

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НОВОЙ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БИЦИКЛИЧЕСКОГО ТРЕТИЧНОГО АМИНА И ЭТИЛЕНОКСИДА

© А. Е. Тарасов¹, А. А. Грищук¹, С. В. Карпов¹, Ю. В. Подвальная¹,
А. В. Черняк¹, С. А. Корчагина², Э. Р. Бадамшина¹

¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: atarasov@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 13 января 2020 г.

После доработки 20 января 2020 г.

Принята к публикации 6 марта 2020 г.

Исследована реакция анионной сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом под действием иницирующей системы 1,4-дизабицикло[2.2.2]октан–этиленоксид. Установлено, что реакция сополимеризации аналогично анионной гомополимеризации акрилонитрила сопровождается протеканием внутри- и межмолекулярной передачи цепи на полимер. Изучено влияние условий сополимеризации на интенсивность реакции передачи цепи, приводящей к образованию высоко- и сверхразветвленных сополимеров. Определены константы сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом $r_1 = 1.25 \pm 0.06$, $r_2 = 0.18 \pm 0.07$. Проведены квантово-химические расчеты термодинамических параметров сополимеризации.

Ключевые слова: анионная сополимеризация; акрилонитрил; метилакрилат; передача цепи на полимер; разветвленность

DOI: 10.31857/S0044461820070075

Реакции полимеризации и сополимеризации акрилонитрила привлекают пристальное внимание исследователей в силу того, что полиакрилонитрил и его сополимеры находят широкое применение, в частности, для производства волокон, используемых в текстильной промышленности. Значительная доля сополимеров идет на изготовление углеволокон — уникального по своим физико-механическим характеристикам материала, мировой объем производства которого составляет сотни тысяч тонн. Следует отметить, что в виде прекурсоров волокон используются не гомополимеры акрилонитрила, а его сополимеры с кислородсодержащими мономерами [1], получаемые методами радикальной полимеризации. Обычная практика заключается в использовании более чем одного сомономера, например, метилакрилата и карбоновых кислот, таких как итаконовая, акриловая или метакриловая. В случае получения углеволокон

использование этих кислот облегчает окисление волокна, снижает экзотермичность процессов предокисления и окисления и увеличивает выход прекурсора по углероду [2]. В частности, метилакрилат либо винилацетат в количестве 1–4% вводят в состав сополимера с целью улучшения процесса вытяжки нити для внутренней пластификации [3].

В силу того, что производство полиакрилонитрила основано исключительно на радикальной (со)полимеризации акрилонитрила, эти процессы довольно хорошо изучены, а для сополимеризации акрилонитрила определены константы сополимеризации r_1 и r_2 для большинства наиболее распространенных непредельных мономеров [2, 4, 5].

Процессам анионной (со)полимеризации акрилонитрила посвящено не так много работ, хотя анионные процессы имеют ряд преимуществ перед радикальными, в первую очередь — возможность

проведения полимеризации с большой скоростью при низких температурах (от криогенных до комнатной) с высоким выходом полимера.

Нами предложены иницирующие системы анионной полимеризации акрилонитрила на основе некоторых бициклических третичных аминов и низших эпоксидов [6–9], характеризующиеся тем, что в их составе не содержатся атомы металлов, а также элементы тяжелее кислорода. В ходе исследований установлено, что в результате анионной полимеризации акрилонитрила под действием указанных инициаторов в мягких условиях происходит образование высоко- и сверхразветвленного полиакрилонитрила за счет протекания реакций передачи цепи на полимер. Высказано предположение, что высоко- и сверхразветвленный полиакрилонитрил и (или) его сополимеры с кислородсодержащими мономерами могут быть потенциально использованы как технологическая добавка к линейному полиакрилонитрилу, синтезируемому методом радикальной полимеризации, для снижения вязкости прядильных растворов в процессе получения полиакрилонитрильных волокон, что подтверждается примерами такого использования разветвленных (звездообразных) полимеров акрилонитрила, полученных радикальной полимеризацией [10, 11].

Цель настоящей работы — исследование закономерностей сополимеризации акрилонитрила с кислородсодержащими непредельными мономерами на примере метилакрилата под действием иницирующей системы анионного типа 1,4-дизабицикло[2.2.2]-октан–этиленоксид.

Экспериментальная часть

Используемые материалы. Акрилонитрил (Acros Organics, 99+%) сушили над свежeproкаленным CaCl_2 , непосредственно перед использованием помещали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке. Метилакрилат (Acros Organics, 99%) сушили над свежeproкаленным CaCl_2 , непосредственно перед использованием помещали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке. Диметилсульфоксид (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$) сушили над прокаленным CaO , перегоняли в вакууме над CaH_2 и хранили в сосуде на вакуумной установке над CaH_2 . Диметилсульфоксид-d6 (Sigma-Aldrich, 99.9%) использовали без дополнительной очистки. 1,4-Дизабицикло[2.2.2]октан (Acros Organics, 97%) перед использованием вакуумировали при повышенной температуре для удаления влаги. Этиленоксид (ЭО) (Fluka, purum, 99.8%) непосредственно перед использованием помещали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке. Аргон (ОАО «Линде

Газ Рус», ТУ 6-21-12–94, 99.998%) использовали без дополнительной очистки.

