

УДК 541.64

КОНТРОЛИРУЕМАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И ЭТИЛ-2-ЦИАНОАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ

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

^аМИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова 119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

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

*e-mail: chernikova_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

Впервые синтезированы сополимеры акрилонитрила и этил-2-цианоакрилата. Показано, что в условиях радикального инициирования в присутствии 2-(додецилтиокарбонотиоилтио)-2-метилпропионовой кислоты в качестве агента обратимой передачи цепи образуются сополимеры контролируемой молекулярной массы с узким молекулярно-массовым распределением. Определена относительная активность мономеров в сополимеризации, составившая $r_1 = 0.052 \pm 0.02$ для акрилонитрила и $r_2 = 54.5 \pm 7.2$ для этил-2-цианоакрилата. Используя разные способы введения этил-2-цианоакрилата в сополимеризацию (единовременная и непрерывная загрузка), синтезированы сополимеры разной микроструктуры. Показано, что при нагревании сополимеров в инертной атмосфере протекают два конкурентных процесса – деполимеризация и циклизация нитрильных звеньев. Вероятность деполимеризации возрастает при увеличении доли этил-2-цианоакрилата в сополимере и при переходе от градиентной к статистической структуре сополимера.

DOI: 10.31857/S2308113922700255

ВВЕДЕНИЕ

Сополимеры акрилонитрила традиционно используют для получения текстильных и углеродных волокон [1–3]. Такие сополимеры обычно содержат разнообразие виниловых мономеров, включающие (мет)акрилаты, винилацетат, виниловые кислоты и т.д. [4–17]. Тем не менее, до сих пор продолжают поиски новых сомономеров, которые могли бы решить сразу несколько задач: расширить температурный интервал термоокислительной стабилизации и сместить его в область более низких температур. На практике для этой цели часто используют два сомономера – ускоритель циклизации, к которым относятся акриловая, метакриловая и итаконовая кислоты, и внутренний пластификатор, например метилакрилат [18, 19]. Совместить свойства двух сомономеров в одном пока не удается.

В настоящей работе мы предположили, что этил-2-цианоакрилат (ЭЦА), содержащий одновременно нитрильную и сложноэфирную группу в одном мономерном звене, позволит решить эту проблему. Алкил-2-цианоакрилаты широко ис-

пользуются как цианоакрилатные клеи [20]. Сочетание двух акцепторных заместителей при одном атоме углерода обеспечивает легкость полимеризации цианоакрилатов по анионному механизму в присутствии даже слабых нуклеофилов (вода, спирты и другие) [21–26]. Описана также цвиттер-ионная полимеризация цианоакрилатов под действием ДМСО и других реагентов [21, 27, 28].

Известна радикальная полимеризация алкилцианоакрилатов под действием традиционных инициаторов – перекиси бензоила и ДАК [29–35]. Для ее проведения необходимо подавить полимеризацию по анионному механизму, что возможно в присутствии ряда сильных кислот (серной кислоты, дихлоруксусной и трифторуксусной кислоты, метансульфокислоты, 1,3-пропансульфонаты и т.д.). Кинетические закономерности радикальной полимеризации алкилцианоакрилатов аналогичны другим виниловым мономерам, например ММА. Однако алкилцианоакрилаты более активны в полимеризации, чем метакрилаты [36]. Так, для ЭЦА константа скорости роста при 30°C составляет $\sim 1.6 \times 10^3$ л/моль с [32], что

соответствует константе скорости роста ММА при 80°C [37].

При сополимеризации с мономерами, содержащими электронодонорные заместители, алкилцианоакрилаты образуют чередующиеся сополимеры [36, 38, 39]. Такая тенденция оказалась характерной для виниловых эфиров, винилацетата, стирола, α -метилстирола, а также для ММА. В научной и патентной литературе практически не описаны сополимеры АН с алкил-2-цианоакрилатами, за исключением дициклогексил-аммонийной соли цианоакриловой кислоты [40, 41]. В данном случае оказалось, что такой сомономер способствует расширению температурного интервала циклизации за счет наличия в структуре мономера карбоксильной группы.

Алкилцианоакрилаты полимеризуются по механизму радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи [42], что было показано на примере синтеза блок-сополимера с ММА под действием цианизопропилдитиобензоата в качестве агента обратимой передачи цепи (ОПЦ). Однако авторы обнаружили, что дитиобензоатный фрагмент может отщепляться от макромолекулы в виде дитиобензойной кислоты, что приводит к нарушению ОПЦ-механизма и появлению на конце цепи связи C=C. На примере этил-, бутил- и фенилэтил-2-цианоакрилата было установлено, что доля “живых” цепей в конце полимеризации составляет ~30%.

Вместе с тем полиалкилцианоакрилаты неустойчивы при нагревании, действии ряда основных реагентов и легко деструктируют [43–47]. При этом возможна деполимеризация, которая наблюдается при температурах, немного превышающих их температуру стеклования [48]. При нагревании поли(этил-2-цианоакрилата) выше 165°C начинается деполимеризация, энергия активации данного процесса составляет 37.4 ккал/моль [49]. С ростом длины алкильного заместителя энергия активации деполимеризации возрастает [43, 50].

При сополимеризации АН с алкилцианоакрилатами можно ожидать, что в образующемся сополимере при нагревании будет происходить частичная деструкция за счет наличия звеньев алкилцианоакрилата, которая будет сопровождаться появлением радикалов, способных инициировать циклизацию нитрильных групп АН.

Таким образом, цель настоящей работы – синтез новых сополимеров АН и ЭЦА в условиях ОПЦ-процесса и изучение их термического поведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры – АН (99%) фирмы “Acros” очищали перегонкой по стандартной методике, ЭЦА

(98%) фирмы “Weisse” использовали без дополнительной очистки. Инициатор ДАК перекристаллизовывали из этанола, хранили в темноте при –3°C. ДМСО (99%) и ДМФА (для ВЭЖХ) фирмы “Fluka” перед применением перегоняли. ОПЦ-агент 2-(додецилтиокарбонотиоилтио)-2-метилпропионовую кислоту (ДТМПК, 99%) и ингибитор анионной полимеризации *n*-толуолсульфокислоту (ТСК, 99%) фирмы “Aldrich” использовали без дополнительной очистки.

Сополимеризацию АН и ЭЦА (1–40 мол. %) для оценки относительной активности мономеров проводили в ДМСО при 80°C в присутствии 0.2 мас. % ТСК в расчете на общий объем и ДАК 3×10^{-3} моль/л. Полимер выделяли на начальной конверсии (до 10%), высаживая полимеризат в смесь ацетона и гексана (40 : 60 мас. %). Полученный полимер фильтровали, промывали, сушили при температуре 60°C и анализировали состав сополимера.

