценить развитие системы полисопряженных связей. С увеличением

продолжительности термической обработки она возрастает для всех исследуемых образцов и максимальна в случае ЛА. При сравнении с данными, полученными для тройных терполимеров АН с алкилакрилатами и акриловой кислотой аналогичного состава [44], можно сделать вывод о том, что при использовании акриламида процесс образования полисопряженной структуры развивается быстрее и полнее. Величина степени сопряжения в 1.5 раза выше в случае терполимеров с акриламидом, чем с акриловой кислотой.

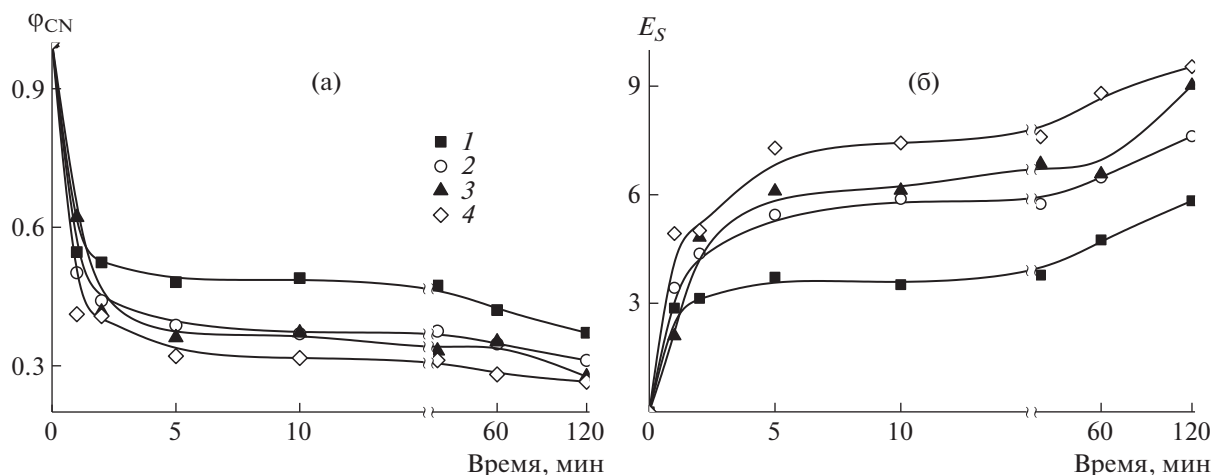
Поведение терполимеров при нагревании на воздухе более сложное за счет увеличения числа возможных реакций [32, 33]:



В результате термограммы, зарегистрированные в воздушной атмосфере, отличаются от термограмм, полученных в инертной атмосфере (рис. 6б), что согласуется с данными работы [32, 43]. Наблюдаемый экзо-эффект сдвинут в область более высоких температур по сравнению с термограммами, зарегистрированными в инертной атмосфере, и он более интенсивный (табл. 3). На термограммах наблюдаются три пика в области  $\sim 260$ – $270^\circ\text{C}$  (пик I),  $\sim 300^\circ\text{C}$  (пик II),  $\sim 350^\circ\text{C}$  (пик III). Природу реакций, соответствующих этим пикам, невозможно интерпретировать точно без анализа химического превращения в макромолекулах. Тем не менее, можно предположить,

что механизм ионной циклизации, по-видимому, не реализуется, поскольку на термограммах нет пика в области  $225$ – $240^\circ\text{C}$ , зато наблюдается пик I в области  $260$ – $270^\circ\text{C}$ , характерный для радикального механизма циклизации. Это соответствует литературным данным, согласно которым реакция дегидрирования, т.е. образование в основной цепи сопряженных связей  $\text{C}=\text{C}$ , конкурирует с реакцией циклизации и вызывает впоследствии образование сетчатого полимера за счет межмолекулярной циклизации.

Таким образом, совокупный анализ данных термического поведения образцов терполимеров методами ДСК и ИК-спектроскопии показал, что



**Рис. 9.** Зависимость доли остаточных нитрильных групп  $\Phi_{CN}$  (а) и степени стабилизации  $E_S$  (б) от времени для терполимеров МА-1 (1), БА-1 (2), ЭГА-1 (3) и ЛА-1 (4), термически обработанных в инертной атмосфере при 250°С.

