

УДК 541(515+64+86):547.39

НЕОБЫЧНАЯ РОЛЬ N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДА В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА

© 2022 г. Р. В. Томс^а, С. С. Медведева^а, А. Ю. Гервальд^а, Н. И. Прокопов^а,
А. В. Плуталова^б, В. Г. Куличихин^с, Е. В. Черникова^{б,с,*}

^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 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 30.08.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Впервые осуществлена радикальная полимеризация акрилонитрила в присутствии N-метилморфолин-N-оксида. Показано, что N-метилморфолин-N-оксид приводит к понижению молекулярной массы полимера и вызывает его частичную циклизацию. Эти закономерности сохраняются как при одновременной загрузке N-метилморфолин-N-оксида в полимеризацию с мономером и инициатором, так и при его добавлении на высоких конверсиях мономера. При введении N-метилморфолин-N-оксида в полиакрилонитрил циклизация нитрильных звеньев происходит в две стадии: низкотемпературная, вызванная иницированием N-метилморфолин-N-оксидом, и высокотемпературная, характерная для чистого полиакрилонитрила. Соотношение этих процессов регулируется содержанием N-метилморфолин-N-оксида.

DOI: 10.31857/S2308113922700176

ВВЕДЕНИЕ

N-метилморфолин-N-оксид (ММО) находит широкое применение в двух областях – в органическом синтезе и для растворения целлюлозы с последующим получением волокон [1–7]. Это обусловлено высокой полярностью связи N^+-O^- , для которой характерна повышенная электронная плотность на атоме кислорода, являющимся нуклеофильным центром, и гидрофильностью данного соединения. В результате ММО легко растворяется в воде и может образовывать водородные связи. Кроме того, связь N–O лабильная и легко разрывается под действием подходящих реагентов [1].

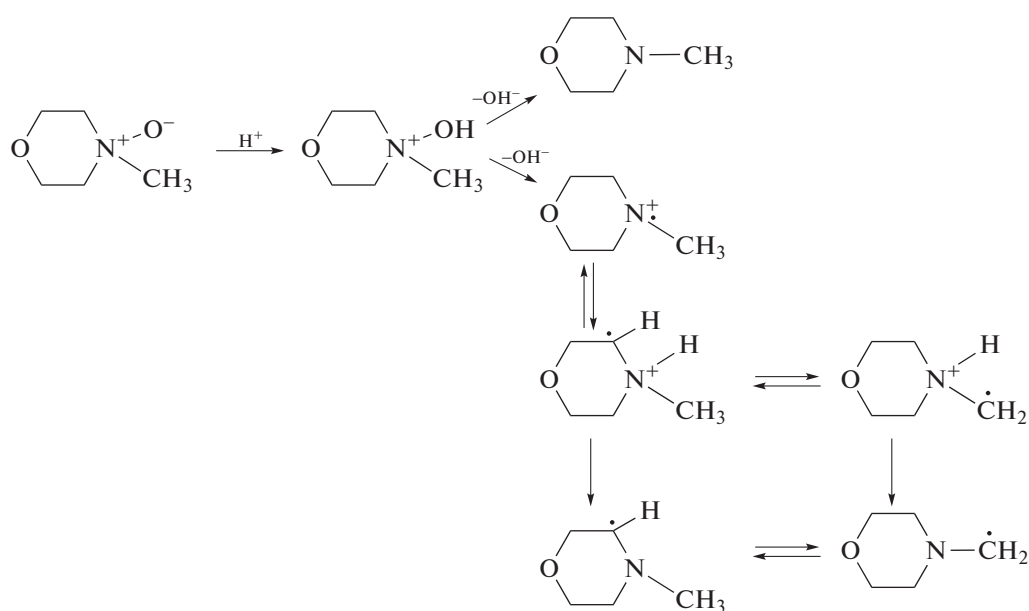
ММО существует в двух формах – безводной и в виде гидратов. В первом случае ММО является термически нестабильным, он характеризуется высокой температурой плавления (182°C) и высокой растворяющей способностью. ММО образует следующие типы гидратов: моногидрат с массовым содержанием воды 13.3%, 2.5 гидрат с 28 мас. % воды и серию сесквигидратов с более низкими температурами плавления, которые часто используются на практике [2].

ММО способен растворять некоторые полиэферы и полиамиды, образуя с ними концентрированные растворы [8, 9], пригодные для формирования волокон. Однако гомополимер акрилонитрила (АН) обладает низкой растворимостью в ММО [10]. В отличие от него сополимеры АН с малым содержанием сомономеров с карбоксильными группами (1–2 мол. %) легко образуют высококонцентрированные растворы с ММО [11]. Причина этого различия заключается в образовании комплекса между карбоксильной группой сополимера и группой $N \rightarrow O$ растворителя в процессе твердофазной активации смеси полимера и ММО. Продолжительное нагревание (1–3 ч) концентрированного раствора сополимера АН и акриловой кислоты в ММО при 125°C приводит к трансформации химической структуры сополимера, связанной с формированием системы сопряженных связей $-C=N-C=N-$. Стоит заметить, что в сополимерах АН и акриловой кислоты процессы внутримолекулярной циклизации в отсутствие ММО становятся заметными при существенно более высоких температурах [12, 13]. Следовательно, ММО активирует низкотемпературную циклизацию нитрильных групп.

Таким образом, ММО, по-видимому, можно рассматривать в качестве перспективного растворителя для получения прекурсора на основе (со)полимеров АН. Однако растворение готового полимера в ММО, как оказалось, зависит от его химического состава. В этой связи можно использовать другой подход – провести синтез ПАН непосредственно в ММО. Если найти условия, в которых гомополимер не выделяется в отдельную фазу, то мы получим прядильный раствор непосредственно по окончании синтеза.

Применение ММО в качестве растворителя при проведении полимеризации в литературе не описано. Однако известно, что при его использовании в органическом синтезе или для растворе-

ния целлюлозы часто наблюдается побочное образование N-метилморфолина, морфолина и формальдегида [1, 14–16]. Сведения о кинетике и механизме деградации ММО весьма противоречивы. Данную реакцию могут вызывать соединения железа (II), следы кислот, оснований или воды и другие примеси [17]. Напротив, если кислота, основание или вода добавлены в заметных количествах, то деградация ММО практически не наблюдается. При нагревании ММО его деструкция в отсутствие примесей происходит с заметной скоростью лишь при температурах выше 180°C. Реакция может протекать через промежуточное образование катионов, катион-радикалов и радикалов [1]:



Кроме того, при облучении или нагревании ММО или раствора целлюлозы в ММО при 90–110°C методом ЭПР фиксируется образование нитроксильных радикалов разного строения, включая бирадикалы, образующиеся за счет замыкания цикла [18–20].

Становится понятным, что поведение ММО в зависимости от условий применения может изменяться в широких пределах, и предсказать его роль в полимеризации априори невозможно.

В настоящей работе впервые осуществлена радикальная полимеризация АН в присутствии ММО, изучено влияние концентрации ММО, способа его введения в реакцию на характеристики образующегося полимера, а также исследовано термическое поведение пленок ПАН, содержащих разное количество ММО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилонитрил (АН, 99%) фирмы “Acros” очищали перегонкой по стандартной методике. ДАК

перекристаллизовывали из этанола, хранили в темноте при -3°C . Моногидрат 4-метилморфолин N-оксида ($T_{\text{пл}} = 76^{\circ}\text{C}$) фирмы “Shanghai Dermo Medical Tech. Co” применяли без дополнительной очистки. ДМСО (99%) и ДМФА (ВЭЖХ) фирмы “Fluka” перед использованием перегоняли.

Полимеризацию АН проводили в круглодонной колбе объемом 50 мл. В колбу помещали ДАК (10^{-2} моль/л), затем добавляли необходимое количество ММО и АН в различных массовых соотношениях. Колбу продували аргоном (99.99%) в течение 10 мин, устанавливали обратный холодильник и погружали в баню, разогретую до 60 или 80°C. Температуру поддерживали с точностью до $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. В течение синтеза через заданное время отбирали пробы для определения конверсии гравиметрическим методом и анализа продукта. Реакционную смесь высаживали в избыток дистиллированной воды, промывали и сушили до постоянной массы.

