

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Осипова Наталья Ивановна

**Сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола для получения
волокон из расплава**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре высокомолекулярных соединений в лаборатории полимеризационных процессов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель – **Черникова Елена Вячеславовна**
доктор химических наук, доцент, профессор РАН

Официальные оппоненты – **Кузнецов Александр Алексеевич**
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, отдел полимерных конструкционных материалов, лаборатория термостойких термопластов, заведующий лабораторией

Сивцов Евгений Викторович
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), факультет химии веществ и материалов, кафедра физической химии, профессор

Гришин Иван Дмитриевич
доктор химических наук, доцент,
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, кафедра химии нефти (нефтехимического синтеза), профессор

Защита диссертации состоится «26» ноября 2025 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.9 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, МГУ имени М.В. Ломоносова, стр. 40, Химический факультет, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, ауд. 501.

E-mail: dolgova2003@mail.ru (ученый секретарь)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3600>

Автореферат разослан «__» октября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

А.А. Долгова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Сополимеры акрилонитрила (АН) широко используются для получения углеродных волокон (УВ) благодаря способности нитрильных звеньев вызывать циклизацию, которая приводит к образованию системы полисопряженных связей и лестничной структуры в полимере. Традиционный промышленный способ получения прекурсоров на основе сополимеров АН – формование волокон из раствора. Несмотря на существенный экономический выигрыш технологии формования из расплава, используемой для многих синтетических и природных полимеров, она практически не применяется для сополимеров АН. Это обусловлено тем, что такие сополимеры с содержанием АН не ниже 90 мол. % и средневесовой молекулярной массой M_w более 10^5 характеризуются температурой текучести выше 300 °С. Сочетание двух факторов – циклизации ниже 300 °С и текучести выше этой температуры – затрудняет формование волокон сополимеров АН из расплава и требует особых приемов для уменьшения температуры текучести ниже температуры циклизации, таких как снижение взаимодействия нитрильных групп друг с другом и/или молекулярной массы полимера.

Уменьшения взаимодействия нитрильных групп можно добиться двумя способами: химическим (введением сомономера – внутреннего пластификатора) и физическим (введением внешнего пластификатора). Однако после этого для производства углеродного волокна необходимо решить вторую задачу: провести термоокислительную стабилизацию (ТОС) полученного из расплава волокна без его плавления. Основные способы решения данной задачи сводятся к последующей сшивке сополимера за счет введения третьего мономера (сшивателя) или обработке волокна плазмой или УФ-излучением. Такие подходы понижают экономический выигрыш от применения расплавной технологии, поскольку вводят в процесс получения УВ новую стадию.

В этой связи разработка бинарного сополимера АН такого состава и молекулярной массы, которые бы позволили осуществить термоокислительную стабилизацию волокна, сформованного из расплава, без дополнительных стадий защиты волокна от плавления является актуальной задачей.

Степень разработанности темы. К моменту постановки настоящей работы были описаны способы получения волокон из расплавов сополимеров АН с алкилакрилатами, алкилметакрилатами, винилацетатом и рядом других мономеров. Были предложены способы использования внешнего пластификатора (вода, спирты и др.), который удаляли после формования волокна. Однако это приводило к образованию дефектной структуры прекурсора и низким механическим характеристикам прекурсора и УВ. Были описаны способы обработки готовых волокон плазмой и УФ-облучением, которые сопровождались не только частичной сшивкой, но и деструкцией полимера, что также вызывало понижение прочностных характеристик волокон. Известен способ включения третьего мономера, содержащего

фоточувствительную функциональную группу, обеспечивающего сшивку полимера после получения волокна. Эти подходы, хотя и позволяют решить задачу получения УВ из «расплавного» ПАН, резко понижают экономическую целесообразность применения расплавной технологии за счет увеличения количества стадий производства УВ. В 2011 и 2016 г. появились два сообщения об использовании в качестве сомономеров 1-винилимидазола (**ВИМ**). Сополимер АН с содержанием ВИМ 18 мол. % ($M_n = 32 \times 10^3$, $D_M = 2.6$) подвергался формованию из расплава при 192 °С и последующей термоокислительной стабилизации без плавления волокна. В результате карбонизации было получено углеродное волокно с прочностью 1.9 ГПа и модулем упругости 190 ГПа. Причины такого необычного термического поведения сополимера и механизм ТОС остались неизвестны так же, как и понимание того, какие молекулярные характеристики сополимера являются оптимальными для получения прекурсора и УВ из него.

Таким образом, изучение способов образования сополимеров АН и ВИМ и влияние их состава и микроструктуры цепи и термическое поведение сополимеров, поиск условий для перевода сополимеров АН и ВИМ в вязкотекучее состояние, получение прекурсора и изучение его механических свойств являются актуальной задачей, решение которой позволит предложить сополимер АН для переработки по расплавной технологии с последующим получением из него УВ.

Цель работы. Целью данной работы являлась разработка методов синтеза и способа получения волокон из расплава сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола и изучение характеристик полученных волокон.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать методы синтеза сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и составом.
2. Установить закономерности процессов циклизации и термоокислительной стабилизации пленок сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола.
3. Исследовать реологию расплавов сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола и возможность формования волокон из расплава.
4. Получить волокна формованием из расплава, определить их структуру, прочностные характеристики и возможность проведения термоокислительной стабилизации без плавления волокна.

Объекты исследования. В качестве основных объектов исследования использованы сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола, которые были синтезированы в данной работе радикальной полимеризацией и полимеризацией с обратимой передачей цепи (**ОПЦ**).

Предмет исследования. Сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола, синтезированные в условиях радикального инициирования.

Научная новизна.

Впервые определены константы сополимеризации акрилонитрила и 1-винилимидазола при сополимеризации в растворе диметилсульфоксида. Это позволило выбрать условия для синтеза сополимеров, состав которых не изменяется в ходе сополимеризации до глубоких конверсий.

Впервые показано, что термические превращения сополимеров при нагревании на воздухе протекают с более высокой скоростью, чем циклизация нитрильных звеньев при нагревании в инертной атмосфере. Впервые определена энергия активации циклизации для сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола.

Предложен способ получения волокон из расплава из сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола, основанный на проведении формования в инертной атмосфере, в условиях, когда циклизация акрилонитрильных звеньев не происходит.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что предложен механизм образования лестничной структуры в сополимерах акрилонитрила и 1-винилимидазола в инертной атмосфере и на воздухе, объясняющий принципиальное различие в поведении сополимеров при термообработке в разных условиях.

Практическая значимость работы заключается в разработке методов синтеза сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола, содержащих 15 – 20 мол. % 1-винилимидазола с $M_w < 10^5$, способных к формованию волокон через расплав в отсутствие внешних пластификаторов и к последующей термоокислительной стабилизации без плавления волокна. Полученные результаты могут быть использованы для получения среднепрочных углеродных волокон.

Методология и методы исследования основаны на применении комплексного подхода к решению поставленных в диссертации задач и использовании современных научных методов исследования. Для анализа молекулярно-массовых характеристик сополимеров применяли метод гель-проникающей хроматографии, для определения состава сополимеров – ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопию, для термических превращений в полимере – дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА), для реологии расплава – реометрию, структурных и механических характеристик волокон – динамометрию и рентгеноструктурный анализ (РСА).

Положения, выносимые на защиту:

1. Использование 2-меркаптоэтанола (агента передачи цепи) и/или уксусной кислоты, или третиокарбоната (агента обратимой передачи цепи) в растворной сополимеризации акрилонитрила и 1-винилимидазола в диметилсульфоксиде позволяет получить композиционно однородные сополимеры с $M_w < 10^5$.
2. Образование лестничной структуры в сополимерах акрилонитрила и 1-винилимидазола при нагревании в инертной атмосфере происходит при более высокой

температуре, чем при нагревании на воздухе, и скорость ее образования зависит от состава сополимера.

3. Сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола с $M_w < 5 \times 10^4$ переходят в вязкотекучее состояние при нагревании в инертной атмосфере в отсутствие пластификатора.

4. Состав сополимера акрилонитрила и 1-винилимидазола (≥ 10 мол. % ВИМ) и его молекулярно-массовые характеристики ($M_w < 5 \times 10^4$, $\bar{M}_n < 2.5$) определяют возможность формования волокон из расплава, их структуру и свойства.

Личный вклад автора заключался в непосредственном участии во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов, в подготовке публикаций по теме выполненного исследования и участии в тематических конференциях. Во всех опубликованных в соавторстве работах вклад автора является преимущественно основополагающим и заключался в сборе и анализе литературы, синтезе сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола, изучении их характеристик, структуры и термического поведения.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных экспериментальных и расчетных результатов подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современного оборудования и методов исследования: гель-проникающей хроматографии (хроматограф GPC-120 фирмы “PolymerLabs”), дифференциальной сканирующей калориметрии (“Netzsch DSC 204”), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр SpectrumTwo “PerkinElmer”), ЯМР-спектроскопии (“BrukerDPX-500”), термогравиметрического анализа (синхронный термоанализатор STA 449 F3 Jupiter, “Netzsch”), ротационной вискозиметрии (ротационный реометр “HAAKE” MARS 60), сканирующей электронной микроскопии (микроскоп JSM-6390LA “JEOL”), рентгеноструктурного анализа (станция “БиоМУР”), динамометрии (универсальная разрывная машина Z3-X500 “Thümler”).

Результаты данной диссертационной работы были представлены на 8 конференциях: Девятой Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры-2024” (Москва, Россия), Всероссийской конференции с международным участием “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, Россия), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов-2021”, “Ломоносов-2022” и “Ломоносов-2024” (Москва, Россия), 16-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, Россия), 30-м Симпозиуме по реологии (Тверская обл., Россия), II Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция “Поликонденсационные процессы и полимеры” (Москва, Россия).