терполимеры АН с акриламидом и алкилакрилатом, аналогично терполимерам с акриловой кислотой, могут быть перспективными прекурсорами для получения углеродных волокон: процессы циклизации в них протекают в широком интервале температур и с меньшей интенсивностью, чем в чистом ПАН.

*Поведение терполимеров в разбавленных и полуразбавленных растворах*

Наиболее часто формирование волокон из сополимеров АН проводят из растворов в ДМСО, ДМФА или ДМА. Ранее для приготовления прядильных растворов терполимеров с акриловой и итаконовой кислотой мы использовали ДМСО [52]. Этот же растворитель был взят в нашей работе. На рис. 10 приведены вискозиметрические данные для разбавленных растворов двух серий терполимеров АН–акриламид–алкилакрилат в ДМСО при 25°С в координатах уравнений Хаггинса и Мартина:

$$h_{уд}/c = [\eta] + K_H[\eta]^2c, \tag{4}$$

$$\ln\left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right) = \ln([\eta]) + K_M[\eta], \tag{5}$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость,  $\eta_{уд}/c$  – приведенная вязкость,  $K_H$  и  $K_M$  – константы Хаггинса и Мартина, соответственно,  $c$  – массовая концентрация полимера. Результаты анализа полученных данных представлены на рис. 11. Видно, что значения характеристической вязкости и средние ММ терполимеров, определенные методом ГПХ (табл. 2), хорошо коррелируют друг с другом. Для сополимеров с лаурилакрилатом наблюдается отклонение от общей зависимости. Это может быть связано с погрешностью опреде-

ления средних ММ методом ГПХ в элюенте – ДМФА по стандартам ПММА для терполимера с длинным гидрофобным заместителем.

Значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , констант Хаггинса  $K_H$  и Мартина  $K_M$ , а также границы формирования полуразбавленных ( $c^*$ ) и концентрированных ( $c^{**}$ ) растворов, определение которых описано ниже, приведены в табл. 4. Обе константы Хаггинса и Мартина не равны друг другу, так как они описывают связь между разными функциями и аргументами, но при этом их можно рассматривать как полукоррелированную меру взаимодействий полимер–растворитель, характеризующую способность макромолекулы деформироваться и ее “сопротивление” проникновению растворителя внутрь клубка [53]. Видно, что значения константы Хаггинса практически не изменяются для всех исследованных терполимеров и не зависят ни от природы алкильного заместителя, ни от молекулярной массы терполимера. Для всех систем  $K_H < 0.5$ , что указывает на хорошее сродство полученных терполимеров к выбранному растворителю – ДМСО. Интересно, что наличие весьма длинного

**Таблица 3.** Анализ данных ДСК терполимеров на воздухе

Терполимер	$T_{пик I}, ^\circ C$	$T_{пик II}, ^\circ C$	$T_{пик III}, ^\circ C$	$-\Delta H, Дж/г$
МА-1	258	295	340	3760
БА-1	268	303	348	2722
ЭГА-1	267	308	349	3736
ЛА-1	267	307	346	4377