Аналогичным образом проводили сополимеризацию АН и ЭЦА по механизму ОПЦ. Рассчитанное количество ДАК и ДТМПК (3×10^{-3} моль/л), а также ТСК (0.2 мас. %) растворяли в ДМСО, чтобы суммарная концентрация мономеров в растворе составляла 40 мас. %. Использовали два способа введения мономеров в синтез. В первом одновременно добавляли АН и ЭЦА, во втором сразу вводили АН, а ЭЦА добавляли с выбранной скоростью непосредственно в ходе полимеризации шприцевым насосом. Колбу с реакционной смесью продували аргоном (99.99%) в течение 15 мин, устанавливали обратный холодильник и погружали в баню, разогретую до 80°C. Температуру поддерживали с точностью измерения $\pm 0.1^\circ\text{C}$. В ходе синтеза через заданное время отбирали пробы для оценки конверсии и анализа продукта. Реакционную смесь при необходимости разбавляли ДМСО, содержащим ТСК для предотвращения анионной полимеризации ЭЦА, высаживали в избыток воды, содержащей ТСК, сополимеры фильтровали, промывали водой и сушили при 80°C до постоянной массы. Конверсию определяли гравиметрически.

Молекулярно-массовые характеристики ПАН изучали методом ГПХ на хроматографе GPC-120 фирмы “PolymerLabs”. Анализ проводили при 50°C в ДМФА, содержащем 0.1 мас. % LiBr, со скоростью потока 1 мл/мин. Для разделения использовали две колонки PLgel 5 μm MIXED C ($M = (5 \times 10^2) - (1 \times 10^7)$). Средние ММ и ММР рассчитывали по стандартам ПММА и пересчитывали для ПАН, используя коэффициенты уравнения Марка–Куна–Хаувинка ($K_{\text{ПАН}} = 39.4 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.75$, $K_{\text{ПММА}} = 17.7 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.62$ [51]).

Сополимеры анализировали в виде пленок. Для этого готовили 8%-ный раствор полимеров в ДМСО, наливали его на стеклянную горизон-

тальную подложку и испаряли растворитель при 80°C в течение 3 ч. Пленки удаляли и экстрагировали остаточный ДМСО водой в течение 24 ч, затем их сушили под вакуумом при комнатной температуре до постоянной массы. Готовые пленки нарезали на квадратные образцы размером 20 × 20 мм; толщина пленки составляла от 50 до 100 мкм.

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 температурном 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.

Термогравиметрический анализ выполняли 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 600°C в атмосфере аргона со скоростью потока 50 мл/мин.

Состав сополимеров АН методом ИК-спектроскопии изучали на ИК-Фурье спектрометре “Spectrum Two FT-IR Spectrometer” фирмы “Perkin Elmer” в области 4000–400 см⁻¹. Для количественного определения состава сополимеров использовали калибровочную зависимость отношения интенсивности оптических полос A_{1730}/A_{2243} от мольного отношения звеньев ЭЦА и АН в смеси гомополимеров, где A_{1730} и A_{2243} отвечают интенсивности характеристических полос поглощения валентных колебаний связей С=О ($\nu_{C=O} = 1730$ см⁻¹) для ЭЦА и групп CN ($\nu_{CN} = 2243$ см⁻¹) для АН (рис. 1).

Изменения, происходящие в структуре макромолекул при термоокислительной стабилизации в изотермических условиях, изучали методом ИК-НПВО-спектроскопии. Для этого пленку образца помещали в ячейку ДСК “Netzsch DSC 204” в инертной атмосфере и выдерживали при фиксированной температуре 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 ИК-спектрометре “Spectrum Two FT-IR Spectrometer” с разрешением 0.5 см⁻¹.

Долю непрореагировавших нитрильных групп φ_{CN} [52] определяли по уравнению

$$\varphi_{CN} = \frac{A_{C\equiv N}}{A_{C\equiv N} + fA_{C=N-}}, \quad (1)$$

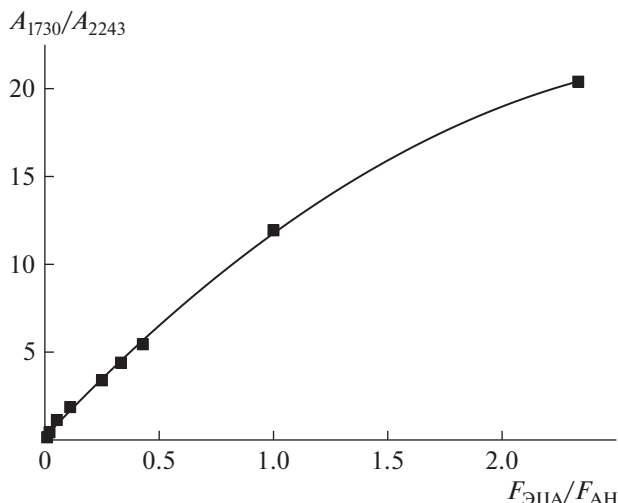


Рис. 1. Калибровочная зависимость отношения характеристических полос поглощения карбонильной (A_{1730}) и нитрильной (A_{2240}) групп от мольного содержания звеньев ЭЦА ($F_{\text{ЭЦА}}$) и АН ($F_{\text{АН}}$) в смеси гомополимеров для определения состава сополимера АН и ЭЦА. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез сополимеров акрилонитрила и этил-2-цианоакрилата и их характеристики

ЭЦА способен полимеризоваться как по радикальному, так и по анионному механизму. Последний легко реализуется в присутствии ДМСО, и для подавления анионной полимеризации ЭЦА используют кислоты [31]. Экспериментальным путем было установлено, что 0.2 мас. % ТСК в расчете на систему, содержащую 60 мас. % ДМСО, 20 мас. % АН и 20 мас. % ЭЦА, предотвращает образование полимера в течение 24 ч. Этого достаточно для приготовления реакционных смесей и проведения полимеризации по радикальному механизму.

Оценка констант сополимеризации АН и ЭЦА по схеме $Q-e$ [51], дает значения $r_{\text{АН}} = 0.07$ и $r_{\text{ЭЦА}} = 13.7$, что позволяет ожидать более высокую активность ЭЦА в сополимеризации с АН. Относительная активность АН и ЭЦА в радикальной сополимеризации была определена из анализа состава сополимеров, синтезированных на начальных конверсиях из мономерных смесей разного состава (рис. 2), методами наименьших квадратов [53] и Файнемана–Росса [54]. Оказа-

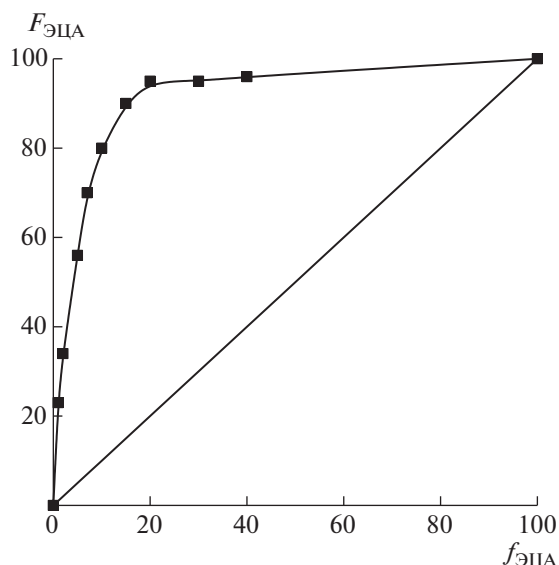


Рис. 2. Диаграмма состава сополимера АН и ЭЦА, образующегося в условиях классической радикальной сополимеризации. $F_{\text{ЭЦА}}$ и $f_{\text{ЭЦА}}$ – мольная доля ЭЦА в сополимере и мономерной смеси в процентах.