Полимеризацию акрилонитрила и его сополимеризацию с кислородсодержащими мономерами проводили при комнатной температуре в стеклянном круглодонном сосуде, снабженном штуцером, подсоединенным к вакуумной установке и помещенным в термостатируемую водяную баню. Перемешивание реакционной смеси производили с использованием магнитной мешалки. В реакционный сосуд помещали 1,4-дизабицикло[2.2.2]октан и дегазировали его для удаления следов влаги. Затем в вакууме в реактор загружали расчетные количества растворителя, акрилонитрил или его смесь с метилакрилатом и этиленоксид. Раствор термостатировали при комнатной температуре при перемешивании. По окончании полимеризации реакционный сосуд отделяли от вакуумной установки, полученный раствор полимера выливали в большой объем дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой. Выпавший осадок полимера промывали на фильтре водой, после чего сушили на воздухе до постоянной массы.

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

Определение молекулярно-массовых характеристик полимеров осуществляли с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II, снабженного рефрактометрическим детектором, колонкой Waters Styragel HR 5E 7.8×300 mm. Элюент — диметилформамид, скорость элюирования — $1 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Калибровку колонки проводили по стандартам полиметилметакрилата с пересчетом на полиакрилонитрил: $k = 20.9$, $\alpha = 0.6420$. Регистрацию и обработку хроматограмм проводили по программе Agilent GPC/SEC Software.

Интенсивность протекания реакции передачи цепи на полимер определяли с помощью методов ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии с использованием спектрометра Avance-500 фирмы Bruker, рабочая частота ^1H — 500 МГц, внешний стандарт для ^1H — тетраметилсилан. Для анализа готовили 10%-ный раствор полимера в диметилсульфоксиде-d6. Среднечисловую степень полимеризации линейных участков цепи между узлами ветвления определяли по отношению удвоенной площади сигнала $-\text{CH}-$ группы полиакрилонитрила к площади сигнала метиленового фрагмента концевой $-\text{CH}_2-\text{CN}$ группы. Площади сигнала

лов рассчитаны из ^1H ЯМР-спектров анализируемых соединений. Фрагмент концевой $-\text{CH}_2-\text{CN}$ -группы образуется в результате протекания реакций передачи цепи на полимер [9].

Определение состава полученных сополимеров проводили с использованием FTIR спектрометра ALPNA (Bruker, Германия). Условия регистрации спектров: диапазон волновых чисел $4500-600\text{ см}^{-1}$, количество сканов — 46, разрешение — 4 см^{-1} , $T = 23^\circ\text{C}$. Для анализа готовили 10%-ный раствор полимера в диметилсульфоксиде. Полученные спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения OPUS. Коэффициенты молярной экстинкции нитрильных (для полиакрилонитрила) и карбонильных (для полиметилакрилата) групп определяли по калибровочным зависимостям, построенным на основе ИК-спектров растворов гомополимеров различной концентрации [12].

Исследование термодинамических параметров присоединения молекул акрилонитрила и метилакрилата к оксоний-аммониевому цвиттер-иону на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана и этиленоксида проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении M06-2X/6-311G** [13] с использованием программного пакета Gaussian 09.

Для учета влияния растворителя использовали модель поляризационного континуума [14]. Природу стационарных точек устанавливали на основании результатов расчета частот нормальных колебаний (матрицы силовых постоянных Гессе).

Обсуждение результатов

С целью выполнения поставленной в работе задачи было изучено влияние общей концентрации иницирующей системы, концентрации этиленоксида, температуры полимеризации, соотношения мономеров и их общей концентрации на состав сополимера акрилонитрила с метилакрилатом и интенсивность протекания реакции передачи цепи на полимер (табл. 1–4). Во всех случаях, кроме исследования влияния соотношения мономеров на характеристики сополимеров, в реакционной смеси поддерживалась концентрация метилакрилата, составляющая величину, близкую к 10% от концентрации акрилонитрила, поскольку для получения полиакрилонитрильных волокон используются мономеры примерно в таком соотношении.

Методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии установлено, что, как и в случае гомополимеризации акрилонит-

