

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Осипова Наталья Ивановна

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Москва – 2025

Содержание

Список сокращений.....	4
Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Общие представления о проблеме получения волокон полиакрилонитрила из расплава.....	11
1.2. Химический подход к снижению температуры текучести полиакрилонитрила: выбор состава сополимера	15
1.2.1 Бинарные и тройные сополимеры акрилонитрила и метилакрилата	16
1.2.2 Бинарные сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола.....	21
1.3. Физический подход к снижению температуры текучести полиакрилонитрила: пластификация.....	23
1.3.1 Использование воды в качестве пластификатора.....	23
1.3.2 Использование органических растворителей или их смесей с водой	28
1.3.3 Использование ионных жидкостей и диоксида углерода в качестве пластификаторов.....	31
1.4. Постановка задачи	38
Глава 2. Экспериментальная часть	40
2.1. Исходные вещества и их очистка	40
2.2. Синтез сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола.....	40
2.2.1 Классическая радикальная полимеризация в ДМСО	40
2.2.2 Радикальная полимеризация в присутствии уксусной кислоты	41
2.2.3 Радикальная полимеризация в смеси воды и ДМСО	41
2.2.4 Радикальная полимеризация в присутствии 2-меркаптоэтанола.....	41
2.2.6 ОПЦ-полимеризация в ДМСО	42
2.2.7 ОПЦ-сополимеризация в присутствии уксусной кислоты.....	42
2.3. Формование волокна.....	42
2.4. Методы исследования.....	43
2.4.1 Изучение кинетики методом гравиметрии.....	43
2.4.2 Определение констант сополимеризации	43
2.4.3 Изучение микроструктуры сополимеров	44
2.4.4 Гель-проникающая хроматография	45
2.4.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия	46
2.4.6. ИК-НПВО спектроскопия	46
2.4.7 ¹ H ЯМР спектроскопия	48

2.4.8 Термогравиметрический анализ.....	49
2.4.9 Ротационная вискозиметрия	49
2.4.10 Сканирующая электронная микроскопия	49
2.4.11 Рентгеноструктурный анализ в малых и больших углах.....	50
2.4.12 Изучение механических свойств волокон.....	51
Глава 3. Обсуждение результатов.....	52
3.1. Синтез сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола.....	52
3.1.1 Сополимеризация акрилонитрила и 1-винилимидазола по механизму обратимой передачи цепи	52
3.1.2 Классическая радикальная полимеризация в ДМСО	60
3.2. Циклизация в сополимерах акрилонитрила и 1-винилимидазола при нагревании в атмосфере аргона	69
3.2.1 Исследование циклизации в динамическом режиме нагревания	69
3.2.2 Исследование циклизации в изотермическом режиме нагревания	77
3.3. Термоокислительная стабилизация сополимеров акрилонитрила и 1- винилимидазола	81
3.3.1 Исследование термоокислительной стабилизации сополимеров в динамическом режиме нагревания	81
3.3.2 Исследование термоокислительной стабилизации сополимеров в изотермическом режиме нагревания	85
3.4. Формование волокна из расплава, структура и свойства полученных волокон	88
3.4.1 Реология расплавов сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола ...	88
3.4.2 Структура и механические свойства волокон	92
3.4.3 Термическое поведение волокон	104
Глава 4. Заключение.....	111
4.1. Основные итоги выполненного исследования.....	111
4.2. Выводы.....	113
4.3. Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы	114
Список литературы.....	116

Список сокращений

АБФ – акрилоилбензофенон

АК – акриловая кислота

АН – акрилонитрил

ВАц – винилацетат

ВБ – винилбромид

ВИМ – 1-винилимидазол

ВДХ – винилиденхлорид

ВХ – винилхлорид

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – N, N-диметилформамид

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

МА – метилакрилат

ММ – молекулярная масса

ММР – молекулярно-массовое распределение

ОПЦ-агент – агент обратимой передачи цепи

ОПЦ-полимеризация – полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации

ПАН – полиакрилонитрил

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТОС – термоокислительная стабилизация

УВ – углеродное волокно

УФ-облучение – ультрафиолетовое облучение

ЭВЭ – этилвиниловым эфиром

Введение

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 fotocувствительную 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 сомономера 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. Соплимеры 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 гелевой 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 ($M_w < 5 \times 10^4$, $D_M < 2.5$) 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 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 печатных публикациях, в том числе в 3 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.

Глава 1. Литературный обзор¹

1.1. Общие представления о проблеме получения волокон полиакрилонитрила из расплава

Благодаря уникальным механическим свойствам углеродное волокно (УВ) в настоящее время активно применяют не только в авиационной, космической и автомобильной промышленности, но и в медицине и электронике [1–7]. Углеродное волокно представляет собой материал, состоящий из тонких нитей (филаментов) диаметром 5 – 10 мкм и содержащий 95 – 99 % углерода [8]. Наиболее часто УВ получают из полимерных волокон. В качестве прекурсоров УВ обычно используют синтетические полимеры (полиэтилен, полипропилен и др.), мезофазные пеки, биополимеры, такие как целлюлоза или лигнин [9–22]. Тем не менее, наиболее часто в качестве прекурсоров УВ применяют сополимеры акрилонитрила (АН), которые обеспечивают высокий выход углерода (40 – 50 % от массы используемого полимера) по сравнению с другими прекурсорами УВ [10, 23–31]. В виду ограниченной растворимости ПАН в обычных органических растворителях, их получают радикальной полимеризацией в полярных органических средах (ДМСО, ДМФА и др.), концентрированных водно-солевых средах (NaSCN, ZnCl₂) или гетерофазной полимеризацией в воде [32–40]. Широкий выбор условий синтеза позволяет варьировать сомомеры разной функциональности [41–46] и регулировать молекулярно-массовые характеристики сополимеров [47–50].

Получение УВ из ПАН-прекурсора (сформованного волокна из раствора или расплава полимера) происходит в несколько стадий. Первой стадией является термоокислительная стабилизация (ТОС), когда при нагревании ПАН на воздухе протекает сложный процесс, включающий циклизацию нитрильных звеньев и ряд химических превращений, сопровождающихся поглощением кислорода и выделением воды, аммиака и синильной кислоты (рис. 1) [8, 10]:

¹ При подготовке данного раздела диссертации использована следующая публикация автора, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [31] 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. DOI: 10.3390/polym14235222.

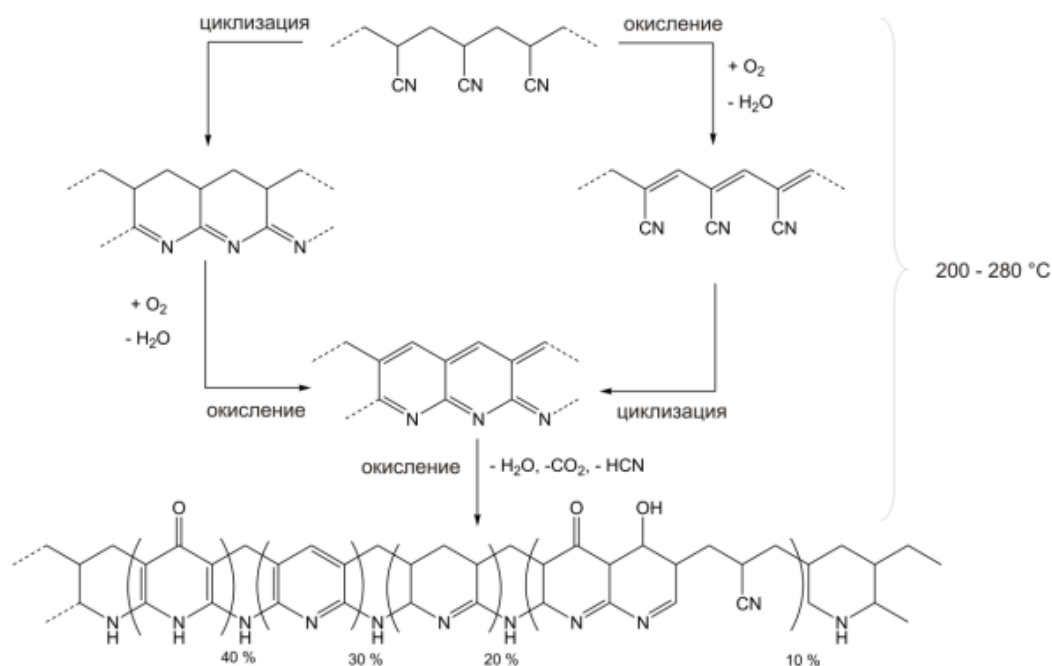


Рисунок 1. Схема термоокислительной стабилизации ПАН [10].

Для получения УВ стабилизированное волокно необходимо подвергнуть карбонизации и графитизации (рис. 2), которые проводят при более высоких температурах 500 – 1300 и 1300 – 2900 °С, соответственно [10].

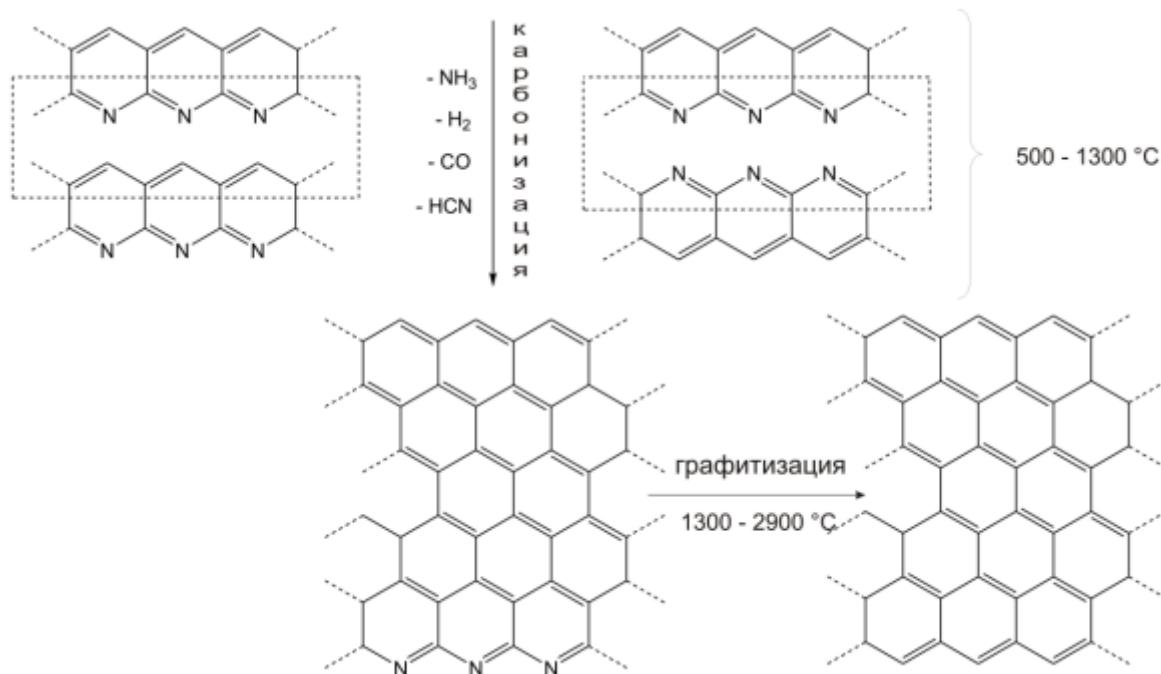


Рисунок 2. Схема получения УВ на основе ПАН [10].

Синтетические и природные волокна разного назначения часто получают формированием из расплава путем экструзии расплава полимера через фильеры

определенного размера с последующим охлаждением и отверждением экструдата. В процессе охлаждения волокна подвергают вытяжке, что приводит к небольшому уменьшению их диаметра и повышению прочностных характеристик [51, 52]. Технические аспекты формования из расплава разработаны для многих волокнообразующих полимеров и отражены в одном из недавних обзоров [53]. Основным экономическим выигрышем формования из расплава по сравнению с формованием из раствора является отсутствие растворителей, что позволяет исключить из технологического процесса ряда стадий: растворение полимера, осаждение волокна, сушка волокна, очистка и регенерация растворителя.

Однако сформовать волокно из расплава ПАН является сложной задачей. Это обусловлено тем, что переход в вязкотекучее состояние для ПАН происходит около 300 °С, что обусловлено наличием полярных нитрильных групп и их сильным межмолекулярным взаимодействием [54–56]. При более низкой температуре (~ 260 – 270 °С) протекает реакция циклизации, приводящая к образованию полимера лестничной структуры (рис. 3) и формированию черного неплавкого, негорючего и нерастворимого продукта, и переход полимера в расплав становится невозможным [57–60].

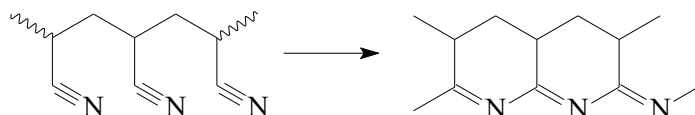


Рисунок 3. Схема реакции циклизации гомополимера АН [57-60].