Публикации. Основные материалы диссертации изложены в 3-х статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра РИНЦ «eLibrary Science Index» и в международных базах данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (201 наименование). Работа изложена на 135 страницах, содержит 84 рисунка, 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность научного исследования, сформулированы основная цель и задачи исследования, практическая и теоретическая значимость работы, новизна полученных результатов, методология диссертационного исследования и положения, выносимые на защиту, приведена информация об апробации полученных результатов.

Глава 1 является **обзором литературы**, в котором рассмотрены современные подходы к формированию (со)полимеров АН из расплава, химические и физические способы понижения температуры текучести сополимеров АН, влияние сомономеров различной природы и пластификаторов на свойства сформованных волокон. Здесь же рассмотрены подходы для проведения ТОС «расплавного» ПАН. Анализ опубликованных данных позволил сделать выбор объектов исследования, сформулировать общую цель работы и конкретные задачи.

В **главе 2** представлена **экспериментальная часть**, в которой описаны исходные вещества и способы их очистки, методики проведения сополимеризации и использованные в работе физико-химические и физические методы исследования синтезированных сополимеров и полученных из них волокон.

Обсуждение результатов

Глава 3 посвящена **обсуждению полученных результатов** и состоит из трех разделов. В первом разделе обсуждаются закономерности образования сополимеров в условиях классической и ОПЦ-полимеризации и влияние условий синтеза на молекулярные характеристики сополимеров. Во втором разделе рассмотрено влияние атмосферы (аргон или воздух) на термическое поведение сополимеров в условиях динамического и изотермического нагревания и обсуждается механизм протекающих процессов. В третьем разделе анализируется реология расплавов синтезированных сополимеров, условия формования волокон из расплава, их механические характеристики и термическое поведение в условиях ТОС.

3.1. Синтез сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола

Основная задача, которая решалась в этой части работы, заключалась в поиске условий синтеза сополимеров АН и ВИМ с $M_w < (50 - 70) \times 10^3$, $D_M < 2.0$ и высокой композиционной однородностью. Для этого последовательно использовали методы классической и контролируемой радикальной полимеризации.

3.1.1 Классическая радикальная сополимеризация

Сополимеризацию АН и ВИМ, инициированную персульфатом калия (ПСК), проводили в ДМСО при 55 °С и суммарной концентрации мономеров 20 мас. % в диапазоне $f_{\text{ВИМ}} = 0 - 30$ мол. %. Сополимеризация протекает с достаточно высокой скоростью, близкой к скорости гомополимеризации АН, и конверсия мономеров 60 – 70 % достигается в течение 2 ч (рис. 1а). Сополимеры, образующиеся при конверсии мономера ниже 10 – 15 %, характеризуются унимодальным ММР с $M_n = (100 - 160) \times 10^3$ и дисперсностью $D_M = 1.8 - 2.0$ (средние молекулярные массы (**ММ**) рассчитывали по калибровке по стандартам ПММА). Однако с увеличением продолжительности реакции и доли ВИМ в мономерной смеси ММР сополимеров уширяется (рис. 1б) и молекулярно-массовые характеристики сополимеров составляют: $M_n = (180 - 230) \times 10^3$ и $D_M = 2.7 - 4.2$.

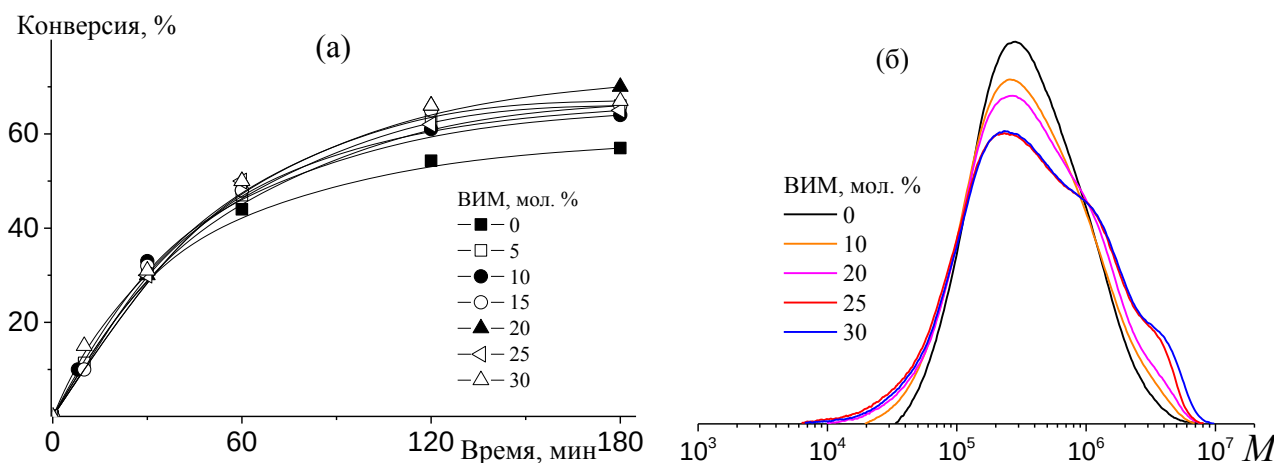


Рисунок 1. (а) Зависимость конверсии мономеров от времени при сополимеризации АН и ВИМ в присутствии ПСК (6.5 мМ) в ДМСО при 55 °С и суммарной концентрации мономеров 20 мас. %; (б) кривые ММР сополимеров АН и ВИМ, синтезированных на предельных конверсиях. Мольная доля ВИМ указана на рисунке.

Полученные сополимеры характеризуются не только высокой ММ, но и широким ММР, что делает их непригодными для использования в расплавной технологии получения прекурсора. Поэтому были использованы следующие подходы: введение уксусной кислоты (**УК**), подавляющей протекание реакции передачи цепи на полимер; использование смешанного растворителя (ДМСО/вода) с УК; введение передатчика 2-меркаптоэтанола (**МЭ**) и одновременная добавка УК и МЭ. Как видно на рис. 2а, добавка УК способствует ускорению полимеризации. К этому же эффекту приводит введение воды и УК.

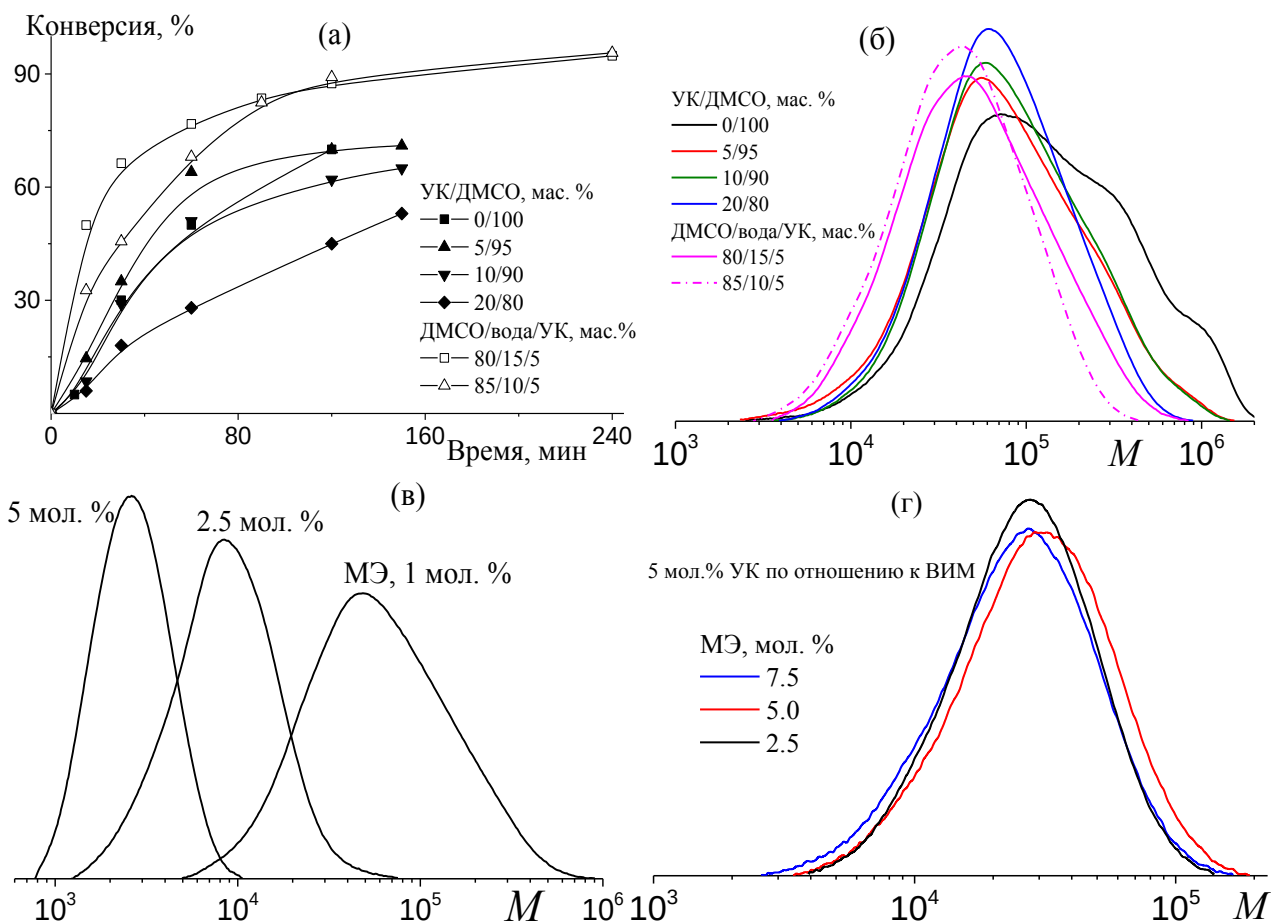


Рисунок 2. (а) Зависимость конверсии мономеров от времени при сополимеризации АН и ВИМ (20 мол. %) в ДМСО и смеси ДМСО/вода в присутствии ПСК (7 мМ) и УК при 55 °С и суммарной концентрации мономеров 20 мас. %; (б) – (г) кривые ММР сополимеров АН и ВИМ (20 мол. %), синтезированных на предельных конверсиях в присутствии УК (б), МЭ (в) и УК с МЭ (г).