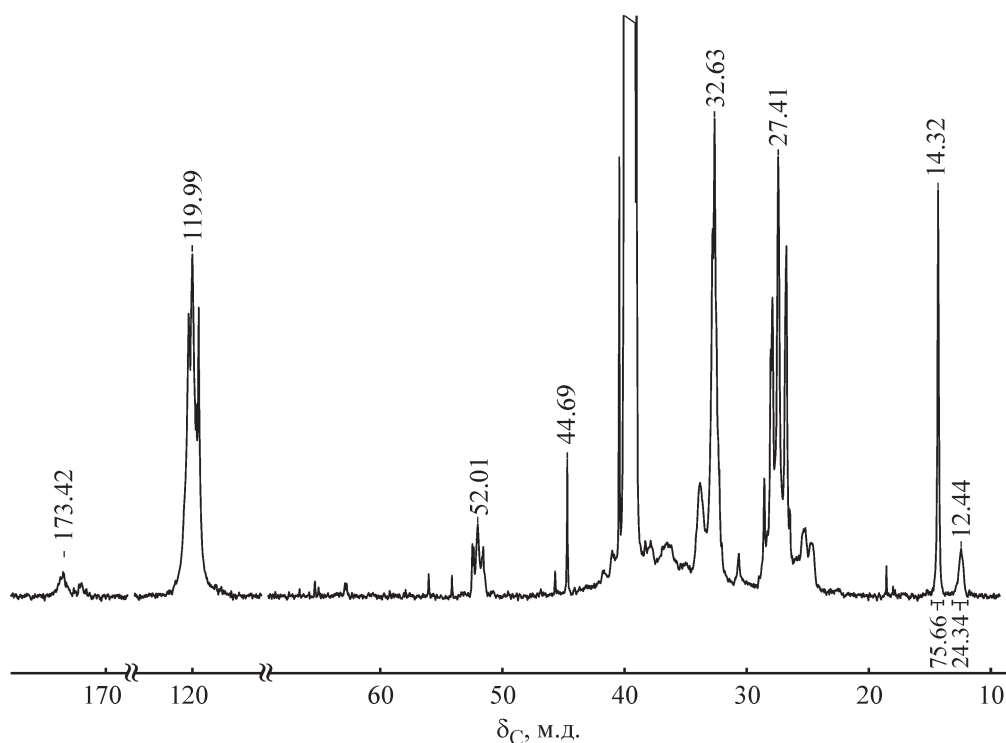


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C сополимера акрилонитрила с метилакрилатом, полученного анионной полимеризацией под действием иницирующей системы 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан–этиленоксид.

$T = 22^\circ\text{C}$; концентрация акрилонитрила — $11.11\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, метилакрилата — $1.25\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, этиленоксида — $0.07\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана — $0.13\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; растворитель — диметилсульфоксид- d_6 .

трила [9], сополимеризация акрилонитрила с метилакрилатом сопровождается достаточно интенсивно протекающими внутри- и межмолекулярными реакциями передачи цепи на полимер (рис. 1).

Сигнал метиленового фрагмента, имеющий химический сдвиг 12.44 м. д., относится к группе $-\text{CH}_2-\text{CN}$ в ответвлении, содержащем два мономерных звена. Он характерен для короткоцепных разветвлений, образующихся по реакции внутримолекулярной передачи цепи на полимер. Сигнал, имеющий химический сдвиг 14.32 м. д., относится к группе $-\text{CH}_2-\text{CN}$ в ответвлении от основной цепи полиакрилонитрила, содержащем более двух мономерных звеньев, и соответственно характерен для длинноцепных разветвлений, образующихся по реакции межмолекулярной передачи цепи на полимер [15].

Оценочные значения средней степени разветвления (DB) определены по формуле $\text{DB} = 2D/(2D + L)$, где D — количество разветвленных звеньев, L — линейных, причем для сверхразветвленных полимеров $\text{DB} \sim 0.5$ [16]. В нашем случае для сополимеров акрилонитрила с метилакрилатом, полученных анионной полимеризацией в присутствии системы 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан-этиленоксид, значения степени разветвления в зависимости от условий реакции лежат в интервале 0.13–0.57. Это подтверждает образование во многих экспериментах сополимеров, имеющих сверх- и высокоразветвленную структуру, аналогично гомополимеру акрилонитрила.

Количественный анализ состава сополимеров проведен с использованием ИК-спектроскопии. Определены аналитические полосы функциональных групп мономерных звеньев, входящих в состав сополимера: для полиакрилонитрила — полосы, относящиеся к нитрильной группе ($\nu_{\text{CN}} = 2244 \text{ см}^{-1}$), для полиметилакрилата — к карбонильной ($\nu_{\text{CO}} = 1730 \text{ см}^{-1}$). Коэффициенты молярной экстинкции соответствующих функциональных групп определяли по калибровочным зависимостям, построенным на основе ИК-спектров растворов гомополимеров различной концентрации. На рис. 2 в качестве примера приведен один из зарегистрированных ИК-спектров раствора сополимера.

На рис. 3 представлен пример кривой молекулярно-массового распределения сополимера акрилонитрила с метилакрилатом с конверсией по акрилонитрилу, близкой к 100%. Асимметричная форма кривой свидетельствует о наличии двух компонентов в сополимере. Высокомолекулярное плечо относится, вероятнее всего, к линейной составляющей сополимера, а пик с более низкой молекулярной массой име-

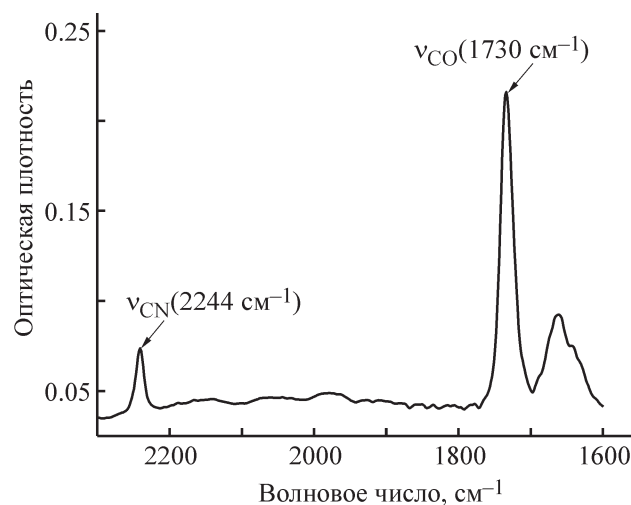


Рис. 2. ИК-спектр 10%-ного раствора в диметилсульфоксиде сополимера акрилонитрила с метилакрилатом, полученного анионной полимеризацией под действием иницирующей системы 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан-этиленоксид.