лось, что ЭЦА на три порядка более активен в сополимеризации с АН: $r_{\text{АН}} = 0.052 \pm 0.02$ и $r_{\text{ЭЦА}} = 54.5 \pm 7.2$ (метод наименьших квадратов) и $r_{\text{АН}} = 0.042 \pm 0.01$ и $r_{\text{ЭЦА}} = 46.7 \pm 11.9$ (метод Файнмана–Росса). Следовательно, независимо от состава мономерной смеси ЭЦА расходуется быстрее, чем АН, и на глубоких конверсиях должен образовываться сополимер с высокой композиционной неоднородностью по составу.

Для устранения композиционной неоднородности сополимера можно использовать радикальную полимеризацию с обратимой деактивацией цепи, например ОПЦ-полимеризацию [55]. Вследствие огромной разницы в величинах активности мономеров в данном случае будут обра-

зовываться макромолекулы градиентного состава с высокой однородностью по молекулярной массе и составу. Для синтеза сополимеров с равномерным распределением звеньев ЭЦА вдоль цепи необходимо регулировать концентрацию ЭЦА в реакционной смеси в ходе сополимеризации. В связи с этим в настоящей работе сополимеризацию АН и ЭЦА в условиях ОПЦ-механизма проводили в двух режимах: 1) АН и ЭЦА вводили в реакционную смесь перед началом синтеза; 2) ЭЦА добавляли непрерывно в ходе полимеризации (табл. 1).

Независимо от способа введения ЭЦА сополимеризация протекает без индукционного периода (рис. 3), а начальная скорость сополимеризации возрастает с увеличением доли ЭЦА в системе. Значения максимально достижимой конверсии за 4.5 ч реакции при 80°C составляют 55–65% и повышаются при переходе от непрерывной к единовременной загрузке ЭЦА.

Основным признаком реализации ОПЦ-механизма является линейный рост среднечисленной молекулярной массы M_n и образование полимера с узким ММР. Во всех изученных системах наблюдаются унимодальное ММР сополимеров (рис. 4а), линейный рост M_n от конверсии (рис. 4б) и низкое значение дисперсности сополимеров $D = 1.24–1.45$ (рис. 4в). Предварительные эксперименты показали, что M_n сополимеров в исследуемых системах изменяется обратно пропорционально концентрации ОПЦ-агента. Эти результаты подтверждают реализацию ОПЦ-механизма полимеризации и доказывают, что анионный механизм полимеризации ЭЦА подавлен.

Очевидно, что способ введения ЭЦА в сополимеризацию должен отразиться на составе сополимеров, образующихся на разных конверсиях. На рис. 5 приведены зависимости мольной доли ЭЦА в сополимере от суммарной конверсии мономеров для всех экспериментов. При единовремен-

Таблица 1. Рецептуры и условия синтезов сополимеров АН и ЭЦА в ДМСО в условиях ОПЦ-полимеризации и их характеристики

Образец	$f_{\text{ЭЦА}}^*$, мол. %	$V_{\text{ЭЦА}} + \text{ДМСО}$, мл/ч	$f_{\text{ЭЦА}}^{**}$, мол. %	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	D	$F_{\text{ЭЦА}}$, мол. %
ПАН	0	Не вводили	0	55	28.8	1.22	0
1	5	Вводили сразу	5	66	29.0	1.24	12.3
2	10	Вводили сразу	10	66	32.0	1.23	17.1
3	0	1.12	11.36	55	23.4	1.43	38.2
4	0	0.65	7.18	58	24.0	1.45	17.0
5	0	0.36	4.26	56	23.8	1.33	11.8
6	0	0.16	1.84	58	25.8	1.40	4.7

* Мольная доля ЭЦА в исходной мономерной смеси.

** Мольная доля введенного в сополимеризацию ЭЦА.

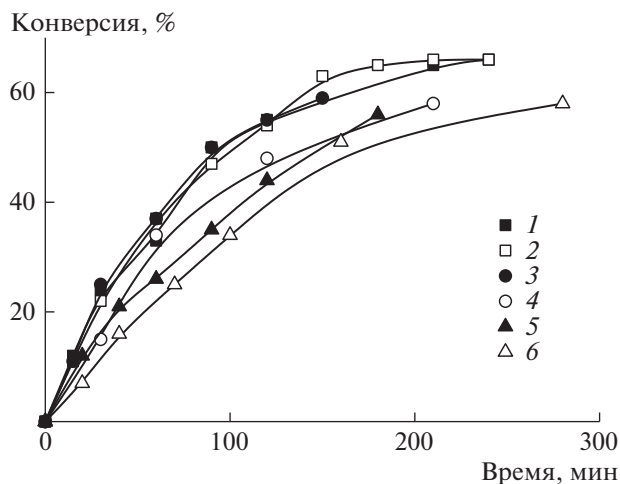


Рис. 3. Зависимость конверсии от времени сополимеризации АН и ЭЦА в ДМСО в присутствии 3×10^{-3} моль/л ДАК, 3×10^{-3} моль/л ДТМПК и 0.2 мас. % ТСК при 80°C. Способы введения ЭЦА: 1, 2 – одновременный, 3–6 – непрерывный; $f_{ЭЦА}$ в исходной смеси 5 (1) и 10 мол. % (2); скорость введения ЭЦА 1.12 (3), 0.65 (4), 0.36 (5) и 0.16 мл/ч (6).

менном введении АН и ЭЦА в сополимеризацию наблюдается быстрый расход ЭЦА (кривые 1 и 2), что связано с высокой разницей в активности мономеров. Изменение среднего состава сополимера в процессе сополимеризации наряду с реализацией ОПЦ-механизма указывает на формирование сополимера градиентной структуры [56]:



При непрерывном введении ЭЦА состав сополимеров сохраняется постоянным на протяжении сополимеризации (кривые 3–6). В этом случае образуется не градиентный, а статистический композиционно однородный сополимер:



Чем выше скорость введения ЭЦА, тем больше его доля в сополимере. Состав сополимеров, выделенных на предельных конверсиях, приведен в табл. 1. Видно, что, изменяя способ и скорость введения ЭЦА, можно получить сополимеры с одинаковым средним составом, но с разной микроструктурой цепи.

Ранее мы показали, что термическое поведение сополимеров АН, свойства их растворов и механические характеристики сформованных волокон зависят от микроструктуры цепи сополимеров [57]. Следует ожидать, что в изучаемых системах тоже обнаружится такая зависимость.