Введение МЭ, как и ожидалось, никак не влияет на кинетику сополимеризации. Добавка уксусной кислоты приводит к сужению ММР (рис. 2б), введение МЭ от 1 до 5 мол. % понижает ММ более чем на порядок величины (рис. 2в), а одновременное введение МЭ и УК позволяет получать сополимеры с $M_n \sim 20 \times 10^3$ и $D_M < 2$ (рис. 2г).

Термическое поведение сополимеров АН при циклизации зависит не только от химической природы сомономера, но и от его содержания и микроструктуры цепи. Поэтому методами ИК- и ЯМР-спектроскопии был изучен состав образующихся сополимеров (рис. 3) и определены константы сополимеризации АН и ВИМ в ДМСО, которые составили $r_{\text{ВИМ}} = 0.22 \pm 0.02$ и $r_{\text{АН}} = 0.88 \pm 0.02$. Видно, что состав сополимеров для выбранных составов мономерных смесей незначительно изменяется в ходе сополимеризации, а добавка УК не оказывает заметного влияния на состав сополимера, т.е. не влияет на активность мономеров в сополимеризации.

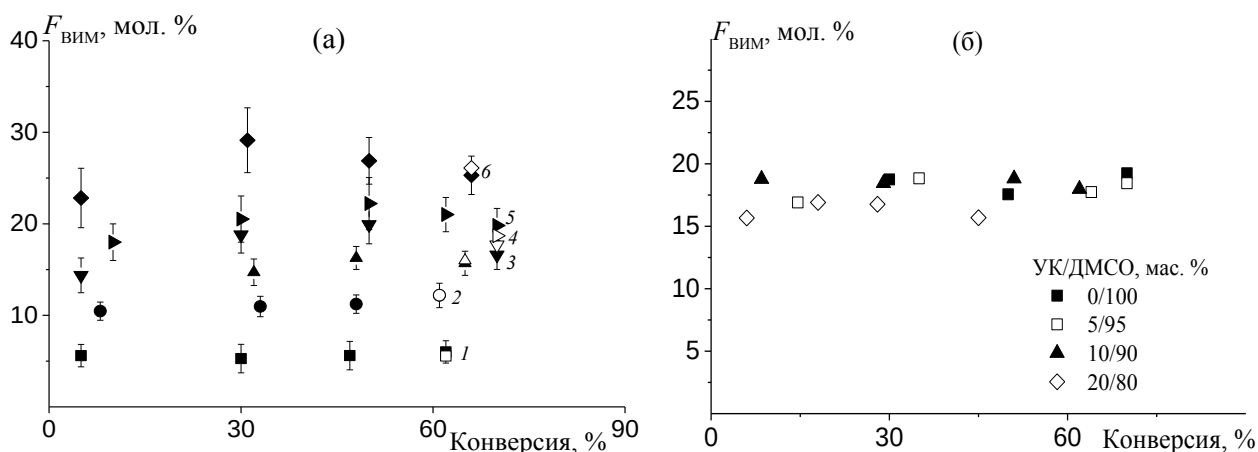


Рисунок 3. Зависимость мольной доли ВИМ в сополимере ($F_{\text{ВИМ}}$) от конверсии мономеров при сополимеризации АН и ВИМ в ДМСО в отсутствие (а) и присутствии УК (б); Содержание ВИМ в мономерной смеси: (а) 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5) и 30 мол. % (6); (б) 20 мол. %.

На основании определенных констант сополимеризации был рассчитан триадный состав сополимера на начальных конверсиях, длины блоков звеньев АН и ВИМ и относительная дисперсия состава $\langle \sigma^2 \rangle / \langle \sigma^2 \rangle_{\text{max}}$, т.е. отношение текущего и максимального значения дисперсии состава (табл. 1). Видно, что в триадном составе макромолекул преобладают триады $F_{\text{АН-АН-АН}}$ и $F_{\text{АН-АН-ВИМ}}$. Среднечисловая длина последовательности звеньев ВИМ $\langle N_{\text{ВИМ}} \rangle_n$ равна 1 в диапазоне $f_{\text{ВИМ}}$ до 30 мол. %. Таким образом, можно предположить, что последовательности звеньев АН в основном нарушены одиночными звеньями ВИМ. Очевидно, что снижение содержания АН в мономерной смеси приводит к падению $\langle N_{\text{АН}} \rangle_n$. Относительная дисперсия состава, рассчитанных при $p = 70$ %, заметно ниже 5×10^{-3} ; полученные значения являются достаточно низкими, что подтверждает высокую однородность состава сополимеров.

Таблица 1 – Триадный состав F , относительная дисперсия состава $\langle \sigma^2 \rangle / \langle \sigma^2 \rangle_{\text{max}}$ и среднечисленная длина $\langle N \rangle_n$ блоков звеньев АН и ВИМ, рассчитанные на основе констант сополимеризации.

$f_{\text{ВИМ}}$, мол. %	$F_{\text{АН-АН-АН}}$	$F_{\text{АН-АН-ВИМ}}$	$F_{\text{АН-ВИМ-АН}}$	$\langle N_{\text{АН}} \rangle_n$	$\langle N_{\text{ВИМ}} \rangle_n$	$\frac{\langle \sigma^2 \rangle}{\langle \sigma^2 \rangle_{\text{max}}} \times 10^3$
5	0.89	0.11	0	17	1.0	0.1
10	0.79	0.20	0.01	9	1.0	0
15	0.69	0.28	0.03	6	1.0	0
20	0.61	0.34	0.05	4.5	1.0	0.04
25	0.53	0.40	0.07	3.6	1.1	0.11
30	0.45	0.44	0.11	3.0	1.1	0.27

Таким образом, в условиях классической радикальной полимеризации были найдены условия синтеза сополимеров АН и ВИМ с $M_n \sim 25 \times 10^3$ и $D_M < 2$.

3.1.2 ОПЦ-сополимеризация

Альтернативным способом регулировать молекулярные характеристики сополимеров является использование радикальной полимеризации с обратимой

передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации. Оказалось, что при использовании дибензилтритиокарбоната (**БТК**, $Bz-SC(=S)S-Bz$) – эффективного ОПЦ-агента для полимеризации АН, предельно достижимые конверсии при сополимеризации АН и ВИМ не превышают 25 % (рис. 4а).

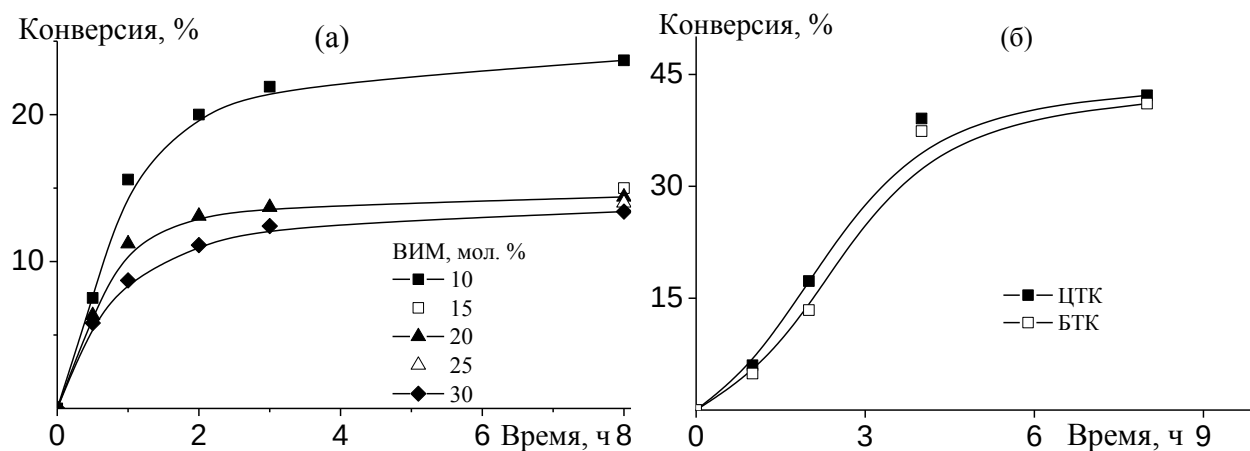


Рисунок 4. Зависимость конверсии мономеров от времени при сополимеризации АН и ВИМ в ДМСО при 80 °С и суммарной концентрации мономеров 40 мас. %: (а) в присутствии ДАК (1 мМ) и БТК (3 мМ); (б) в присутствии ДАК (1 мМ), ОПЦ-агента (3 мМ) и УК ($[УК]/[ВИМ] = 5$).

Введение в качестве добавки УК, как и в случае классической радикальной полимеризации приводит к существенному увеличению выхода сополимера (рис. 4б). При этом замена БТК на более эффективный ОПЦ-агент, 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбонат (**ЦТК**, $C_{12}H_{25}-SC(=S)S-C(CH_3)_2(CN)$) практически не влияет на скорость сополимеризации. Полученные сополимеры характеризуются узким ММР для всех исследованных составов мономерной смеси (рис. 5а). С ростом конверсии наблюдается смещение кривых ММР в область высоких ММ, что доказывает реализацию ОПЦ-механизма (рис. 5б).