Сочетание двух факторов – циклизации ниже 300 °С и перехода в расплав выше этой температуры затрудняют формование волокон ПАН из расплава и требуют особых приемов для уменьшения температуры текучести ниже температуры циклизации, которые сводятся к снижению взаимодействия нитрильных групп друг с другом. Формование волокна из раствора ПАН и его сополимеров ограничивается узким кругом растворителей, в которых эти полимеры растворимы [61]. В результате при получении волокон из ПАН возникает дилемма: какой метод выбрать – формование из раствора или из расплава? Первый распространен шире, т.к. формование ведут в более мягких условиях, но он требует регенерации растворителя и осадителя (если речь идет о мокром формовании). Другая проблема связана с тем, что концентрация прядильных растворов составляет

около 20 – 25 мас. %, и таким образом можно переработать сравнительно небольшое количество полимера. Для формования ПАН из расплава требуется снижение температуры текучести полимера, однако оно лишено недостатков формования из раствора.

Исследования реологии растворов и расплавов ПАН и его сополимеров, а также процессов их формования продолжают в течение более полувека. Заметных успехов в получении высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон удалось достичь на основе ПАН-прекурсоров, сформованных из раствора [62–64]. В этом случае можно использовать широкий спектр сомономеров разной функциональности. Согласно классификации, предложенной в патенте [65], такие сомомеры способны повышать 1) плотность волокна (виниловые мономеры, содержащие гидрофильные функциональные группы, такие как карбоксильная, сульфонильная или аминогруппа); 2) деформируемость волокна, его ориентацию и кристаллизацию (алкил(мет)акрилаты, винилацетат); 3) скорость стабилизации (виниловые кислоты и амиды); 4) проницаемость кислорода (алкилакрилаты с объемным заместителем). Прочностные характеристики углеродных волокон на основе расплавного ПАН-прекурсора существенно ниже [66–68]. Тем не менее, этот способ формования сохраняет свою привлекательность за счет сокращения себестоимости производства не только текстильных, но и углеродных волокон.

Уменьшения температуры текучести полимера можно добиться двумя способами: химическим и физическим. В первом случае в структуру ПАН необходимо ввести мономер и/или уменьшить молекулярную массу полимера, что понизит температуру текучести до приемлемого значения, во втором – следует использовать пластификатор [56]. На практике используются оба подхода или по отдельности, или в сочетании друг с другом. Если ПАН-прекурсор планируется использовать в качестве текстильных волокон, то задача решается указанными способами. Однако для производства углеродного волокна необходимо решить новую задачу: провести термоокислительную стабилизацию (ТОС) без плавления волокна. Способы получения расплавного ПАН одинаковы для текстильных волокон и прекурсора углеродных волокон, а реализация ТОС требует отдельного решения. Ниже будут описаны известные из литературы способы получения расплавного ПАН и углеродного волокна на его основе.

1.2. Химический подход к снижению температуры текучести полиакрилонитрила: выбор состава сополимера

Химический подход основан на включении в цепь ПАН звеньев других мономеров, которые будут нарушать регулярность цепи и приводить к переходу ПАН в вязкотекучее состояние до начала его циклизации. Вопрос заключается в выборе подходящего мономера и его количестве. При этом следует учесть, что для получения УВ с приемлемыми механическими свойствами в растворной технологии используют сополимеры ПАН с содержанием сомономера до 15 мол. % [42].

Первая информация о возможности перехода сополимеров ПАН в вязкотекучее состояние появилась в 1970 году Slade P.E. [69]. В последующем на примере сополимеров АН и винилацетата (ВАц) было установлено, что с ростом содержания ВАц в сополимере от 2.7 до 38.5 мас. % температура текучести падает с 306 до 81 °С, и сополимер способен перейти в вязкотекучее состояние, не подвергаясь циклизации [42].

Близкие результаты получены в работе [70] для сополимеров АН с содержанием ВАц от 0 до 5 мол. % и $M_w \sim 10^5$, полученных суспензионной полимеризацией. Установлено, что увеличение доли ВАц в сополимере линейно снижает температуру течения до 275 °С, а при добавлении воды можно снизить температуру течения до 102 °С. Автор на основании теории, предложенной Eby R.K. [71], вывел уравнения для прогнозирования температур течения как для сухих, так и для влажных сополимеров.

Влияние состава и природы сомономера на способность понижать температуру текучести ПАН обсуждается в работе [72] на примере сополимеров АН с ВАц, метилакрилатом (МА), этилвиниловым эфиром (ЭВЭ), винилбромидом (ВБ), винилхлоридом (ВХ) и винилиденхлоридом (ВДХ) близких молекулярных масс ($M_n \sim 55 \times 10^3$) и дисперсности $\bar{D}_M = M_w/M_n \sim 1.8$ разного состава, полученных радикальной полимеризацией при поддержании постоянного состава мономерной смеси (от 1.6 до 84.9 мас. %). Было проведено сравнение теоретической и экспериментальной температур текучести (T_T) для данных сополимеров и установлена корреляция между способностью сомономера снижать T_T и молярным объемом его бокового заместителя, который растет в ряду $VX < ВДХ < ВБ < ЭВЭ < ВАц$. Например, T_T для сополимеров АН и ВАц уменьшается от 176 до 140 °С при

увеличении содержания ВАц от 1.6 до 11.0 мас. %, для ВДХ от 173 до 150 °С при увеличении массовой доли ВДХ от 14.2 до 36.3 мас. %. Эффект влияния на T_g усиливается при переходе от сухих к влажным сополимерам. Авторы исследовали терполимеры АН – ВАц – ВБ, АН – ВАц – ВДХ, АН – ВБ – ВДХ и АН – МА – ВБ, а также четверные сополимеры АН – ВБ – ВДХ – ВАц и показали, что к сополимерам, состоящим из трех и более мономеров, применимы закономерности, полученные для бинарных сополимеров.

Таким образом, получить расплавный ПАН в принципе несложно. Для этого необходимо в достаточной мере нарушить последовательность звеньев АН, чтобы не образовывалась спиральная конформация цепи. Примером практической реализации химического подхода является работа [73], в которой сополимеры АН и ВАц (10 – 25 мол. %) с $M_n \sim (14 - 31) \times 10^3$, способные к переработке через расплав, использовали для инкапсулирования материалов с изменяемым фазовым состоянием.

1.2.1 Бинарные и тройные сополимеры акрилонитрила и метилакрилата

Алкилакрилаты, считающиеся нейтральными сомономерами для циклизации, привлекают внимание многих научных групп. Это связано с тем, что они не оказывают ускоряющего или ингибирующего воздействия на скорость циклизации, но участвуют в реакции передачи цепи, запуская циклизацию в другом месте той же или другой макромолекулы (рис. 4) [74].

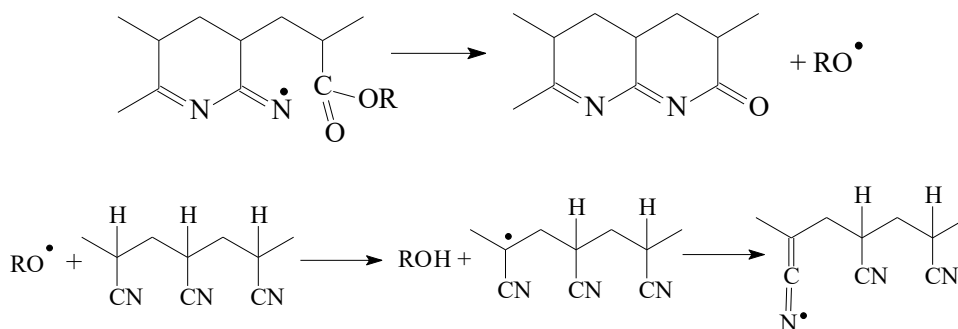


Рисунок 4. Схема реакции циклизации сополимера акрилонитрила и алкилакрилата [74].

Кроме того, они вызывают смещение начала процесса циклизации в сторону более высоких температур и уменьшают интенсивность экзо-эффекта циклизации и термоокислительной стабилизации из-за изменения структуры макромолекул [74]. При этом МА, обладает таким же сильным эффектом понижения температуры

текучести ПАН, как и ВАц. Поэтому наибольшую популярность получили бинарные и тройные сополимеры АН с МА, и уже с середины 1990-х годов компании начали публикацию патентов, посвященных таким полимерам [75, 76].

В попытках найти аналог коммерческому образцу компании “Barex” (сополимер с 65 мол. % АН, 25 мол. % МА и 10 мол. % эластомера (производитель не раскрывает природу мономера), сохраняющего стабильный расплав в течение 30 мин при 180 °С) научная группа из Политехнического института в Вирджинии в работе [77] исследовала комплексное влияние МА на термическое и реологическое поведение сополимеров акрилонитрила. Авторы синтезировали сополимеры АН с содержанием от 2 до 15 мол. % МА в растворе ДМФА и в воде (осадительная полимеризация). Температура стеклования сополимера последовательно снижалась с увеличением доли МА в сополимере, что свидетельствует о нарушении дальнего порядка и увеличении аморфной части сополимера. Показано, что при 220 °С сополимеры с содержанием меньше 10 мол. % МА не переходят в состояние расплава, несмотря на низкую ММ ($M_n \sim 20 \times 10^3$). Таким образом, это количество сомономера является критическим для перевода ПАН в вязкотекучее состояние, т.к. его время жизни очень мало, и циклизация развивается достаточно быстро. Сополимеры с 10 и 15 мол. % МА образовывали стабильные расплавы при этой же температуре, а максимально возможная M_n для их перехода в расплав составляла 50×10^3 и 100×10^3 , соответственно. Существенного снижения динамической вязкости и различия между модулем накопления G' и модулем потерь G'' при переходе от 10 к 15 мол. % МА в сополимере не наблюдалось. Несмотря на это, авторы сделали вывод, что для получения расплавного ПАН оптимальное содержание в сополимере 10 – 15 мол. % МА.

В продолжение данного исследования, в работе [78] авторы подробно рассмотрели влияние параметров реакции на получение потенциальных прекурсоров УВ из сополимеров АН с метилакрилатом. Эти исследования поставили ряд новых вопросов: какую роль играют распределение мономерных звеньев, композиционная неоднородность и ММР сополимера в переходе сополимеров АН в вязкотекучее состояние?

Такое исследование было проведено в работе [77]. Однако и оно не ответило на поставленные вопросы, а лишь констатировало ряд положительных находок.

Авторы использовали бинарные сополимеры трех типов: полученных полимеризацией в растворе ДМСО, осадительной полимеризацией в воде и суспензионной полимеризацией. Оказалось, что диапазоны составов и ММ, при которых эти сополимеры образуют устойчивые расплавы при 220 °С, разные и зависят от метода синтеза сополимеров. Это связано с разной реакционной способностью мономеров в гомо- и гетерофазной полимеризации. Например, в ДМСО константы сополимеризации АН и МА составляют $r_{АН} = 1.22 - 1.29$, $r_{МА} = 0.61 - 0.96$ [79], а в воде – $r_{АН} = 0.83$, $r_{МА} = 1.17$ [73]. Кроме того, это влияет и на ширину ММР образующихся сополимеров. В работе [77] изменялись все параметры одновременно: состав, неоднородность сополимера по составу, его ММ и ММР. Однако анализ результатов работы [78] позволяет сделать вывод о том, что основными факторами, кроме состава сополимера, влияющим на вязкость расплава, являются ММ и ММР сополимера. Увеличение доли высокомолекулярной фракции приводит к заметному росту вязкости и сужению температурного интервала стабильности расплава.

В попытке создать пригодные для переработки через расплав ПАН-прекурсоры, в работе [80] рассмотрены сополимер АН/МА (85/15 мол. %, $M_n = 26.5 \times 10^3$ и $\bar{D}_M = 2.5$) и два терполимера АН/МА/акрилоилбензофенон (АБФ) (85/14/1 мол. %, $M_n = 16.3 \times 10^3$ и $\bar{D}_M = 1.7$; $M_n = 22.0 \times 10^3$ и $\bar{D}_M = 1.9$). Установлено, что с увеличением температуры переработки для сополимера АН/МА происходит вначале снижение динамической вязкости, а по достижению критической температуры равной 268 °С – ее увеличение, что свидетельствует об ускорении реакции циклизации и невозможности дальнейшей переработки сополимера в расплав. Оптимальной температурой переработки полимера авторы считают 200 – 220 °С, при которой реакция сшивания идет достаточно медленно для получения ПАН-прекурсора. Введение АБФ в состав сополимера необходимо для предотвращения растекания и потери ориентации волокон при последующей термоокислительной стабилизации, т.е. для увеличения скорости сшивки под действием ультрафиолетового (УФ) облучения. Для терполимеров наблюдались схожие тенденции реологического поведения, однако увеличение динамической вязкости наблюдалось уже при 260 °С ($M_n = 16.3 \times 10^3$) и 252 °С ($M_n = 22.0 \times 10^3$), что коррелирует с их ММ.

