ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б, 2020, том 62, № 6, с. 447-457

___ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ _____ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:547.391

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ПРЕКУРСОРОВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2020 г. Р. В. Томс^{*a*}, М. С. Балашов^{*a*}, А. Ю. Гервальд^{*a*}, Н. И. Прокопов^{*a*}, А. В. Плуталова^{*b*}, А. К. Беркович^{*b*}, Е. В. Черникова^{*b*,*c*,*}

^а МИРЭА—Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова 119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия ^b Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия ^c Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский просп., 29, Россия *e-mail:chernikova_elena@mail.ru Поступила в редакцию 09.06.2020 г. После доработки 23.06.2020 г. Принята к публикации 10.07.2020 г.

Проведено сравнительное исследование термического поведения сополимеров акрилонитрила и акриловой кислоты, синтезированных классической радикальной полимеризацией и полимеризацией с обратимой передачей цепи до глубоких конверсий с разным режимом введения акриловой кислоты в реакцию. Показано, что при близких средних составах "классических" сополимеров различие в их композиционной неоднородности приводит к непрогнозируемому изменению энергии активации циклизации, степени стабилизации и термостойкости сополимеров. Напротив, для сополимеров того же среднего состава, полученных в условиях обратимой передачей цепи, изменение микроструктуры цепи, т.е. распределения звеньев акриловой кислоты по цепи, позволяет управлять скоростью циклизации при сохранении высокой термостойкости сополимеров.

DOI: 10.31857/S2308113920060108

введение

Проблема получения качественного прекурсора для производства высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон является одной из актуальных задач полимерного материаловедения. Многочисленные попытки ее решения основаны или на использовании разнообразных синтетических подходов [1–5], или на модификации известных либо разработке новых способов формования прекурсоров [4–13]. Наиболее часто для этой цели применяют сополимеры акрилонитрила, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с другими известными прекурсорами [14–20].

Анализ литературы показывает, что с точки зрения синтеза задача сводится к созданию сополимера, не содержащего в своей структуре дефектов и обладающего заданным распределением сомономеров вдоль цепи, которое обеспечивает равномерное тепловыделение при термоокислительной стабилизации [21–28]. При этом до сих пор вопрос о природе сомономера и способе его распределения остается открытым. Использование классической радикальной полимеризации малоперспективно, поскольку даже при поддержании постоянной концентрации мономеров в ходе сополимеризации нельзя избежать образования дефектов: неоднородности сополимеров по ММ и формирования разветвленного полимера за счет передачи цепи на полимер. Кроме того, состав сополимера, а следовательно, и распределение сомономеров, задается в этом случае исключительно составом мономерной смеси и активностью мономеров в сополимеризации.

Решением может быть применение радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, основные достижения которой в контролируемом синтезе сополимеров АН проанализированы в работах [4, 5, 29–36]. Наиболее перспективным ее вариантом на текущий момент оказалась радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ); с ее помощью удается синтезировать сополимеры АН с $M_n > 10^5$ и относительно узким ММР [31, 35]. Кроме контроля ММР и композиционной однородности сополимеров подобные процессы позволяют осуществ-

лять синтез градиентных сополимеров из мономеров разной активности [37, 38]. Для того, чтобы регулировать распределение сомономеров вдоль цепи можно воспользоваться известным приемом – вводить мономер(-ы) в сополимеризацию с заданной скоростью. Тогда в зависимости от состава мономерной смеси, активности мономеров и скорости их подачи в синтез можно получать сополимеры с необходимым распределением сомономеров. В работе [39] моделированием сополимеризации акрилонитрила и метилметакрилата в условиях обратимого переноса атома с единовременной загрузкой мономеров и при их непрерывной подаче в реакцию с постоянной скоростью было предсказано образование сополимеров разной микроструктуры. На практике подобные эксперименты были проведены в ОПЦ-процессе для смеси акрилонитрила и N-изопропилакриламида [28]. Авторы показали, что при медленном добавлении N-изопропилакриламида в синтез поведение сополимера при термоокислительной стабилизации изменяется: наблюдается понижение тепловыделения при циклизации и расширяется температурный интервал, в котором она происходит. Близкий подход мы реализовали в работе [40] на примере сополимера АН и акриловой кислоты (АК). Было показано, что термическим поведением сополимеров АН можно управлять не только изменяя состав мономерной смеси, но и используя регулируемое с разной скоростью введение АК в ОПЦ-полимеризацию АН.