Исследование термического поведения сополимеров в инертной атмосфере

Термическое поведение ПАН и поли(этил-2-цианоакрилата) в инертной атмосфере суще-

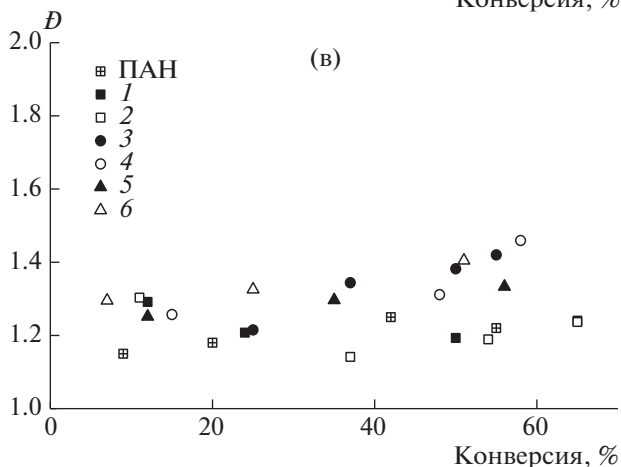
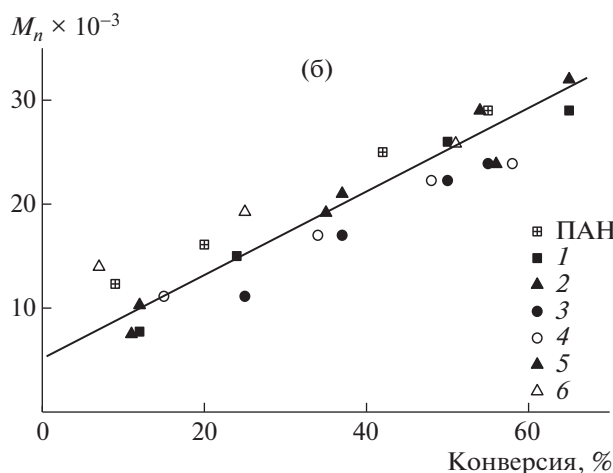
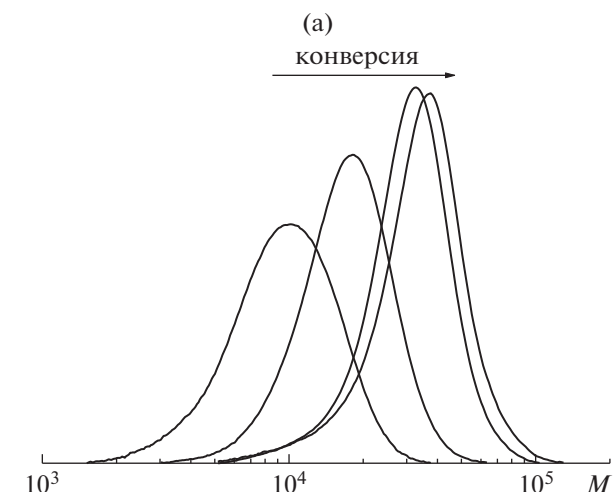


Рис. 4. Нормированные к единичной площади кривые ММР сополимеров, образующихся при одновременной загрузке мономеров и $f_{ЭЦА} = 5$ мол. % в исходной смеси на разных конверсиях (а), а также зависимости M_n (б) и дисперсности D (в) сополимеров АН и ЭЦА от конверсии. Здесь и далее номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1.

ственное различается [18, 49]. Поли(этил-2-цианоакрилат) начинает разрушаться с выделением мономера при 160°C, достигая максимума

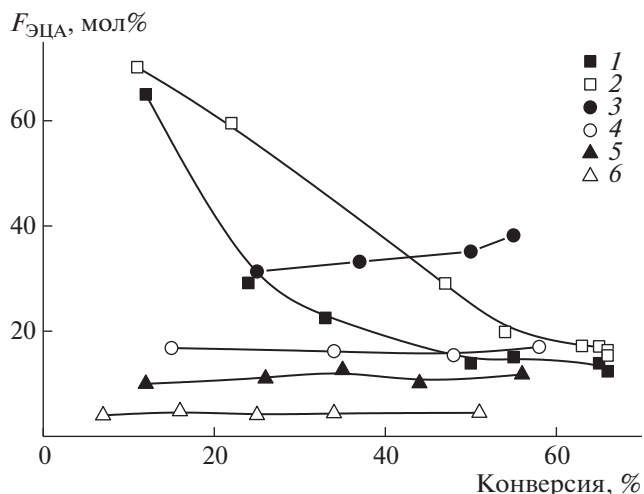
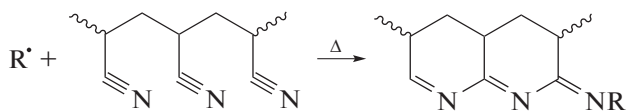


Рис 5. Зависимость мольной доли ЭЦА в сополимере $F_{\text{ЭЦА}}$ от конверсии мономеров для сополимеров АН и ЭЦА, полученных ОПЦ-сополимеризацией в ДМСО в присутствии $[\text{ДАК}]_0 = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ДТМПК}]_0 = 3 \times 10^{-3}$ моль/л и ТСК = 0.2 мас. % при 80°C.

скорости деструкции при ~265°C [43, 49]. При нагревании ПАН происходит экзотермическая реакция внутри- и межмолекулярной циклизации [19], протекающая в узком интервале температур с максимумом экзо-эффекта около 276°C (рис. 6а):



Предсказать априори влияние введения звеньев ЭЦА в ПАН на протекание реакции циклизации сложно. С одной стороны, каждое мономерное звено сополимера содержит нитрильную группу и может участвовать в циклизации. С дру-

гой стороны, может доминировать деструкция полимера.

Как видно на рис. 6а и в табл. 2, экзо-эффект в сополимерах наблюдается при более высоких температурах, чем у ПАН, а интенсивность тепловыделения для них ниже. В целом с ростом содержания ЭЦА в сополимере температура максимума экзо-эффекта повышается, а тепловой эффект уменьшается. В принципе близкое поведение проявляет и полиметакрилонитрил, который подвергается деполимеризации при температуре выше 220°C, а циклизации – при наличии примесей или малого количества звеньев метакриловой кислоты [58]. Таким образом, появление в цепи АН звеньев мономеров, содержащих при четвертичном атоме углерода заместитель, отличный от водорода, приводит к смещению процессов циклизации в область более высоких температур по сравнению с ПАН.

При этом в сополимерах, полученных при одновременной загрузке мономеров, теплота циклизации в расчете на моль звена выше, чем у сополимеров того же состава, но синтезированных при непрерывном введении ЭЦА. Независимо от микроструктуры цепи теплота циклизации в расчете на моль звена оказывается ниже, чем у ПАН. Кроме того, в диапазоне 150–250°C на термограммах сополимеров регистрируется дополнительный эндотермический пик, который отсутствует у ПАН (рис. 6б, табл. 2). Тепловой эффект данного процесса в расчете на моль звена возрастает с увеличением доли ЭЦА в сополимере и при переходе от одновременного к непрерывному введению ЭЦА. Можно предположить, что данный тепловой эффект связан с деполимеризацией за счет наличия в цепи сополимера звеньев ЭЦА.