В работе [73] исследовали серию образцов АН/МА 85/15 мол. %, полученных в условиях осадительной полимеризации в воде при температурах 20 ($M_n = 73.9 \times 10^3$ и $\bar{D}_M = 2.2$), 30 ($M_n = 53.6 \times 10^3$ и $\bar{D}_M = 2.0$) и 40 °С ($M_n = 84.0 \times 10^3$ и $\bar{D}_M = 1.4$). Показано, что состав сополимера чувствителен к температуре реакции за счет изменения констант сополимеризации, а состав сополимера, полученного при 30 °С, близок к исходному составу реакционной смеси. Методом ДСК исследованы температуры стеклования, текучести и деструкции. Волокна со средним диаметром 120 ± 20 мкм формовали из расплава в интервале температур 200 – 220 °С. Плохую формуемость продемонстрировал сополимер с наиболее высокой ММ, полученный при 40 °С. Механические характеристики волокон из сополимеров, синтезированных при 20 и 30 °С, составили: предел прочности 2.68 и 3.73 сН/дтекс и разрывное удлинение 27.9 и 28.9 % соответственно. Волокна с такими характеристиками хорошо конкурируют с промышленными образцами компании “Amlon”, полученных растворным формованием (2.5 сН/дтекс).

В работах [81–83] описано применение расплавного ПАН на основе сополимеров АН с 15 мол. % МА и $M_n \sim (20 - 40) \times 10^3$, синтезированных осадительной и эмульсионной полимеризацией для получения полых волокон с пределом прочности на разрыв 16 сН/дтекс, разрывным удлинением 18.7 % и модулем упругости 3 ГПа [81], пленок, содержащих микроинкапсулированный материал с изменяемым фазовым состоянием [82] и мембран [83]. Формование волокон, пленок и мембран вели при 200 – 210 °С.

Сочетание способности к формованию и повышение предельного кислородного индекса сополимера добились в работе [84] путем использования фосфорсодержащего сомономера – диметилфосфометилакрилата. Осадительной сополимеризацией в воде были получены двойные и тройные (с МА) сополимеры с $M_n \sim (35 - 55) \times 10^3$ и $\bar{D}_M \sim 5$ с мольной долей фосфорсодержащего мономера 5 – 7 %, предельный кислородный индекс которых составил 22 – 26 вместо 17 – 18, характерного для ПАН [85]. ТОС сополимеров протекала в интервале температур 239 – 255 °С, в связи с чем для дополнительного понижения температуры текучести сополимеров добавляли 22.5 мас. % пропиленкарбоната (последний удалялся после формования промывкой водой). Формование при 175 °С позволило получить

волокна с прочностью 195 МПа, модулем Юнга 5.2 ГПа и разрывным удлинением 19 %.

В ряде патентов [76, 86–89] также предлагается использовать сополимеры АН с различными алкилакрилатами, в частности с метилакрилатом. Для получения сополимера, пригодного для формования волокна из расплава, предлагается широкий интервал содержания сомономера – от 0.6 до 64.5 мол. %, однако наиболее предпочтительное содержание алкилакрилата остается в пределах 10 – 15 мол. %. Кроме того, предлагается использовать сополимеры с $M_n \sim 10^5$ и $D_M \sim 1.5$, что позволяет получать достаточно стабильные во времени расплавы при 180 – 220 °С, и волокна, характеризующиеся приемлемыми механическими свойствами. В патентах [87, 89] описаны оптимальные температурные и временные интервалы стабилизации, карбонизации и графитизации для волокон из таких сополимеров. Варьирование температуры и времени процесса зависит от исходного состава сополимера, однако общие закономерности согласуются с литературными данными [10, 31].

Однако пригодны ли такие сополимеры в качестве прекурсоров углеродных волокон? Для этого скорость ТОС полученных волокон должна быть достаточно высокой, чтобы не произошло их плавление. Для сополимеров с $M_n = (110 - 130) \times 10^3$, $D_M = 2.2 - 2.8$ и содержанием МА 10 – 15 мол. % переход в расплав наблюдается при 250 °С, но его стабильность не превышает 4 мин. При повышении температуры на 10 °С стабильность расплава еще ниже, а циклизация завершается примерно за 30 мин [81]. Соплимеры АН и МА более низкой ММ ($M_n \sim 20 \times 10^3$) переходят в вязкотекучее состояние при более низких (на 40 – 50 °С) температурах, но длительность ТОС при 220 °С составляет около суток, и волокна успевают расплавиться [82]. Для сокращения продолжительности ТОС в сополимер вводили малое количество (1 – 5 мол. %) третьего мономера – ускорителя циклизации, в качестве которого использовали итаконовую, метакриловую и акриловую кислоты, а также акриламид. Терполимеры, содержащие ~ 13 мол. % МА, не более 3 мол. % итаконовой кислоты или 4 мол. % акриламида, акриловой или метакриловой кислот, сохраняли устойчивые расплавы при 200 °С. При повышении температуры до 220 °С вязкость расплавов терполимеров росла, а скорость увеличения вязкости

изменялась в ряду мономеров-ускорителей: итаконовая кислота > акриламид > метакриловая кислота > акриловая кислота.

Аналогичная идея использования сомономера-ускорителя описана в работах [81, 90, 91] на примере тройного и двойного сополимера АН, МА и диметилитаконата. Терполимер АН, МА и диметилитаконата с содержанием АН 80 – 90 мол. % образует устойчивый расплав при температурах 175 – 210 °С, а полученное из него белое волокно характеризуется удельной разрывной прочностью 1.5 – 3.5 г/ден и разрывным удлинением 10 – 30 % [90]. Исследование термического поведения тройных сополимеров с $M_n = (65 - 110) \times 10^3$, $D_M = 1.7 - 3.0$ и содержанием диметилитаконата 8.4 – 11.1 мол. % и МА 1.8 – 3.0 мол. %, показало, что при 230 °С циклизация полностью завершается за ~ 40 мин, а при 260 °С – за 10 мин [91]. Циклизация двойных сополимеров с $M_n = (40 - 60) \times 10^3$, $D_M = 1.1 - 1.7$ и содержанием от 5 до 15 мол. % диметилитаконата при 260 °С завершалась за 3.5 – 4 мин. Соплимер переходил в вязкотекучее состояние при 190 °С при максимальном содержании диметилитаконата и 200 °С при 10 мол. % диметилитаконата. При дальнейшем повышении температуры стабильность расплава заметно понижалась за счет начала реакции циклизации [81]. Бóльшая плавкость сополимеров с диметилитаконатом по сравнению с сополимерами АН и МА может быть вызвана, вероятно, большим молярным объемом двух боковых заместителей итаконата, нарушающим регулярность цепи ПАН. Несмотря на перспективность использования сомономеров, смещающих начало циклизации в область низких температур, информация о механических характеристиках как волокна из расплавного ПАН, так и конечного углеродного волокна практически отсутствует.

1.2.2 Бинарные сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола

В настоящее время все больше привлекает к себе внимание другой потенциальный сомономер – 1-винилимидазол (ВИМ) [81, 92–97]. Полимеризацию сополимеров АН и ВИМ проводят в типичных для ПАН растворителях – ДМФА или ДМСО, т.к. в воде ВИМ и его гомополимер хорошо растворимы [98–102]. В одной из первых работ [103] описана кинетика сополимеризации данной мономерной пары в растворе бензола, т.е. осадителе для сополимера. Показано, что на начальных конверсиях (до 10 %) увеличение концентрации ВИМ в исходной смеси от 40 до 60 мол. % приводит к образованию сополимера того же состава, что и исходная смесь

мономеров. Состав сополимера зависит от исходной концентрации мономеров в реакционной смеси и изменяется от случайного к чередующемуся, что коррелирует с константами сополимеризации $r_{\text{АН}} = 0.094 - 0.15$ и $r_{\text{ВИМ}} = 0.22 - 0.24$.

В работе [81] были описаны волокна, полученные из расплава сополимеров АН и ВИМ, содержащих 12 и 18 мол. % ВИМ, однако их механические свойства авторы не приводят. Было установлено, что увеличение доли ВИМ в сополимере приводит к снижению не только температуры стеклования (при переходе от 13 до 19 мол. %, она понижалась от 117 до 93 °С), но и к уменьшению вязкости формуемого расплава. Термоокисленное волокно представляло неплавкий, нерастворимый продукт темно-коричневого цвета. На основании реологических испытаний и их способности к ТОС авторы посчитали, что содержание в сополимере 12 мол. % ВИМ является оптимальным.

В работе [82] на примере сополимеров АН и ВИМ с содержанием последнего 18 мол. % были пройдены все этапы получения УВ: формование из расплава, ТОС и карбонизация. Расплавные волокна характеризовались пределом прочности 300 – 490 МПа и модулем упругости 90 – 110 ГПа, стабилизированные – 750 – 975 МПа и 130 – 160 ГПа, карбонизированные – 1.45 ГПа и 156 ГПа. Следовательно, УВ на основе расплавов сополимеров АН и ВИМ могут найти широкое применение в областях, где не требуется высокая прочность или модуль упругости.

1.2.3 Сополимеры акрилонитрила с другими сомономерами

Повышения термостойкости волокон на основе ПАН можно добиться при использовании в качестве сомономера стирола [52, 103, 104]. Стирол за счет объемной фенильной группы блокирует реакцию циклизации нитрильных групп, что способствует повышению термической стабильности сополимера [105]. Сополимер, полученный суспензионной полимеризацией, характеризовался $M_n = 46 \times 10^3$ и $\bar{D}_M = 3.0$, однако его состав в работе не раскрыт [103]. На его основе были получены волокна при использовании 28 мас. % глицерина и 2 мас. % гликоля. Температура текучести сополимера составляла 231 °С, а циклизация начиналась выше 290 °С в атмосфере азота и выше 260 °С на воздухе. Волокна характеризовались средним диаметром от 65 до 180 мкм и правильным круглым сечением, однако на основании литературных данных авторы сделали вывод, что

такие волокна не пригодны для проведения термоокислительной стабилизации за счет их большого диаметра.

Другим способом придания ПАН способности к переработке через расплав является его сополимеризация с метакрилонитрилом (МАН) [91]. Полиметакрилонитрил в отличие от ПАН легко плавится, поэтому сополимеризация МАН и АН способна решить проблему плавкого ПАН. Такие сополимеры с мольной долей АН от 20 до 95 % получают эмульсионной радикальной сополимеризацией при поддержании постоянным состава мономерной смеси и с использованием регулятора ММ (передатчика). Мембраны, сформованные из расплава сополимеров при 235 °С, обладают высокими барьерными свойствами.

1.3. Физический подход к снижению температуры текучести полиакрилонитрила: пластификация

Альтернативным решением является пластификация. Введение пластификатора приводит к понижению температуры течения, поэтому данный подход пригоден как для получения текстильных волокон, так и для прекурсоров УВ. В случае текстильных волокон пластификатор удаляется на стадии сушки волокна, что может обеспечить экономический выигрыш по сравнению с формованием из раствора. В случае прекурсора УВ – удаление пластификатора приведет к росту температуры текучести полимера, и при циклизации волокно сохранит свою форму.

1.3.1 Использование воды в качестве пластификатора

Впервые эффект понижения температуры плавления при добавлении к ПАН растворителей – ДМФА или γ -бутиролактона был обнаружен методом дилатометрии и описан в работе [55]. Позже было показано, что метод ДСК позволяет определять температуру плавления ПАН и изучать влияние растворителей на ее понижение [70, 72, 106]. Особое внимание как пластификатор заслуживает вода – осадитель для ПАН, которая обладает свойством понижать температуру текучести ПАН и сополимера АН с ВАц [72, 106]. Это наглядно проиллюстрировано в работе [106] на примере ПАН и двух сополимеров. Авторы показали, что в инертной атмосфере при высоких скоростях сканирования (80 и 160 °С/мин) на кривых ДСК ПАН проявляется слабый эндотермический пик плавления с максимумом в области температур 345 – 360 °С, после чего наблюдается интенсивный экзотермический

пик, отвечающий циклизации. Для сополимера АН и акриловой кислоты (3.3 мол. %) термограмма смещается в область низких температур и эндотермический пик не наблюдается ни при каких условиях, а для терполимера АН, ВАц (7 мол. %) и метилсульфоната натрия (0.3 мол. %) – наоборот, термограмма смещается в область высоких температур, и максимум эндо-эффекта наблюдается при 307 °С. В присутствии равного по массе к полимеру количества воды интенсивный эндо-эффект у ПАН наблюдается при 184 °С, у терполимера – при 157 °С, но для сополимера АН и АК он не регистрируется. Аналогичные исследования влияния воды на температуру текучести (плавления) (со)полимеров АН описаны в работах [70, 72]. Температура плавления ПАН понижается от 320 до 185 °С с ростом содержания воды от 0 до 35 мас. %, а дальнейшее увеличение количества воды никак не влияет на температуру плавления. Этот же эффект вода оказывает и на сополимеры АН. Так, для сополимера АН и ВАц (~ 2 мол. %) температура плавления составляет ~ 285 °С, а при добавлении 67 мас. % воды она понижается до ~ 165 °С [70]. Авторы определили зависимость температуры плавления сополимеров АН от мольной доли ВАц в сополимере и показали, что можно оценить температуры плавления $T_{пл(ПАН)}$ “сухого” (1) и $T_{пл(ПАН/вода)}$ “влажного” (2) сополимеров произвольного состава (x_i) на основании модели полукристаллического полимера, содержащего дефекты, например, звенья сомономеров:

$$\frac{1}{T_{пл(ПАН)}} = \frac{1}{T_{пл,0(ПАН)}} + \sum_{i=1}^{n-1} k_i x_i \quad (1)$$

$$\frac{1}{T_{пл(ПАН/вода)}} = \frac{1}{T_{пл,0(ПАН/вода)}} + \sum_{i=1}^{n-1} k_i x_i, \quad (2)$$

где $T_{пл,0(ПАН)} = 617$ К, $T_{пл,0(ПАН/вода)} = 456.8$ К, x_i – мольная доля мономера i , n – количество сомономеров (2 – сополимер, 3 – терполимер и т.д.), k_i – константа понижения температуры плавления. Последняя составляет 3.37×10^{-3} К⁻¹ для МА и 3.34×10^{-3} К⁻¹ для ВАц [106].