Концентрация акрилонитрила — $3.46 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, метилакрилата — $3.53 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, этиленоксида — $0.03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октана — $0.06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $T = 22^\circ\text{C}$.

ет, по всей видимости, отношение к разветвленному компоненту сополимера [11].

С увеличением концентрации иницирующей системы сополимер обогащается метилакрилатом (табл. 1). При этом, как и в случае гомополимери-

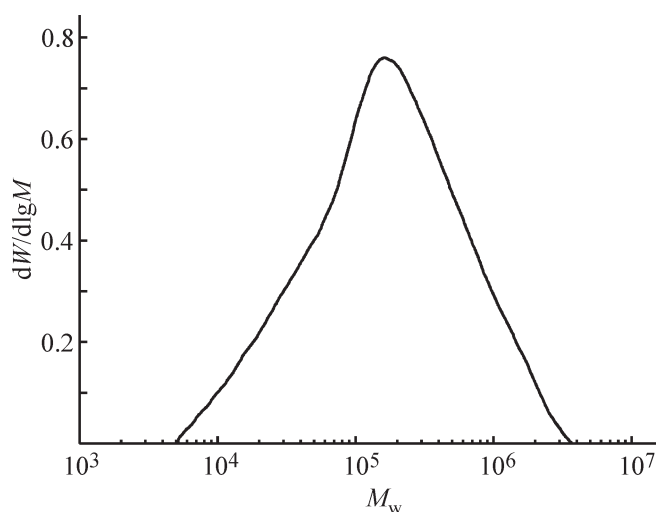


Рис. 3. Кривая молекулярно-массового распределения сополимера акрилонитрила с метилакрилатом, полученного при следующих условиях: соотношение 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан:этиленоксид = 1:2, концентрация акрилонитрила — $11.11 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октана — $0.13 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 22^\circ\text{C}$, конверсия по акрилонитрилу $\sim 100\%$.

Таблица 1

Влияние концентрации иницирующей системы на характеристики сополимеров
Концентрации 1,4-дизабицикло[2.2.2]октана и этиленоксида равны,
концентрация акрилонитрила — 4.8 моль·л⁻¹, метилакрилата — 0.53 моль·л⁻¹,
растворитель — диметилсульфоксид, $T = 22^\circ\text{C}$

Концентрация иницирующей системы, моль·л ⁻¹	Количество линейных звеньев на одно разветвленное/степень разветвления	Содержание метилакрилата в сополимере, мол%	M_n	M_w/M_n
0.01	7.8/0.2	4.3	74000	8.38
0.02	7.7/0.21	7.6	66000	5.32
0.03	8.3/0.19	6.7	81000	6.11
0.04	3.5/0.36	8.2	43300	5.34
0.05	4.1/0.33	10.0	91000	3.51

зации акрилонитрила [9], наблюдается возрастание интенсивности протекания реакции передачи цепи на полимер, о чем можно судить по росту значений степени разветвления, причем количество линейных звеньев на одно разветвленное в сополимерах близко к таковому для случая гомополимеров акрилонитрила, полученных в тех же условиях. Объяснить это можно тем, что с увеличением концентрации иницирующей системы в реакционной смеси возрастает содержание этиленоксида, который наряду с ролью компонента каталитической системы, участвующего в образовании цвиттер-иона, иницирующего анионную (со)полимеризацию, является, по всей вероятности, катализатором реакций передачи цепи на полимер, как и при гомополимеризации акрилонитрила, что подтверждено квантово-химическими расчетами [9].

Однако в отличие от гомополимеризации акрилонитрила, при которой с увеличением концентрации иницирующей системы наблюдается снижение значений молекулярной массы полиакрилонитрила, в случае сополимеризации среднечисленная молекулярная масса (M_n) полимера слабо изменяется, но при этом заметна тенденция к уменьшению степени

полидисперсности (M_w/M_n) образующихся сополимеров (табл. 1), что не наблюдается в отсутствие метилакрилата.

Для дальнейших исследований была выбрана оптимальная концентрация компонентов иницирующей системы: 1,4-дизабицикло[2.2.2]октан — 0.06 и этиленоксид — 0.03 моль·л⁻¹, обеспечивающая оптимальную скорость процесса сополимеризации (достижение практически полной конверсии по акрилонитрилу за 24 ч).

Аналогично гомополимеризации акрилонитрила, снижение температуры синтеза сополимеров акрилонитрила с метилакрилатом приводит к снижению степени разветвления (табл. 2). В этих экспериментах выдерживалось одно и то же время проведения сополимеризации (1 сут), естественно, при этом конверсия различалась: при 0°C она составила 50%, при 8°C — 80, при 22°C — 90, а при 40°C — 100%. Следует отметить, что в отсутствие метилакрилата при 0°C полная конверсия акрилонитрила достигается в течение нескольких недель, таким образом, достижение 50%-ной конверсии акрилонитрила за 1 сут в тех же условиях в присутствии метилакрилата свидетельствует о большей скорости процесса сопо-

Таблица 2

Влияние температуры полимеризации на характеристики сополимеров
Концентрация 1,4-дизабицикло[2.2.2]октана — 0.06 моль·л⁻¹, этиленоксида — 0.03 моль·л⁻¹,
акрилонитрила — 4.8 моль·л⁻¹, метилакрилата — 0.54 моль·л⁻¹, растворитель — диметилсульфоксид