Во второй серии экспериментов полимеризацию АН (20 мас. %) проводили при 80°C в растворе ДМСО при концентрации ДАК 5×10^{-3} моль/л. Через 1.5 ч после начала полимеризации в реакционную смесь вводили ММО в количестве 20 мас. % в расчете на исходный мономер и продолжали синтез. В ходе полимеризации до и после добавления ММО отбирали пробы для выделения и анализа продукта.

Для изучения влияния ММО на термическое поведение ПАН формировали пленки, растворяя ПАН, синтезированный в отсутствие ММО, в ДМСО (15%-ный раствор). В раствор помещали рассчитанное количество ММО (от 5 до 40 мас. % на смесь ПАН–ММО), наносили готовый раствор на стекло и сушили в сушильном шкафу под вакуумом при температуре 80°C до полного испарения ДМСО. По окончании процесса получали пленки размером 50×50 мм и толщиной 100–200 мкм, которые отделяли от стекла и анализировали методами ИК-НПВО-спектроскопии и ДСК.

Молекулярно-массовые характеристики ПАН изучали методом ГПХ на хроматографе GPC-120 фирмы “Polymer Labs”. 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 μ m MIXED C ($M = (5 \times 10^2) - (1 \times 10^7)$). Средние ММ и ММР рассчитывали по стандартам ПММА и пересчитывали для ПАН, используя коэффициенты уравнения Марка–Куна–Хаувинка ($K_{\text{ПАН}} = 39.4 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.75$, $K_{\text{ПММА}} = 17.7 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.62$ [21]).

Тепловые эффекты, наблюдаемые при динамическом нагревании полимеров, исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре “Netzsch DSC 204” фирмы “Netzsch” (Германия) в атмосфере осушенного аргона при скорости потока 50 мл/мин в интервале 30–500°C со скоростью нагревания 10 град/мин. Для проведения измерений брали образцы массой от 4 до 8 мг и помещали в стандартный алюминиевый тигель. Результаты обрабатывали с помощью программы Netzsch Proteus.

Химическую структуру полимеров изучали методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-фурье-спектрометра “Spectrum Two FT-IR Spectrometer” фирмы “Perkin Elmer” в области 4000–600 см^{-1} с разрешением 0.5 см^{-1} при комнатной температуре в режиме НПВО (кристалл алмаз).

Для изучения изменений, происходящих в структуре макромолекул при изотермической выдержке, вначале образец помещали в ячейку ДСК “Netzsch DSC 204” фирмы “Netzsch” в инертной атмосфере и выдерживали при фиксированной температуре в течение заданного времени, затем

регистрировали ИК-спектры при комнатной температуре.

Долю непрореагировавших нитрильных групп φ_{CN} определяли по уравнению [22]

$$\varphi_{\text{CN}} = \frac{A_{2240 \text{ см}^{-1}}}{A_{2240 \text{ см}^{-1}} + fA_{1590 \text{ см}^{-1}}},$$

где $A_{2240 \text{ см}^{-1}}$ – интенсивность поглощения нитрильных групп $-\text{C}\equiv\text{N}$, $A_{1590 \text{ см}^{-1}}$ – интенсивность поглощения иминных групп $-\text{C}=\text{N}-$, f – отношение коэффициентов молярного поглощения, равное 0.29.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на импульсном фурье-спектрометре “BrukerDPX-500” в ДМСО- d_6 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация акрилонитрила в присутствии ММО

Радикальную полимеризацию АН, инициированную 10^{-2} моль/л ДАК, осуществляли в присутствии разного количества ММО при 60 и 80°C. На рис. 1 приведены зависимости конверсии мономера от массового содержания ММО в исходной смеси через 24 ч полимеризации. При 80°C зависимость конверсии мономера от массовой доли ММО проходит через минимум при содержании ММО 10%. При 60°C конверсия мономера продолжает понижаться при более высоком содержании ММО ~ 20 мас. %. Интересно, что полимеризация протекает и в отсутствие инициатора при 80°C: при массовом содержании ММО 30% конверсия мономера составляет 8% за 24 ч.

Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации исследовали для системы с массовым отношением АН : ММО = 1 (рис. 2а). Видно, что полимеризация протекает без индукционного периода, и порядок скорости реакции по концентрации мономера равен единице (рис. 2б). Уменьшение концентрации ДАК на порядок с 10^{-2} (рис. 2а, кривая 2) до 10^{-3} моль/л (кривая 1) не оказывает практически никакого влияния на начальную скорость полимеризации, но приводит к падению предельной конверсии мономера.

Поскольку наблюдается необычная зависимость предельной конверсии мономера от содержания ММО, возникает вопрос, как влияет ММО на молекулярно-массовые характеристики ПАН? На рис. 3 представлены кривые ММР полимеров, выделенных через 24 ч полимеризации в присутствии разного количества ММО при 80 и 60°C. Видно, что при 80°C с увеличением содержания ММО в смеси до 10 мас. % происходит уменьшение ММ полимера, и кривая ММР смещается в

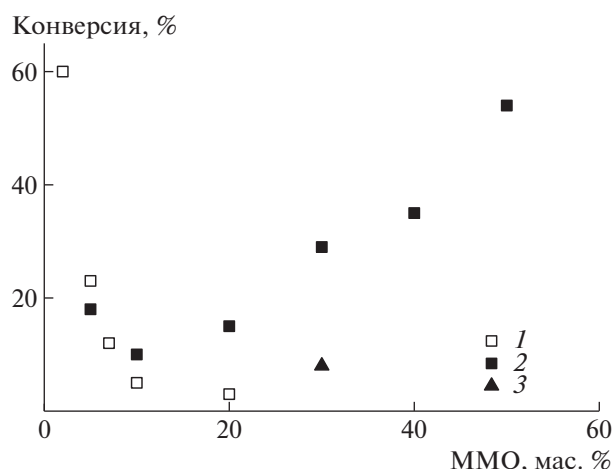


Рис. 1. Зависимость конверсии АН от массовой доли ММО в исходной смеси через 24 ч полимеризации АН, инициированной 10^{-2} моль/л ДАК (1, 2), и в отсутствие инициатора (3). $T = 60$ (1) и 80°C (2, 3).

область низких ММ. При массовом отношении АН : ММО = 90 : 10 молекулярно-массовое распределение продукта становится бимодальным: основным продуктом является олигомер, при этом на высокомолекулярной ветви кривой ММР имеется плечо. Дальнейшее повышение содержания ММО в исходной смеси приводит к образованию такого же олигомера. Аналогичные закономерности наблюдаются и при 60°C , только образование олигомера происходит при более высоком содержании ММО – 20 мас. %.

Влияние ММО на молекулярную массу продукта полимеризации проявляется и в сополимеризации АН с виниловыми мономерами (рис. 3в). В случае акриловой кислоты и стирола образуется сополимер с бимодальным ММР (олигомер и по-

лимер), а при использовании винилацетата, акриламида, метилакрилата и 1-винилимидазола – только олигомер с $M \sim 10^3$.

На рис. 4 приведена зависимость $1/M_n$ синтезированных полимеров от массового содержания ММО. Видно, что на кривых можно выделить два участка: величина $1/M_n$ меняется незначительно с ростом доли ММО в смеси до 10 мас. % (80°C) и 20 мас. % (60°C), после чего в системе происходит образование второго продукта – олигомера, который затем становится единственным продуктом полимеризации и на зависимости наблюдается резкий скачок, после чего она выходит на плато (кривая 2). Заметим, что даже при самом низком содержании ММО (2.5 мас. %), его молярная концентрация на два порядка выше концентрации радикального инициатора. Концентрация АН в этих экспериментах уменьшается не более, чем в 2 раза при увеличении доли ММО в смеси, а ММ при этом понижается на полтора порядка.