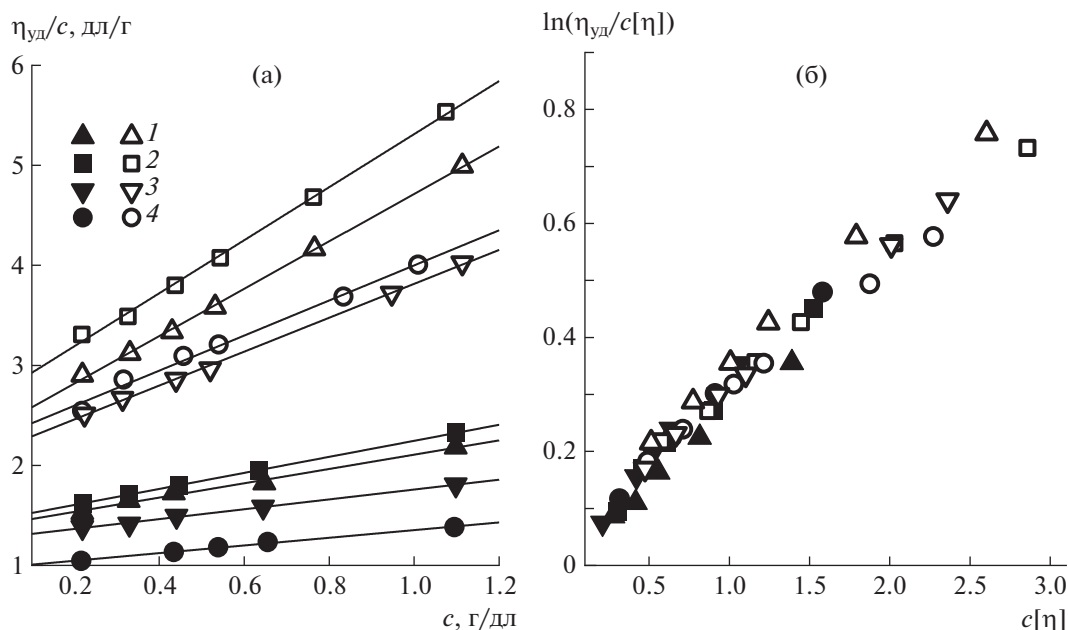


Рис. 10. Зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов терполимеров АН–акриламид–алкилакрилат в ДМСО при 25°C в координатах уравнений Хаггинса (а) и Мартина (б); алкилакрилаты: МА (1), БА (2), ЭГА (3) и ЛА (4). Темные точки – терполимеры МА-2–ЛА-2, светлые – терполимеры МА-1–ЛА-1.

лаурильного заместителя не сказывается на значениях обеих констант, т.е. природа алкилакрилата лишь незначительно влияет на взаимодействие полимера с растворителем.

В зависимости от задач и способа формирования волокна получают из полуразбавленных и концентрированных растворов терполимеров. Для определения границ разбавленных, полуразбав-

ленных и концентрированных растворов были найдены значения вязкости серии растворов полимеров в широком диапазоне концентраций. Полученные результаты приведены в виде зависимости удельной вязкости  $\eta_{уд}$  от безразмерного параметра  $c[\eta]$  в логарифмических координатах (рис. 12).

Можно выделить три области концентраций, различающиеся наклонами зависимости  $\eta_{уд} = f(c[\eta])$ : область разбавленных растворов (I) с характерным тангенсом угла наклона, близким к единице [53], промежуточная область полуразбавленных растворов (II) и область концентрированных растворов (III) с тангенсом угла наклона 6.6, коррелирующим с ранее полученными данными для тройных сополимеров ПАН с акриловой кислотой [54]. Область I характеризует поведение разбавленных растворов, где полимерные клубки не взаимодействуют между собой, а вязкость раствора пропорциональна концентрации в соответствии с уравнениями (4) и (5). Область II описывает поведение полуразбавленных растворов, в которой начинается межмолекулярное взаимодействие с появлением множественных контактов между макромолекулами, которые при  $c^{**}$  приводят к образованию развитой сетки зацеплений. Обычно переход к концентрированным растворам определяют по точке пересечения линейных зависимостей для областей разбавленных и концентрированных растворов. Область III характеризует поведение концентрированных растворов, где их течение затруднено наличием ре-

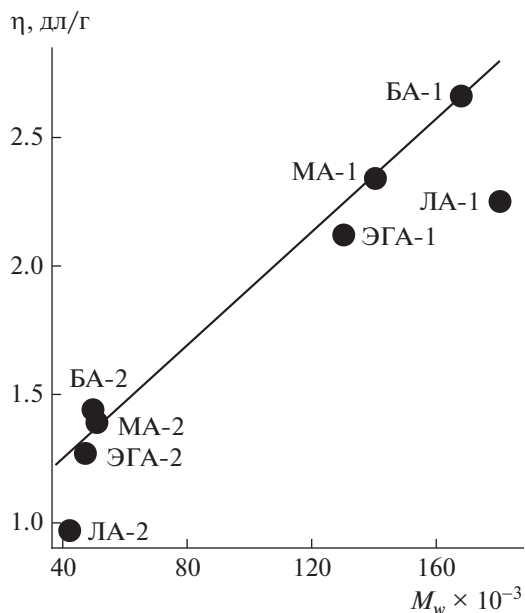


Рис. 11. Корреляция данных ГПХ с характеристической вязкостью сополимеров.