Температура, °C	Количество линейных звеньев на одно разветвленное/степень разветвления	Содержание метилакрилата в сополимере, мол%	M_n	M_w/M_n
0	14.0/0.13	6.9	—	—
8	8.7/0.19	4.8	107000	4.81
22	5.2/0.28	3.1	119000	3.54
40	1.6/0.56	1.8	11500	3.10

Таблица 3

Влияние содержания растворителя на характеристики полученного сополимера
 $T = 22^\circ\text{C}$, соотношение 1,4-диазабикло[2.2.2]октан:этиленоксид = 1:2

Соотношение концентраций акрилонитрил/1,4-диазабикло[2.2.2]октан, моль·л ⁻¹	Содержание диметилсульфоксида, мас%	Количество линейных звеньев на одно разветвленное/степень разветвления	Содержание метилакрилата в сополимере, мол%	M_n	M_w/M_n
11.11/0.13	18	3.7/0.35	12.6	50800	6.64
7.02/0.08	53	3.3/0.38	14.4	27400	9.85
4.81/0.06	69	3.3/0.38	9.6	32600	5.16
2.95/0.03	82	2.6/0.43	9.2	23600	3.70

лимеризации по сравнению с гомополимеризацией акрилонитрила. Подобное влияние метилакрилата на скорость радикальной сополимеризации акрилонитрила и метилакрилата наблюдали авторы работы [2].

Увеличение количества растворителя в реакционной системе приводит к незначительному возрастанию степени разветвления синтезированных сополимеров (табл. 3), которые, судя по достаточно высоким значениям параметра степени разветвления, можно отнести к высокоразветвленным. При этом наблюдается снижение молекулярной массы и сужение молекулярно-массового распределения. Логично предположить, что при малом содержании растворителя должна преобладать межмолекулярная передача цепи на полимер, тогда как в случае сильно разбавленной реакционной массы превалирует внутримолекулярная передача цепи на полимер в силу изолированности макромолекул.

Но в большей степени на протекание реакций передачи цепи с образованием сверхразветвленных сополимеров оказывает влияние увеличение содержания метилакрилата в исходной реакционной смеси, как

свидетельствуют результаты исследования влияния соотношения мономеров на характеристики сополимеров (табл. 4). Установление природы этого явления требует проведения дополнительных исследований.

Следует отметить, что изменением условий сополимеризации регулировать степень разветвления без изменения молекулярной массы образующегося сополимера не представляется возможным, поскольку образование разветвленных макромолекул происходит за счет передачи цепи на полимер, сопровождающейся снижением молекулярной массы образующегося сополимера (рис. 4).

Основными количественными характеристиками процесса сополимеризации являются константы относительной активности мономеров (константы сополимеризации). Определение констант сополимеризации позволяет сделать выводы о механизме и скоростях протекающих реакций, предсказать состав сополимеров и распределение в них мономерных звеньев.

На начальных стадиях реакции, когда концентрации мономеров M_1 и M_2 можно принять постоянными, состав сополимера будет описываться уравнени-

Таблица 4

Влияние соотношения мономеров на характеристики сополимеров
 Концентрация 1,4-диазабикло[2.2.2]октана — 0.06 моль·л⁻¹, этиленоксида — 0.03 моль·л⁻¹,
 растворитель — диметилсульфоксид, $T = 22^\circ\text{C}$

Соотношение концентраций акрилонитрил:метилакрилат, моль·л ⁻¹	Количество линейных звеньев на одно разветвленное/степень разветвления	Содержание метилакрилата в смеси мономеров/содержание метилакрилата в сополимере, мол%	M_n	M_w/M_n
4.94/0.27	2.7/0.43	5.2/7.9	20900	3.90
4.81/0.54	3.3/0.38	10.2/9.6	32600	5.16
4.54/1.15	1.6/0.56	20.2/26.8	16900	3.66
4.23/1.83	2.2/0.48	30.2/26.1	26800	3.81
3.46/3.53	1.5/0.57	50.5/45.8	—	—

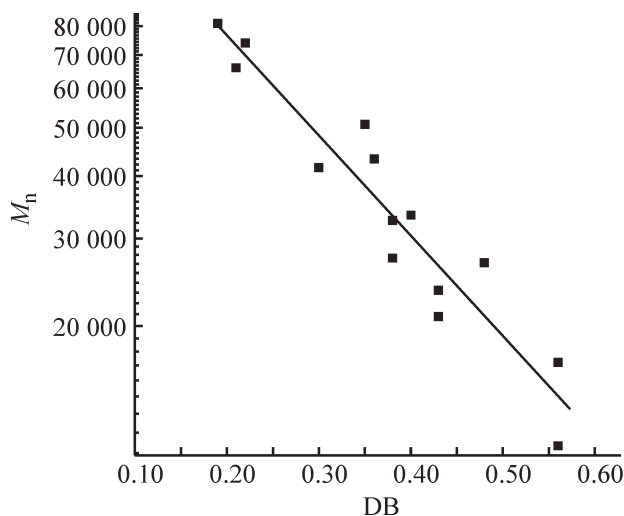


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы сополимеров акрилонитрила с метилакрилатом от степени их разветвления.

ем сополимеризации, которое называют уравнением состава Майо–Льюиса:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (1)$$

где m_1 и m_2 — концентрации мономерных звеньев в сополимере, $[M_1]$ и $[M_2]$ — концентрации сомономеров в исходной реакционной смеси, r_1 и r_2 — константы сополимеризации.