Синтезированные в присутствии ММО олигомеры имеют желто-коричневую окраску в отличие от “классического” ПАН; окраска становится заметной у продуктов, содержащих олигомерную фракцию. Появление окраски обычно обусловлено образованием системы сопряженных связей. Поскольку и ПАН, и ММО не окрашены, наблюдаемый эффект может быть вызван частичной циклизацией нитрильных звеньев. Для проверки этого предположения была исследована химическая структура продуктов методами ЯМР ^1H и ИК-НПВО-спектроскопии. На рис. 5 приведены спектры ЯМР ^1H продуктов полимеризации в ДМСО- d_6 . В спектре “классического” ПАН можно выделить следующие характерные пики: в области 3.0–3.3 м.д. сигнал, отвечающий метиновым протонам основной цепи, и в области 1.9–2.2 м.д. сигнал от метиленовых протонов ос-

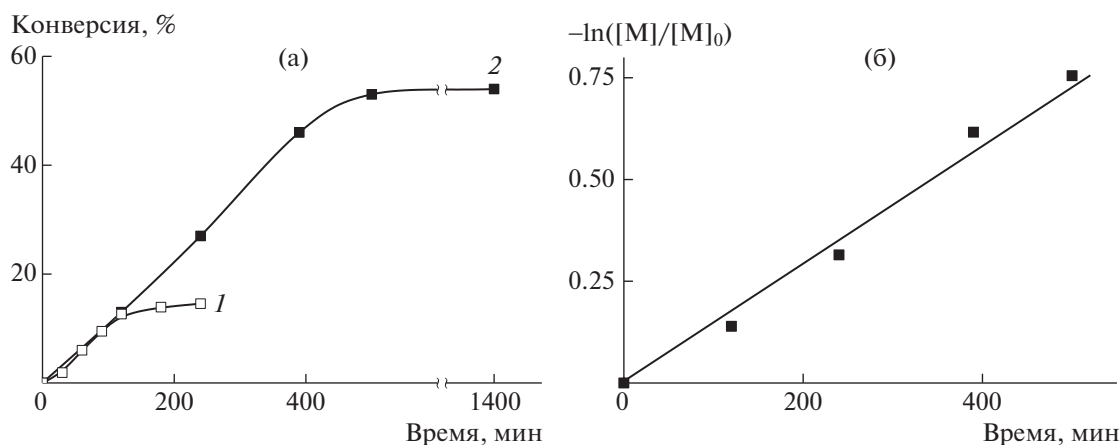


Рис. 2. Зависимость конверсии (а) и логарифма отношения текущей концентрации мономера к исходной концентрации (б) от времени полимеризации АН, инициированной 10^{-3} (1) и 10^{-2} моль/л ДАК (2) при 80°C в присутствии 50 мас. % ММО.

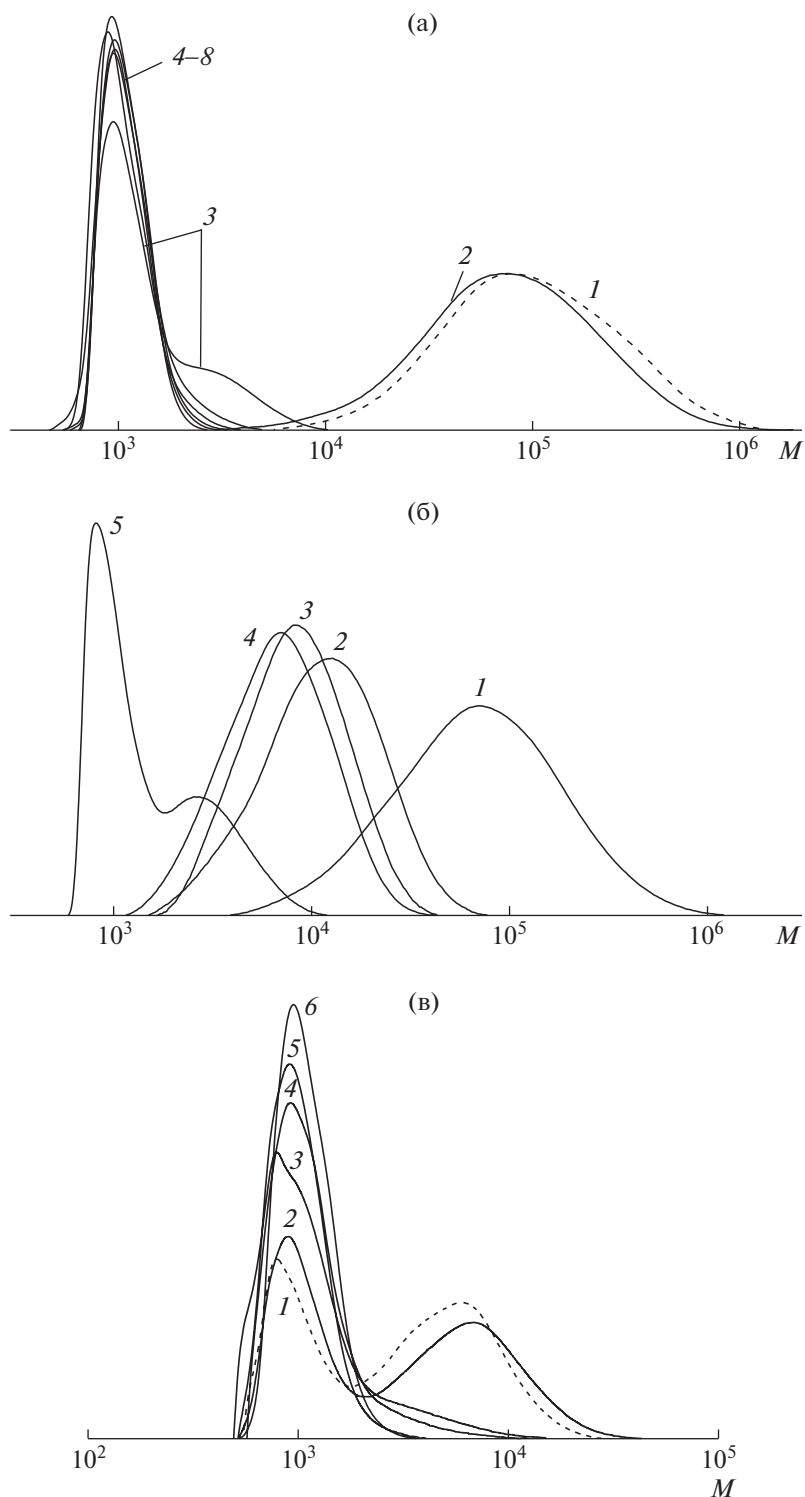


Рис. 3. Кривые ММР: а – ПАН, образующийся при 80°C через 24 ч полимеризации АН в присутствии 10⁻² моль/л ДАК (1–7) и в отсутствие ДАК (8) при массовом содержании ММО 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5, 8), 40 (6) и 50% (7, 8); б – ПАН, образующийся при 60°C через 24 ч полимеризации АН в присутствии 10⁻³ моль/л ДАК при массовом содержании ММО 2.5 (1), 5 (2), 7.5 (3), 10 (4) и 20% (5); в – сополимеры АН с акриловой кислотой (1), стиролом (2), винилацетатом (3), акриламидом (4), метилакрилатом (5) и 1-винилимидазолом (6), образующиеся в присутствии 10⁻² моль/л ДАК и 40 мас. % ММО.

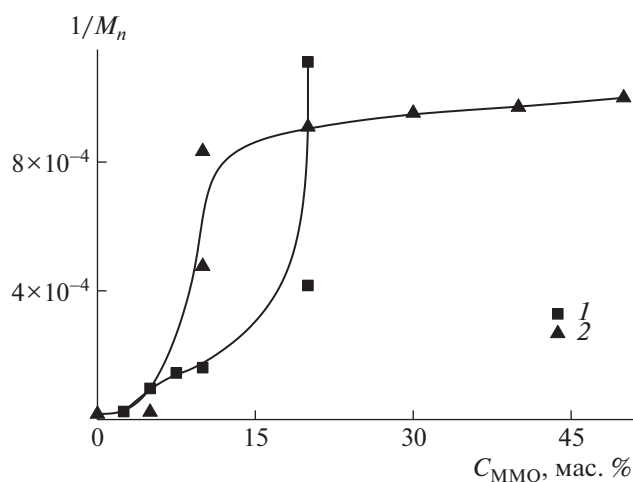


Рис. 4. Зависимость $1/M_n$ от массового содержания ММО для ПАН, полученного при разном содержании ММО при 60 (1) и 80°C (2).