Анализ полимеров методом ТГА показал, что терmostойкость синтезированных сополимеров

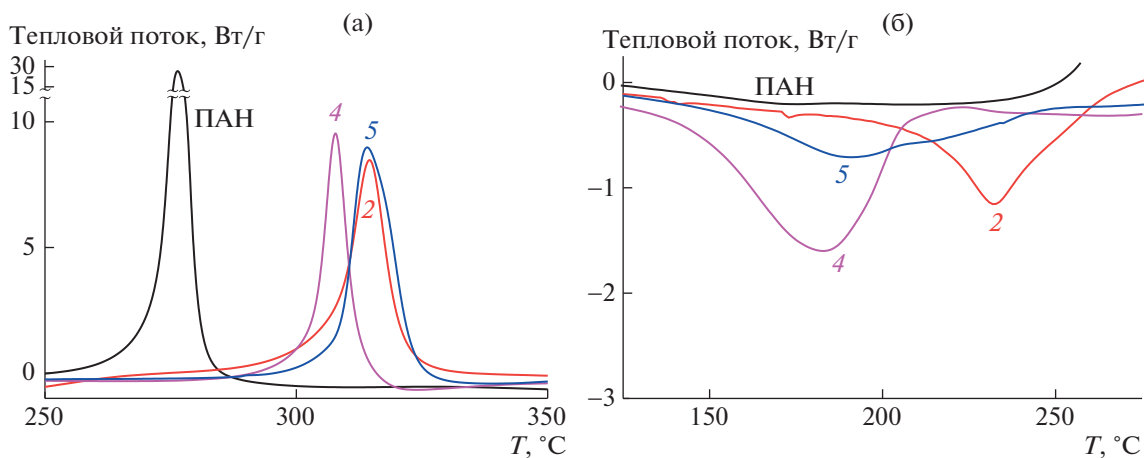


Рис. 6. Термограммы ДСК сополимеров АН и ЭЦА. Скорость нагревания 10 град/мин, среда – аргон.

Таблица 2. Анализ термограмм сополимеров АН и ЭЦА, зарегистрированных в инертной атмосфере

Образец	$F_{\text{ЭЦА}}$, мол. %	$M_{\text{зв}}$, г/моль	$T_{\text{эндо}}$, °С	$\Delta H_{\text{эндо}}$		$T_{\text{экзо}}$, °С	$-\Delta H_{\text{экзо}}$	
				Дж/г	Дж/моль		Дж/г	Дж/моль
0	0	53	—	—	—	276	828	15.6
1	12.3	62	232	40	0.6	311	653	10.5
2	17.1	65	232	131	1.9	315	573	8.8
3	38.2	80	224	345	4.3	322	378	4.7
4	17.0	65	183	342	5.0	308	469	7.2
5	11.8	62	190	138	2.2	314	597	9.6
6	4.7	56	—	—	—	295	759	13.6

Примечание. $M_{\text{зв}}$ – средняя масса мономерного звена; $T_{\text{эндо}}$ и $T_{\text{экзо}}$ – температуры максимумов эндо- и экзо-эффектов.

зависит от содержания ЭЦА и распределения звеньев в цепи (рис. 7). Температура начала понижения массы у ПАН соответствует максимуму экзо-эффекта на термограмме ДСК. Статистический сополимер с 4.7 мол. % ЭЦА (кривая б) обладает близкой к ПАН термостойкостью, хотя небольшое понижение массы наблюдается уже при температуре выше 160°С. При дальнейшем повышении доли ЭЦА в статистических сополимерах температура начала термодеструкции практически не изменяется, а на термограммах становится заметной низкотемпературная ступень потери массы, интенсивность которой увеличивается с ростом доли ЭЦА в сополимере (кривые 4 и 5). При этом появляется характерный запах ЭЦА. Заметим, что в указанной области температур наблюдается эндотермический пик на кривых ДСК. Для градиентных сополимеров низкотемпературная ступень потери массы регистрируется при температуре выше 200°С. Однако в данном случае понижение доли ЭЦА в сополимере приводит к повышению термостойкости сополимера (кривые 1 и 2).

Таблица 3. Результаты ТГ (со)полимеров АН в инертной атмосфере

Образец	T_{10} , °С	T_{20} , °С	T_{30} , °С
ПАН	285	327	386
1	230	298	340
2	218	233	275
4	191	204	303
5	209	282	317
6	281	313	371

Примечание. T_{10} , T_{20} и T_{30} – температуры, отвечающие 10, 20 и 30% потери массы.

Обращает на себя внимание тот факт, что сополимеры градиентного строения, в которых длина последовательности звеньев ЭЦА выше, чем у статистических, обладают более высокой термостойкостью (табл. 3). Такой результат становится понятным, если обратиться к механизму образования сополимеров и проанализировать “слабые” связи в макромолекулах [59]. Для со-

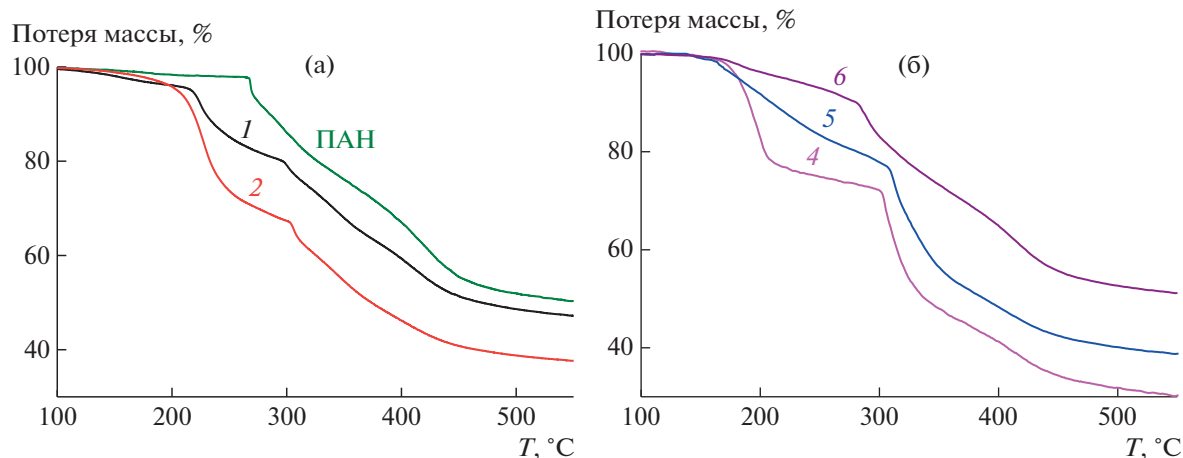
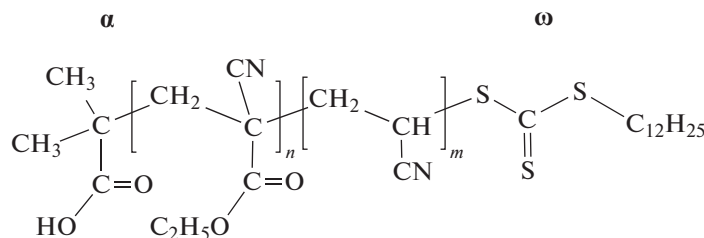


Рис. 7. Кривые потери массы ПАН и сополимеров АН и ЭЦА в аргоне при скорости нагревания 10 град/мин.