Цель настоящей работы – подробное сравнительное исследование свойств сополимеров АН и АК, синтезированных разными способами введения АК в реакцию в условиях ОПЦ-процесса и классической радикальной полимеризации. Нам представлялось полезным сравнить "классические" и ОПЦ-сополимеры, полученные при единовременной загрузке мономеров, при добавлении АК в сополимеризацию с постоянной скоростью в течение синтеза и при ее введении через заданное время после начала гомополимеризации АН. В "классических" образцах это должно было привести к образованию сополимеров с разной степенью композиционной неоднородности, а в ОПЦ-сополимерах – к образованию макромолекул с различным распределением звеньев в цепи. Таким образом, анализируя сополимеры близкого среднего состава, но разной молекулярной структуры, можно проследить влияние последней на термическое поведение сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акрилонитрил (99%) и акриловую кислоту (>99%) фирмы "Acros" очищали перегонкой по стандартной методике. ДАК перекристаллизовывали из этанола, хранили в темноте при -3°С. Безводный персульфат калия (ПСК, >98%) и

ОПЦ-агент — 2-(додецилтиокарбонилтиоилтио)-2-метилпропионовую кислоту ($C_{12}H_{25}$ —SC(=S)S— C(CH₃)₂COOH, **ЦТК**) фирмы "Aldrich" дополнительной очистке не подвергали. ДМСО (99%), ДМФА (HPLC) и метанол фирмы "Fluka" перед использованием перегоняли.

Полимеризацию проводили в трехгорлой колбе объемом 100 мл, снабженной верхнеприводным перемешивающим устройством с мешалкой якорного типа. В колбу помещали раствор, содержащий рассчитанное количество ПСК (10⁻³ моль/л) и ЦТК (10⁻³ моль/л) в ДМСО для ОПЦ-полимеризации и ДАК (5.5 × 10⁻³ моль/л) в ДМСО для классической полимеризации. Затем добавляли АН: АК вводили следующим образом: в начале синтеза; непрерывно со скоростью 0.32 мл/ч и полунепрерывно, т.е. через определенное время от начала синтеза, со скоростью 0.32 или 0.63 мл/ч. Для дозировки АК использовали шприцевой насос ВУZ-810; скорость подачи АК составляла 0.32 и 0.63 мл/ч на протяжении 6 и 3 ч полимеризации, соответственно. Колбу продували аргоном (99.99%) в течение 15 мин, закрывали и погружали в баню, разогретую до определенной температуры. В заданное время отбирали пробы для определения конверсии, молекулярно-массовых характеристик и состава сополимеров. По окончании полимеризации реакционную смесь при необходимости разбавляли ДМСО, высаживали в избыток воды, сополимеры фильтровали, промывали водой и сушили при 60°С до постоянной массы. Конверсию мономеров определяли гравиметрически.

Во всех синтезах массовое соотношение АН и АК составляет 90 : 10 (мольное соотношение 92 : 8). ОПЦ-сополимеризацию проводили при 55°С и суммарной концентрации мономеров в растворе 40 мас. %. Классическую радикальную полимеризацию осуществляли при 65°С и суммарном массовом содержании мономеров в растворе 22%.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров АН изучали методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе GPC-120 фирмы "PolymerLabs". Анализ проводили при 50°С в ДМФА, содержащем 0.1 мас. % LiBr, со скоростью потока 1 мл/мин. Для разделения использовали две колонки PLgel 5 µm MIXED С $(M = (5 \times 10^2) - (1 \times 10^7))$. Для анализа готовили раствор полимера в элюенте с концентрацией полимера, не превышающей 1 мг/мл и не менее 0.7 мг/мл. ММ рассчитывали по стандартам ПММА; для полиакрилонитрила ММ пересчитывали, используя известные из литературы коэффициенты Марка–Куна–Хаувинка ($K_{\Pi AH} = 39.4 \times 10^{-4}$, $\alpha =$ = 0.75, $K_{\Pi MMA} = 17.7 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.62$ [41]):

$$lg M_{\Pi AH} = \frac{1 + \alpha_{\Pi MMA}}{1 + \alpha_{\Pi AH}} lg M_{\Pi MMA} + \frac{1}{1 + \alpha_{\Pi AH}} lg \frac{K_{\Pi MMA}}{K_{\Pi AH}}$$

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 62 № 6 2020

Для исследования сополимеров готовили 4%ный раствор полимеров в ДМСО, наливали его на стеклянную горизонтальную подложку и испаряли растворитель при 80°С до постоянной массы. Готовые пленки снимали с подложки и нарезали квадратные образцы размером 40 × 40 мм; толщина пленки составляла от 10 до 15 мкм.

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

Энергию активации циклизации *E_a* определяли по методу Киссинджера [42]:

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

где R — универсальная газовая постоянная, T_p — температура экзотермического пика (K), φ — скорость нагревания (град/мин).

Термогравиметрический анализ проводили на термическом анализаторе "STA 449 F3 Jupiter" ("Netzsch"). Потерю массы 15–20 мг образцов сополимеров АН, помещенных в корундовый тигель, анализировали при линейном нагревании со скоростью 10 град/мин от 25 до 450°C в атмосфере аргона со скоростью потока 50 мл/мин.