новой цепи. Согласно литературным данным [23], в ЯМР ^1H -спектре ММО в DMSO-d_6 проявляются сигналы протонов метильной группы $\text{CH}_3\text{-N}$ при 3.1 м.д., метиленовых групп $\text{-CH}_2\text{-N}$ при 2.9 и 3.4 м.д. и $\text{-CH}_2\text{-O}$ при 3.7 и 4.1 м.д. В спектре продукта, полученного полимеризацией АН с участием 50 мас. % ММО видны широкие мультиплетные сигналы в области 1.5–2.5, 2.3.2 и 3.2–3.6 м.д. При этом сигналы протонов ММО не наблюдаются, а сигналы протонов ПАН незаметны на фоне мультиплетов. Отметим отсутствие сигналов в области 5–6 м.д.; это указывает на то, что продукт не содержит групп CH=CH или $\text{CH}_2=\text{CH}$. Таким образом, химическая структура

продукта полимеризации АН с участием ММО отличается от структуры “классического” ПАН.

Спектры ИК-НПВО пленок продуктов полимеризации приведены на рис. 6; для сравнения даны спектры ММО и “классического” ПАН. В моногидрате ММО одна молекула воды образует водородную связь с атомом кислорода аминоксида. В ИК-спектре ММО связанная вода проявляется в области 3400–3300 cm^{-1} , колебания связи N-O – в области 985 и 500–515 cm^{-1} , метильной группы у атома азота – 920 cm^{-1} , связи C-O – в области 830–850 cm^{-1} , N-CH_2 – при 1070, 1093 cm^{-1} , N-CH_3 – при 1108 cm^{-1} (рис. 6а). Полосы 2980–2870, 1450 и 1370 cm^{-1} отвечают парафиновому маслу Nujol . Подробное описание спектра приведено в работах [24, 25]. В спектре ПАН валентные колебания протонов основной цепи наблюдаются в области 2950–2840 cm^{-1} , валентные колебания нитрильной группы АН ν_{CN} – при 2242 cm^{-1} . Деформационные колебания δ_{CHN} проявляются при 1454 и 1357 cm^{-1} , смешанные δ_{CHN} и маятниковые γ_{CH_2} – при 1055 cm^{-1} и слабые полосы поглощения – при 1247 и 800 cm^{-1} [26].

ИК-спектры ПАН, синтезированного в присутствии разного количества ММО, отличаются как от чистого полимера, так и от механической смеси ПАН и ММО (рис. 6а, кривые 3–7, рис. 6б). Причем отличия становятся ярко выраженными для продуктов полимеризации с содержанием ММО в исходной смеси 10 мас. % и выше для синтеза при 80°C и 20 мас. % для синтеза при 60°C. Первое отличие заключается в том, что полоса при 2242 cm^{-1} расщепляется на две: 2247 и 2190 cm^{-1} . Кроме того, появляются полосы в области 1740–1490 cm^{-1} , полоса при 1454 cm^{-1} расщеп-

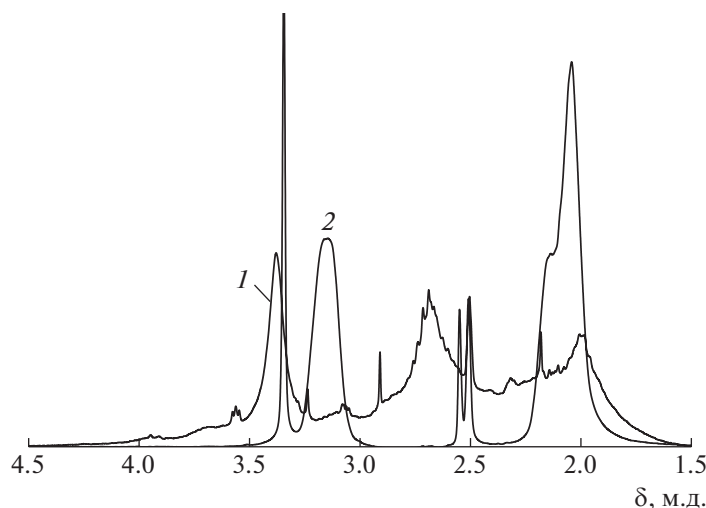


Рис. 5. Спектры ЯМР ^1H в DMSO-d_6 для ПАН, синтезированного в присутствии 50 мас. % ММО (1) и в его отсутствие (2).

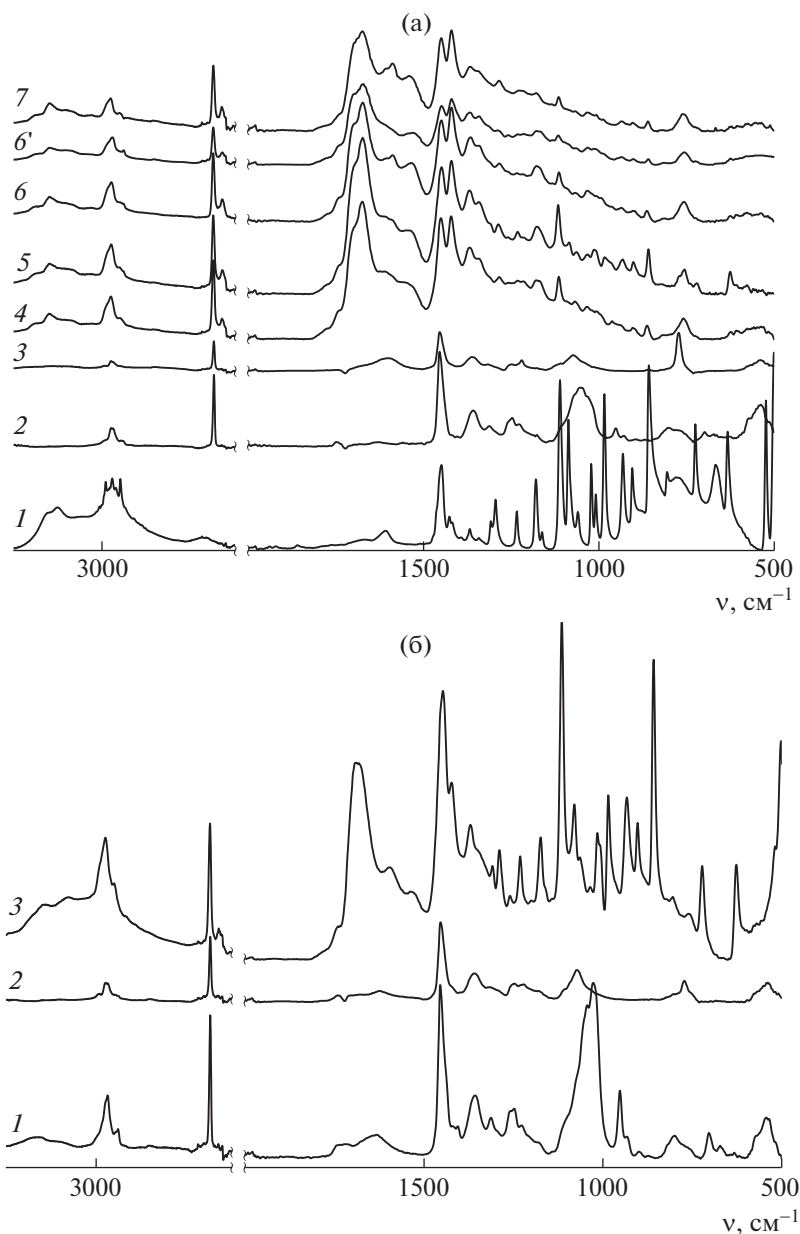


Рис. 6. Спектры ИК-НПВО: а – ММО (1) и пленки ПАН, синтезированные при 80°C в отсутствие ММО (2) и в его присутствии (3–7) при массовом содержании ММО 5 (3), 10 (4), 20 (5), 30 (6, 6') и 40% (7) в присутствии ДАК (2–7) и в его отсутствие (6'); б – пленки ПАН, синтезированные при 60°C в присутствии ММО при его массовом содержании 5 (1), 10 (2) и 20% (3).