Зная концентрации мономеров M_1 и M_2 и константы сополимеризации, можно определить состав сополимера по уравнению (1), справедливому при низких степенях конверсии, когда концентрация всех реагентов постоянна.

Состав сополимера в общем случае (кроме азеотропных систем) отличается от состава мономерной смеси, поэтому последний в ходе процесса изменяется: содержание более активного мономера падает, менее активного — растет.

В нашем случае при анионной сополимеризации акрилонитрила и метилакрилата в присутствии системы 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан–этиленоксид, как это следует из кривой состава сополимера (рис. 5), реакционные способности акрилонитрила и метилакрилата примерно равны при мольной доле последнего от 0 до 0.1. В остальных случаях активность акрилонитрила выше, и образующийся сополимер обеднен метилакрилатом. Такие отклонения от уравнения (1) наблюдаются при наличии реакций межцепного обмена в результате передачи цепи на полимер.

При определении констант сополимеризации методом Файнемана–Росса [17] уравнение состава сополимера (1) преобразуется к виду

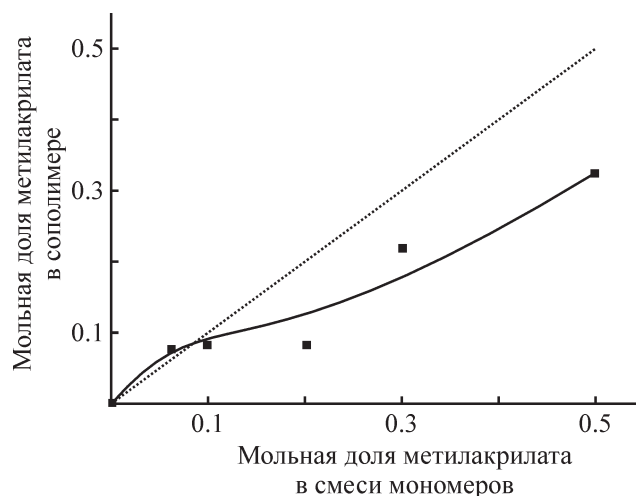


Рис. 5. Кривая состава сополимера.

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2, \quad (2)$$

где $\frac{[M_1]}{[M_2]} = F$ и $\frac{m_1}{m_2} = f$.

На графике зависимости $F(f-1)/f$ от F^2/f тангенс угла наклона прямой равен r_1 , а отсекаемый на оси ординат отрезок соответствует r_2 с обратным знаком [17].

Константы сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом, определенные методом Файнемана–Росса (рис. 6), составляют 1.25 ± 0.06 для акрилонитрила и 0.18 ± 0.07 для метилакрилата. Полученные значения констант сополимеризации свидетельствуют о том, что метилакрилат является менее реакционно-способным мономером, чем акрилонитрил.

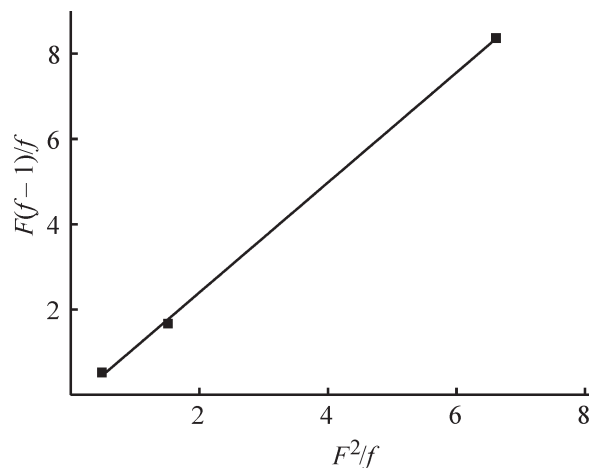


Рис. 6. Определение констант сополимеризации методом Файнемана–Росса.

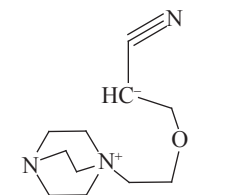
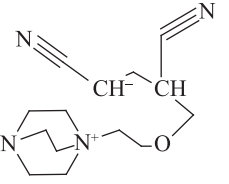
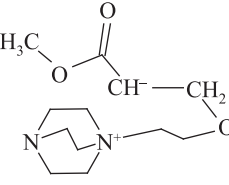
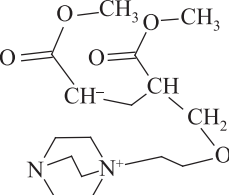
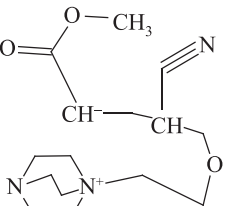
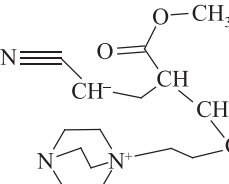
Для установления вероятных причин наблюдаемых закономерностей были проведены квантово-химические расчеты термодинамических параметров (энтальпия, энергия Гиббса, константа равновесия) присоединения акрилонитрила и метилакрилата к

активному центру 1,4-дизабицикло[2.2.2]октан–этиленоксид, а также сополимеризации и гомополимеризации исследуемых мономеров (табл. 5).