Состав пленок сополимеров ПАН изучали методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-фурье спектрометра "Spectrum Two FT-IR Spectrometer" фирмы "Perkin Elmer" в области 4000-400 см⁻¹. Для количественного определения состава сополимеров в ИК-спектрах использовали калибровочную зависимость, полученную по стандартным смесям гомополимеров АН и АК. Для этого готовили смеси ПАН и ПАК, содержащие 1-15 мас. % ПАК, растворяли в ДМСО, тщательно перемешивали и готовили пленки по методике, описанной выше. Затем регистрировали ИК-спектры стандартных образцов и строили калибровочную зависимость отношения интенсивности оптических полос A_{1735}/A_{2244} от мольного содержания ПАК, где А1735 отвечает интенсивности характеристических полос поглощения валентных колебаний связей C=O ($v_{C=O} = 1735 \text{ см}^{-1}$) для AK и CN $(v_{CN} = 2244 \text{ см}^{-1})$ для АН.

Изменения, происходящие в структуре макромолекул при термоокислительной стабилизации, изучали методом ИК-НПВО спектроскопии. Для этого пленку образца помещали в печь на воздухе и отжигали при фиксированной температуре (200, 225, 250°С; точность нагревания контролировали в диапазоне $\pm 1^{\circ}$ С) в течение заданного времени, затем регистрировали ИК-спектры при комнатной температуре в режиме НПВО (кристалл алмаз) в области от 4000 до 600 см⁻¹ на ИКмикроскопе "Spectrum Two FT–IR Spectrometer" фирмы "Perkin Elmer" с разрешением 0.5 см⁻¹. Обработку ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения PerkinElmer.

Степень стабилизации *E_s* [43] определяли по уравнению

$$E_{S} = \frac{A_{1590 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2240 \text{ cm}^{-1}}},$$
 (2)

где $A_{2240 \text{ см}^{-1}}$ — интенсивность поглощения нитрильных групп —С=N, $A_{1590 \text{ см}^{-1}}$ — интенсивность поглощения иминных групп —С=N—.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и характеристика сополимеров акрилонитрила и акриловой кислоты

Классическая радикальная сополимеризация. Синтез сополимеров классической радикальной сополимеризацией осуществляли при суммарной концентрации мономеров 22 мас. %. На рис. 1 приведены зависимости конверсии от времени для сополимеризации АН и АК, инициированной ДАК при 65°С, при единовременной загрузке мономеров, полунепрерывном и непрерывном способе введения АК. Видно, что способ введения АК в синтез влияет на скорость сополимеризации.

При единовременном введении мономеров в сополимеризацию мольное содержание АК последовательно возрастает с конверсией мономера (рис. 2, кривая 1). При полунепрерывном введении АК вначале, до конверсии примерно 20%, образуется гомополимер АН, и только при более высоких конверсиях формируются макромолекулы, содержащие звенья АК, доля которых увеличивается с повышением конверсии мономера (кривая 2). При непрерывном введении АК в синтез ее доля в сополимере вначале плавно возрастает в ходе процесса (кривая 3), но после конверсии 60% скорость вхождения АК в сополимер увеличивается и средний состав сополимера близок к составу сополимера, образующегося при полунепрерывном способе синтеза. Во всех случаях наблюдается заметное конверсионное изменение состава сополимера, которое наиболее ярко про-

2020



Рис. 1. Зависимость конверсии от времени сополимеризации АН и АК в присутствии ДАК (5.5 × $\times 10^{-3}$ моль/л) при 65°С. *1* – единовременное введение мономеров, *2* – полунепрерывное введении АК через 3 ч после начала полимеризации со скоростью 0.32 мл/ч, *3* – непрерывные введение АК со скоростью 0.32 мл/ч.

является в случае полунепрерывного способа введения АК. Следовательно, можно предполагать, что продукты, образующиеся на глубоких конверсиях (выше 60%), характеризуются достаточно высокой композиционной неоднородностью.

С точки зрения термического поведения сополимеров АН важными характеристиками являются средняя длина последовательности звеньев АН в сополимере (для начальных стадий полимеризации в случае разноактивных мономеров) и конверсионная композиционная неоднородность сополимеров. Их теоретическая оценка возможна на основании значений констант сополимеризации, однако эти данные для исследуемой мономерной пары противоречивые [19]. Нами был проведен синтез сополимеров на начальных конверсиях из мономерной смеси с содержанием АК от 10 до 40 мол. % и анализ состава сополимеров методом ИК-спектроскопии. Константы сополимеризации, определенные методом МНК [45], составляют $r_{\rm AK} = 0.82 \pm 0.26$ и $r_{\rm AH} = 0.69 \pm 0.05$. Однако, если на основании этих констант рассчитать изменение среднего состава сополимера для исследуемого состава мономерной смеси при единовременной загрузке мономеров, то выясняется, что теоретическое значение среднего состава, т.е. мольной доли АК в сополимере, убывает от 0.9 до 0.7 при увеличении конверсии от 2 до 70%. Это противоречит данным эксперимента, приведенного выше (рис. 2, кривая 1) и требует более детального исследования. Таким образом, модель концевого звена оказалась не применима к исследуемой системе для описания изменений



Рис. 2. Зависимость мольной доли АК в сополимере от конверсии мономеров для сополимеров АН, полученных радикальной сополимеризацией в ДМСО, инициированной ДАК (5.5×10^{-3} моль/л) при 65°С и содержании мономеров 22 мас. % при единовременном введении мономеров (1), полунепрерывном (2) и непрерывном введении АК (3).