ляется на две: 1452 и 1421 cm^{-1} , понижается и исчезает полоса при 1055 cm^{-1} , полоса при 800 cm^{-1} смещается к 760 cm^{-1} . Наблюдаемые изменения соответствуют формированию в ПАН системы полисопряженных связей [26]. Так, полоса 2190 cm^{-1} отвечает нитрильной группе, участвующей в сопряжении, а полоса 1590 cm^{-1} – колебаниям группы $-\text{C}=\text{N}-$, полосы в области 1700–1540 cm^{-1} – колебаниям карбонильной группы нафтиридинового и акридонового колец. Все это свидетельствует о том, что ММО не только участвует в по-

лимеризации, ограничивая рост цепи полимера, но и инициирует протекание реакции циклизации.

Доказательством последнего вывода являются результаты анализа полученных полимеров методом ДСК в инертной атмосфере (рис. 7). Термограмма ПАН, синтезированного в отсутствие ММО, характеризуется узким интенсивным экзотермическим пиком ($\Delta H = -582$ Дж/г) с максимумом при 263°C. При добавлении в синтез ММО интенсивность максимума экзо-эффекта пони-

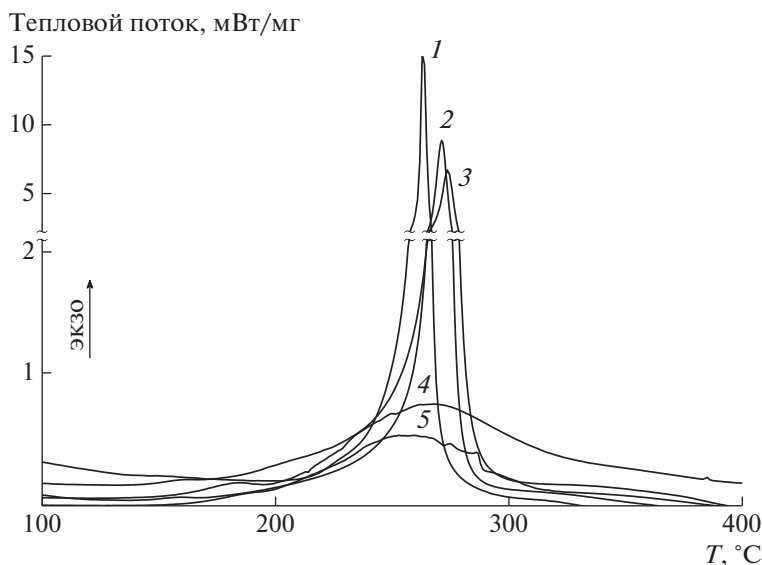


Рис. 7. Кривые ДСК продуктов полимеризации АН, инициированной ДАК при 80°C, в отсутствие (1) и присутствии ММО (2–5). Массовое содержание ММО в исходной смеси 5 (2), 7.5 (3), 10 (4) и 40% (5).

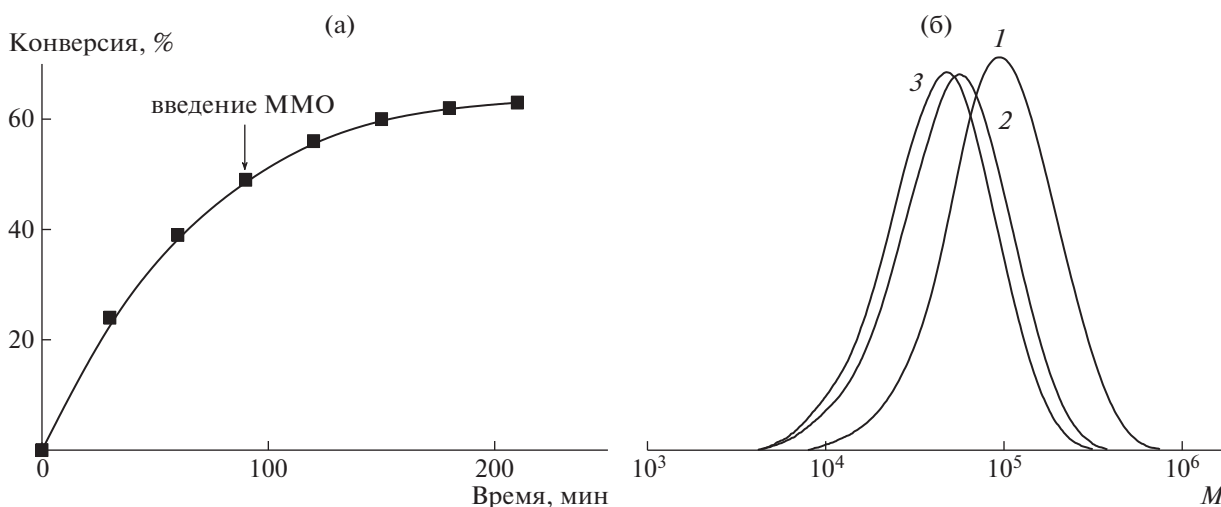


Рис. 8. Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации АН (20 мас. %) в ДМСО при 80°C под действием 5×10^{-3} моль/л ДАК (а), а также ММР продуктов полимеризации АН через 90 мин после начала реакции (1) и после добавления ММО (20 мас. % по отношению к АН) через 60 (2) и 120 мин (3) после введения ММО (б).

жается, а сам пик смещается в область высоких температур. При этом уменьшается и тепловой эффект реакции.

Таким образом, при радикальной полимеризации АН при массовом содержании ММО в исходной реакционной смеси более 10% при 80°C и 20% при 60°C образуются олигомеры с частично циклизованной структурой. Они сохраняют способность растворяться в органических растворителях, например в ДМФА, однако имеют окраску, интенсивность которой увеличивается с повышением содержания ММО. При меньшем содержании ММО молекулярная масса полимера возрастает, и его окраска исчезает.

Можно предположить, что введение ММО в конце полимеризации предотвратит образование олигомера. Для этого через 90 мин после начала полимеризации АН в ДМСО, инициированной 5×10^{-3} моль/л ДАК, добавляли ММО (20 мас. %) и через заданное время выделяли и анализировали полимер. На рис. 8а видно, что после добавления ММО конверсия мономера продолжала монотонно увеличиваться. Однако ММ полимера наоборот понизилась (рис. 8б). Одновременно, согласно данным ИК-спектроскопии, в полимере начинает формироваться система полисопряженных связей (рис. 9): понижается интенсивность полосы, соответствующей валентным коле-

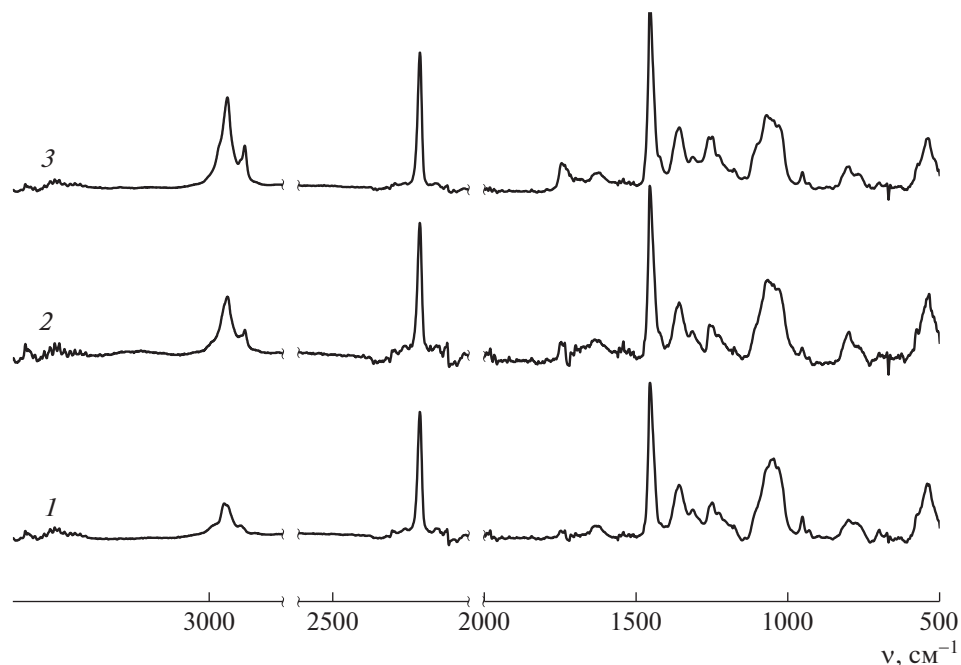


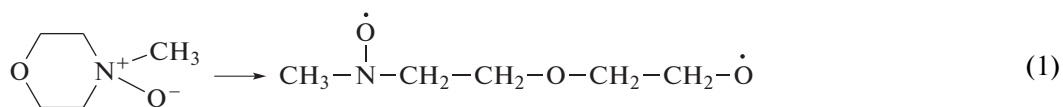
Рис. 9. Спектры ИК-НПВО пленок продуктов полимеризации АН через 60 мин после начала реакции (1) и после добавления ММО (20 мас. % по отношению к АН) через 30 (2) и 90 мин (3) после введения ММО при 80°С.