полимеров, синтезированных под действием несимметричного тритиокарбоната ДТМПК

($C_{12}H_{25}SC(=S)SC(CH_3)_2COOH$), структуру макромолекул можно представить следующим образом:



В отличие от полимеров, полученных радикальной или анионной полимеризацией, “слабой” связью в макромолекулах, синтезированных методом ОПЦ, является связь $C-S$ между концевым звеном мономера и атомом серы тритиокарбонатного фрагмента [60]. Лабильность связи $C-S$ возрастает при переходе от третичного к четвертичному атому углерода [60]. Следовательно, сополимеры с ω -концевым звеном АН должны быть более термостойкими, чем макромолекулы с ω -концевым звеном ЭЦА.

При одновременной загрузке мономеров ЭЦА расходуется быстро в силу своей высокой реакционной способности, и “голова” макромолекулы будет обогащена звеньями этого мономера (α -конец цепи). В результате звенья акрилонитрила будут с большей вероятностью располагаться в “хвосте” макромолекулы (ω -конец цепи) и соединяться с тритиокарбонатным фрагментом. При непрерывном введении ЭЦА в полимеризацию вероятность его попадания на ω -конец цепи возрастает. Таким образом, градиентные сополимеры действительно должны быть более термостойкими, чем статистические.

Если высказанные выше соображения о частичной термодеструкции, протекающей при $150-250^\circ C$, верны, то при изотермической вы-

держке сополимеров в инертной атмосфере будет происходить уменьшение их ММ. Действительно, нагревание сополимеров при 200 и $225^\circ C$ приводит к падению ММ сополимеров. Скорость падения ММ растет при повышении температуры (рис. 8) и увеличении доли ЭЦА в сополимере (рис. 9).

Однако частичная термодеструкция не препятствует циклизации нитрильных групп [58]. Для изучения химических превращений, происходящих при нагревании сополимеров, использовали ИК-спектроскопию. Для этого пленки полимеров были прогреты в течение разного времени в инертной атмосфере при $225^\circ C$.

На рис. 10 приведены типичные ИК-спектры сополимеров до и после термообработки. В спектре сополимеров 1 (градиентный) и 5 (статистический) видны характеристические полосы поглощения, отвечающие мономерным звеньям АН и ЭЦА. Валентные колебания нитрильных групп $\nu_{C\equiv N}$ обоих мономеров проявляются при 2243 см^{-1} , валентные ν_{C-N} и деформационные δ_{C-N} колебания метиленовых и метиновых групп основной цепи — при $3000-2850$ и $1448, 1370\text{ см}^{-1}$ соответственно. Полоса поглощения валентных колебаний $C=O$ группы ЭЦА видна при 1746 см^{-1} , валентные колебания $-C-O-$ наблюдаются в обла-

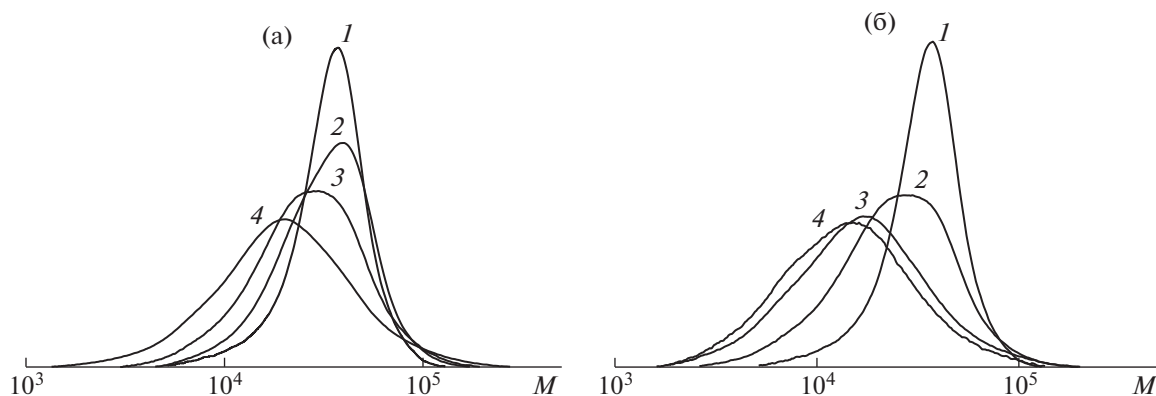


Рис. 8. Нормированные к единичной площади кривые ГПХ сополимера 4 АН и ЭЦА, выдержанные в изотермических условиях при 200 (а) и $225^\circ C$ (б). Время выдержки: а — 0 (1), 2 (2), 5 (3) и 10 мин (4); б — 0 (1), 1 (2), 2 (3) и 5 мин (4).

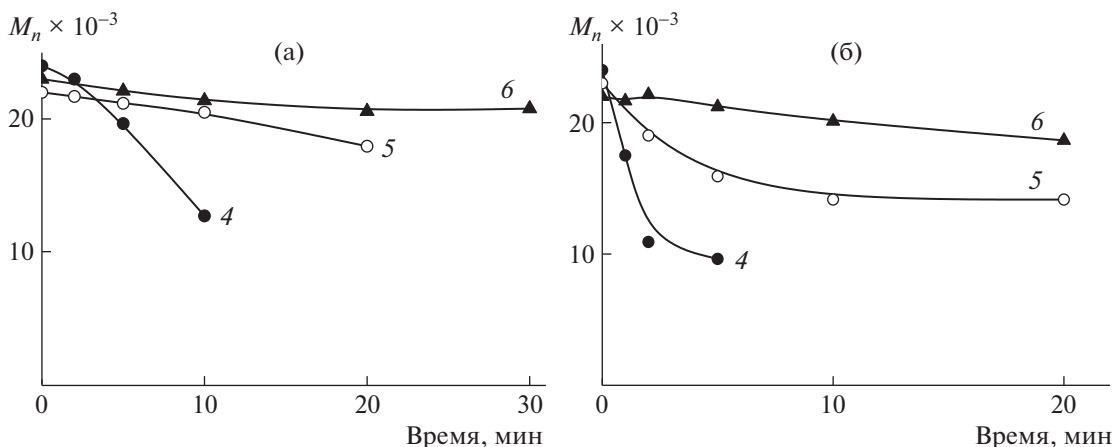


Рис. 9. Зависимость M_n от времени при изотермической выдержке в инертной атмосфере при 200 (а) и 225°C (б) сополимеров АН и ЭЦА с содержанием ЭЦА 17.0 (4), 11.8 (5) и 4.7 мол. % (6).