состава сополимера. Данный результат может быть вызван следующими обстоятельствами: наличием явного эффекта предконцевого звена, как это наблюдается в сополимеризации АН и стирола [46, 47], или влиянием растворителя, что характерно для полимеризации полярных мономеров [48]. Теоретическое описание изменения среднего и мгновенного состава сополимера в ходе процесса требует дополнительных исследований и выходит за рамки настоящей работы.

С ростом конверсии, т.е. с уменьшением концентрации мономеров, среднечисленная MM сополимеров уменьшается от ~ 160×10^3 до ~ 80×10^3 . Одновременно с этим наблюдается увеличение дисперсности *D* сополимеров по MM от 1.6 до 2.5. Следовательно, образующиеся сополимеры характеризуются неоднородностью не только по составу макромолекул, но и по MM.

ОПЦ-сополимеризация. Введение ОПЦ-агента позволяет подавить неоднородность макромолекул по составу и ММ. В данном случае благодаря ступенчатому росту макромолекул за счет равновесия между активными и "спящими" цепями ММ полимеров увеличивается в ходе полимеризации. Это позволяет повысить суммарную концентрацию мономеров в растворе, поскольку реакционная система сохраняется гомогенной в более широком интервале концентраций полимера. ОПЦ-сополимеризацию проводили при массовой концентрации мономеров 40%. На рис. 3 приведены кинетические кривые ОПЦ-сополимеризации АН и АК в ДМСО. Видно, что способ



Рис. 3. Зависимость конверсии от времени сополимеризации АН и АК (7 мол. %) в присутствии [ПСК]₀ = = [ЦТК]₀ =10⁻³ моль/л при 55°С. 1 – единовременное введение мономеров, 2 – полунепрерывное введение АК через 3 ч после начала полимеризации со скоростью 0.63 мл/ч, 3 – непрерывное введение АК со скоростью 0.32 мл/ч.

введения АК в сополимеризацию (сразу в начале синтеза, полунепрерывно, т.е. через 3 ч после ее начала, или непрерывно в течение полимеризации) практически не влияет на начальную скорость полимеризации. После конверсии ~40% реакция начинает замедляться, темп замедления несколько различается для разных режимов введения АК. Таким образом, в ОПЦ-процессе кинетика сополимеризации оказалась менее чувствительной к способу введения мономеров в реакцию.

Изменение среднего состава сополимеров с конверсией зависит от режима введения АК в сополимеризацию (рис. 4). Качественно эти изме-



Рис. 4. Зависимость мольной доли АК в сополимере F_{AK} от конверсии для сополимеров АН, полученных сополимеризацией в ДМСО при единовременном введении мономеров (1), полунепрерывном (2) и непрерывном введении АК (3). Содержание мономеров 40 мас. %; [ПСК]₀ = [ЦТК]₀ = 1 × 10⁻³ моль/л; $T = 55^{\circ}$ С.

нения близки к описанным выше: мольная доля АК в сополимере увеличивается с ростом конверсии мономера. В отличие от "классических" сополимеров (рис. 2) в данном случае вначале скорость вхождения АК в сополимер ниже, а после конверсии мономеров ~40% она возрастает. Анализ литературы показывает, что в ряде случаев ОПЦ-механизм, ММ сополимера и другие факторы могут влиять на состав сополимера [48].

Как следует из данных на рис. 5а, полимеризация в исследуемых системах протекает по ОПЦмеханизму и сопровождается линейным ростом M_n от конверсии мономеров. Сополимеры, образующиеся на начальных и средних конверсиях, ха-



Рис. 5. Зависимости M_n (а) и дисперсии D (б) сополимеров АН и АК от конверсии мономеров при сополимеризации в присутствии [ПСК]₀ = [ЦТК]₀ = 10⁻³ моль/л при единовременном введении мономеров (*1*), непрерывном (*2*) и полунепрерывном введении АК в полимеризацию (*3*). $T = 55^{\circ}$ С.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия Б том 62 № 6 2020

Образец, №	ОПЦ-агент	Введение АК		$M \times 10^{-3}$	р	E. MOIL %
		способ	скорость, мл/ч	$M_n \sim 10$	D	¹ AK, MOJI. 70
1	—	Единовременно	—	68	2.14	14.8
2	—	Полунепрерывно	0.32	73	2.40	13.3
3	—	Непрерывно	0.32	76	2.02	12.4
4	ЦТК	Единовременно	_	94	1.62	9.8
5	ЦТК	Полунепрерывно	0.63	78	1.54	7.8
6	ЦТК	Непрерывно	0.32	98	1.80	10.8

Таблица 1. Характеристики бинарных сополимеров АН и АК для исследования свойств

рактеризуются низкой дисперсностью по MM (D < 1.5) (рис. 56). С увеличением продолжительности реакции растет доля "мертвых" цепей, образующихся за счет распада ПСК, что приводит к незначительному повышению значения D по сравнению с дисперсностью сополимеров, образующихся в классической радикальной полимеризации.