В последующем авторы начали активно использовать и другие растворители или их смеси для пластификации ПАН и получению расплавленного ПАН и его сополимеров. Вода как пластификатор ПАН, понижающий его температуру плавления, была впервые описана в конце 1970-х [107]. Наряду с понижением температуры плавления, происходит снижение вязкости расплава и подавление циклизации за счет взаимодействия нитрильных групп с молекулами воды [70, 72].

Важным фактором при разработке расплавного ПАН с использованием воды является ее количество. Считается, что вода способна гидратировать нитрильные группы, и что она полностью смешивается с ПАН. При этом избыточная вода, т.е. та, которая остается после достижения полной гидратации нитрильных групп, выделяется в отдельную фазу. Исследованиям взаимодействия воды с (со)полимерами АН и поиску ее оптимального содержания для получения расплавного ПАН посвящено большое количество публикаций, начатых в 1970-х г.г. и продолжающихся уже в 21 веке. Так, в 1980-х г.г. было показано, что области полного смешения ПАН с водой и фазовое состояние ПАН зависят от температуры и содержания воды в системе, что наглядно отражает диаграмма состава (рис. 5) [108]. Область 1 фазовой диаграммы отвечает одной жидкой фазе, в которой расплавленный ПАН полностью смешивается с водой; область 2 – двум фазам, в которых сосуществуют расплав (ПАН и вода) и избыточная вода. Область 3 соответствует одной фазе смеси ПАН с водой, не перешедшей в расплав, а область 4 – двум фазам – “твердому сплаву” ПАН с водой и избыточной воде. Диаграммы для сополимеров АН с водой аналогичны за исключением того, что расплавленный сополимер полностью смешивается с водой при других значениях температуры и содержания воды [109].

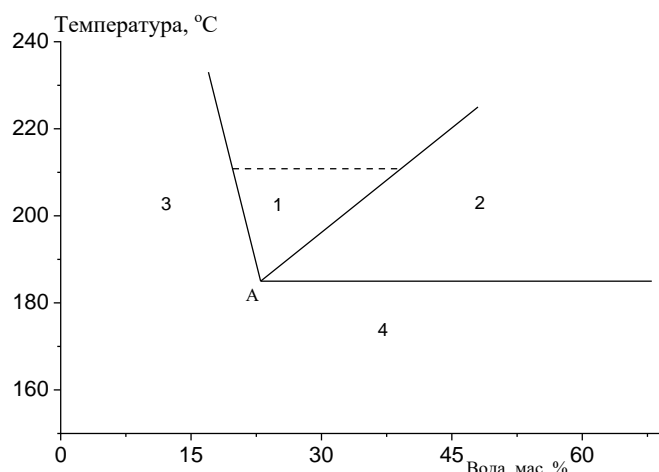


Рисунок 5. Фазовая диаграмма ПАН и воды [107].

Суспензия ПАН с $M_n = 60 \times 10^3$, содержащая 81 мас. % воды, легко подвергается экструзии при 150 °C и высоком давлении (1260 кг/см²) [110]. Содержание воды можно уменьшить до 30 мас. %, но в отсутствие воды ПАН не переходит в расплав даже при более высоком давлении. Аналогичного результата можно добиться и для сополимеров с содержанием АН не менее 85 %, а воду

заменить на глицерин, спирты, эфир и т.д. При экструзии окраска волокон частично изменяется с белой на желтоватую, что указывает на частичную циклизацию нитрильных звеньев. В другой работе волокно получили из 25 мас. ч. сополимера АН и ВАц (7 мол. %), характеризующегося $M_n = 110 \times 10^3$, с 0.5 мас. ч. натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и 300 мас. ч. воды при 202 °С (область 2 на рис. 5) [111].

В серии работ [112–115] изучена термостабильность гидратированного расплава коммерческого сополимера АН и ВАц (12 мас. %) фирмы “Tae Kwang Industrial Co” (Корея). Температура текучести сополимера с $M_n = 88 \times 10^3$, равная 270 °С, быстро понижается при добавлении воды и достигает постоянного значения 156 °С при ~ 23 мас. % воды. При отжиге расплава сополимера с 23 мас. % воды при температурах 160 – 180 °С, температура текучести растет с увеличением продолжительности отжига и тем быстрее, чем выше температура отжига, а вязкость понижается с течением времени независимо от температуры [112]. Дополнительного понижения T_t можно достичь введением малого количества этиленкарбоната. При суммарной массовой доле пластификаторов 23 % повышение содержания этиленкарбоната от 0 до 12 % приводит к уменьшению T_t до ~ 140 °С. Близкий эффект оказывает этиленкарбонат, который добавляют к сополимеру с 23 мас. % воды: 10 мас. % этиленкарбоната уменьшает T_t до 135 °С. Однако в первом случае индекс течения расплава падает с ростом содержания этиленкарбоната, а во втором – растет [113]. Аналогичный эффект понижения T_t гидратированного сополимера (23 мас. % воды) вызывает добавление ДМФА: 10 мас. % ДМФА снижает T_t до ~ 135 °С [114]. Однако, если к сополимеру добавить гидрофильный полимер, такой как полиакриловая кислота, поливиниловый спирт, полиэтиленоксид, то эффект понижения T_t ПАН происходит за счет частичной потери воды на гидратацию гидрофильных полимеров. Этот же авторский коллектив изучил поведение гидратированных расплавов ПАН и сополимеров АН и МА, в которых мольную долю МА варьировали от 3.6 до 16.5 % [115]. Температура текучести полимеров, содержащих 50 мас. % воды, понижалась от 184 °С (ПАН) до 133 °С (сополимер с 10.2 мол. % МА), а в случае сополимера с 16.5 мол. % МА пик плавления не регистрировался.

Очевидно, что содержание воды в расплаве можно варьировать в широких пределах. Для того, чтобы определить ее оптимальное количество, необходимо оценить количество воды, которое гидратирует нитрильные группы полимера до заданной степени при выбранной температуре [116]. Этот подход, основанный на сочетании ДТА и Рамановской спектроскопии, был применен для получения расплавного волокна из ПАН, двойных и тройных сополимеров АН. Например, формование терполимера АН (87.6 – 93.6 мол. %), МА (6 – 12 мол. %) и стиролсульфоната натрия (0.4 мол. %) из расплава проводили при массовом отношении полимера и воды, равном 100 : 25, в интервале температур 171 – 180 °С и при давлении ~ 70 кг/см². В результате было получено волокно со структурой ядро-оболочка, содержащее большое количество пустот и продольных борозд. Улучшить морфологию волокон удалось путем добавления к сополимеру со-растворителя – глицеролстеарата [117]. Вместо ПАН использовали терполимер, содержащий АН (80 – 95 мас. %), гидрофобный сомономер (алкил(мет)акрилат, стирол и т.п., 4–19 мас. %) и гидрофильный сомономер (гидроксиалкил(мет)акрилат, 1 – 10 мас. %). Волокно получали экструзией терполимера в смеси с глицеролстеаратом и водой при 171 °С и давлении 1.54 кг/см². В качестве еще одного примера можно привести сополимер АН и ВАц (12 мас. %), расплав которого с 23 мас. % воды и 5 мас. % этиленкарбоната подвергали экструзии при 150 °С [114]. При этом получали волокна с плотностью 1.15 г/см³, что меньше, но сопоставимо с плотностью акриловых волокон, получаемых формованием из раствора. Меньшая плотность указывает на пористую структуру образующихся волокон. Полученные волокна характеризовались прочностью на разрыв 35 сN/dtex и модулем упругости 430 сN/dtex для расплава в отсутствие этиленкарбоната и с прочностью на разрыв 40 сN/dtex и модулем упругости 540 сN/dtex для расплава в присутствии этиленкарбоната. В работах [118, 119] описано получение плексонитей путем экструзии дисперсии двойных сополимеров АН (25 – 45 мас. %) и воды (область 2 на рис. 5) при давлении 35 – 105 кг/см² и высоких температурах (240 – 290 °С) для быстрого удаления воды из волокон. Плексонити состояли из волокон нерегулярной формы, переплетенных друг с другом и образующих сетку. В патенте [120] описано получение волокон со структурой ядро-оболочка, в которых полимер был частично циклизован, из смеси расплавного ПАН с водой. Таким образом, во всех этих работах наблюдалось общее

нежелательное явление: неконтролируемая диффузия воды при формировании волокна. Из этого следует, что для уменьшения количества возможных дефектов в волокне и предотвращения образования морфологии ядро-оболочка, необходим контроль за скоростью испарения воды, температурой и усадкой волокна. Это было реализовано в работах [121–123]. Контролируемое испарение воды из экструдата осуществляли, поддерживая необходимый уровень влажности в зоне отверждения волокна; температуру выбирали в интервале между минимальной температурой расплава (точка А на рис. 5) и температурой стеклования полимера, чтобы обеспечить необходимую кратность вытяжки волокна [109]. Вытяжку волокна осуществляли в несколько стадий, постепенно наращивая ее кратность и доводя значение до ~ 25 и выше [109, 122]. После этого высоко ориентированные волокна высушивали для полного удаления воды [122].

Очевидно, что после удаления воды температура текучести полимера возрастет и превысит температуру начала циклизации полимера. Тогда можно ожидать, что такие волокна можно подвергать ТОС без плавления, а затем и карбонизации для получения УВ. Впервые УВ на основе расплавленного пластифицированного ПАН описаны в работе [109]. Авторы не раскрывают химический состав сополимеров, ограничиваясь информацией, что в четырех образцах массовая доля сомономера составляет 7 %, а еще в двух – 3 %. Все сополимеры имеют различную ММ, лежащую в диапазоне $M_n = (0.7 - 2.5) \times 10^5$. Кратность вытяжки белого волокна в пяти образцах составляла ~ 2 и в одном – около 19. Все волокна характеризовались напряжением при разрыве ~ 3 МПа и модулем Юнга около 100 ГПа. Волокна с содержанием сомономера 7 мас. % подвергали трехступенчатой стабилизации при температурах 220, 250 и 270 °С, а с меньшим содержанием сомономера – при 260, 280 и 290 °С. Стабилизированные волокна имели неоднородную структуру. Тем не менее после карбонизации при 1200 °С были получены углеродные волокна с приемлемыми характеристиками: прочностью 2.5 ГПа и модулем упругости 170 – 215 ГПа. Таким образом, смесь расплавленного ПАН и воды можно использовать для получения прекурсора углеродных волокон.

1.3.2 Использование органических растворителей или их смесей с водой

Несмотря на то, что использование воды как пластификатора привлекательно с точки зрения экономики и экологии, в последние годы вырос интерес к

пластификаторам на основе органических растворителей, таких как 2-этил-2-оксазалин, N-метилпирролидон, ДМФА, адипонитрил и ацетонитрил и др., и их смесей с водой. В работе [124] провели указанные растворители (сопластификаторы) использовали для понижения температуры текучести сополимера АН и МА (4.4 мол. %) с $M_n = 123 \times 10^3$ и $\bar{D}_M = 1.9$. Авторы показали, что по способности понижать T_T сополимера, содержащего воду, со-пластификаторы располагаются в ряду: N-метилпирролидон \approx ДМФА < адипонитрил < ацетонитрил. В отличие от них, 2-этил-2-оксазалин повышает T_T сополимера. Однако по способности поддерживать устойчивость расплава ацетонитрил и адипонитрил меняются местами (рис. 6). Температура текучести смесей сополимер/сопластификатор/вода составляет 136, 134 и 142 °С для систем адипонитрил/вода = 15/15 мас. %, ацетонитрил/вода = 15/15 и 10/20 мас. %, соответственно. Стабильность расплавов при 180 и 190 °С сохраняется около 4 ч, после чего резко понижается, причем в случае ацетонитрила сильнее. Логарифмические зависимости вязкости от скорости сдвига при постоянной температуре (170 – 190 °С) линейные в диапазоне скоростей сдвига $10^2 - 10^4 \text{ с}^{-1}$.

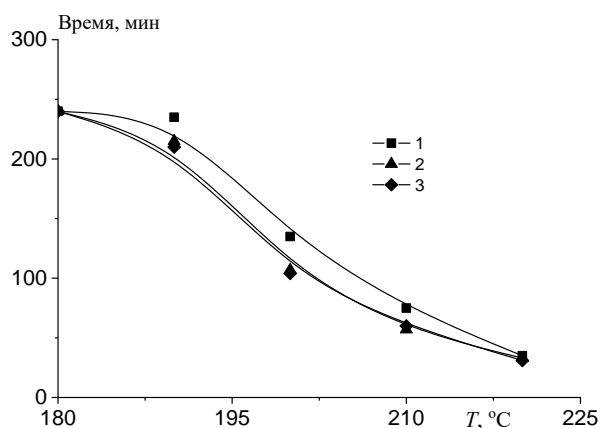


Рисунок 6. Зависимость времени начала экзотермической реакции циклизации (по данным ДСК) от температуры (T) расплава сополимера АН и МА. Массовое содержание воды 15 (1, 2) и 20 % (3), со-пластификатора 15 (1, 2) и 10 % (3); со-пластификатор: адипонитрил (1) и ацетонитрил (2, 3). По данным работы [124].