баниям нитрильной группы АН (2242 см⁻¹) относительно полос валентных (2950–2840 см⁻¹) и деформационных (1454 и 1357 см⁻¹) колебаний протонов основной цепи, а также появляется плечо у полосы при 1454 см⁻¹.

Следовательно, при полимеризации АН в присутствии ММО, который вводят в реакционную систему в начальный момент времени или на высоких конверсиях, проявляются схожие закономерности: молекулярная масса полимера в при-

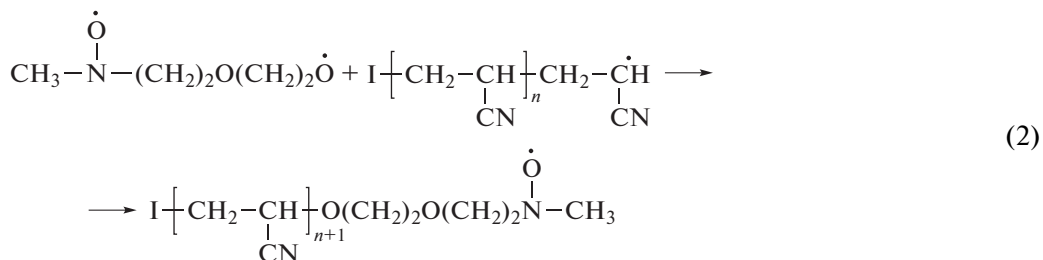
сутствии ММО ниже, чем в его отсутствие, а сами полимеры приобретают окраску за счет частичной циклизации. Значит, ММО является активным участником реакции полимеризации.

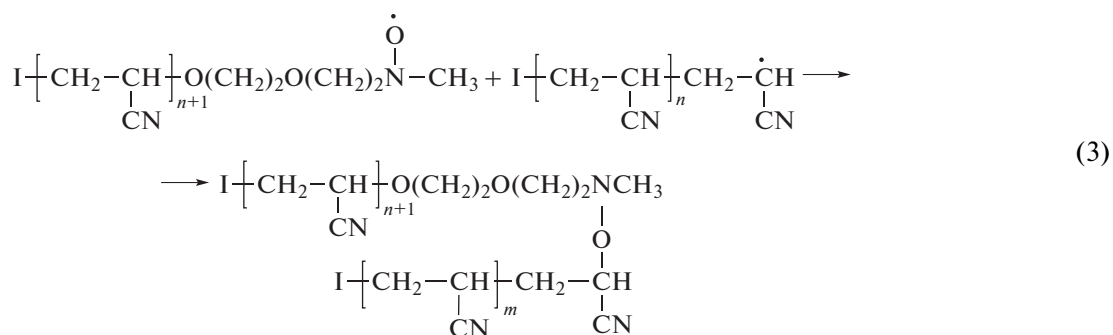
Согласно литературным данным, при облучении или при нагревании ММО (120°С) регистрируется спектр ЭПР, отвечающий нитроксильному радикалу, образующемуся при разрыве кольца [18–20]:



Кинетика этого процесса, к сожалению, неизвестна. Тем не менее, можно предположить, что реакция образования бирадикала происходит и при более низкой температуре. Тогда при полимеризации АН, инициированной ДАК, в присутствии ММО может произойти цепочка

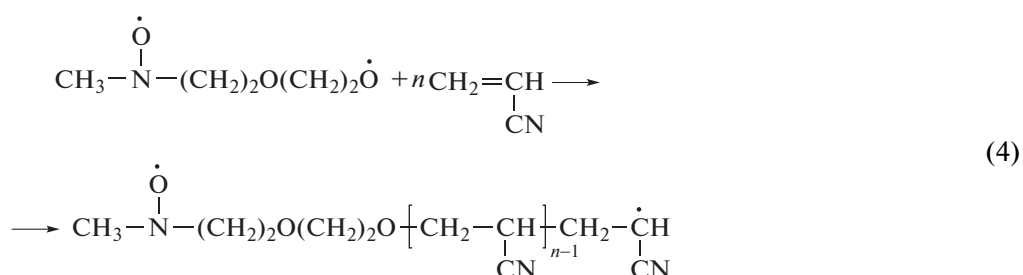
последовательных реакций (2) и (3), приводящих к образованию макронитроксильного аддукта. Чем выше концентрация ММО и температура, тем больше будет концентрация бирадикала и тем быстрее происходит обрыв цепи по реакциям



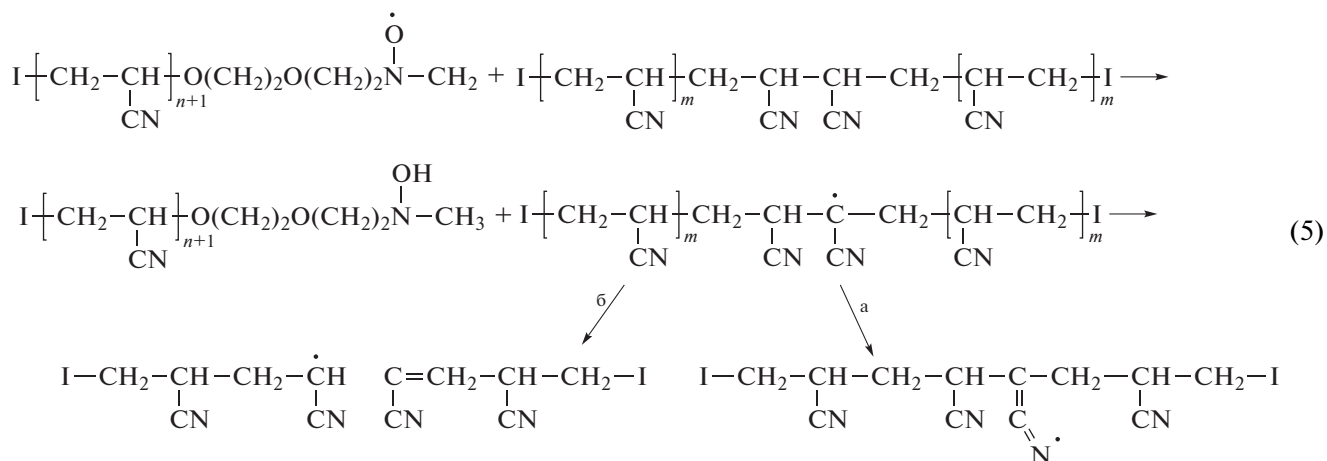


Увеличение конверсии мономера с ростом доли ММО в смеси позволяет предположить, что бирадикал способен инициировать полимериза-

цию АН (реакция (4)), образуя макронитроксил, взаимодействующий с другим радикалом роста по реакциям (2) и (3):



Иницирование реакции циклизации возможно по реакции (5а), а деструкция – по реакции (5б):



Высказанные предположения о механизме полимеризации АН с участием ММО не противоречат экспериментальным данным, но требуют дополнительных исследований.