Преимуществом использования ОПЦ-процесса является подавление композиционной неоднородности сополимеров за счет постоянного "оживления" макромолекул и их участия в реакции роста цепи. В этом случае в полунепрерывной ОПЦ-сополимеризации происходит образование блок-статистического сополимера ПАН– *блок*-П(АН–*со*–АК), а в непрерывной ОПЦ-сополимеризации и при единовременном введении мономеров в синтез – статистического сополимера П(АН–*со*–АК) с разным распределением звеньев АК в сополимере вследствие разных мгновенных составов мономерных смесей.

Отталкиваясь от полученных результатов, методами классической радикальной сополимеризации и ОПЦ в условиях разных способов введения АК в сополимеризацию были синтезированы шесть сополимеров, которые использовали в дальнейшем для изучения их термического поведения. Характеристики сополимеров приведены в табл. 1.

Термические свойства пленок синтезированных сополимеров

Можно было ожидать, что различие в неоднородности сополимеров по составу и ММ, а также в микроструктуре цепи будет влиять на процессы термических превращений в сополимерах АН.

На рис. 6 приведены термограммы "классических" и ОПЦ-сополимеров, зарегистрированные в инертной атмосфере. В обоих случаях способ введения АК в синтез влияет на свойства сополимеров, однако термическое поведение сополимеров зависит также и от механизма полимеризации.

Дрейф базовой линии в области температур 75–150°С обусловлен расстекловыванием. Видно, что для ОПЦ-сополимеров этот процесс происходит в более узком интервале температур и выражен ярче вследствие более высокой композиционной однородности сополимеров.

На всех термограммах наблюдается два пика, соотношение интенсивностей тепловыделения которых определяется условиями синтеза сополимеров. В инертной атмосфере тепловыделение связано с протеканием реакции циклизации, которое может протекать по радикальному механизму (пик II) в случае ПАН и его сополимеров с инертными мономерами, например алкилакрилатами [49, 50]:



При наличии в сополимере АН звеньев кислотных мономеров при более низких температурах может реализовываться ионный механизм циклизации (пик I) [51, 52]:



На термограммах "классических" сополимеров, полученных при единовременном (кривая *I*)

и непрерывном (кривая 3) введении АК в сополимеризацию интенсивности пиков I и II сопоста-



Рис. 6. Термограммы сополимеров АН и АК, зарегистрированные в инертной атмосфере, при скорости нагревания 10 град/мин. Здесь и на рис. 7 и 8 номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

вимы, т.е. вклад обоих механизмов циклизации близкий. При полунепрерывном введении АК в синтез (кривая 2) образуется, по-видимому, наиболее композиционно-неоднородный сополимер, в котором заметную долю составляют макромолекулы ПАН. В результате преобладает механизм радикальной циклизации. Тепловой эффект реакции $(-\Delta H)$ и величина $(-\Delta H/\Delta T)$, показывающая количество тепла, которое выделяется за температурный диапазон прохождения реакции циклизации, симбатно уменьшаются в ряду образцов 1-2-3(табл. 2).

Отличительной чертой ОПЦ-сополимеров является более интенсивное тепловыделение при циклизации (рис. 6б). Можно предположить, что это обусловлено меньшей дефектностью макромолекул, т.е. большей их однородностью по составу и ММ. При полунепрерывном синтезе (кривая 6) вследствие блочного строения сополимера (ПАН– $6ло\kappa$ -П(АН–co-АК)) преобладает радикальный механизм циклизации. При единовременном введении АК (кривая 4) больший вклад в экзо-эффект вносит механизм ионной циклизации, а при непрерывном — радикальный. Тепловой эффект реакции уменьшается в ряду образцов 4-5-6, однако значение $(-\Delta H/\Delta T)$ практически не изменяется.

Более подробный анализ термограмм образцов 1—6, зарегистрированных в инертной атмосфере при разной скорости нагревания образцов, по уравнению 1 позволил оценить энергии активации низкотемпературной (пик I) и высокотемпературной (пик II) циклизации (табл. 2).