Термодинамические параметры присоединения к оксоний-аммониевому цвиттер-иону на основе

Таблица 5

Результаты квантово-химических расчетов взаимодействия активного центра с молекулами мономеров акрилонитрила и метилакрилата методом M062X/6-311G** в среде диметилсульфоксида

№ реакции	1,4-Дизабицикло[2.2.2]октан–этиленоксид–мономер	Структура	Энтальпия, кДж·моль ⁻¹	Энергия Гиббса, кДж·моль ⁻¹	Константа равновесия при 298 К, л·моль ⁻¹
1	Акрилонитрил		-78.5	-25.3	$2.7 \cdot 10^4$
2	Акрилонитрил–акрилонитрил		-84.7	-30.5	$2.2 \cdot 10^5$
3	Метилакрилат		-82.4	-23.7	$1.4 \cdot 10^4$
4	Метилакрилат–метилакрилат		-62.8	-13.8	$2.6 \cdot 10^2$
5	Акрилонитрил–метилакрилат		-64.3	-22.1	$7.5 \cdot 10^2$
6	Метилакрилат–акрилонитрил		-50.8	-3.4	3.9

1,4-дизабицикло[2.2.2]октана–этиленоксида одной и двух молекул акрилонитрила (табл. 5, реакции № 1, 2) определены нами ранее [8]. Было показано, что расчетные значения энтальпии раскрытия двойной связи в акрилонитриле находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными. В ходе настоящей работы были получены аналогичные параметры для присоединения метилакрилата к активному центру. Значение энтальпии реакции присоединения первой молекулы метилакрилата составляет -82.4 , второй — 62.8 кДж·моль $^{-1}$ (табл. 5, реакции № 3, 4), что также согласуется с литературными данными.* В связи с этим можно считать, что результаты проведенных квантово-химических расчетов достаточно корректны и могут быть использованы для теоретического описания процесса сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом.

На основании результатов, приведенных в табл. 5, можно сделать вывод о том, что на первом этапе сополимеризации присоединение к активному центру молекулы акрилонитрила (табл. 5, реакция № 1, энергия Гиббса -25.3 кДж·моль $^{-1}$) является более предпочтительным, чем присоединение метилакрилата (табл. 5, реакция № 3, энергия Гиббса -23.7 кДж·моль $^{-1}$). Тем не менее отношение констант равновесия реакций образования обсуждаемых соединений составляет всего 1.92. Это позволяет говорить, что вероятность образования активного центра при участии метилакрилата еще достаточно велика. Исходя из отношения констант равновесия реакций образования олигомерных цепей, заканчивающихся фрагментами молекул акрилонитрила или метилакрилата (табл. 5, реакции № 2, 4), которое составляет 54.4, можно заключить, что с наибольшей вероятностью дальнейший рост цепи будет протекать за счет присоединения акрилонитрила. Менее вероятным является присоединение к активному центру на основе акрилонитрила молекулы метилакрилата, поскольку отношение констант равновесия реакций № 2 и 5 (табл. 5) составляет 1.91. Необходимо отметить, что полученные результаты согласуются с экспериментальными данными по активности исследуемых мономеров, количественно выраженной значениями соответствующих констант сополимеризации.

Таким образом, можно заключить, что при анионной сополимеризации акрилонитрила и метилакри-

лата в присутствии системы 1,4-дизабицикло[2.2.2]-октан–этиленоксид полимерная цепь преимущественно будет состоять из звеньев акрилонитрила с относительно небольшим внедрением метилакрилата. Различия в реакционной способности между акрилонитрилом и метилакрилатом могут быть связаны с большей стерической затрудненностью, возникающей как при присоединении молекулы метилакрилата к активному центру, так и при его гомополимеризации.

Выводы

Показана принципиальная возможность получения сверх- и высокоразветвленных сополимеров на основе акрилонитрила и метилакрилата. Структурой получаемых сополимеров можно управлять путем изменения состава мономерной смеси. В частности, в зависимости от содержания метилакрилата в системе степень разветвления получаемых сополимеров может изменяться в пределах от 0.38 до 0.57. Учитывая, что с ростом степени разветвления полимеров вязкость системы при прочих равных условиях должна снижаться, можно заключить, что метилакрилат может не только выступать в качестве кислородсодержащего сомономера, облегчающего окисление волокна при получении углеволокон, но и улучшать реологические характеристики технологической добавки к линейному полиакрилонитрилу в процессе его вытяжки, в качестве которой потенциально могут быть использованы высоко- и сверхразветвленные сополимеры акрилонитрила и метилакрилата, полученные в этой работе.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, исследовательских проектов № 18-03-00612 и 18-29-17058. Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 0089-2019-0008 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики РАН и центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

* Polymer Handbook, 2nd ed. / Eds J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1975. P. II-368.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Third Ed. / Ed. Herman F. Mark. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003. V. 1. P. 124–174.