Эти исследования были продолжены в работах [125–127] с использованием того же сополимера. Анализ системы сополимер/ацетонитрил/вода, в которой изменяли соотношение ацетонитрила и воды, показал, что оптимальным является отсутствие ацетонитрила, т.е. использование смеси сополимер/вода (30 мас. %). В

этом случае наблюдается минимальная вязкость расплава и его высокая стабильность при 180 °С [125]. Несколько удивляет, что в изотермических условиях циклизация сополимера АН и МА происходит уже при 180 °С, что наводит на мысли о том, что сополимер, полученный суспензионной полимеризацией мог содержать остаточный инициатор, который и вызывал циклизацию при достаточно низкой температуре. В работе [126] вместо ацетонитрила использовали этанол, который, как и вода, является осадителем для ПАН. Авторы наблюдали схожие закономерности, что и для ацетонитрила, и показали, что волокна, сформованные в отсутствие добавки спирта или ацетонитрила, более дефектные за счет образования микропор. Как уже обсуждалось выше, эту проблему можно решить другим способом – контролируя скорость диффузии воды при сушке волокна.

Другим популярным пластификатором для понижения T_g ПАН является глицерин [128–130]. В работе [128] описан сополимер АН и ВАц (6 мас. %) с $M_n = 138 \times 10^3$, пластифицированный глицерином. Введение 30 мас. % глицерина понизило T_g сополимера от 290 до 217 °С, т.е. его эффективность по сравнению с водой существенно ниже. Пластификацию глицерином применили для аналогичного сополимера меньшей ММ ($M_n = 45 \times 10^3$), но усложнив процесс [129]. Вначале сополимер смешивали с 28 мас. % глицерина и 2 мас. % добавок, описанных в патенте [130], подвергали экструзии при 200 – 220 °С и измельчали полученное волокно. Затем измельченный экструдат помещали во второй экструдер и повторяли процесс получения расплавленного волокна. Конечное волокно имело пористую структуру. Согласно данным ИК-спектроскопии, процессы ТОС в волокнах начинались выше 240 °С. К сожалению, авторы не приводят данных о наличии/отсутствии остаточного глицерина. Поэтому пока нет оснований для вывода о его перспективности для получения расплавленного ПАН. Еще одну попытку применить глицерин осуществили в работе [95] для сополимера АН с 1-винилимидазолом (21 мол. %) и тетраполимером АН, ВИМ (2.5 мол. %), МА (14.9 мол. %) и акриловой кислоты (3.1 мол. %) с ММ в интервале $(30 - 60) \times 10^3$. Волокно формовали при 180 °С и затем дополнительно вытягивали при 150 °С. Увеличение диаметра капилляра, уменьшение скорости сдвига и отношения длины капилляра к диаметру повышало стабильность экструдата; оптимальными оказались следующие параметры: диаметр капилляра 1.2 мм, его длина 6 мм и скорость сдвига 35.4 с^{-1} .

Однако полученные волокна оказались хрупкими и предельные значения прочности составили 50 и 35 МПа для двойного и четверного сополимера. После добавки 15 мас. % глицерина вязкость расплава существенно понизилась, а его стабильность повысилась. Волокна имели пористую структуру и содержали остаточный глицерин, что отразилось на их механических характеристиках. Прочность на разрыв до вытяжки составила 230 и 260 МПа для бинарного и четверного полимера, а после вытяжки 379 и 369 МПа, значение модуля Юнга не приведено.

В качестве пластификатора можно использовать пропиленкарбонат [131]. ПАН растворяется в пропиленкарбонате при 130 – 150 °С. При массовом отношении ПАН ($[\eta] = 1.5$ дл/г в ДМФА) и пропиленкарбоната 50 : 50 расплав сохраняет свою устойчивость до 220 °С, что позволяет подвергнуть его экструзии. При этом не требуется поддерживать высокое давление, как это происходит при использовании воды. Однако после охлаждения волокна требуется дополнительная очистка от пропиленкарбоната, который обладает высокой температурой кипения и остается в волокне после формования. Недавно появилось сообщение об использовании пропиленкарбоната для пластификации сополимеров АН и МА, полученных осадительной полимеризацией [132]. Авторы варьировали сразу несколько параметров: состав сополимера (6.4 – 13.3 мол. % МА), M_n ((19 – 47)×10³) и дисперсность D_M (2.1 – 4.0). Наилучшие результаты показал сополимер, содержащий 8.1 мол. % МА с $M_n = 34 \times 10^3$, который в присутствии 22 мас. % пропиленкарбоната плавился и был подвергнут экструзии при 175 °С. Поскольку пластификатор не летучий, то был разработан способ его удаления из волокна путем обдува горячим воздухом, затем погружения на 5 мин в ванну с горячей водой (90 °С), дополнительной отмывки в горячей воде и сушки. За счет отмывки и вытягивания волокна удалось понизить его пористость. Прочность волокна, не отмытого от пластификатора, 280 МПа, модуль Юнга 7.9 ГПа, для отмытого – 370 МПа и 9.1 ГПа.

1.3.3 Использование ионных жидкостей и диоксида углерода в качестве пластификаторов

Разные научные группы предлагали альтернативные экологичные варианты замены воды как пластификатора. В качестве пластификаторов использовали СО₂ и ионные жидкости. Сравним их по способности понижать температуру текучести (со)полимеров АН с обсуждавшимися выше пластификаторами.

Известно, что CO_2 может абсорбироваться аморфными и в меньшей степени кристаллизующимися полимерами, что приводит к понижению их температуры стеклования [133–138]. При этом повышение полярности полимера повышает количество растворяющегося в нем CO_2 [133]. Для исследования влияния CO_2 на вязкость расплава вначале был выбран сополимер АН фирмы “Barex”, содержащий 25 мол. % МА и 10 мол. % эластомера [139]. Очевидно, что выбор обусловлен тем, что данный сополимер является аморфным и он легче будет поглощать CO_2 , чем полукристаллические сополимеры с высоким содержанием АН. Кроме того, высокое содержание МА обеспечивает его термостабильность при 200 – 220 °С. Авторы показали, что сополимер насыщается CO_2 при 120 °С и давлении 10.3 и 17.2 МПа в течение 6 ч. Содержание CO_2 в полимере растет с увеличением давления, и максимальное количество поглощенного CO_2 достигает 6.7 мас. %. Это приводит к понижению температуры стеклования сополимера на 31 °С и вязкости расплава. Так, вязкость расплава сополимера, насыщенного CO_2 при 17.2 МПа, при 180 °С соответствует вязкости расплава сополимера, не содержащего CO_2 , при 210 °С. Полученное таким образом волокно характеризуется низкой пористостью.

В качестве прекурсоров углеродных волокон часто используют сополимеры АН с содержанием сомономеров не более 15 мол. %. Однако при увеличении доли АН в сополимере с МА растет степень кристалличности полимера и уменьшается количества поглощаемого CO_2 : оно составляет 5.6 и 3.0 мас. % при мольной доле АН в сополимере 85 и 90 % [140]. В свою очередь, температура стеклования понижается на 37 и 27 °С, а вязкость расплава на 61 и 56 %, соответственно. В результате температуру переработки сополимера через расплав можно уменьшить на 26 и 9 °С при содержании АН в сополимере 85 и 90 мол. %. Очевидно, что при дальнейшем повышении доли АН в сополимере абсорбция CO_2 становится незначительной, и этот подход становится непригодным для получения расплавного ПАН.

С практической точки зрения предложенный выше способ пластификации полимера CO_2 не удобен. Эту проблему попытались решить в работе [141] путем перевода полимера в расплав и последующего добавления к нему потока CO_2 с заданной скоростью, после чего давление в системе повышается и образец подвергается экструзии. Оказалось, что степень понижения вязкости расплава при введении CO_2 в этом эксперименте близка к данным работы [140]. Авторы показали,

что при таком варианте пластификации сополимер с содержанием МА 15 мол. % можно формовать через расплав при 194 °С. Для уменьшения пористости экструдат следует подвергать дополнительному давлению. К сожалению, данных о прочностных характеристиках волокон в указанных работах нет и оценить остаточное количество CO₂ в волокне не представляется возможным.

Другой подход, который можно считать экологичным, заключается в использовании ионных жидкостей, которые привлекательны своей высокой растворяющей способностью, нелетучестью и легкостью регенерации.

Интересно, что сами ионные жидкости, например, соли диалкилимидазолия являются прекурсором для получения микро- и мезопористого углерода. Так, в работах [142, 143] показано, что соли диалкилимидазолия как самостоятельно, так и включенные в силиконовую матрицу, в условиях термолиза в атмосфере азота при нагревании от комнатной температуры до 800 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживании в течении 1 ч при 800 °С образуют высокопористый N-допированный углерод с высоким выходом.

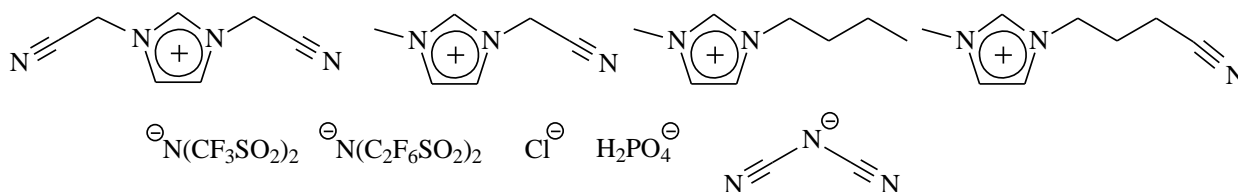


Рисунок 7. Примеры структурных формул солей диалкилимидазолия, использованных в работах [142,143].

ПАН и его сополимеры хорошо растворяются в солях диалкилимидазолия. Например, 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид является хорошим растворителем для бинарных сополимеров АН с ММА (10 мас. %) с $M_\eta = (45 - 60) \times 10^3$ и итаконовой кислотой (96 : 4) с $M_w = 79 \times 10^3$ и $D_M = 1.8$ [144, 145]. В области разбавленных и полуразбавленных растворов поведение ПАН ($M_M = 75 \times 10^3$) в 1-бутил-3-метилимидазолий бромиде аналогично поведению растворов полимеров в обычных органических растворителях, таких как ДМФА [146]. Концентрированные растворы сополимеров АН с ММА и АН с итаконовой кислотой в 1-бутил-3-метилимидазолий хлориде (16 – 24 мас. %) также ведут себя типичным для полимеров образом: их вязкость растет, а область ньютоновского течения уменьшается с увеличением M_M полимера, ростом его концентрации и понижением температуры. При температурах

50 – 100 °С модуль потерь выше модуля накопления, а при температурах ниже 40 °С – наоборот. При охлаждении концентрированные растворы переходят в гель, а при нагревании возвращаются в исходное состояние, демонстрируя обратимость перехода гель-раствор.

1-Бутил-3-метилимидазолий хлорид пластифицирует сополимеры АН, что было продемонстрировано на примере терполимера АН/МА/акриламид (97.5/2.2/0.3 %) с $M_\eta = 150 \times 10^3$ [147]. Действительно, добавление 15 мас. % ионной жидкости приводит к понижению температуры стеклования терполимера до 34 °С, а текучести – до 177 °С. Авторы полагают, что действие соли имидазолия сводится к образованию водородных связей с нитрильными группами (рис. 8).

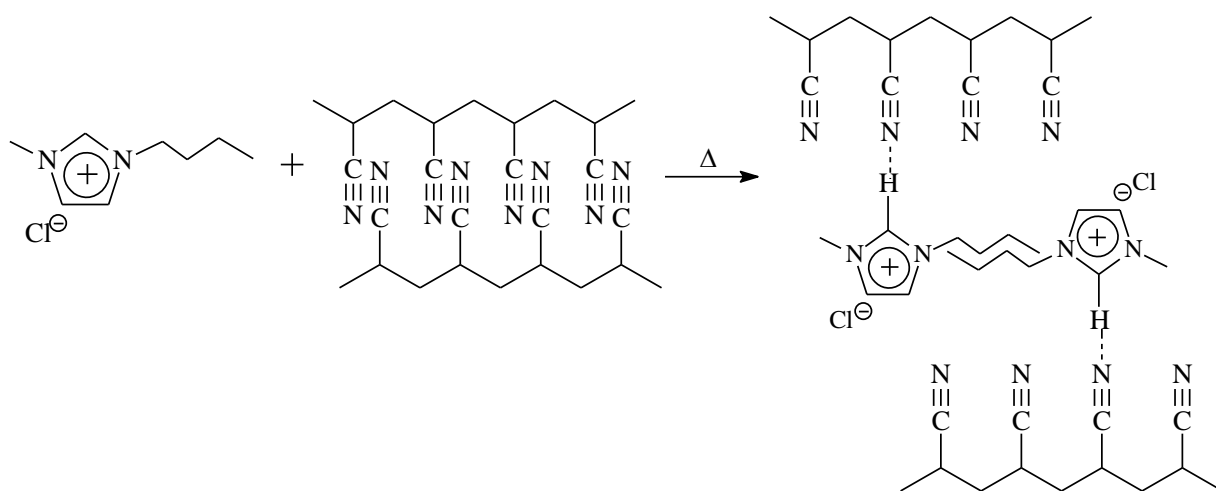


Рисунок 8. Схема образования водородных связей между 1-бутил-3-метилимидазолий хлоридом и нитрильными группами ПАН [147].