В случае "классических" сополимеров закономерность в соотношении энергии активации ионной и радикальной циклизации при близких средних составах сополимеров, но разных способах введения АК в сополимеризацию, не прослеживается. Для ОПЦ-сополимеров характерно более низкое значение энергии активации циклизапо ионному, чем по радикальному ции механизму. Последнее хорошо согласуется с нашими предыдущими результатами [40] и литературными данными для сополимеров АН и итаконовой кислоты [53]. Можно предположить, что

2020

Образец, №	<i>Т</i> _{пик} , °С	<i>−∆Н</i> *, Дж/г	$-\Delta H/\Delta T$	Тепловой поток, Вт/г	<i>Е</i> _а **, кДж/моль	
					пик I	пик II
1	274, 284	770	4.3	2.44, 2.26	110	290
2	264, 284	680	4.0	1.11, 5.15	170	150
3	267, 280	585	3.6	1.78, 2.61	120	200
4	269, 280	700	4.7	3.00, 2.38	125	230
5	260, 282	710	4.8	1.22, 7.33	140	160
6	264, 282	680	4.8	1.63, 4.13	100	170

Таблица 2. Анализ термограмм сополимеров АН и АК с разным распределением звеньев, зарегистрированных в инертной атмосфере

* Энтальпия определена при скорости нагревания 10 град/мин.

** Энергия активации рассчитана по уравнению (1).

обнаруженное различие связано с композиционной неоднородностью "классических" сополимеров.

В инертной атмосфере, если в структуре макромолекул нет дефектов, должны протекать исключительно реакции циклизации. Согласно данным ТГА, оказалось, что сополимеры АН и АК, полученные методом ОПЦ, обладают более высокой термостойкостью (рис. 7). Исключение составляет образец 2, характеризующийся наибольшей композиционной неоднородностью.

Аналогичные эксперименты с использованием метода ДСК были проведены и в атмосфере воздуха (рис. 8). Здесь механизм процесса более сложный и он включает наряду с реакциями циклизации, реакции дегидрирования и окисления. И в этом случае поведение ОПЦ-сополимеров зависит от метода синтеза и способа введения АК в сополимеризацию. Видно, что процессы термоокислительной стабилизации в "классических" сополимерах начинаются при тех же температурах (рис. 8а), что и в ОПЦ-сополимерах (рис. 8б), но и интенсивность тепловыделения в первом случае ниже.

Количественную оценку изменения химической структуры в процессе термоокислительной стабилизации проводили методом ИК-спектроскопии, рассчитывая долю непрореагировавших нитрильных групп ϕ_{CN} и степень стабилизации E_s по уравнениям (2) и (3). Пленки сополимеров вначале были выдержаны на воздухе при фиксированной температуре в течение заданного времени, а затем при комнатной температуре были зарегистрированы их ИК-спектры. Типичная трансформация ИК-спектров сополимеров при нагревании во времени приведена на рис. 9.

В исходном спектре присутствуют полосы, характеризующие функциональные группы сомономеров. Валентные колебания СН проявляются



Рис. 7. Зависимости потери массы образцов сополимеров АК и АН, полученных классической (а) и ОПЦ сополимеризацией (б) от температуры нагревания. Атмосфера азота, скорость нагревания 10 град/мин.



Рис. 8. Термограммы сополимеров АН и АК, зарегистрированные в атмосфере воздуха, при скорости нагревания 10 град/мин.



Рис. 9. ИК-спектры пленок сополимера 5 после стабилизации на воздухе при 250°С в течение 0 (1), 30 (2), 60 (3), 150 (4), 240 (5) и 480 мин (6).

в области 2900–2860 см⁻¹, нитрильной группы $\nu_{\rm CN}$ – при 2243 см⁻¹, карбоксильной группы $\nu_{\rm C=0}$ – при 1727 см⁻¹, деформационные $\delta_{\rm CHH}$ – при ~1450 и 1360 см⁻¹, смешанные $\delta_{\rm CHH}$ и маятниковые $\gamma_{\rm CH_2}$ при ~1073 см⁻¹, слабые полосы – при 1250 и 762 см⁻¹ [4, 52]. Наличие карбоксильной группы в структуре макромолекулы может проявляться по-разному в ИК-спектре в зависимости от окружения и ионизации этой группы.

После нагревания пленок в спектрах появляются новые полосы поглощения при 3350 (v_{NH}), 1581–1650 ($v_{-C=N-}$, $v_{C=C}$, v_{N-H} , $v_{C=O}$), 1481 ($v_{-C=N-}$), 1363 (δ_{C-H} , CH), 1243 и 1172 (v_{C-C} , v_{C-N} , v_{C-O}), 800 см⁻¹ ($\delta_{-C=C-H}$), которые могут быть отнесены

к образующимся в системе сопряжения связям. Со временем происходит рост интенсивности указанных полос и понижение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний нитрильной группы ($v_{C=N}$), которая уширяется и расщепляется на две полосы с максимумами при 2243 см⁻¹ (нитрильная группа в исходном терполимере) и при 2200 см⁻¹ (нитрильная группа, участвующая в сопряжении). Одновременно уменьшается интенсивность полосы поглощения деформационных колебаний CH₂-групп основной цепи δ_{CHH} при 1450 см⁻¹, а также валентных колебаний CH при 2940 (v_{sC-H}) и 2870 см⁻¹ (v_{asC-H}). Все эти изменения указывают на формирование достаточно хорошо развитой системы полисо-



Рис. 10. Зависимости степень стабилизации E_s от времени при нагревании пленок сополимеров на воздухе при постоянной температуре: 200 (*1*–6), 225 (*I*–6) и 250°С (*I*"–6"). а: образец 1 (*1*, *I*', *I*"), 2 (*2*, *2*', *2*") и 3 (*3*, *3*', *3*"); 6: образец 4 (*4*, *4*, *4*"), 5 (*5*, *5*, *5*") и 6 (*6*, *6*, *6*").