**Таблица 4.** Анализ вискозиметрических данных

Алкилакрилат	$[\eta]$ , дл/г	$K_H$	$K_M$	$c^*$ , г/дл	$c^{**}$ , г/дл
Низкомолекулярные терполимеры (МА-2–ЛА-2)					
МА	$1.39 \pm 0.03$	$0.37 \pm 0.08$	$0.28 \pm 0.02$	0.6	10.1
БА	$1.44 \pm 0.01$	$0.39 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.01$	0.5	9.7
ЭГА	$1.27 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.03$	$0.24 \pm 0.01$	0.6	11.0
ЛА	$0.97 \pm 0.01$	$0.41 \pm 0.03$	$0.32 \pm 0.02$	0.8	14.4
Высокомолекулярные терполимеры (МА-1–ЛА-1)					
МА	$2.34 \pm 0.02$	$0.43 \pm 0.08$	$0.26 \pm 0.01$	0.3	6.0
БА	$2.66 \pm 0.04$	$0.37 \pm 0.13$	$0.23 \pm 0.01$	0.3	5.3
ЭГА	$2.12 \pm 0.02$	$0.38 \pm 0.07$	$0.25 \pm 0.01$	0.4	6.6
ЛА	$2.25 \pm 0.05$	$0.35 \pm 0.18$	$0.22 \pm 0.02$	0.3	6.2

гулярной физической сетки зацеплений, а тем роста вязкости с концентрацией резко увеличивается. Экспериментально были определены концентрации перехода к полуразбавленным растворам  $c^* = 0.77/[\eta]$  и концентрация образования сетки зацеплений  $c^{**}$  (табл. 4) [55]. Ожидается, что определяющим фактором, влияющим на возникновение сетки зацеплений, является молекулярная масса полимера, при этом какой-либо корреляции особенностей поведения разбавленных растворов с природой акрилатного сомономеров выявлено не было.

Таким образом, была получена универсальная зависимость вязкости для тройных сополимеров АН–акриламид–алкилакрилат различной молекулярной массы, позволяющая подобрать оптимальную концентрацию полимера под условия формирования ПАН-волокна.

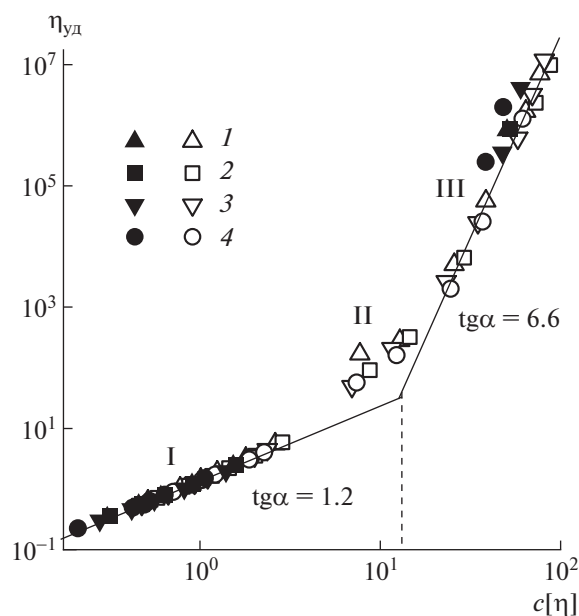
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Терполимеры акрилонитрила, содержащие мономер – ускоритель циклизации и инертный мономер – пластификатор, представляют интерес для производства углеродных волокон. В настоящей работе впервые методом ОПЦ синтезированы терполимеры АН, акриламида и алкилакрилатов с разным алкильным заместителем в сложноэфирной группе.