Устойчивость расплава терполимеров, содержащих 20 – 30 мас. % ионной жидкости, при температурах 180 – 200 °С оказалась невысокая. При 180 °С для всех образцов расплав сохраняет устойчивость в течение 10 мин, при 190 °С – в течение этого же времени только при содержании соли имидазолия 30 мас. %, а при 200 °С – даже при высокой доле ионной жидкости (30 мас. %) вязкость начинает расти уже спустя 4 мин. Тем не менее, удалось провести формование терполимера из расплава. В ходе формования произошла частичная циклизация нитрильных звеньев, что было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Анализ ДСК сформованного волокна показал наличие одного экзотермического пика с температурой начала циклизации 210 °С и максимумом 273 °С. Авторы полагают, что пластифицированный солью

имидазолия терполимер может быть использован как прекурсор углеродных волокон.

В работах [148, 149] коммерческий образец ПАН фирмы “Shanghai Jinshan Petrochemical Company” с $M_n = 78 \times 10^3$ смешивали с этой же ионной жидкостью в массовом отношении 40 : 60 и экструдировали при 180 – 210 °С. Авторы показали, что при повышении температуры переработки после 14 мин экструзии реакции циклизации начинаются при более высоких температурах, чем у неэкструдированного полимера. Это обусловлено протеканием частичной циклизации в процессе экструзии и согласуется с данными работы [147]. Степень циклизации растет от 6 до 24 % с ростом температуры экструзии от 180 до 210 °С. Этот же полимер и 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид были использованы в работе [150] для получения волокна формованием из расплава при 180 – 200 °С. Готовое волокно подвергали вытяжке в двух осадительных ваннах с водой, что позволило отмыть волокно от соли имидазолия, хорошо растворимой в воде. Следует отметить, что волокно имеет гладкую ровную поверхность, а степень кристалличности и размеры кристаллитов ПАН в волокне сопоставимы с коммерческими образцами, полученными формованием из раствора. При этом ТОС расплавленного ПАН начинается при меньшей температуре и протекает в более широком интервале температур, чем в случае волокон, сформованных из раствора. Большой интерес представляют механические свойства волокна диаметром 15 мкм с линейной плотностью 1.8 dtex: разрывное напряжение составляет 7 cN/dtex, разрывное удлинение 9.3 %. Структурные и механические характеристики волокна, полученного формованием ПАН из расплава с ионной жидкостью, показывают перспективность этого способа для получения УВ.

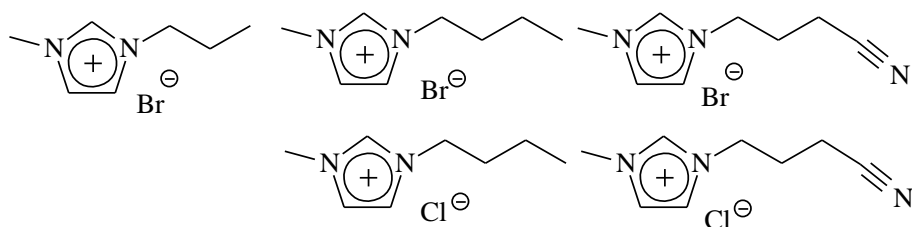


Рисунок 9. Примеры структурных формул солей имидазолия [148–150].

Влияние солей имидазолия на пластификацию сополимера АН и ВАц (7 мол. %) с ММ 160×10^3 и возможность его переработки через расплав описано в работе

[151]. Полимер и соль имидазолия брали в массовом отношении 3 : 7. Увеличение размера заместителя или замена аниона с хлорида на бромид приводит к снижению пластифицирующего эффекта ионной жидкости. Так, температура стеклования сополимера меняется от 72 до 86 °С, а текучести – от 108 до 157 °С в зависимости от природы заместителя и аниона. Формование проводили из расплава при 150 °С и сравнивали структуру и свойства сформованного и очищенного от остатков ионной жидкости волокна путем его промывания водой. Диаметр волокна после удаления ионной жидкости уменьшается, а разброс по диаметру возрастает. При этом пористость волокон сохраняется низкой, их структура гладкая и достаточно однородная. Из данных ДСК следует, что при формовании происходит частичная циклизация. Интересно, что после очистки от остатков ионной жидкости пик экзотермы смещается в область низких температур, что благоприятно для сокращения времени ТОС. Механические характеристики волокон улучшались в два и более раза после промывания волокон водой: модуль упругости составил 5 – 6 ГПа, предел прочности 90 – 120 МПа, а разрывное удлинение понижалось после очистки от ионной жидкости до 20 – 45 %.

Поиски ионной жидкости для получения волокон ПАН расплавленным методом продолжили в работе [152] на примере солей 1-этил-3-метилимидазолия с разными анионами: хлоридом, бромидом, дицианамидом и трицианамидом. В этом случае использовали ПАН с $M_n = 52 \times 10^3$ и $\bar{M}_w = 2.5$, массовое отношение ПАН и ионной жидкости составляло 3 к 7; формование проводили при 160 °С. Авторы сравнили характеристики волокон до и после промывки водой. До очистки от ионной жидкости модуль упругости волокон уменьшался в ряду анионов соли: хлорид > бромид > дицианамид > трицианамид. Так, для волокна, сформованного в присутствии хлорида 1-этил-3-метилимидазолия, модуль упругости составил 4.4 ГПа, разрывное напряжение 60 МПа. После очистки модуль упругости вырос в два раза: до 8.9 ГПа. Разрывное удлинение сформованных волокон увеличивается от 75 до 300 % в ряду анионов: бромид < хлорид < дицианамид < трицианамид. Естественно, что после очистки оно падает в несколько раз.

В упомянутых выше работах продемонстрирована перспективность использования ионных жидкостей для получения волокон (со)полимеров из расплава с хорошими прочностными характеристиками. Единственный недостаток,

который прослеживается в них, заключается в наличии дополнительной стадии – отмывки волокон от остатков ионной жидкости водой и последующей регенерации ионной жидкости.

Ионная жидкость, например, 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид может использоваться и как среда для проведения полимеризации. Этот подход описан в работе [153], в которой сополимер АН с МА (3.7 – 7.6 %) получали полимеризацией 20 % раствора мономеров в ионной жидкости под действием ДАК при 65 °С. К сожалению, формование проводили не из расплава, а из 12 % раствора сополимеров в ионной жидкости при 90 °С с использованием осадительной ванны с холодной водой (10 °С). При этом были получены волокна со структурой ядро-оболочка, разрывное напряжение которых в зависимости от степени вытяжки составляло 2.0 – 4.7 cN/dtex.

Одним из способов удешевления производства углеродного волокна является смешение сополимера АН с более дешевым компонентом, в качестве которого можно, например, использовать лигнин [154]. Лигнин, выделенный из стружки тополя, был подвергнут этерификации с ангидридом масляной кислоты для уменьшения гидрофильности ($M_w = 285 \times 10^3$, $\bar{D}_M = 2.2$) и добавлен к сополимеру АН с метакриловой кислотой (5.8 мас. %) с $M_w = 85 \times 10^3$ фирмы “Goodfellow” в массовом отношении 10 – 30 % в расчете на полимер. В качестве пластификатора использовали 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид, который брали в равном массовом отношении к сополимеру АН. Если введение ионной жидкости приводит к уменьшению температуры текучести сополимера АН, то присутствие лигнина на нее никак не влияет, и ее значение составляет ~ 120 °С. Однако, если заменить ионную жидкость на ДМФА, то наблюдается рост температуры текучести ПАН с повышением содержания лигнина [155]. При увеличении доли лигнина в смеси сополимера и ионной жидкости вязкость расплава и предел пластичности увеличиваются в интервале температур 150 – 200 °С. Интересно, что при содержании лигнина до 20 мас. % включительно величина предела пластичности практически не зависит от температуры, а при 30 мас. % лигнина – она понижается более чем в два раза при увеличении температуры на 50 °С. В результате оптимальная температура формования расплава зависит от концентрации лигнина в смеси. К сожалению, информация о том, протекает ли частичная циклизация нитрильных звеньев в

процессе формования, отсутствует. Также отсутствует информация о механических свойствах волокон. Поэтому выводы о целесообразности использования такого подхода для создания дешевых прекурсоров углеродных волокон расплавным методом пока делать рано.

1.4. Постановка задачи

Анализ литературы показывает, что к моменту постановки работы были предложены два основных подхода, позволяющие перевести ПАН в расплав. Они сводятся к 1) химической модификации ПАН, т.е. использованию сополимеров АН с мономером (внутренним пластификатором) и 2) пластификации полимера подходящим растворителем.

В первом случае возникает проблема реализации ТОС. Если полимер плавится при температуре до начала циклизации, то с высокой вероятностью в ходе ТОС волокно потеряет форму полностью или частично превратившись в расплав. Как было упомянуто выше, эту проблему пытались решить путем введения в ПАН на стадии синтеза малого количества третьего мономера, содержащего кислотную группу [80, 90, 91]. В результате ТОС в сформованном волокне хотя и протекает выше температуры плавления, но идет с высокой скоростью. К сожалению, этот процесс не был завершен до конца, т.е. до стадии получения углеродного волокна, и, вероятно, это не оптимальное решение. Другие способы решения задачи осуществления ТОС без плавления волокна можно условно разделить на три группы. К первой относятся пластифицированные (со)полимеры АН, у которых в отсутствие пластификатора температура плавления лежит выше температуры ТОС. Тогда удаление пластификатора в ходе сушки или отмывки волокна позволяет провести ТОС, не нарушая форму волокна, и впоследствии его карбонизацию [109]. Ко второй группе относятся методы, основанные на облучении волокон излучением разной природы, в результате чего возникают радикалы, которые могут инициировать циклизацию или образовывать сшивки между макромолекулами, в результате чего они теряют способность к течению [156–161]. К третьей группе методов осуществления ТОС без плавления волокна относится дополнительная химическая модификация ПАН, когда в состав сополимера вводят третий сомономер, с fotocувствительной функциональной группой, не влияющий на ТОС [80, 162–165].

Во втором случае приходится использовать большое количество пластификатора, что приводит, во-первых, к необходимости очистки волокна от пластификатора и его регенерации; во-вторых, к нарушению однородной структуры волокна при удалении пластификатора.

В качестве альтернативы представляет интерес вариант, основанный на разнице в термическом поведении полимера в инертной и воздушной атмосфере, как это имеет место в случае сополимера АН и 1-винилимидазола [81–83]. При определенном составе и ММ сополимера циклизация сополимера (в инертной среде) происходит при температуре выше его температуры текучести, а ТОС (в среде кислорода) – ниже температуры плавления. Первое, описанное в литературе углеродное волокно из сополимера АН и ВИМ, сформованного из расплава, можно отнести к среднепрочным: разрывная прочность 1.43 ГПа и модуль упругости 156 ГПа [81]. Таким же свойством обладают сополимеры АН и N,N'-замещенных акрилоамидинов [166]. Полученное из сополимера с $M_n = (20 - 24) \times 10^3$, $D_M = 1.8 - 2.0$ и мольной доле акрилоамида 18 – 19 % углеродное волокно характеризуется пределом прочности 0.94 ГПа и модулем упругости 85 ГПа.

В этой связи в настоящей работе мы остановились на мономерной паре акрилонитрил и 1-винилимидазол, как наиболее перспективном варианте получения ПАН-прекурсора по расплавной технологии. Из литературы известно, что сополимер с $M_n \sim (20 - 25) \times 10^3$, образующийся при сополимеризации смеси с содержанием ВИМ 18 мол. %, способен образовывать расплав и формировать волокно. Однако ни закономерности образования сополимера, ни влияние его характеристик на термическое поведение в инертной и воздушной атмосфере были неизвестны. Соответственно, цель настоящей работы заключалась в комплексном исследовании синтеза сополимеров АН и ВИМ, изучении его термического поведения, способности к формованию через расплав и свойств полученных волокон.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Исходные вещества и их очистка

Акрилонитрил (99 %, “Aldrich”, $T_{\text{кип}} = 77\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1.3914$) и 1-винилимидазол (98 %, “Fluka”, $T_{\text{кип}} = 192 - 194\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1.533$) перед использованием перегоняли при атмосферном и пониженном давлении, соответственно. Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) очищали перекристаллизацией из этанола с последующей сушкой в вакууме до постоянного веса, хранили в холодильнике без доступа света; безводный персульфат калия (ПСК, $> 98\%$, “Aldrich”), 2-меркаптоэтанол (МЭ, 99 %, “Aldrich”), дибензилтритиокарбонат ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-C(=S)-S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, БТК) и 2-циано-2-пропилдодецил тритиокарбонат ($\text{CN(CH}_3)_2\text{C-S-C(=S)-S-C}_{12}\text{H}_{25}$, ЦТК) фирмы “Aldrich” дополнительной очистке не подвергали.