пряженных связей за счет реакций циклизации нитрильных групп, дегидрирования метиленовых и метиновых групп основной цепи. Обращает на себя внимание поведение полосы поглощения, отвечающей карбоксильной группе v_{C=0}. При нагревании она смещается в длинноволновую область и регистрируется в виде плеча при ~1722 см⁻¹. Одновременно появляется новая полоса при 1650 см⁻¹ в виде плеча полосы валентных колебаний $-C=N-(1581 \text{ см}^{-1})$. Согласно литературным данным, эти полосы относят к колебаниям карбонильной группы нафтиридинового и акридонового колец. Их появление связано с инициированием реакции циклизации карбоксильными группами акриловой кислоты и образованием соответствующих циклических структур.

На основании результатов ИК-спектроскопии по уравнению (2) была рассчитана степень стабилизации E_s как соотношение интенсивности полос поглошения иминных –С=N– и нитрильных групп –С≡N соответственно (рис. 10). Видно, что скорость циклизации ОПЦ-сополимеров несколько ниже, чем образцов, синтезированных классической радикальной сополимеризацией (а); это различие усиливается при повышении температуры. Начальная скорость изменения степени стабилизации не зависит от способа введения мономеров в синтез в случае "классических" сополимеров. Однако для образца 2, для которого характерна наибольшая композиционная неоднородность, при увеличении температуры наблюдается резкое возрастание степени стабилизации.

В случае ОПЦ-сополимеров степень стабилизации зависит от микроструктуры цепи, т.е. от способа введения АК в синтез. Для блочного распределения звеньев она выше и затем уменьшается при переходе от единовременного способа введения АК к непрерывному, т.е. по мере увеличения равномерности распределения АК в сополимере. С ростом температуры это различие нивелируется. В целом однородность макромолекул по составу способствует более равномерному процессу циклизации в сополимерах АН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе мы провели подробное исследование влияния метода синтеза на термическое поведение сополимеров АН и акриловой кислоты. Использование различного способа введения АК в синтез в условиях "классической" и ОПЦ-полимеризации позволило сравнить, как влияет композиционная неоднородность и распределение звеньев в цепи на процессы циклизации. Аналогично нашим предыдущим исследованиям, мы показали, что в ОПЦ-сополимерах циклизация характеризуется более интенсивным тепловыделением. Однако величина $(-\Delta H/\Delta T)$, характеризующаяся количеством тепла, которое выделяется за температурный диапазон прохождения реакции циклизации, практически не зависит от микроструктуры цепи (ОПЦ-сополимеры), но чувствительна к неоднородности сополимеров по составу ("классические" сополимеры). Для ОПЦ-сополимеров степень стабилизации ниже, чем для "классических" сополимеров. При этом в первых микроструктура оказывает влияние на скорость циклизации, а во вторых - начальная скорость изменения степени стабилизашии одинакова независимо от способа введения АК в синтез.

Таким образом, очевидно, что метод ОПЦ с варьируемым способом введения мономеров в