Термическое поведение смесей ПАН и ММО

Использование ММО в полимеризации приводит к частичной деструкции и/или циклизации ПАН. Возникает закономерный вопрос, будет ли оказывать ММО аналогичное действие в смеси с ПАН. Для равномерного смешения ПАН с ММО готовили их растворы в ДМСО и формировали из

них пленки. На рис. 10 приведены термограммы ММО, ПАН и пленок ПАН–ММО, зарегистрированные в динамическом режиме в инертной атмосфере. При $\sim 80^\circ\text{C}$ происходит плавление ММО, затем выше 100°C виден широкий эндотермический пик, связанный, по-видимому, с удалением связанной воды, и выше 210°C – узкий асимметричный экзотермический пик, обусловленный, вероятно, химическим разложением ММО. В пленках ПАН–ММО неожиданно наблюдается два экзотермических пика (табл. 1) – низкотемпературный (пик I) в области $\sim 200^\circ\text{C}$ и

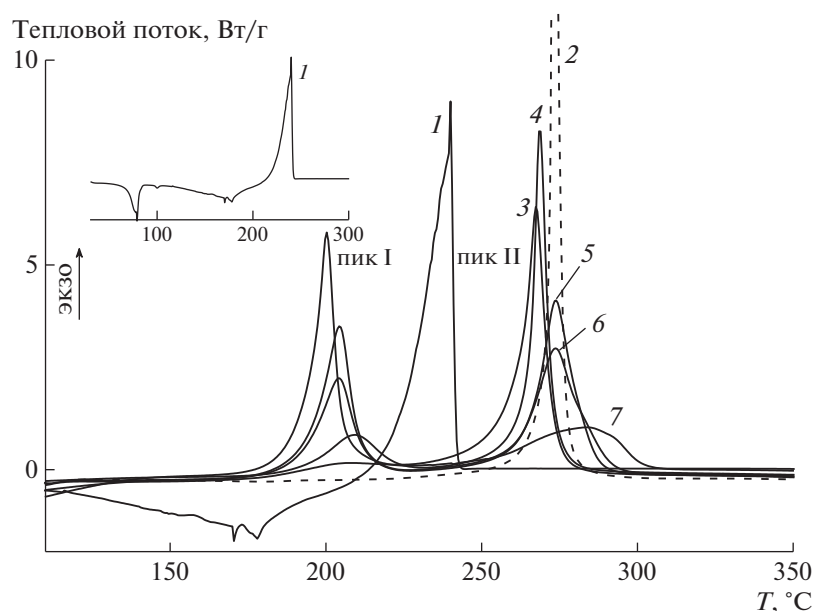


Рис. 10. ДСК-термограммы ММО (1), ПАН (2) и пленок ПАН–ММО (3–7), зарегистрированные в динамическом режиме в инертной атмосфере со скоростью сканирования 10 град/мин. Массовое содержание ММО 5 (3), 10 (4), 20 (5), 30 (6) и 40% (7).

высокотемпературный (пик II) в области $\sim 270^\circ\text{C}$. Увеличение содержания ММО приводит к смещению пика I в сторону низких температур и повышению его интенсивности, а пика II – в сторону высоких температур и понижению его интенсивности. При сравнении рис. 7 и 10 видно, что поведение пика II на рис. 10 идентично пику, наблюдаемому на рис. 7. Напомним, что в ходе полимеризации АН в присутствии ММО формировался частично циклизованный ПАН. Тогда можно предположить, что пик I на рис. 10 относится к процессу циклизации за счет взаимодействия ПАН и ММО (реакции (1) и (5)). В этом случае увеличение доли ММО приводит к повышению скорости низкотемпературной циклизации. Соответственно пику II отвечает обычная циклизация по радикальному механизму неизрасходованных на первой стадии нитрильных групп. Косвенно данное соображение подтверждается тем фактом, что сумма тепловых эффектов, отвечаю-

щих пикам I и II, близка к тепловому эффекту циклизации чистого ПАН.

Если наше предположение верно, то в ходе циклизации на первой стадии будет одновременно протекать частичная деструкция полимера. Для проверки этого соображения растворы ПАН и ММО в ДМСО были выдержаны в инертной атмосфере при 80 и 135°C в течение 4 ч, после чего полимер был выделен, очищен и проанализирован. После нагревания растворов ПАН с ММО при 80°C никаких изменений в полимере обнаружено не было. Добавление к такому раствору небольшого количества ДАК способствовало появлению окраски при нагревании при 80°C . Таким образом, следует предположить, что представленную выше схему реакций (1)–(5) следует дополнить и учесть роль ДАК в образовании радикала из ММО. Повышение температуры до 135°C при-

Таблица 1. Анализ результатов термограмм ДСК пленок ПАН–ММО

Содержание ММО, мас. %	$T_{\text{пик}}$, $^\circ\text{C}$	$-\Delta H$, Дж/г	$T_{\text{пик}}$, $^\circ\text{C}$	$-\Delta H$, Дж/г	$-\Delta H_{\text{сумм}}$, Дж/г
	пик I		пик II		
0	—	—	273	515	515
5	208	28	267	566	594
10	209	104	269	365	469
20	204	237	274	422	659
30	204	313	274	386	699
40	200	343	283	204	547

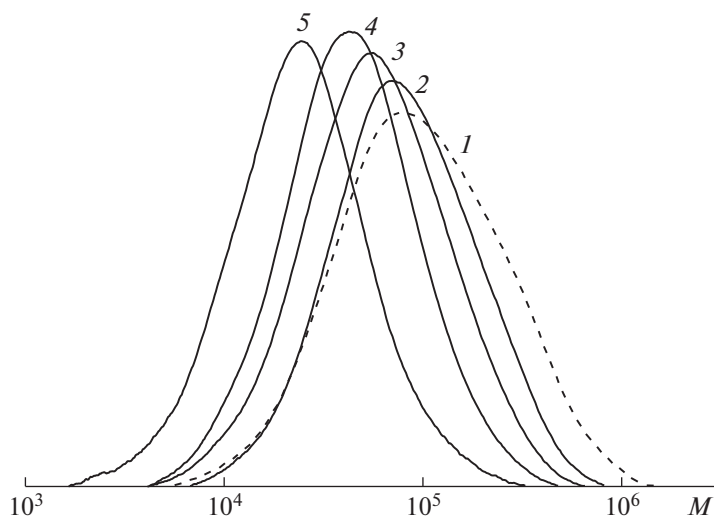


Рис. 11. Кривые ММР чистого ПАН и ПАН, подвергнутого термообработке с ММО в ДМСО при 135°C в течение 4 ч. Массовое содержание ММО 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 40% (5).

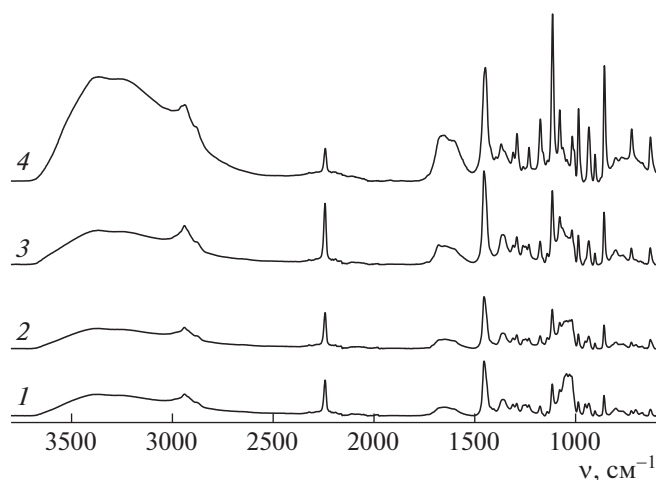


Рис. 12. ИК-спектры пленок ПАН с ММО, прогретых при 135°C в течение 4 ч. Массовое содержание ММО 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 40% (4).

вело нас к прогнозируемому результату уже в отсутствие ДАК.

На рис. 11 даны кривые ММР чистого ПАН и ПАН, подвергнутого термообработке с ММО в ДМСО при 135°C. С ростом содержания ММО в смеси ММ полимера понижается. Таким образом, при нагревании смесей ПАН и ММО происходит частичная деструкция первого. Тогда можно ожидать, что продукт деструкции будет содержать некоторое количество зациклизованных звеньев АН, что можно зарегистрировать методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах полимеров видны признаки формирования системы полисопряженных связей, подобные описанным

выше (рис. 6 и 9), которые тем отчетливее, чем больше содержание ММО (рис. 12).