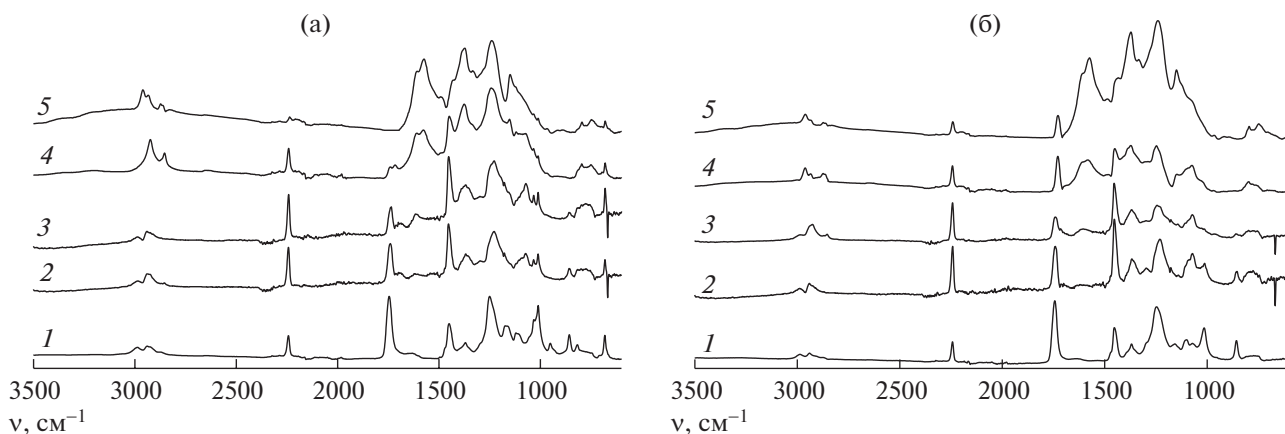


Рис. 10. ИК-спектры, зарегистрированные в ходе термообработки при 225°C сополимеров 1 (а) и 5 (б). Время термообработки 0 (1), 5 (2), 20 (3), 120 (4) и 240 мин (5).

сти 1300–1100 cm^{-1} . В ходе циклизации нитрильная группа превращается в иминную — $\text{CH}=\text{N}-$. Это приводит к понижению интенсивности полосы поглощения 2243 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), ее уширению и затем к расщеплению на две полосы с максимумами при 2243 cm^{-1} (нитрильная группа в исходном полимере) и при 2200 cm^{-1} (нитрильная группа, участвующая в сопряжении). Одновременно регистрируются полосы поглощения при 1600–1575 cm^{-1} , которые соответствуют образованию пиридоновой структуры. Кроме того, в спектрах появляются новые полосы поглощения в области 3000–2700 и 1600–1000 cm^{-1} , обусловленные образованием системы сопряженных связей [18]. При этом полоса поглощения при 1746 cm^{-1} , отвечающая карбонильной группе $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, уменьшается по интенсивности.

Для сравнительного количественного анализа скорости превращения нитрильных групп по

уравнению (1) было рассчитано изменение доли непрореагировавших нитрильных групп φ_{CN} от времени (рис. 11). Видно, что в случае градиентных сополимеров (кривые 1 и 2) увеличение доли ЭЦА в цепи вызывает уменьшение скорости превращения общей доли нитрильных групп в сополимере. Аналогичная тенденция характерна и для статистических сополимеров (кривые 4–6).

В уравнении (1) не учитывается то обстоятельство, что убыль интенсивности полосы поглощения нитрильных групп обусловлена не только их превращением в иминные группы, но и частичной деструкцией полимера за счет деполимеризации ЭЦА. Тем не менее, если сравнить сополимеры одинакового состава, но разной микроструктуры (1 и 5 или 2 и 4), то видно, что циклизация в градиентных сополимерах протекает быстрее, чем в статистических.

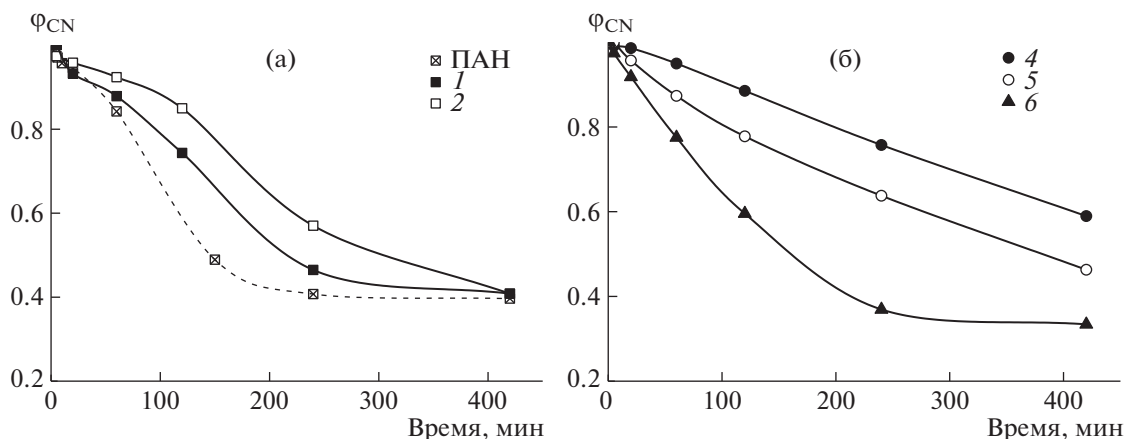


Рис. 11. Зависимости общей конверсии нитрильных групп от времени при изотермической обработке в атмосфере аргона при 225°C пленок сополимеров АН и ЭЦА при одновременном (1, 2) непрерывном введении ЭЦА (4–6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые осуществлена сополимеризация акрилонитрила и этил-2-цианоакрилата по радикальному механизму. Показано, что ЭЦА примерно на три порядка активнее в радикальной сополимеризации, чем АН. Использование агента ОПЦ на основе несимметричного тритиокарбоната (ДТМПК) позволило синтезировать сополимеры с узким ММР и контролируемой ММ. Благодаря большой разнице в активностях мономеров при их одновременной загрузке происходит быстрое расходование ЭЦА и спонтанное образование градиентного сополимера. В результате чего “голова” макромолекулы обогащена звеньями ЭЦА, а “хвост”, соединенный с тритиокарбонатным фрагментом — звеньями АН. Равномерного распределения ЭЦА вдоль цепи можно достичь путем непрерывного введения ЭЦА в сополимеризацию с заданной скоростью. При этом повышается вероятность того, что концевым звеном, соединенным с тритиокарбонатным фрагментом, будет ЭЦА.

Данный аспект определяет различие в термическом поведении градиентных и статистических сополимеров в инертной атмосфере. Градиентные сополимеры обладают более высокой термостойкостью, т.е. для них, по-видимому, циклизация более вероятна, чем деполимеризация. В статистических сополимерах потеря массы происходит при меньших температурах и вклад деполимеризации существеннее. Понижение содержания ЭЦА в сополимерах, независимо от их микроструктуры, приближает их термическое поведение к гомополимеру АН. Так, в статистическом сополимере с 4.6 мол. % ЭЦА превращение нитрильных групп идет примерно с той же скоростью, что и в ПАН.