синтез действительно привлекателен с точки зрения управления свойствами сополимеров АН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Zhang S., Yin L., Wang J., Zhang W., Zhang L., Zhu X. // Polymers. 2017. V. 9. № 12. P. 26.
- Jiang J., Lu X., Lu Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 116. P. 2610.
- 3. Krishnan G.S., Burkanudeen A., Murali N., Phadnis H. // Green Chemistry. 2012. V. 14. № 6. P. 1778.
- Chernikova E.V., Toms R.V., Prokopov N.I., Duflot V.R., Plutalova A.V., Legkov S.A., Gomzyak V.I. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 1. P. 28.
- Grishin D.F., Grishin I.D. // Fibre Chem. 2019. V. 50. № 6. P. 514.
- 6. Estrin Y.I., Tarasov A.E., Grishchuk A.A., Chernyak A.V., Badamshina E.R. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 108. P. 106064.
- Kaur J., Millington K., Smith S. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. № 38. P. 43963.
- Gao Q., Jing M., Wang C., Zhao S., Chen M., Qin J. // J. Macromol. Sci. B. 2017. V. 1. P. 128.
- 9. Kirsten M., Meinl J., Schönfeld K., Michaelis A., Cherif C. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. № 29. P. 43698.
- Tian Y., Han K., Zhang W. // Mater. Lett. 2013. V. 92. P. 119.
- 11. Batchelor B.L., Mahmood S.F., Jung M. // Carbon. 2016. V. 98. P. 681.
- Sayar S., Moskowitz J., Fox B., Wiggins J., Wallace G. // J. Appl. Polym. Sci. 2019. P. 47932.
- Morris E.A., Weisenberger M.C., Bradley S.B., Abdallah M.G., Mecham S.J., Pisipati P., McGrath J.E. // Polymer. 2014. V. 55. № 25. P. 6471.
- 14. Carbon Fibers and Their Composites / Ed. by *P. Mor*gan. New York: Taylor and Francis, 2005.
- 15. Chand S. // J. Mater. Sci. 2000. V. 5. P. 1303.
- Carbon Fiber Composites / Ed. by D.L.Chung. Newton: Butterworth-Heinemann, 1994.
- 17. Huang X. // Materials. 2009. V. 2. P. 2369.
- 18. Edie D.D. // Carbon. 1998. V. 36. P. 345.
- Bajaj P., Paliwal D.K., Gupta A.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 49. P. 823.
- Bansal R.C., Donnet J.B. // Compr. Polym. Sci. 1990. V. 6. P. 501.
- Liu J., He L., Ma S., Liang J., Zhao Y., Fong H. // Polymer. 2015. V. 61. P. 20.
- 22. Dalton S., Heatley F., Budd P.M. // Polymer. 1999. V. 40. P. 5531.
- 23. Gupta A., Harrison I.R. // Carbon. 1997. V. 35. P. 809.
- 24. Beltz L.A., Gustafson R.R. // Carbon. 1996. V. 34. P. 561.
- 25. Wangxi Z., Jie L., Gang W. // Carbon. 2003. V. 41. P. 2805.
- Bansal R.C., Donnet J.B. // Compr. Polym. Sci. 1990. V. 6. P. 501.
- Saha B., Schatz G.C. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 4684.
- 28. Moskowitz J.D., Wiggins J.S. // Polymer. 2016. V. 84. P. 311.

- Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 7. С. 712.
- Chernikova E.V., Poteryaeva Z.A., Belyaev S.S., Nifant'ev I.E., Shlyakhtin A.V., Kostina Yu.V., Cherevan' A.S., Efimov M.N., Bondarenko G.N., Sivtsov E.V. // Polymer Science B. 2011. V. 53. № 7–8. P. 391.
- Chernikova E.V., Toms R.V., Gervald A.Yu., Prokopov N.I. // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 1. P. 17.
- Spörl J.M., Ota A., Beyer R., Lehr T., Müller A., Hermanutz F., Buchmeiser M.R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2014. V. 52. P. 1322.
- Spörl J., Hermanutz F., Buchmeiser M. // Int. Fiber J. 2014. V. 28. № 6. P. 24.
- 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.
- Moskowitz J.D., Abel B.A., McCormick C.L., Wiggins J.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. P. 553.
- Cai J., McDonnell J.Y., Brackley C., O'Brien L. // Mater. Today Commun. 2016. V. 9. P. 22.
- 37. *Chernikova E.V., Sivtsov E.V.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 117.
- 38. *Rizzardo E., Chiefari J., Mayadunne R.T.A., Moad G., Thang S.H.* // ACS Symp. Ser. 2000. V. 768 P. 278.
- Al-Harthi M., Khan M.J., Abbasi S.H., Soares J.B.P. // Macromol. React. Eng. 2009. V. 3. P. 148.
- 40. Toms R.V., Balashov M.S., Shaova A.A., Gerval'd A.Y., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Chernikova E.V. // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 2. P. 102.
- 41. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup E. H. Immergut, E.A. Grulke. NewYork: Wiley, 1999.
- 42. Kissinger H.E. // Anal. Chem. 1957. V. 29 P. 1702.
- 43. *Ouyang Q., Cheng L., Wang H., Li K.* // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. P. 1415.
- 44. Collins G.L., Thomas N.W., Williams G.E. // Carbon. 1988. V. 26. P. 671
- 45. Езриелев А.И., Брохина Э.О., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
- 46. *Cieplak P., Megiel E., Kaim A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. P. 3592.
- 47. Alam M.M., Peng H., Jack K.S., Hill D.J.T., Whittaker A.K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2017. V. 55. I. 5. P. 919.
- 48. Madruga E.L. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 1879.
- 49. Hao J., Liu Y., Lu C. // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 147. P. 89.
- Bahrami S.H., Bajaj P., Sen K. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. № 3. P. 685.
- Devasia R., Nair C.P.R., Sivadasan P., Katherine B.K., Ninan K.N. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. № 4. P. 915.
- 52. Sivy G.T., Coleman M.M. // Carbon. 1981. V. 19. № 2. P. 127.
- Loginova E.V., Mikheev I.V., Volkov D.S., Proskurnin M.A. // Analyt. Methods. 2016. V. 8. I. 2. P. 371.