Повышение температуры изотермической обработки должно привести к увеличению степени конверсии нитрильных групп. На рис. 13 показаны ИК-спектры пленок ПАН с содержанием ММО 20 мас. %, подвергнутых термообработке в течение разного времени при 175°C, т.е. в начале температурного интервала пика I, а на рис. 14 даны зависимости степени конверсии нитрильных групп от времени термообработки для пленок разного состава. Видно, что конверсию нитрильных групп можно регулировать, меняя как температуру термообработки, так и содержание ММО.

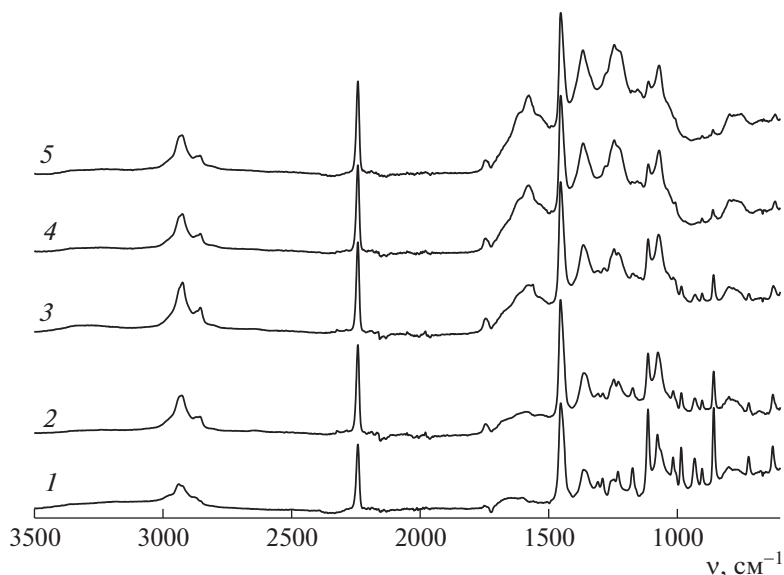


Рис. 13. ИК-спектры пленок ПАН–ММО с содержанием ММО 20 мас. %, зарегистрированные после изотермической обработки в течение 0 (1), 5 (2), 15 (3), 70 (4) и 240 мин (5) в атмосфере аргона при 175°C.

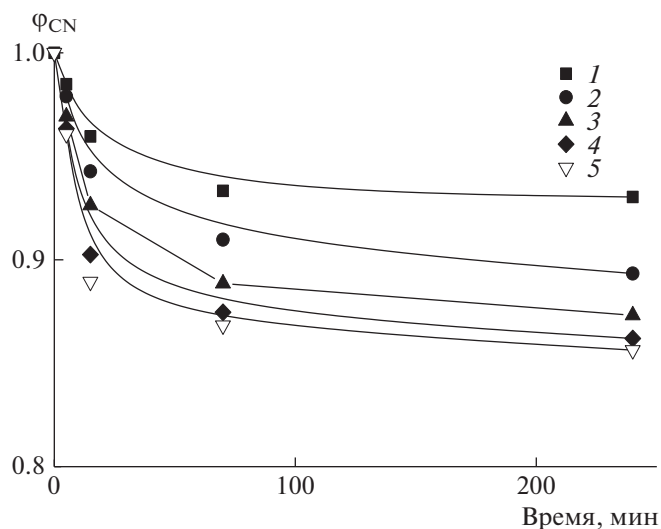


Рис. 14. Зависимость конверсии нитрильных групп от времени при изотермической обработке в атмосфере аргона при 175°C пленок ПАН–ММО. Массовое содержание ММО 5 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40% (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые проведена радикальная полимеризация АН в присутствии ММО без использования дополнительного растворителя. Показано, что при невысоком массовом содержании ММО в смеси (10–20 мас. %) добавка ММО приводит к падению конверсии мономера и понижению ММ полимера. С увеличением содержания ММО основным продуктом полимеризации становится олигомер с частично циклизованной структурой, причем конверсия мономера

растет с повышением доли ММО в смеси. Если ММО ввести в полимеризацию на средних или высоких конверсиях, то также уменьшается ММ полимера и формируется система полисопряженных связей.

Полученные данные хорошо коррелируют с термическим поведением пленок ПАН–ММО, в которых наблюдается две стадии циклизации — низкотемпературная, вызванная иницированием ММО, и высокотемпературная, характерная для чистого ПАН. Соотношение этих процессов

легко регулируется содержанием ММО в пленках ПАН.

Таким образом, можно предполагать, что низкая растворимость ПАН в ММО при высоких температурах, обнаруженная ранее, обусловлена протеканием процессов частичной циклизации, приводящей к изменению химической структуры макромолекул.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rosenau T., Potthast A., Sixta H., Kosma P. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 1763.
- Linton E.P. // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1945.
- Maia E., Peguy A., Perez S. // Acta Cryst. B. 1981. V. 37. P. 1858.
- Albini A. // Heterocycles. 1992. V. 34. P. 1973.
- Godfrey A.G., Ganem B. // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. P. 4825.
- Sharpless K.B., Akashi K., Oshima K. // Tetrahedron Lett. 1976. V. 17. № 29. P. 2503.
- Griffith W.P., Ley S.V., Whitcombe G.P., White A.D. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987. V. 21. P. 1625.
- Golova L., Makarov I., Matukhina E., Kulichikhin V. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 11. P. 1209.
- Golova L., Makarov I., Kuznetsova L., Plotnikova E., Kulichikhin V. // Cellulose – Fundamental Aspects and Current Trends / Ed. by de Ven T., Godbout L. London: InTechOpen, 2013. P. 303.
- Johnson D. // Compounds Dissolved in Cyclic Amine Oxides. Pat. 3447939 USA. 1969.
- Kulichikhin V., Golova L., Makarov I., Bondarenko G., Makarova V., Ilyin S., Skvortsov I., Berkovich A. // Eur. Polym. J. 2017. V. 92. P. 326.
- Toms R.V., Balashov M.S., Gervald A.Yu., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Berkovich A.K., Chernikova E.V. // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 6. P. 660.
- Toms R.V., Balashov M.S., Shaova A.A., Gerval'd A.Y., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Grebenkina N.A., Chernikova E.V. // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 2. P. 102.
- Rosenau T., Potthast A., Kosma P., Chen C.-L., Gratzl J.S. // J. Org. Chem. 1999. V. 64. P. 2166.
- Potthast A., Rosenau T., Kosma P., Schelosky N., Baldinger T. // Holzforschung, 2000. V. 54. № 6. P. 641.
- Rosenau T., Elder T., Potthast A., Sixta H., Kosma P. // Cellulose. 2002. V. 9. P. 283.
- Guo Y., Cai J., Sun T., Xing K., Cheng C., Chi K., Xu J., Li T. // Cellulose. 2021. V. 28. P.7609.
- Konkin A., Wendler F., Meister F., Roth H.-K., Aganov A., Ambacher O. // Spectrochim. Acta A. 2008. V. 69. P. 1053.
- Konkin A., Wendler F., Roth H.-K., Schroedner M., Bauer R.-U., Meister F., Heinze T., Aganov A., Garipov R. // Magn. Reson. Chem. 2006. V. 44. P. 594.
- Konkin A., Wendler F., Meister F., Roth H.-K., Aganov A., Ambacher O. // Cellulose. 2007. V. 14. P. 457.
- Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999.
- Collins G.L., Thomas N.W., Williams G.E. // Carbon. 1988. V. 26. I. 5. P. 671.
- Yang Y., Zhang H., Yang G., Shao H. // Spectroscop. Lett. 2020. V. 54. № 1. P.43.
- Mai P.T., Herzog-Cance M.-H., Potier A., Potier J. // Can. J. Chem. 1982. V. 60. № 22. P. 2777.
- Harmon K.M., Akin A.C., Keefer P.K., Snider B.L. // J. Molec. Struct. 1992. V. 269. № 1–2. P. 109.
- Chernikova E.V., Kostina Yu.V., Efimov M.N., Prokopov N.I., Gerval'd A.Yu., Toms R.V., Nikolaev A.Yu., Shkirev M.D. // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 2. P. 116.