Информация об авторах

Тарасов Александр Евгеньевич, к.х.н.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2125-1111>
 Грищук Александр Алексеевич,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5263-3393>
 Карпов Сергей Витальевич, к.х.н.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9569-3633>
 Подвальная Юлия Витальевна,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3280-9459>
 Корчагина Софья Александровна,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6360-6569>
 Черняк Александр Владимирович, к.х.н.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0910-4933>
 Бадаמיшина Эльмира Рашиатовна, д.х.н.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2382-3387>

Список литературы

- [1] Варшавский В. Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский, 2007. С. 94–98.
- [2] Wang J., Zhang M., Fu Z., Zhou T., Xu X., Liu B. Kinetics on the copolymerization of acrylonitrile with itaconic acid or methyl acrylate in dimethylsulfoxide by NMR spectroscopy // *Fibers Polym.* 2015. V. 16. N 12. P. 2505–2512.
<https://doi.org/10.1007/s12221-015-5573-6>
- [3] Morgan P. Carbon fibers and their composites. Boca Raton; London; New York; Singapore: Taylor & Francis Group, 2005. P. 1131.
- [4] Wiles K. B., Bhanu V. A., Pasquale A. J., Long T. E., McGrath J. E. Monomer reactivity ratios for acrylonitrile-methyl acrylate free-radical copolymerization // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2004. V. 42. N 12. P. 2994–3001.
<https://doi.org/10.1002/pola.20149>
- [5] Devasia R., Reghunadhan Nair C. P., Ninan K. N. Solvent and kinetic penultimate unit effects in the copolymerization of acrylonitrile with itaconic acid // *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. N 10. P. 2003–2010. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00086-1](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00086-1)
- [6] Пат. РФ 2565767 (опубл. 2015). Иницирующая система анионного типа для полимеризации и сополимеризации акрилонитрила и способ получения полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила.
- [7] Эстрин Я. И., Грищук А. А., Тарасов А. Е., Перепелицина Е. О., Бадаמיшина Э. Р. Анионная полимеризация и сополимеризация акрилонитрила под действием иницирующих систем на основе бициклических третичных аминов и этиленоксида // *Высокомолекуляр. соединения.* 2016. Т. 58Б. № 1. С. 22–30.
<https://doi.org/10.7868/S2308113916010010>
- [8] Estrin Y. I., Grishchuk A. A., Tarasov A. E., Perepilitsyna E. O., Badamshina E. R. Anionic polymerization and copolymerization of acrylonitrile initiated by systems based on bicyclic tertiary amines and ethylene oxide // *Polym. Sci. Ser. B.* 2016. V. 58. N 1. P. 19–26.
<https://doi.org/10.1134/S1560090416010012>
- [9] Estrin Y. I., Tarasov A. E., Grishchuk A. A., Chernyak A. V., Badamshina E. R. Initiation of anionic polymerization of acrylonitrile with tertiary amines and ethylene or propylene oxide: Some mechanistic aspects // *RSC Adv. Royal Soc. Chem.* 2016. V. 6. N 108. P. 106064–106073.
<https://doi.org/10.1039/C6RA21181J>
- [9] Тарасов А. Е., Грищук А. А., Карпов С. В., Подвальная Ю. В., Черняк А. В., Гарифуллин Н. О., Бадамишина Э. Р. Исследование реакций образования сверхразветвленного полиакрилонитрила под действием новой иницирующей системы на основе бициклического третичного амина и этиленоксида // *Высокомолекуляр. соединения.* 2020. Т. 62Б. № 2. С. 96–104.
<https://doi.org/10.31857/S2308113920010106>
- [10] Tarasov A. E., Grishchuk A. A., Karpov S. V., Podval'naya Yu. V., Chernyak A. V., Garifullin N. O., Badamshina E. R. Study of the formation of hyperbranched polyacrylonitrile under the action of a new initiating system based on bicyclic tertiary amine and ethylene oxide // *Polym. Sci. Ser. B.* 2020. V. 62. N 2. P. 82–93.
<https://doi.org/10.1134/S1560090420010108>
- [10] Pitto V., Voit B. I., Loontjens Ton J. A., van Benthem Rolf A. T. M. New Star-branched poly(acrylonitrile) architectures: ATRP synthesis and solution properties // *Macromol. Chem. Phys.* 2004. V. 205. N 17. P. 2346–2355. <https://doi.org/10.1002/macp.200400319>
- [11] Huang W., Liu C., Yang H., Xue X., Jiang B., Zhang D., Kong L., Zhang Y., Komarneni S. Facile synthesis of highly branched poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate)s with low viscosity and high thermal stability via radical aqueous solution polymerization // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. N 10. P. 3326–3334.
<https://doi.org/10.1039/c3py01751f>
- [12] Подвальная Ю. В., Лодыгина В. П., Грищук А. А., Бадамишина Э. Р. Определение состава сополимера акрилонитрила с метилакрилатом и конверсии мономера методом ИК-спектроскопии // *Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XV Междунар. науч.-практ. конф. Нальчик: Изд-во «Принт Центр», 2019. С. 317–320.*
- [13] Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new

- functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* 2008. V. 120. N 1–3. P. 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
- [14] *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* Quantum mechanical continuum solvation models // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. N 8. P. 2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
- [15] *Ono H., Hisatani K., Kamide K.* NMR Spectroscopic study of side reactions in anionic polymerization of acrylonitrile // *Polym. J.* 1993. V. 25. N 3. P. 245–265. <https://doi.org/10.1295/polymj.25.245>
- [16] *Holtel D., Burgath A., Frey H.* Degree of branching in hyperbranched polymers // *Acta Polym.* 1997. V. 48. P. 30–35. <https://doi.org/10.1002/actp.1997.010480105>
- [17] *Cai J. Y., McDonnell J., Brackley C., O'Brien L., Church J. S., Millington C. K., Phair-Sorensen N.* Polyacrylonitrile-based precursors and carbon fibers derived from advanced RAFT technology and conventional methods — the 1st comparative study // *Mater. Today Commun.* 2016. V. 9. P. 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2016.09.001>
-