ДМСО (99 %, “Fluka”, $T_{\text{кип}} = 189\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1.479$) и ДМФА (ВЭЖХ, “Fluka”, $T_{\text{кип}} = 153\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1.43$) перед использованием перегоняли при пониженном давлении. Бензол (ч.д.а., “Экос-1”, $T_{\text{кип}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1.501$), этанол (ч.д.а., “Химмед”, $T_{\text{кип}} = 78\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1.3611$) и ацетон (ч.д.а., “Химмед”, $T_{\text{кип}} = 56\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1.3588$) перед использованием перегоняли при атмосферном давлении. Воду перед использованием дважды очищали путем дистилляции. Уксусную кислоту (УК, х.ч., “Экос-1”) дополнительной очистке не подвергали.

2.2. Синтез сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола

Синтез сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола проводили по методикам, описанным в работах [167, 168].

2.2.1 Классическая радикальная полимеризация в ДМСО

Для проведения радикальной сополимеризации предварительно взвешенный ПСК (6.5×10^{-3} моль/л) растворяли в ДМСО, после чего добавляли необходимое количество АН и ВИМ. Мольную долю ВИМ в мономерной смеси варьировали от 0 до 30 %. Общая концентрация мономеров в растворе ДМСО составляла 20 мас. %. Готовую реакционную смесь переносили в ампулы, дегазировали и ампулы запаивали. Полимеризацию проводили при $55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для определения конверсии, молекулярно-массовых характеристик и состава сополимера полимеризацию останавливали в заданное время, ампулы охлаждали, вскрывали, содержимое разбавляли ДМСО и высаживали в избыток воды. После чего полимер фильтровали,

промывали водой, высушивали в вакууме до постоянной массы. Конверсию определяли гравиметрически.

2.2.2 Радикальная полимеризация в присутствии уксусной кислоты

Готовили реакцию смесь, содержащую АН (80 мол. %) и ВИМ (20 мол. %), инициатор ПСК (7×10^{-3} моль/л) в ДМСО (80 мас. %). К раствору добавляли необходимое количество уксусной кислоты; мольное отношение ВИМ/УК составляло 1/1, 1/2 и 1/4. Смеси разливали по ампулам и готовили как описано выше. Полимеризацию проводили при 55 °С. Методика выделения полимеров аналогична описанной выше. Конверсию определяли гравиметрически.

2.2.3 Радикальная полимеризация в смеси воды и ДМСО

Готовили реакционные смеси, содержащие АН (80 мол. %) и ВИМ (20 мол. %), инициатор ПСК (7×10^{-3} моль/л) в смеси ДМСО, воды и уксусной кислоты; массовое соотношение ДМСО/вода/УК составляло 80/15/5 и 85/10/5. Полимеризацию проводили при 55 °С. Подготовку смесей к полимеризации и выделение полимера проводили как описано выше. Конверсию определяли гравиметрически.

2.2.4 Радикальная полимеризация в присутствии 2-меркаптоэтанола

Для проведения радикальной полимеризации в присутствии передатчика цепи – 2-меркаптоэтанола готовили следующую реакцию смесь. Предварительно взвешенный ПСК (7.0×10^{-3} моль/л) растворяли в ДМСО, добавляли смесь АН (80 мол. %) и ВИМ (20 мол. %), после чего добавляли необходимое количество МЭ. Соотношение мономеров/МЭ равнялось 99/1, 97.5/2.5 и 95/5 мол. %. Реакционные смеси переносили в ампулу, дегазировали и ампулы запаивали, затем помещали в термостат при температуре 55 °С на 3 ч. Полимер выделяли по методике, описанной выше. Конверсию определяли гравиметрически.

2.2.5 Радикальная полимеризация в присутствии 2-меркаптоэтанола и уксусной кислоты

Готовили реакционные смеси, содержащие АН (80 мол. %) и ВИМ (20 мол. %), в которые последовательно добавляли уксусную кислоту и МЭ, не допуская нагревания. После чего в полученной смеси растворяли навеску ДАК (7.0×10^{-3} моль/л). Соотношение ВИМ/уксусная кислота равнялось 1/5 моль/моль, а соотношение мономеров/МЭ составляло 97.5/2.5, 95/5 и 92.5/7.5 мол. %.

Полимеризацию проводили при 80 °С в течение 3 ч. По окончании полимеризации ампулу охлаждали, вскрывали, при необходимости смесь разбавляли ДМСО. Затем высаживали в 0.1 Н водный раствор NaOH. Полимер отфильтровывали, сначала промывая водным щелочным раствором до нейтральных значений pH, а после водой. Полимер высушивали в вакууме до постоянной массы. Конверсию определяли гравиметрически.

2.2.6 ОПЦ-полимеризация в ДМСО

Для проведения ОПЦ-сополимеризации предварительно взвешенный ПСК (1.0×10^{-3} моль/л) и ОПЦ-агент, БТК или ЦТК (3.0×10^{-3} моль/л) растворяли в ДМСО, после чего добавляли необходимое количество АН и ВИМ. Мольную долю ВИМ в мономерной смеси варьировали от 10 до 30 %. Общая концентрация мономеров составляла 40 мас. %. Полимеризацию проводили при 55 °С. Подготовку смесей к полимеризации и выделение полимера проводили как описано в п. 2.2.1. Конверсию определяли гравиметрически.

2.2.7 ОПЦ-сополимеризация в присутствии уксусной кислоты

Предварительно взвешенный ДАК (1.0×10^{-3} моль/л) и ОПЦ-агент (5.0×10^{-3} моль/л) (БТК или ЦТК) растворяли в ДМСО, после чего добавляли мономерную смесь АН и ВИМ, мольная доля ВИМ составляла 20 %. Затем медленно добавляли уксусную кислоту, не допуская нагревания реакционной смеси. Мольное отношение уксусной кислоты по отношению к ВИМ составляло 0.5, 1.0, 2.0 и 5.0. Общая концентрация мономеров составила 40 мас. %. Подготовку смесей к полимеризации проводили как описано выше. Полимеризацию вели при 55 °С. Конверсию определяли гравиметрически.

2.3. Формование волокна

Формование волокон проводили из расплава сополимеров на установке, собранной в РТУ–МИРЭА в ИТХТ им. М.В. Ломоносова². Установка состоит из нагревающего канала, подающего стока (диаметр штока 10 мм, скорость подачи 0.5 мм/мин), карбид-вольфрамовой фильеры (1 отверстие диаметром 1.0 мм для волокон В1 и В2 и 10 отверстий диаметром 1.0 мм для волокон В3 и В4 (см. п. 3.4.2)) и трех

² Автор благодарит к.х.н. Томса Р.В. за помощь в проведении формования волокна.

растягивающих и одного приемного ролика (диаметр роликов 50 мм, скорость вращения 300 об/мин).

Отделение с нагревающим каналом, подающим стоком и фильерой предварительно прогревали до 120 °С, после чего загружали полимер и продували аргоном в течение 10 – 15 мин. Далее установку нагревали до 160 – 170 °С со скоростью нагрева 10 – 15 град/мин и продавливали расплав через фильеру. Волокно наматывали на ролики.



Рисунок 10. Фото формовочной установки.

2.4. Методы исследования

2.4.1 Изучение кинетики методом гравиметрии

Кинетику полимеризации изучали гравиметрически. Конверсию мономеров определяли в течение заданного времени полимеризации по формуле:

$$q_M = \frac{m_p}{m_M} \times 100\%, \quad (3)$$

где m_p – масса полимера, m_M – масса мономеров в исходной реакционной смеси.

2.4.2 Определение констант сополимеризации

Для определения констант сополимеризации на начальных конверсиях (до 10 %) были синтезированы сополимеры разных составов из мономерных смесей разного состава. Составы полученных сополимеров были определены с помощью ИК- и ^1H ЯМР спектроскопии (см. п. 2.4.6.).

Для расчета значений констант сополимеризации $\gamma_{\text{АН}}$ и $\gamma_{\text{ВМ}}$ использовали два метода: нелинеаризованный метод наименьших квадратов (МНК) [169] и метод

Файнемана-Росса [170]. В случае метода МНК уравнение Майо-Льюиса для мгновенного состава сополимера преобразуют вначале следующим образом:

$$\frac{f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}} \left(\frac{F_{\text{ВИМ}}}{F_{\text{АН}}} - 1 \right) = -r_{\text{АН}} \left(\frac{f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}} \right)^2 \frac{F_{\text{ВИМ}}}{F_{\text{АН}}} + r_{\text{ВИМ}} \quad (4)$$

где $F_{\text{АН}}$ и $F_{\text{ВИМ}}$ – мольная доля звеньев АН и ВИМ в сополимере, $f_{\text{АН}}$ и $f_{\text{ВИМ}}$ – мольная доля АН и ВИМ в исходной мономерной смеси, $r_{\text{АН}}$ и $r_{\text{ВИМ}}$ – константы сополимеризации мономеров.

Обозначив

$$y = \frac{f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}} \left(\frac{F_{\text{ВИМ}}}{F_{\text{АН}}} - 1 \right), \text{ а } x = - \left(\frac{f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}} \right)^2 \frac{F_{\text{ВИМ}}}{F_{\text{АН}}}, \quad (5)$$

получим

$$r_{\text{АН}} = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}, \quad (6)$$

$$r_{\text{ВИМ}} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n (x_i y_i)}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}. \quad (7)$$

Стандартная ошибка аппроксимации:

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{\text{теор}})^2}{n-2}} \quad (8)$$

Среднеквадратичные ошибки для значений $r_{\text{АН}}$ и $r_{\text{ВИМ}}$:

$$\sigma_{r_{\text{АН}}} = \sqrt{\frac{\sigma_y^2 n}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}} \quad (9)$$

$$\sigma_{r_{\text{ВИМ}}} = \sqrt{\frac{\sigma_y^2 \sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}} \quad (10)$$

В графическом методе Файнемана-Росса уравнение Майо-Льюиса преобразуют следующим образом:

$$\frac{f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}} \left(1 - \frac{F_{\text{ВИМ}}}{F_{\text{АН}}} \right) = r_{\text{АН}} \left(\frac{f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}} \right)^2 \frac{F_{\text{ВИМ}}}{F_{\text{АН}}} - r_{\text{ВИМ}} \quad (11)$$

и строят зависимости в координатах $y = f(x)$, где:

$$y = \frac{f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}} \left(1 - \frac{F_{\text{ВИМ}}}{F_{\text{АН}}} \right), \quad x = \left(\frac{f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}} \right)^2 \frac{F_{\text{ВИМ}}}{F_{\text{АН}}} \quad (12)$$

Константы сополимеризации $r_{\text{АН}}$ и $r_{\text{ВИМ}}$ определяют из тангенса угла наклона прямой и по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, соответственно.

2.4.3 Изучение микроструктуры сополимеров

Микроструктуру цепей сополимеров оценивали на основании определенных констант сополимеризации.

Триадный состав сополимера рассчитывали по уравнениям [167, 171]:

$$F_{\text{АН-АН-АН}} = \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{r_{\text{АН}}f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}}}\right)^2 \quad (13)$$

$$F_{\text{АН-АН-ВИМ}} = \frac{2}{1 + \frac{r_{\text{АН}}f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}}} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{r_{\text{АН}}f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}}}\right) \quad (14)$$

$$F_{\text{АН-ВИМ-АН}} = \left(\frac{1}{1 + \frac{r_{\text{АН}}f_{\text{АН}}}{f_{\text{ВИМ}}}}\right)^2 \quad (15)$$

Мгновенную среднечисловую длину последовательности АН, $\langle N_{\text{АН}} \rangle_n$ и ВИМ, $\langle N_{\text{ВИМ}} \rangle_n$ рассчитывали по уравнениям:

$$\langle N_{\text{АН}} \rangle_n = \frac{1}{1 - p_{\text{АА}}}, \quad (16)$$

$$\langle N_{\text{ВИМ}} \rangle_n = \frac{1}{1 - p_{\text{ВВ}}}, \quad (17)$$

где $p_{\text{АА}}$ – вероятность того, что конец цепи АН присоединяется к мономеру АН, $p_{\text{ВВ}}$ – вероятность того, что конец цепи ВИМ присоединяется к мономеру ВИМ:

$$p_{\text{АА}} = \frac{r_{\text{АН}}f_{\text{АН}}}{f_{\text{АН}}(r_{\text{АН}} - 1) + 1}, \quad (18)$$

$$p_{\text{ВВ}} = \frac{r_{\text{ВИМ}}f_{\text{ВИМ}}}{f_{\text{ВИМ}}(r_{\text{ВИМ}} - 1) + 1}. \quad (19)$$

Конверсионную неоднородность по составу оценивали по уравнению:

$$\langle \sigma^2 \rangle = \langle F_1^2 \rangle - \langle F_1 \rangle^2, \quad (20)$$

где $\langle F_1 \rangle$ – средняя мольная доля мономера M_1 в сополимере, а $\langle F_1^2 \rangle$ рассчитывается по уравнению:

$$\langle F_1^2 \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p F_1^2 dp. \quad (21)$$

Для сравнения удобно использовать отношение текущего значения дисперсии к ее максимальному значению, полученному в случае смеси гомополимеров одинакового среднего состава:

$$\langle \sigma^2 \rangle_{\text{max}} = \langle F_1 \rangle \langle F_2 \rangle. \quad (22)$$

2.4.4 Гель-проникающая хроматография

Молекулярно-массовые характеристики полимеров изучали методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе GPC-120 фирмы “Polymer Labs”, оснащенном рефрактометром и двумя колонками PLgel 5 μm MIXED B ($M = 5 \times 10^2 - 1 \times 10^7$), скорость потока 1 мл/мин. В качестве элюента использовали ДМФА с 0.1 мас. % LiBr. Анализировали раствор полимера в элюенте с концентрацией

полимера 1мг/мл при 50 °С. Средние молекулярные массы (M_n и M_w) и дисперсность \bar{M}_w/\bar{M}_n для сополимеров рассчитывали по узкодисперсным стандартам ПММА с M_w от 800 до 2×10^6 .