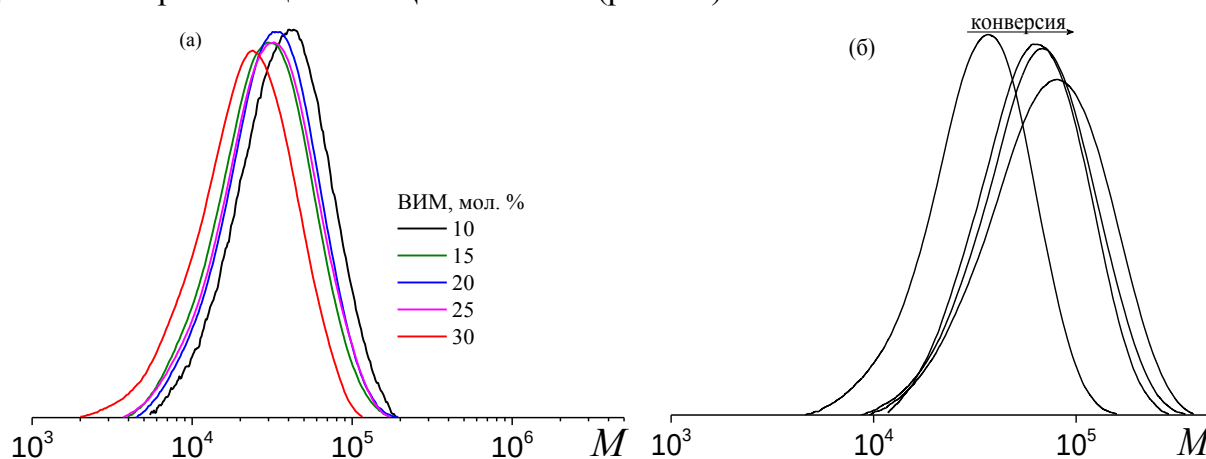


Рисунок 5. Кривые ММР сополимеров АН и ВИМ, синтезированных ОПЦ-полимеризацией в ДМСО при 80 °С и суммарной концентрации мономеров 40 мас. %: (а) в присутствии ДАК (1 мМ) и БТК (3 мМ); (б) в присутствии ДАК (1 мМ), ЦТК (3 мМ) и УК ($[УК]/[ВИМ] = 5$).

Состав сополимеров, синтезированных ОПЦ-полимеризацией, аналогичен составу сополимеров, полученных в условиях классической радикальной

полимеризации, а добавка уксусной кислоты также не оказывает заметного влияния на состав сополимера (рис. 6). Следовательно, активность мономеров не изменяется при изменении механизма полимеризации.

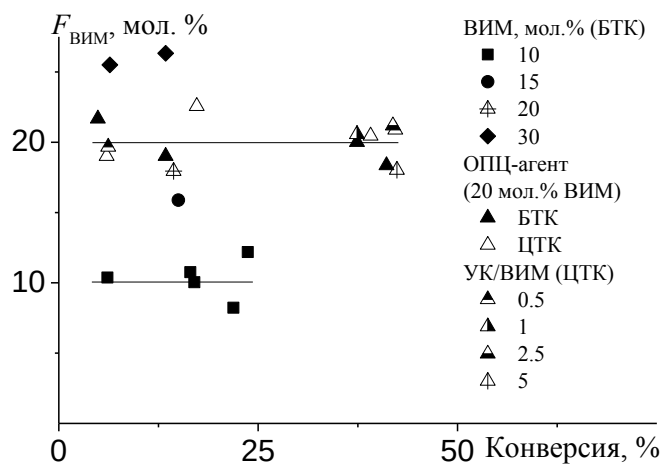


Рисунок 6. Зависимость мольной доли ВИМ в сополимере ($F_{\text{ВИМ}}$) от конверсии мономеров при ОПЦ-сополимеризации АН и ВИМ в ДМСО.

Таким образом, найдены условия для синтеза однородных по составу сополимеров АН и ВИМ методом ОПЦ заданной ММ и с узким ММР.

3.2. Термическое поведение сополимеров

Наличие имидазольного заместителя в структуре звена ВИМ позволяет ожидать увеличения температуры стеклования сополимеров АН и ВИМ по сравнению с гомополимером АН. Действительно, температура стеклования T_c сополимера увеличивается с ростом мольной доли ВИМ в сополимере независимо от ММР и ММ сополимеров (табл. 2). Во всех случаях (независимо от механизма полимеризации и для исследованных составов сополимеров) значения T_c выше, чем у ПАН (105 °С), и ниже, чем у ПВИМ (176 °С).

Таблица 2 – Термическое поведение сополимеров АН и ВИМ при нагревании в инертной атмосфере.

$f_{\text{ВИМ}}$, мол. %	Механизм	$F_{\text{ВИМ}}$, мол. %	$M_n \times 10^{-3}$	T_c , °С
0	классический	0	62.1	105
5	классический	6.0	60.3	115
10	классический	12.2	56.6	117
	ОПЦ	12.2	26.0	112
15	классический	15.7	55.4	114
20	классический	17.7	53.5	123
	ОПЦ	18.0	22.1	123
25	классический	19.8	51.6	125
	ОПЦ	20.1	21.9	120
30	классический	26.1	49.0	130
	ОПЦ	26.3	18.0	129

При нагревании ПАН в атмосфере аргона в узком интервале температур наблюдается интенсивный экзо-эффект (рис. 7, кривая 1), а в случае сополимеров экзо-эффект наблюдается при более высоких температурах (на 30 °С и выше) и интенсивность теплового потока существенно ниже (рис. 7, кривые 2 – 7).

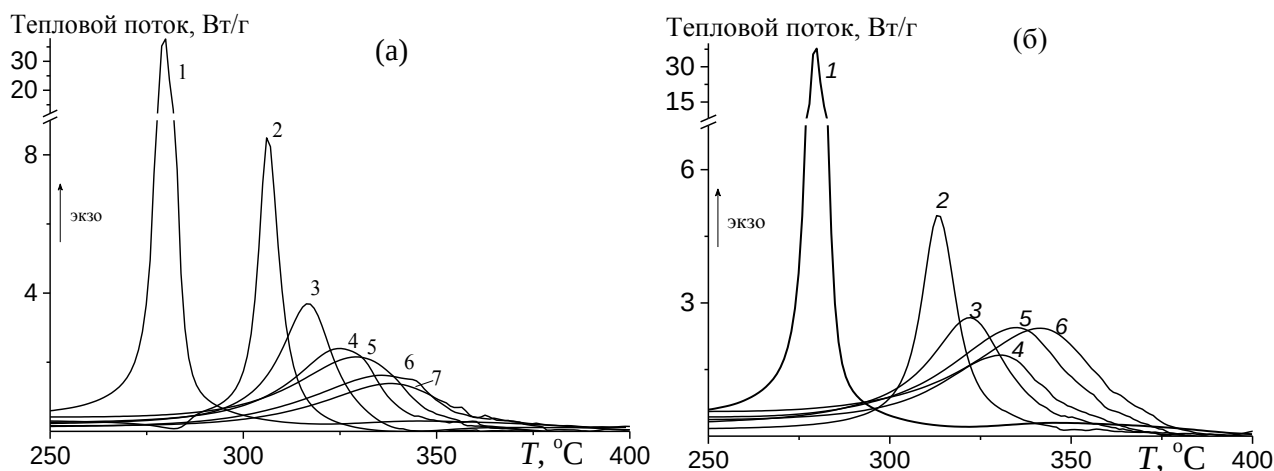


Рисунок 7. Термограммы ДСК сополимеров АН и ВИМ, полученных классической радикальной (а) и ОПЦ-сополимеризацией (б): (а) $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6) и 30 мол. % (7); (б) $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5) и 30 мол. % (6). Скорость нагревания 10 °С/мин; среда – аргон.

Данные закономерности характерны для сополимеров, образующихся как по классическому радикальному, так и по ОПЦ-механизму, т.е. не зависят от ММ и ММР сополимеров. Энтальпия реакции циклизации (ΔH) и величина ($\Delta H/\Delta T$), отражающая количество тепла, выделяющегося в диапазоне температур, в котором протекает циклизация, ниже, чем для ПАН и с ростом содержания звеньев ВИМ постепенно понижаются. Энергия активации реакции циклизации, определенная по методу Киссинджера, увеличивается при повышении доли ВИМ в сополимере (табл. 3).

Таблица 3 – Анализ термограмм ДСК сополимеров АН и ВИМ, $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %.

Условия	$f_{\text{ВИМ}}$, мол. %	$M_n \times 10^{-3}$	$T_{\text{пик}}$, °С	$-\Delta H$, Дж/г	$-\Delta H/\Delta T$, Дж/(г·К)	E_a , кДж/моль
Радикальная полимеризация						
ДМСО	0	62.1	277	794	189	99 ± 8
	5	60.3	306	476	42.1	98 ± 4
	10	56.6	317	476	16.3	110 ± 1
	15	55.4	325	483	11.3	118 ± 2
	20	53.5	329	470	10.1	122 ± 6
	30	49.0	338	330	5.7	134 ± 5

Условия	$f_{\text{ВИМ}},$ мол. %	$M_n \times$ 10^{-3}	$T_{\text{пик}},$ °C	$-\Delta H,$ Дж/г	$-\Delta H/\Delta T,$ Дж/(г·К)	$E_a,$ кДж/моль
ДМСО/УК, мол. %						
95/5	20	38.0	329	285	2.5	—
90/10	20	44.9	330	289	1.8	
85/15	20	43.1	329	428	2.1	
ДМСО/вода/УК, мол. %						
80/15/5	20	25.1	330	450	4.5	—
85/10/5	20	29.2	294	428	2.0	
МЭ (мол. %) 2.5	20	6.2	332	371	2.1	—
ВИМ/УК = 1/5 (моль)						
МЭ (мол. %) 2.5	20	20.2	297	313	1.8	95 ± 7
МЭ (мол. %) 5.0	20	21.4	298	273	1.6	125 ± 2
МЭ (мол. %) 7.5	20	18.1	313	190	1.0	126 ± 2
ОПЦ-полимеризация						
ДМСО	10	26.0	313	456	22.9	—
	15	23.5	322	453	10.7	
	20	22.1	331	377	7.6	
	25	21.9	335	644	10.3	
	30	18.0	341	603	10.4	
ВИМ/УК (моль)						
1/0.5	20	71.8	327	103	0.8	—
1/1	20	54.6	322	249	1.8	117 ± 14
1/2	20	22.2	327	178	1.6	129 ± 19
1/5	20	11.7	331	632	3.4	—
ВИМ/УК = 1/5 (моль)						
БТК	20	48.4	310	121	0.8	108 ± 8
ЦТК	20	47.7	320	168	1.0	109 ± 16

Для сополимеров, полученных из мономерной смеси одного состава, но в разных условиях (классический или ОПЦ-механизм, использование УК и/или МЭ), энергия активации циклизации с точностью до ошибки эксперимента сохраняется постоянной. Таким образом, термическое поведение сополимеров АН и ВИМ не зависит от механизма реакции, ММ и ММР, но зависит от состава сополимера. В исследуемых сополимерах последовательности звеньев АН разбиваются единичными звеньями ВИМ. Можно предположить, что ВИМ, аналогично алкилакрилатам, является инертным мономером для циклизации нитрильных звеньев. Термостойкость сополимеров несколько повышается с увеличением содержания ВИМ в полимерной цепи (рис. 8).