Показано, что наличие в терполимерах алкилакрилатов не оказывает заметного влияния на начало и механизм ионной циклизации, что проявляется в близких значениях энергии активации ионной циклизации и температуры ее начала. Вместе с тем для терполимеров с МА и ЛА обнаружено протекание дополнительного экзотермического низкотемпературного процесса неизвестной природы, не характерного для терполимеров с БА и ЭГА. Существенно, что ионная

циклизация в терполимерах с акриламидом развигивается быстрее и полнее, чем в терполимерах аналогичного состава с акриловой кислотой. Это согласуется и с меньшим значением ее энергии активации (на ~20 кДж/моль).

Таким образом, терполимеры АН, акриламида и алкилакрилатов действительно могут представлять интерес для получения ПАН-прекурсора. Предварительные исследования позволили найти концентрацию растворов терполимеров в ДМСО, пригодную для формирования волокон (выше 20–25 мас. %).



**Рис. 12.** Зависимость удельной вязкости растворов терполимеров МА-2–ЛА-2 (темные точки) и МА-1–ЛА-1 (светлые) в ДМСО при 25°C от безразмерного параметра  $c[\eta]$ . Алкилакрилаты: МА (1), БА (2), ЭГА (3) и ЛА (4).

Работа выполнена при финансовой поддержке  
Российского научного фонда (проект 17-79-30108-П).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pakdel E., Kashi S., Varley R., Wang X. // Resources, Conservation and Recycling. 2021. V. 166. Art.105340.
2. Zhang J., Chevali V.S., Wang H., Wang C.H. // Composites. B. 2020. V. 193. Art.108053.
3. Dér A., Dilger N., Kaluza A., Creighton C., Kara S., Varley R., Herrmann C., Thiede S. // J. Clean. Prod., 2021, V. 303. Art.127105.
4. Frank E., Hermanutz F., Buchmeiser M.R. // Macromol. Mater. Eng. 2012. V. 297. № 6. P. 493.
5. Carbon Fibers and Their Composites / Ed. by P. Morgan. New York: Taylor and Francis, 2005.
6. Brar A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. P. 2549.
7. Szepcsik B., Pukanszky B. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. P. 1371.
8. Zengeni E., Hartmann P.C., Sanderson R.D., Malton P.E. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 119. P. 1060.
9. Bhanu V.A., Rangarajan P., Wiles K., Bortner M., San-karpandian M., Godshall. D., Glass T.E., Banthia A.K., Yang J., Wilkes G., Baird D., McGrath J.E. // Polymer. 2002. V. 43. P. 4841.
10. Hao J., Liu Y., Lu C. // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 147. P. 89.
11. Fu Z., Gui Y., Liu S., Wang Z. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 19. Art. 40834.
12. Bahrami S.H., Bajaj P., Sen K. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. № 3. P. 685.
13. Fu Z., Liu B., Deng Y., Ma J., Cao C., Wang J., Ao Y., Zhang H. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. № 38. P. 43919.
14. Grassie N., McGuchan R. // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. № 2. P. 257.
15. Bajaj P., Sreekumar T.V., Sen K. // Polymer. 2001. V. 42. № 4. P. 1707.
16. Nguyen-Thai N., Hong S.C. // Macromolecules. 2013. V. 46. № 15. P. 5882.
17. Zhang S., Dang Y., Ni X., Yuan C., Chen H., Ju A. // Polymers. 2021. V. 13. № 22. Art. 3862.
18. Fu Z., Liu B., Liu B., Li B., Zhang H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 24. P. 8348.
19. Ghorpade R.V., Lee S., Hong. S.C. // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 181. Art. 109373.
20. Ismar E., Micusik M., Gergin I., Omastova M., Sarac A.S. // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 175. Art. 109142.