Таким образом, сополимеры АН и ЭЦА с малым содержанием последнего (до 5 мол. %) поз-

воляют расширить температурный интервал, в котором протекает реакция циклизации, и понизить интенсивность тепловыделения. Это позволяет считать такие сополимеры перспективными объектами для получения ПАН-прекурсоров углеродных волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chung D.D.L. // Carbon Fiber Composites. Wellin: Butterworth–Heinemann, 1994.
2. Huang X. // Materials. 2009. V. 2. P. 2369.
3. Edie D.D. // Carbon. 1998. V. 36. P. 345.
4. Dalton S., Heatley F., Budd P.M. // Polymer. 1999. V. 40. P. 5531.
5. Ju A., Guang S., Xu H. // Carbon. 2013. V. 54. P. 323.
6. Bajaj P., Paliwal D.K., Gupta A.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 49. P. 823.
7. Bansal R.C., Donnet J.B. // Compr. Polym. Sci. 1990. V. 6. P. 501.
8. Bhanu V., Rangarajan P., Wiles K., Bortner M., Sankarpandian M., Godshall D., Wilkes G. // Polymer. 2002. V. 43. P. 4841.
9. Tsai J.S., Lin C.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 43. P. 679.
10. Bajaj P., Roopanwal A.K. // J. Macromol. Sci., Polym. Revs. 1997. V. 37. P. 97.
11. Rwei S.P., Way T.F., Hsu Y.S. // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98. P. 2072.
12. Thomas W.M. // Adv. Polym. Sci. 1961. V. 2. P. 401.
13. Garcia-Rubio L.H., Hamielec A.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. P. 1397.
14. Srinivasan N.T., Santappa M. // Makromol. Chem. 1958. V. 26. P. 80.
15. Izumi Z. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1967. V. 5. P. 469.
16. Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A. // Polym. Degrad. Stab. 2007. V. 92. P. 1421.

17. Гольдфейн М.Д. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2243.
18. Vashchenko A.F., Toms R.V., Balashov M.S., Pichkunov N., Gervald A.Yu., Prokopov N.I., Maksimov N.M., Plutalova A.V., Chernikova E.V. // Polymer Science B. 2021. V. 63. № 6. P. 802.
19. Chernikova E.V., Toms R.V., Gervald A.Yu., Prokopov N.I. // Polymer Science C. 2021. V. 62. № 1. P. 17.
20. Coover H.W., Dreifus D.W., O'Connor J.T. // Handbook of Adhesives / Ed. by I. Skeist. New York: Van Nostrand Reinhold Co. Inc., 1990. P. 463.
21. Donnelly E.F., Johnston D.S., Pepper D.C., Dunn D.J. // Polym. Lett. Ed. 1977. V. 15. P. 399.
22. Pepper D.C., Ryan B. // Makromol. Chem. 1983. V. 184. P. 395.
23. Pepper D.C., Ryan B. // Makromol. Chem. 1983. V. 184. P. 383.
24. Eromosele I.C., Pepper D.C. // Makromol. Chem. 1989. V. 190. P. 3095.
25. Dossi M., Storti G., Moscatelli D. // Macromol. Symp. 2010. V. 289. P. 124.
26. Pepper D.C. // Makromol. Chem. 1987. V. 188. P. 527.
27. Johnston D.S., Pepper D.C. // Makromol. Chem. 1981. V. 182. P. 393.
28. Cronin J.P., Pepper D.C. // Makromol. Chem. 1988. V. 189. P. 85.
29. Bevington J.C., Jemmett J.A.L., Onyon P.F. // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. P. 255.
30. Bevington J.C., Jemmett J.A.L. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 1973. V. 69. P. 1866.
31. Yamada B., Yoshioka M., Otsu T. // Makromol. Chem. 1983. V. 184. P. 1025.
32. Yamada B., Hayashi T., Otsu T. // J. Macromol. Sci., Chem. 1983. V. 7. P. 1023.
33. Yamada B., Kontani T., Yoshioka M., Otsu T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1984. V. 22. P. 2381.
34. Rooney T.R., Mavroudakos E., Lacik I., Hutchinson R.A., Moscatelli D. // Polym. Chem. 2015. V. 6. P. 1594.
35. Tang H., Tsarevsky N.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2016. V. 54. P. 3683.
36. Kinsinger J.B., Panchak J.R., Kelso R.L., Bartlett J.S., Graham R.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. P. 429.
37. Beuermann S., Buback M., Davis T.P., Gilbert R.G., Hutchinson R.A., Olaj O.F., Russell G.T., Schweer J., Van Herk A.M. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 1545.
38. Полякова А.М., Сучкова М.Д., Магер К.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 70.
39. Hall H.K. Jr., Padias A.B., Chu G., Lee H.Y., Kalinin I., Sansone M., Breckenridge G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. P. 2341.
40. Kim K.-Y., Park W.-L., Chung Y.-S., Shin D.G., Han J.W. // Carbon Lett. 2011. V. 12. P. 31.
41. Kim K.-Y., Park W.-L., Shin D.G., Chung Y.-S., Han J.W. // Pat. KR1020110032942A. South Korea. 2011.
42. Duffy C., Phelan M., Zetterlund P.B., Aldabbagh F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2017. V. 55. P. 1397.
43. Robello D.R., Eldridge T.D., Swanson M.T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. P. 4570.
44. Birkinshaw C., Pepper D.C. // Polym. Degrad. Stab. 1986. V. 16. P. 241.
45. Leonard F., Kulkarni R.K., Brandes G., Nelson J., Cameron J.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1966. V. 10. P. 259.
46. Ryan B., McCann G. // Macromol. Rapid Commun. 1996. V. 17. P. 217.
47. Chorbadjiev K.G., Novakov P.C. // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. P. 1009.
48. Kulkarni R.K., Porter H.J., Leonard F. // J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. P. 3509.
49. Han M.G., Kim S., Liu S.X. // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. P. 1243.
50. Birkinshaw C., Pepper D.C. // Polym. Degrad. Stab. 1986. V. 16. P. 241.
51. Polymer Handbook/ Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999.
52. Collins G.L., Thomas N.W., Williams G.E. // Carbon. 1988. V. 26. I. 5. P. 671.
53. Езриелев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
54. Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 2. P. 259.
55. Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // Macromolecules. 1998. V. 31. V. 16. P. 5559.
56. Chernikova E.V., Mineeva K.O. // Polym. Science C. 2022. V. 64. № 1. P. 1.
57. Skvortsov I.Y., Varfolomeeva L.A., Kuzin M.S., Vashchenko A.F., Chernikova E.V., Toms R.V., Kulichikhin V.G. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 5. P. 652.
58. Grassie N., McNeill I.C. // J. Polym. Sci. 1958. V. 27. P. 207.
59. Chernikova E.V., Sivtsov E.V. // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 117.
60. Bekanova M.Z., Neumolotov N.K., Jablanovic A.D., Plutalova A.V., Chernikova E.V., Kudryavtsev Y.V. // Polym. Degrad. Stab. 2019. V. 164. P. 18.