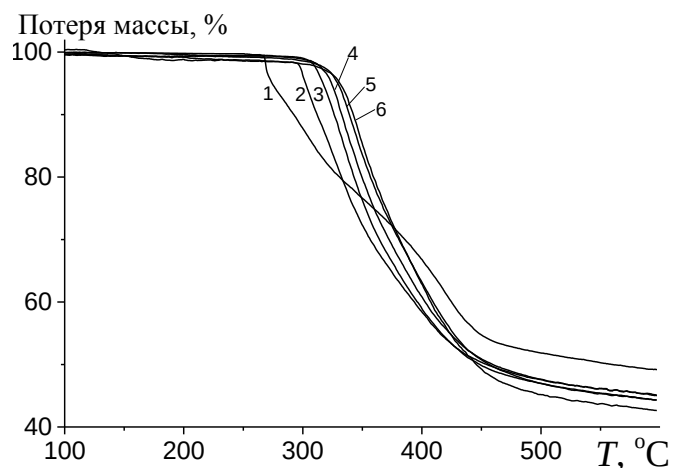


Рисунок 8. Зависимость потери массы от температуры (T) в аргоне сополимеров АН и ВИМ, полученных из мономерных смесей разного состава: $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 30 мол. % (6).

В интервале температур 20 – 600 °С потеря массы чистого ПАН происходит в две стадии, а потеря массы сополимеров АН и ВИМ – в одну стадию. Реакция циклизации и деструкция цепей протекают в аналогичном интервале температур. Наблюдаемая потеря массы может быть вызвана образованием летучих продуктов (например, HCN, N₂ и др.) и/или разрывом основной цепи, вызванным побочной реакцией передачи цепи через радикал $-\text{C}=\text{N}\cdot$ (рис. 9):

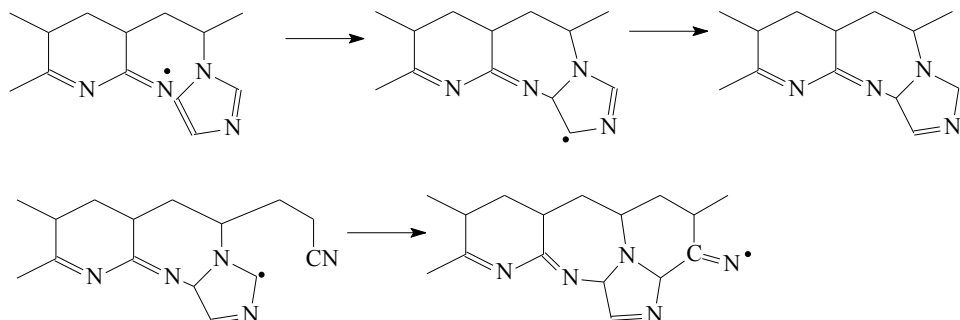


Рисунок 9. Предполагаемая схема реакции передачи при циклизации нитрильных групп в сополимере АН и ВИМ.

Реакция циклизации сопровождается изменениями химической структуры макромолекул, которые можно проследить с помощью ИК-фурье спектроскопии. На рис. 10 представлены спектры ИК-НПВО пленок сополимера, полученного при $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %, подвергнутых термообработке в атмосфере аргона при 225 (а) и 250 °С (б) при различных временах. В спектрах исходных сополимеров наблюдаются характерные полосы поглощения звеньев АН и ВИМ: валентные колебания нитрильной группы в звене АН при 2243 см⁻¹, СН-групп имидазольного кольца – при 3110 см⁻¹. Полосы при 667, 750, 826 и 907 см⁻¹ можно отнести к внеплоскостным и плоскостным деформационным колебаниям кольца ВИМ. Полосы 1083, 1110, 1228 и 1290 см⁻¹ относятся к валентным и плоскостным деформационным колебаниям СН-групп имидазольного кольца. Полоса 1495 см⁻¹ может быть отнесена к валентным колебаниям групп С–С и С–N в ВИМ. Изгибные колебания СН-групп основной цепи

(δ_{CHN}) наблюдаются при 1450 см^{-1} и валентные колебания СН-групп при $2940 (\nu_{\text{сC-H}})$ и $2870 \text{ см}^{-1} (\nu_{\text{aC-H}})$. В ходе циклизации происходит превращение группы $-\text{C}\equiv\text{N}$ в группу $-\text{C}=\text{N}-$. Если это единственная реакция, протекающая при термообработке, то интенсивность полосы $2243 \text{ см}^{-1} (\nu_{\text{C}\equiv\text{N}})$ должна уменьшиться, а затем появятся новые полосы при $1580 (\nu_{-\text{C}=\text{N}-})$ и $1612 \text{ см}^{-1} (\nu_{\text{C}=\text{C}})$, отвечающие образованию лестничной структуры. Как видно, при нагревании при $225 \text{ }^{\circ}\text{C}$ интенсивность полосы 2243 см^{-1} несколько уменьшается (рис. 10а). Отчетливые полосы при 1580 и 1612 см^{-1} наблюдаются после 120 мин нагревания. Одновременно увеличивается интенсивность полос при $1412, 1363$ и 1228 см^{-1} . Очевидные изменения видны при нагревании пленок сополимера при $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 10б). Наряду с уменьшением интенсивности полосы при 2243 см^{-1} , эта полоса расщепляется на две полосы поглощения с максимумами при 2243 и 2200 см^{-1} (группа $-\text{C}\equiv\text{N}$, участвующая в сопряжении). Развитие лестничной структуры начинается при меньшем времени термообработки. Это проявляется дополнительно в появлении новых полос поглощения при $3350 (\nu_{\text{NH}})$, $1367 (\delta_{\text{C-H}}, \text{CH})$, 1237 и $1150 \text{ см}^{-1} (\nu_{\text{C-C}}, \nu_{\text{C-N}})$. При этом интенсивности колебаний СН-групп основной цепи при $1450, 2940$ и 2870 см^{-1} остаются постоянными. Доля непрореагировавших нитрильных групп φ_{CN} зависит от времени нагревания и от температуры (рис. 11).

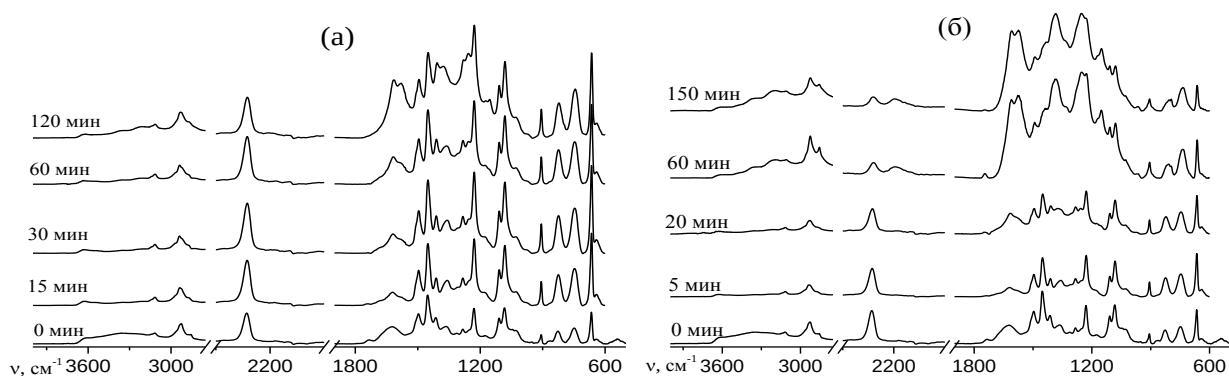


Рисунок 10. Спектры ИК-НПВО пленок сополимеров, после термообработки в аргоне при 225 (а) и $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (б) при различных временах выдержки; $f_{\text{ВИМ}} = 10 \text{ мол. \%}$.

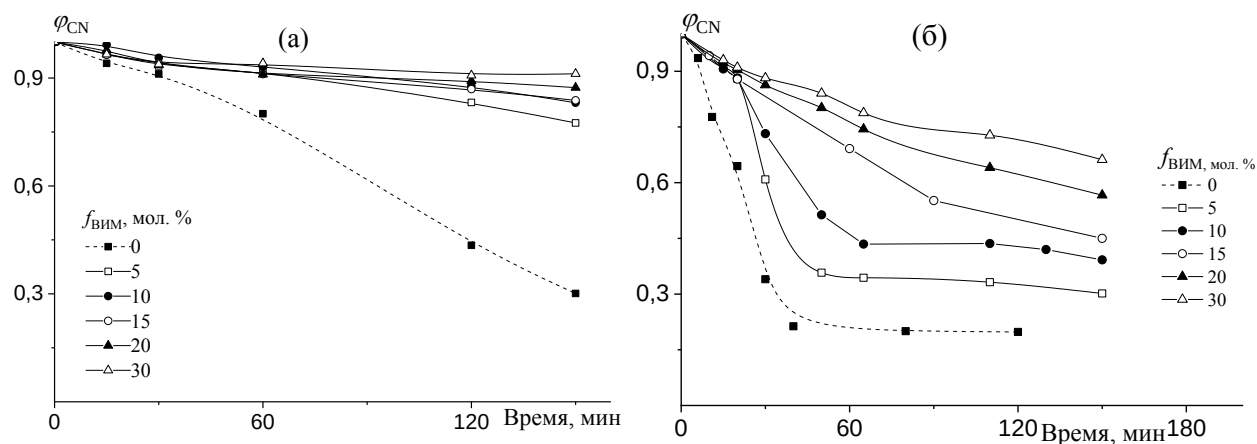


Рисунок 11. Зависимости φ_{CN} от времени термообработки пленок сополимера АН-ВИМ в аргоне при 225 (а) и $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (б).