21. Zhang H., Quan L., Gao A., Tong Y., Shi F., Xu L. // Polymers. 2020. V. 12. № 1. P. 221.
22. Hao J., Wei H., Lu C., Liu Y. // Eur. Polym. J. 2019. V. 121. Art. 109313.
23. Park D.U., Ryu J.H., Han N.K., Park W.H., Jeong Y.G. // Fibers Polymers. 2018. V. 19. № 12. P. 2439.
24. Park D.U., Han N.K., Ryu J.H., Park W.H., Jeong Y.G. // Fibers Polymers. 2018. V. 19. № 10. P. 2007.
25. Cho D.W., Ghorpade R.V., Hong S.C. // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 153. P. 220.
26. Fu Z., Liu B., Li B., Liu Y., Zhang H. // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. № 9. Art. 45934.
27. Fu Z., Liu B., Sun L., Deng Y., Zhang H. // Polym. Adv. Techn. 2017. V. 28. № 12. P. 1662.
28. Nguyen-Thai N.U., Hong S.C. // Carbon. 2014. V. 69. P. 571.
29. Coleman M.M., Sivy G.T. // Carbon, 1981. V. 19. № 2. P. 123.
30. Sivy G.T., Coleman M.M. // Carbon. 1981. V. 19. № 2. P. 137.
31. Coleman M.M., Sivy G.T., Painter P.C., Snyder R.W., Gordon B. III // Carbon. 1983. V. 21. № 3. P. 255.
32. Sivy G.T., Gordon B. III, Coleman M.M. // Carbon. 1983. V. 21. № 6. P. 573.
33. Kakida H., Tashiro K. // Polym. J. 1997. V. 29. № 7. P. 557.
34. Han N., Zhang X.-X., Wang X.-C. // Iran. Polym. J. 2010. V. 19. № 4. P. 243.
35. Cheng R., Zhou Y., Wang J., Cheng Y., Ryu S., Jin R. // Carbon Lett. 2013. V. 14. № 1. P. 34.
36. Yaqi Z., Mengke Z., Banglei L., Xingsheng J., Shuntian L., Yibo Z., Zisen G., Lingzhi D., Qiao F. // New Chem. Mater. 2021. V. 49. № 11. P.136.
37. Sun J., Wang K., Wang J., Qin C., Dai L. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 175–176. P. 164.
38. Wu X., Zhang X., Lu C., Ling L. // Chin. J. Polym. Sci. 2010. V. 28. № 3. P. 367.
39. Wu X., Lu C., Wu G., Zhang R., Ling L. // Fibers Polymers. 2005. V. 6. № 2. P. 103.
40. Wang Y.-X., Wang C.-G., Jing M. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. P. 1616.
41. Hou C., Wang C., Ying L., Cai H. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91. P. 4105.
42. Hou C., Qu R., Ying L., Wang C. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 97. P. 527.
43. 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.
44. Vashchenko A.F., Toms R.V., Balashov M.S., Pichkunov N., Gervald A.Yu., Prokopov N.I., Maksimov N.M., Plutalova A.V., Chernikova E.V. // Polymer Science B. 2021. V. 63. № 6. P. 802.
45. Chernikova E.V., Terpugova P.S., Garina E.S., Golubev V.B. // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 2. P. 108.
46. Polymer Handbook/ Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999.
47. Toms R.V., Balashov M.S., Gervald A.Yu., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Chernikova E.V. // Polym. Int. 2021. V. 71. № 6. P. 646.
48. Kissinger H.E. // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 1702.
49. Beltz L.A., Gustafson R.R. // Carbon 1996. V. 34. P. 561.
50. Ouyang Q., Cheng L., Wang H., Li K. // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. P. 1415.
51. Collins G.L., Thomas N.W., Williams G.E. // Carbon. 1988. V. 26. P. 671.
52. Skvortsov I.Y., Chernikova E.V., Kulichikhin V.G., Varfolomeeva L.A., Kuzin M.S., Toms R.V., Prokopov N.I. // Materials. 2020. V. 13. № 16. P. 3454.
53. Clasen C., Kulicke W.M. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 9. P. 1839.
54. Skvortsov I.Y., Varfolomeeva L.A., Kuzin M.S., Vashchenko A.F., Chernikova E.V., Toms R.V., Kulichikhin V.G. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 4. P. 1.
55. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1988.