Низкая конверсия нитрильных групп наблюдается при 225 °С независимо от содержания ВИМ в сополимере. Повышение температуры до 250 °С приводит к увеличению скорости циклизации. Начальная скорость циклизации сополимеров ниже, чем у ПАН, и не зависит от содержания ВИМ. Однако через ~ 20 мин скорость циклизации увеличивается с уменьшением содержания ВИМ в сополимере. Этот результат может свидетельствовать об участии звеньев ВИМ в реакции циклизации.

Термическое поведение сополимеров АН–ВИМ в условиях окислительной стабилизации отличается от поведения ПАН, а также от сополимеров АН–ВИМ в атмосфере аргона. ТОС представляет собой сложный процесс: наряду с реакцией циклизации протекают реакции окисления и дегидратации, что приводит к появлению на термограммах ДСК суперпозиции нескольких экзотермических пиков разной интенсивности (рис. 12). Экзотермические процессы на воздухе начинаются при ~ 225 °С для всех сополимеров АН–ВИМ, а максимум тепловыделения смещается в сторону высоких температур при $f_{\text{ВИМ}} \leq 15$ мол. %. После чего увеличение содержания ВИМ в сополимере по-прежнему влияет на тепловой поток и не влияет на положение термограмм на температурной шкале; интенсивность теплового потока снижается при увеличении содержания ВИМ в сополимере (табл. 4).

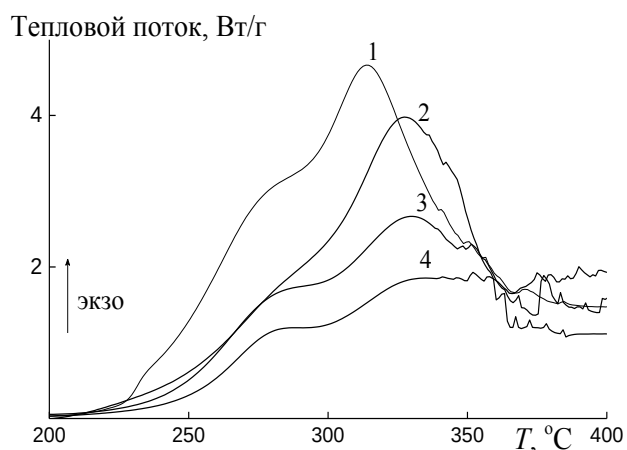


Рисунок 12. Термограммы ДСК сополимеров АН и ВИМ, зарегистрированные на воздухе при скорости нагрева 10 °С/мин. $f_{\text{ВИМ}} = 10$ (1), 15 (2), 20 (3) и 30 мол. % (4).

Таблица 4 – Анализ термограмм ДСК сополимеров АН, зарегистрированных на воздухе.

$f_{\text{ВИМ}}$, мол. %	$T_{\text{пик}}$, °С	$-\Delta H$, Дж/г	Тепловой поток при $T_{\text{пик(мак)}}$, Вт/г
0	297/325	5620	38
10	277/314	1670	4.7
15	279/331	1080	4.0
20	281/328	1040	2.7
30	281/332	1030	1.8

В целом экзотермические реакции в ходе ТОС начинаются при более низких температурах (на 50 °С), чем экзотермические реакции в аргоне. Такое поведение не

характерно для гомополимера АН. Интенсивный тепловой поток при ТООС наблюдается при более высоких температурах, чем при термообработке в атмосфере аргона. Сравнение термограмм сополимеров АН–ВИМ, зарегистрированных в аргоне (рис. 7) и на воздухе, показывает, что реакция циклизации протекает в одинаковом интервале температур при термообработке как в аргоне (1), так и на воздухе (2). Однако циклизации предшествуют другие экзотермические процессы. Возможные пути реакции можно представить следующим образом (рис. 13):

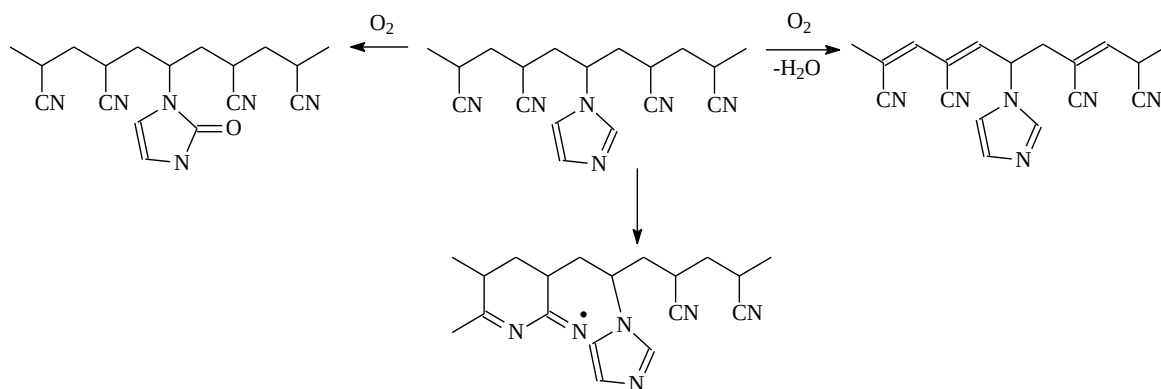


Рисунок 13. Предполагаемая схема реакций термоокислительной стабилизации в сополимерах АН и ВИМ.

На рис. 14 приведены термограммы ТГА сополимеров, полученные на воздухе. Увеличение мольной доли ВИМ в сополимере приводит к большей потере массы при более высоких температурах. В интервале температур 100 – 600 °С потеря массы сополимеров АН и ВИМ происходит в три стадии. Первая незначительная потеря массы – в интервале температур 150 – 325 °С. Вторая стадия (основной процесс) протекает в интервале 325 – 450 °С. Чем выше содержание ВИМ в сополимере, тем более выражена потеря массы. Последняя стадия в исследованном интервале температур наступает после 450 °С. Сравнение термограмм ТГА на воздухе и в аргоне позволяет сделать вывод о том, что деструкция сополимеров на воздухе начинается при более низких температурах, чем в аргоне.

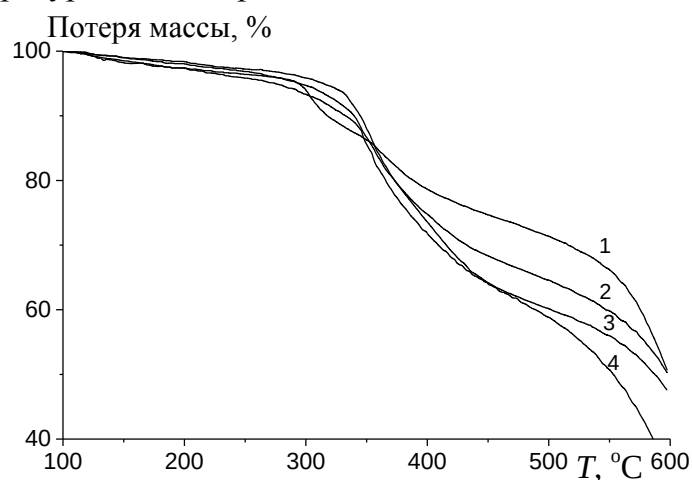


Рисунок 14. Зависимость потери массы от температуры (T) на воздухе сополимеров АН и ВИМ; $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 10 (2), 20 (3), 30 мол. % (4).

Доля непрореагировавших нитрильных групп φ_{CN} уменьшается с повышением температуры термообработки (рис. 15а). Заметное количество нитрильных групп расходуется в ходе ТОС уже при 180 °С в отличие от термической обработки в аргоне. Скорость превращения нитрильных групп зависит также и от содержания ВИМ в сополимере: с ростом мольной доли ВИМ в сополимере конверсия групп $-\text{C}\equiv\text{N}$ уменьшается. Для наглядности сравнение конверсии нитрильных групп в аргоне и на воздухе дано на рис. 15б. Видно, что ~ 10 % превращения CN-групп достигается после 2,5 ч термообработки при 225 °С в аргоне или через ~ 15 мин на воздухе.

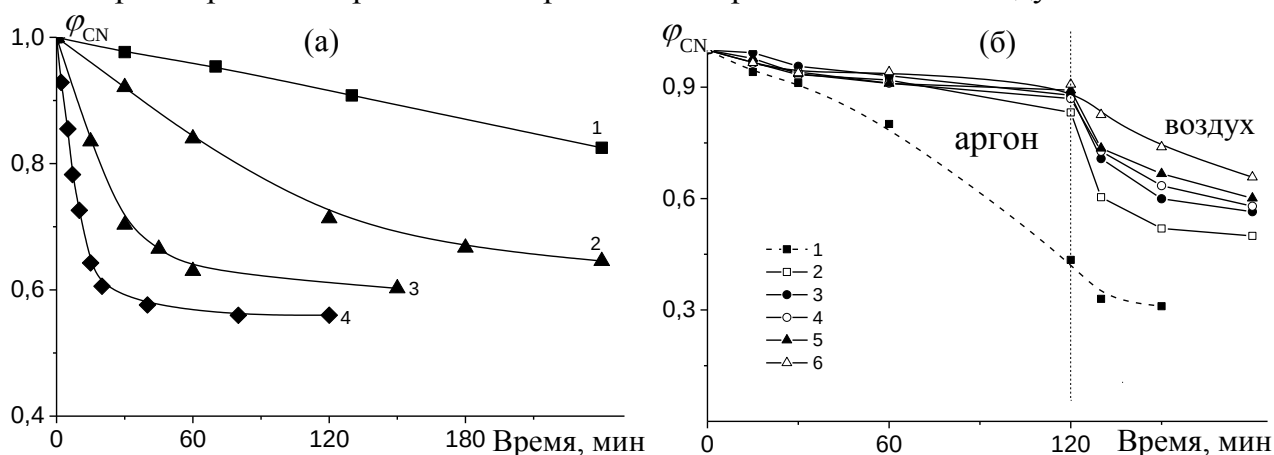


Рисунок 15. Зависимости φ_{CN} от времени термообработки пленок сополимера АН–ВИМ на воздухе: (а) $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %, $T = 180$ (1), 200 (2), 225 (3), 250 °С (4); (б) $T = 225$ °С, $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 мол. % (6) в атмосфере аргона, затем на воздухе.

Таким образом, последовательная термообработка в аргоне и на воздухе позволяет регулировать скорость превращения нитрильных групп в сополимерах АН–ВИМ в отличие от ПАН.

3.3. Реология расплавов сополимеров и формирование волокон из расплава

Методом реометрии исследовали свойства расплавов сополимеров АН и ВИМ. Планировалось провести эксперименты в инертной атмосфере и определить температурный интервал, пригодный для формирования волокна из расплава. Однако в камере реометра не удалось создать полностью инертную атмосферу, и процессы ТОС вносили свою погрешность в характеристики расплавов. Типичная зависимость тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) от температуры приведена на рис. 16 на примере сополимера с $M_n = 20.5 \times 10^3$ и содержанием ВИМ 20 мол. %. Вначале при повышении температуры наблюдается переход от упругих к вязким свойствам, что сопровождается ростом $\text{tg}\delta$, и при $\text{tg}\delta > 1$ сополимер переходит в вязкотекучее состояние. Однако присутствие в системе некоторого количества кислорода запускает процессы ТОС, которые сопровождаются образованием лестничной структуры полимера и, как следствие, потерей его растворимости, что приводит к падению $\text{tg}\delta$. В результате температурная зависимость $\text{tg}\delta$ проходит через максимум, а границы температурного интервала, в котором возможно формирование полимера, определяются

значениями температур, при которых $\operatorname{tg} \delta = 1$ (нижняя граница) и $\operatorname{tg} \delta$ достигает максимального значения (верхняя граница). Анализ полученных результатов показывает, что сополимеры АН и ВИМ (20 мол. %) с $M_n < 10^4$ переходят в расплав при температуре ~ 130 °С, сополимеры с $M_n > 10^4$ – при температурах 145 – 160 °С. Критическим значением ММ, при которой сополимер не способен перейти в вязкотекучее состояние, является $M_n = 5.5 \times 10^4$.

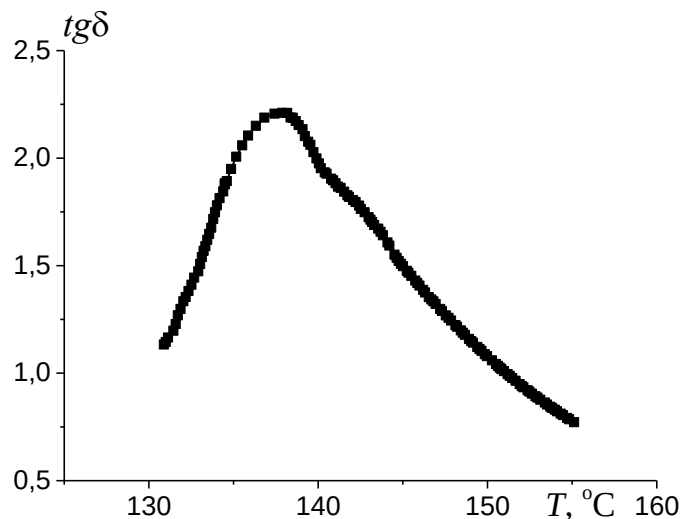


Рисунок 16. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры (T) для сополимера АН и ВИМ с содержанием ВИМ 20 мол. %, $M_n = 20.5 \times 10^3$, $D_M = 1.52$.

Для получения волокон использовали следующие сополимеры: (а) **В1**: $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %, $M_n = 12.0 \times 10^3$, $D_M = 1.87$; (б) **В2**: $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %, $M_n = 20.5 \times 10^3$, $D_M = 1.52$; (в) **В3**: $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %, смесь с $M_n = 2.3 \times 10^3$, $D_M = 1.23$ (1) и $M_n = 20.5 \times 10^3$, $D_M = 1.52$ (2) в массовом отношении (1) : (2) = 50 : 50 %; (г) **В4**: $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %, смесь с $M_n = 2.3 \times 10^3$, $D_M = 1.23$ (1) и $M_n = 20.5 \times 10^3$, $D_M = 1.52$ (2) в массовом отношении (1) : (2) = 30 : 70 % (рис. 17). Формование волокон В1 и В2 проводили через монофильеру, волокна В3 и В4 – через фильеру с 10 отверстиями. Диаметр отверстий 1.0 мм, температура формования 160 – 170 °С.



Рисунок 17. Фотографии волокон В1 (а), В2 (б), В3 (в) и В4 (г), полученных из расплавов сополимеров АН и ВИМ. Подробное описание образцов дано в тексте.

Анализ среза волокна методом СЭМ, показывает, что поперечный срез волокон В1 и В2, полученных без добавки олигомера, имеет круглую форму и незначительное количество внутренних пустот (рис. 18а, 18б). Волокна В3 и В4 имеют неоднородную дефектную структуру, характеризуются наличием большого количества внутренних пустот, а поперечное сечение волокна имеет форму боба (рис. 18в).

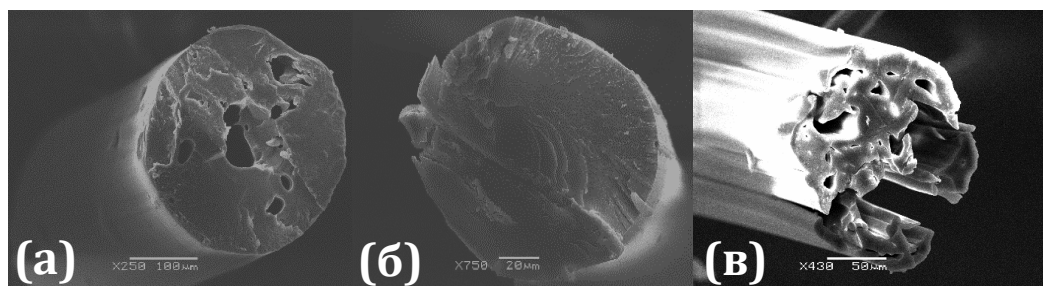


Рисунок 18. СЭМ-изображения волокон В1 (а), В2 (б) и В3 (в).

Структуру волокон сополимеров ПАН исследовали методом рассеяния рентгеновских лучей в больших (БУРР) и малых углах (МУРР). На малоугловых рентгенограммах наблюдается анизотропное сильно вытянутое вдоль экватора диффузное рассеяние, которое может быть обусловлено наличием сильно вытянутых пор, ориентированных в направлении вытяжки расплава, что согласуется с данными СЭМ. Поперечный размер пустот составляет 10 – 50 нм. На рентгенограммах БУРР (рис. 19) видно аморфное гало и кольцевые рефлекссы, указывающие на наличие в образцах волокон изотропной кристаллической фазы. Анализ кривых зависимости интенсивности рассеяния рентгеновского излучения от 2θ показал наличие двух основных дифракционных максимумов – ассиметричного в области $15.5 - 16.5^\circ$ и широкого в области $25 - 27^\circ$. Значения межплоскостных расстояний составили 0.540 и 0.337 нм для В1, 0.561 и 0.365 нм для В2, а добавление олигомеров не привело к изменению положения основных дифракционных максимумов. Можно предположить, что увеличение межплоскостных расстояний для сополимера с более высоким содержанием ВИМ связано с его включением в кристаллическую структуру ПАН. Степень кристалличности волокон составила 16 % для В1, 23 % для В2, 21 % для В3 и 9 % для В4.

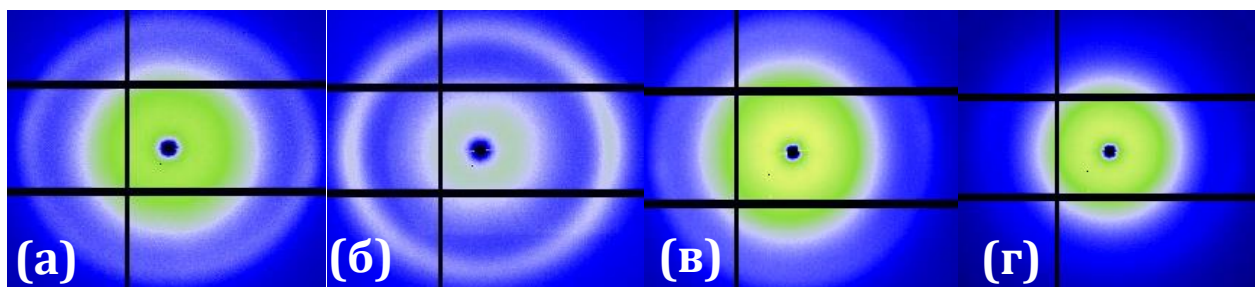


Рисунок 19. Картины рассеяния рентгеновского излучения в больших углах волокон В1 (а), В2 (б), В3 (в) и В4 (г). Ось расположения волокон в пучке при съемке – вертикально.

Механические свойства полученных волокон изучали методом динамометрии в режиме одноосного растяжения; эксперименты повторяли на 8 – 15 образцах, отрезанных на произвольно выбранных участках волокна. Свойства волокна по длине мотка воспроизводимы, а сами волокна можно охарактеризовать как жесткие и хрупкие, растяжение происходит без образования шейки. Результаты анализа механических свойств приведены в табл. 5. Прочностные характеристики волокон

существенно ниже по сравнению с характеристиками известных ПАН прекурсоров, получаемых формованием из раствора. Это обусловлено низкой ММ полимеров, большим диаметром (d) и незначительной ориентацией волокон на стадии вытяжки.

Таблица 5 – Механические характеристики волокон.

Волокно	d , мкм	σ_p , МПа	ε_p , %	E , ГПа
В1	294 ± 17	48 ± 7.8	1.2 ± 0.4	4.7 ± 0.5
В2	131 ± 10	71 ± 5.6	0.9 ± 0.1	7.9 ± 0.5
В3	262 ± 25	19 ± 5.4	2.1 ± 0.2	1.0 ± 0.2
В4	82 ± 6.6	127 ± 14	9.1 ± 0.8	1.4 ± 0.1

Процессы ТОС в волокнах изучали методами ДСК, ТГА и ИК-спектроскопии. Реакция циклизации в волокнах протекает в тех же температурных интервалах, что и в пленках сополимеров, однако потеря массы в образце при нагревании в аргоне до 600 °С ниже на 10 – 15 %.

Скорость превращения нитрильных групп φ_{CN} на воздухе, определенная из анализа ИК-спектров волокон, прогретых на воздухе при 200 и 225 °С, выше, чем для пленок полимеров в аналогичных условиях (рис. 20).

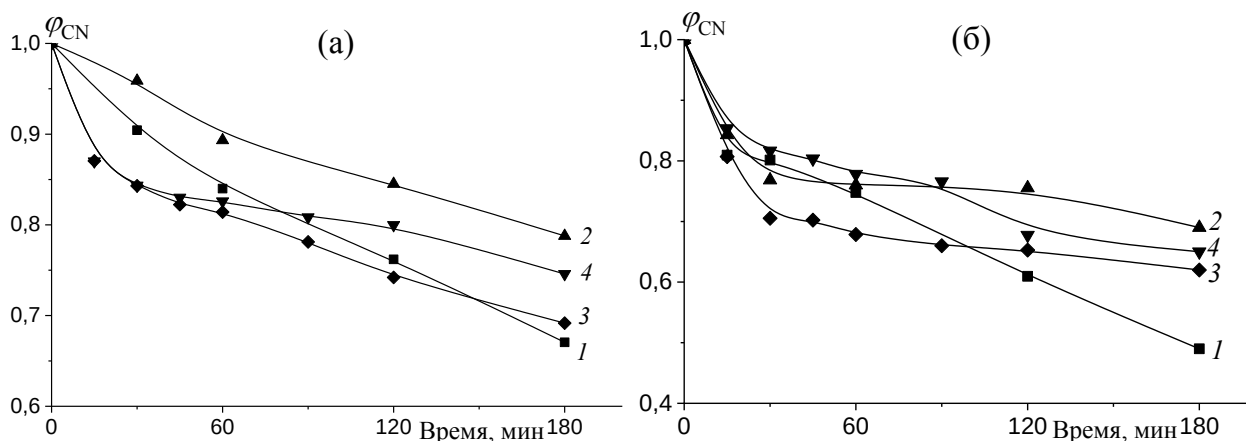


Рисунок 20. Зависимости φ_{CN} от времени термообработки волокон на воздухе при 200 (а) и 225 °С (б): В1 (а), В2 (б), В3 (в) и В4 (г).

При сравнении рис. 15 и 20 видно, что процессы ТОС в волокне В1 происходят быстрее, чем в волокне В2, что связано с более высоким содержанием ВИМ в сополимере, использовавшимся для получения В2. Добавка олигомера (В3 и В4) того же состава, наоборот, приводит к ускорению образования лестничной структуры. Однако полученные волокна не смогли сохранить свою форму в ходе ТОС и требуется дальнейшая оптимизация условий формования и стабилизации волокна.

ВЫВОДЫ

1. Установлено влияние условий проведения сополимеризации акрилонитрила и 1-винилимидазола на кинетику полимеризации, состав сополимера и его молекулярно-массовые характеристики. Обнаружено, что подавить уширение молекулярно-массового распределения сополимеров на глубоких конверсиях можно введением 2-меркаптоэтанола и/или уксусной кислоты или при радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи под действием тритиокарбоната. Определены условия для получения сополимеров заданного состава с $M_w < 10^5$: добавка 2.5 мол. % 2-меркаптоэтанола по отношению к мономеру или 5/1 моль/моль уксусной кислоты по отношению к мономеру
2. Впервые определены константы сополимеризации акрилонитрила и 1-винилимидазола в растворе ДМСО, которые составили $r_{АН} = 0.88$ и $r_{ВИМ} = 0.22$. Показано, что для составов мономерной смеси с содержанием 1-винилимидазола не более 30 мол. % характерно образование композиционно однородных сополимеров, состав которых не изменяется в ходе сополимеризации.
3. Впервые продемонстрировано, что введение 1-винилимидазола в цепь полиакрилонитрила приводит к смещению температуры начала циклизации в высокотемпературную область от 277 до 341 °С и росту энергии активации циклизации от ~ 100 до ~ 130 кДж/моль для полиакрилонитрила и для сополимера, содержащего 30 мол. % 1-винилимидазола, соответственно. При этом молекулярная масса сополимера и его молекулярно-массовое распределение не влияют на кинетику циклизации.
4. Впервые показано, что при фиксированной температуре (200 – 225 °С) скорость образования полисопряженной структуры в сополимере акрилонитрила и 1-винилимидазола выше при его нагревании на воздухе по сравнению с инертной атмосферой.
5. Установлено, что сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола со средневесовой молекулярной массой менее 5×10^4 способны переходить в вязкотекучее состояние при нагревании в инертной атмосфере в отсутствие пластификатора, не подвергаясь циклизации.
6. Формованием из расплава при 160 – 170 °С получены волокна сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола с диаметром 80 – 290 мкм, прочностью 20 – 130 МПа, с модулем упругости 1.0 – 8.0 ГПа и разрывным удлинением 0.9 – 9.1 %.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованные для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности

1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки):

1. Томс Р.В., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., **Осипова Н.И.**, Плуталова А.В., Черникова Е.В. / Термическое поведение поли(акрилонитрил-со-1-винилимидазола) в процессе стабилизации // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 2022. – Т. 64. – №. 3. – С. 205-225. EDN HDVGPB. Импакт-фактор **0,71 (РИИЦ)**, объем 2.2 п.л.
Перевод: Toms R.V., Gervald A.Yu., Prokopov N.I., **Osipova N.I.**, Plutalova A.V., Chernikova E.V. / Thermal behavior of poly(acrylonitrile-co-1-vinylimidazole) during stabilization // Polymer Science, Series B. – 2022. – V. 64. – №. 3. – P. 294-312. EDN TCCEFA. Импакт-фактор **1,0 (JIF)**, объем 2.2 п.л.
2. Chernikova E.V., **Osipova N.I.**, Plutalova A.V., Toms R.V., Gervald A.Yu., Prokopov N.I., Kulichikhin V.G. / Melt-spinnable polyacrylonitrile – An alternative carbon fiber precursor // Polymers. – 2022. – V. 14. – №. 23 – P. 5222. EDN KEZDPB. Импакт-фактор **4,9 (JIF)**, объем 3.8 п.л.
3. **Osipova N.I.**, Plutalova A.V., Toms R.V., Prokopov N.I., Chernikova E.V. / Synthesis and thermal behavior of RAFT-based copolymers of acrylonitrile and 1-vinylimidazole // Mendeleev Communications. – 2023. – V. 33. – №. 4. – P. 568-571. EDN IULPJR. Импакт-фактор **1,7 (JIF)**, объем 0.5 п.л.

Список используемых сокращений

АН – акрилонитрил
БТК – дибензилтретиокарбонат
БУРР – рассеяние рентгеновских лучей в больших углах
ВИМ – 1-винилимидазол
ДАК – динитрил азо-*бис*-изомасляной кислоты
ДМСО – диметилсульфоксид
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
ММ – молекулярная масса
ММР – молекулярно-массовое распределение
МУРР – рассеяние рентгеновских лучей в малых углах
МЭ – 2-меркаптоэтанол
ОПЦ – обратимая передача цепи
ПСК – персульфат калия
РСА – рентгеноструктурный анализ
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ТГА – термогравиметрический анализ
ТОС – термоокислительная стабилизация
УВ – углеродное волокно
УК – уксусная кислота
ЦТК – 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбонат
 d – диаметр волокна
 $\bar{M}$ – дисперсность по молекулярной массе
 $f_{\text{ВИМ}}$ – мольная доля 1-винилимидазола в мономерной смеси
 $F_{\text{ВИМ}}$ – мольная доля 1-винилимидазола в сополимере
 ε_p – разрывное удлинение волокна
 E – модуль упругости волокна
 E_a – энергия активации
 $F_{\text{АН-АН-АН}}$, $F_{\text{АН-АН-ВИМ}}$ и $F_{\text{АН-ВИМ-АН}}$ – мольные доли триад звеньев акрилонитрила и 1-винилимидазола
 M_n – среднечисловая молекулярная масса
 M_w – средневесовая молекулярная масса
 T_c – температура стеклования
 $T_{\text{пик}}$ – температура максимума пика циклизации
 ΔH – энтальпия реакции циклизации
 $\langle N_{\text{ВИМ}} \rangle_n$ и $\langle N_{\text{АН}} \rangle_n$ – среднечисловая длина последовательности звеньев
 σ_p – прочность волокна
 $\langle \sigma^2 \rangle / \langle \sigma^2 \rangle_{\text{max}}$ – относительная дисперсия состава сополимера
 $\tan \delta$ – тангенс угла механических потерь
 φ_{CN} – доля непрореагировавших нитрильных групп