2.4.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Термическое поведение сополимеров исследовали методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре “Netzsch DSC 204” (“Netzsch”, Германия), аналогично методике в работе [167].³ Для анализа использовали пленки полимеров, которые помещали в стандартный алюминиевый тигель без крышки. Пленки изготавливали из 8 – 10 % раствора полимера в ДМСО. Раствор методом налива переносили на горизонтальную подложку, а затем высушивали при 80 °С под вакуумом до постоянной массы. Для удаления ДМСО пленки промывали водой, а после еще раз высушивали. Полученную пленку разрезали на квадратные образцы размером 20×20 мм, толщина пленки составляла 20 – 50 мкм.

Для анализа термического поведения полученных волокон метод ДСК использовали образцы массой 10 – 20 мг без предварительной подготовки.

Тепловые эффекты исследовали в динамическом режиме в инертной и воздушной средах при скорости потока 100 мл/мин в интервале от 50 до 500 °С со скоростью нагревания 5 – 30 °С/мин в аргоне и 10 °С/мин на воздухе. Результаты обрабатывали с помощью программы Netzsch Proteus.

Энергию активации циклизации E_a (Дж/моль) рассчитывали по методу Киссинджера [172]:

$$-\frac{E_a}{R} = \frac{d \left[\ln \left(\frac{\varphi}{T_p^2} \right) \right]}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)}, \quad (23)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T_p – температура экзотермического пика (К), φ – скорость нагревания (К/мин).

2.4.6. ИК-НПВО спектроскопия

Для исследования состава сополимеров методом ИК-спектроскопии использовали пленки сополимеров³. Пленки изготавливали из 4 – 6 %-го раствора сополимера по методике, описанной в пункте 2.4.5. Пленку сополимера помещали

³ Автор благодарит к.х.н. Томса Р.В. за помощь в проведении анализа полимеров методами ДСК и ИК-спектроскопии. Обработку результатов выполнял автор.

на алмазное окно приставки НПВО так, чтобы образец полностью покрывал поверхность окна. Затем с помощью ИК-Фурье-спектрометра Spectrum Two компании “PerkinElmer” регистрировали ИК-спектр образца в диапазоне 4000 – 400 см^{-1} . Результаты обрабатывали с помощью программы Spectrum.

Типичный ИК-спектр сополимера приведен на рис. 11. Для сополимеров АН и ВИМ валентные колебания СН имидазольного кольца наблюдаются при 3117 см^{-1} (ν_{CH}), валентные колебания CH_2 основной цепи – при (ν_{asCH}) и 2865 см^{-1} (ν_{sCH}), валентные колебания нитрильной группы $\text{C}\equiv\text{N}$ – при 2243 см^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), валентные колебания групп $\text{C}=\text{C}$ – при 1620 см^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), валентные колебания групп $\text{C}=\text{N}$ имидазольного кольца – при ~ 1500 см^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), валентные колебания групп $\text{C}-\text{N}$ имидазольного кольца – при ~ 1229 , 910 и 665 см^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{N}}$), деформационные колебания $-\text{CH}$ – при 1082 см^{-1} . Полосы при 2443 и 665 см^{-1} , относящиеся к АН и ВИМ, не перекрываются с другими полосами и поэтому подходят для аналитических целей определения состава сополимеров.

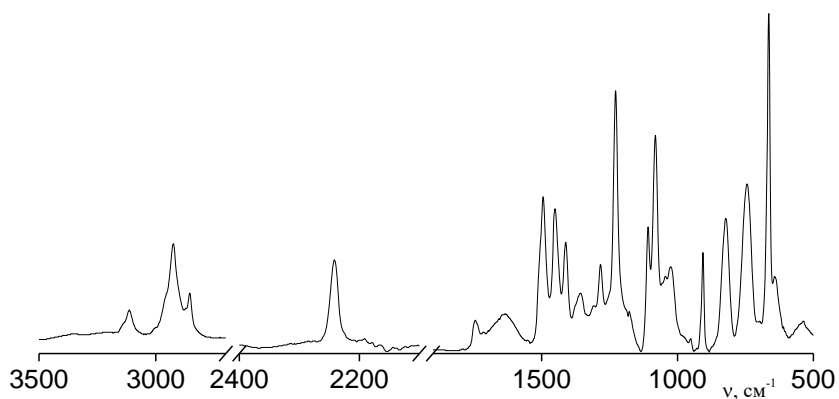


Рисунок 11. ИК-спектр сополимера АН и ВИМ, синтезированного из мономерной смеси АН/ВИМ = 80/20 мол/мол на предельных конверсиях.

Для количественного определения состава сополимеров в ИК-спектрах использовали калибровочную зависимость (рис. 12), полученную по стандартным смесям сомономеров АН и ВИМ. Для этого готовили смеси АН и ВИМ, содержащие 0 – 90 мол. % ВИМ, регистрировали ИК-спектры стандартных образцов и строили калибровочную зависимость отношения интенсивности оптических полос A_{665}/A_{2243} от мольного содержания ВИМ, где A_{665} отвечает интенсивности характеристических полос поглощения валентных колебаний связей $\text{C}-\text{N}$ ($\nu_{\text{C}-\text{N}} = 665$ см^{-1}) для ВИМ и групп CN ($\nu_{\text{CN}} = 2243$ см^{-1}) для АН [173].

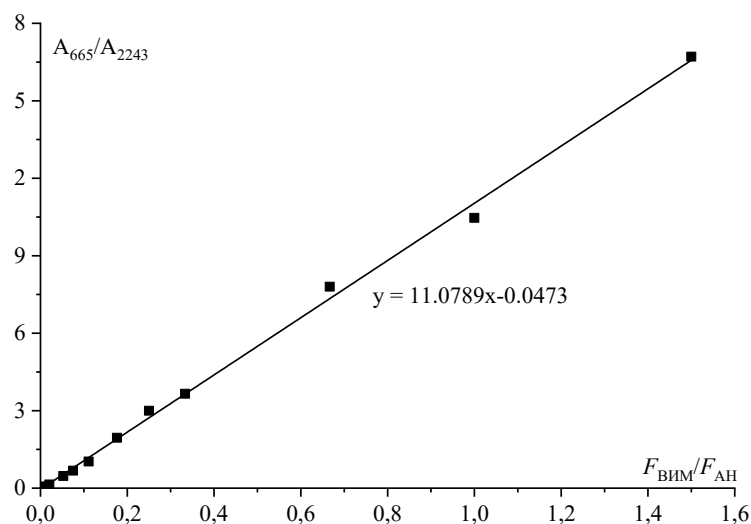


Рисунок 12. Калибровочная зависимость смеси АН и ВИМ для определения состава сополимера методом ИК.

Структурные изменения макромолекул, происходящие в ходе циклизации и ТОС, исследовали методом ИК-НПВО спектроскопии. Для этого пленку сополимера или волокно помещали в печь и подвергали термообработке на воздухе (при 180, 200, 225 и 250 °С) и в инертной атмосфере (при 225 и 250 °С) в течении заданного времени. ИК-Фурье-спектры в режиме НПВО регистрировали на ИК-фурье-спектрометре “Spectrum Two” (“Perkin Elmer”) в диапазоне 4000-400 см⁻¹. Результаты обрабатывали с помощью программы Spectrum.

Долю непрореагировавших нитрильных групп φ_{CN} [174] и степень стабилизации E_s [175] определяли по уравнениям:

$$\varphi_{\text{CN}} = \frac{A_{2240 \text{ см}^{-1}}}{A_{2240 \text{ см}^{-1}} + f A_{1590 \text{ см}^{-1}}}, \quad (24)$$

$$E_s = \frac{A_{1590 \text{ см}^{-1}}}{A_{2240 \text{ см}^{-1}}}, \quad (25)$$

где $A_{2240 \text{ см}^{-1}}$ – интенсивность полосы нитрильных групп $-\text{C}\equiv\text{N}$, $A_{1590 \text{ см}^{-1}}$ – интенсивность полосы иминных групп $-\text{C}=\text{N}-$, f – отношение молярных коэффициентов экстинкции, равное 0.29 [175].

2.4.7 ¹Н ЯМР спектроскопия

Для исследования состава сополимеров методом ¹Н ЯМР спектроскопии готовили 2 % растворы полимера в ДМСО-d₆. ЯМР спектры регистрировали на импульсном Фурье-спектрометре “BrukerDPX-500” на чистоте 500 МГц, в качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилоксан. Типичный ¹Н ЯМР спектр и отнесение сигналов протонов в нем приведены на рис. 13.

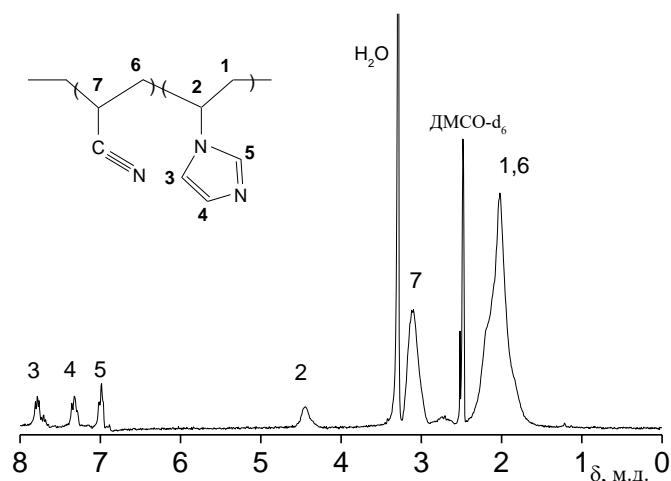


Рисунок 13. ЯМР ^1H спектр сополимеров АН и ВИМ, синтезированного из мономерной смеси АН/ВИМ = 80/20 мол/мол на предельных конверсиях.

2.4.8 Термогравиметрический анализ

Термостойкость сополимеров исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием синхронного термоанализатора STA 449 F3 Jupiter (“Netzsch”, Германия)⁴. Для этого образцы полимера или волокон 5 – 10 мг помещали в корундовый тигель, измерения потери массы проводили в режиме линейного нагрева со скоростью 10 град/мин в диапазоне температур 25 – 600 °С в инертной атмосфере (ток аргона 50 мл/мин) и на воздухе. Результаты обрабатывали с помощью программы Proteus.

2.4.9 Ротационная вискозиметрия

Реологическое поведение расплавов сополимеров исследовали в непрерывном режиме сдвигового деформирования на ротационном реометре фирмы “НААКЕ” MARS 60 при температурах от 80 до 250 °С, используя рабочий узел плоскость-плоскость⁵.

2.4.10 Сканирующая электронная микроскопия

Структурные исследования волокон проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).⁶ Для этого волокно сначала замораживали в

⁴ Автор благодарит к.х.н. Беркович А.К. за помощь в проведении анализа. Обработку результатов осуществлял автор.

⁵ Автор благодарит д.х.н. Скворцова И.Ю. за помощь в проведении анализа. Обработку результатов осуществлял автор.

⁶ Автор благодарит к.х.н. Трофимчук Е.С. за помощь в проведении анализа. Обработку результатов осуществлял автор.

жидком азоте, после чего делали срез. Полученный образец прикрепляли к микроскопическому столику при помощи двустороннего углеродного скотча и напыляли слой платины толщиной 25 нм на установке IB-3 (“Eiko”, Япония). Для просмотра образцов использовали микроскоп JSM-6390LA (“JEOL”, Япония), ускоряющее напряжение 20 кВ.

2.4.11 Рентгеноструктурный анализ в малых и больших углах

Рентгеноструктурный анализ (РСА) волокон в малых (МУРР) и больших углах (БУРР) был выполнен на станции “БиоМУР” Курчатовского синхротрона по методикам, описанным в работе [176]⁷. Источник излучения – поворотный магнит 1.7 Тл, с энергией 8 кэВ (1.435 Å) с разрешением $dE/E \cdot 10^{-3}$ и потоком фотонов 10^9 . Длина волны рентгеновского излучения составляла 0.144 нм. Размер пучка на образце – 0.5×0.3 мм. Для регистрации картин дифракции был использован двумерный детектор Dectris Pilatus 1M. Перед обработкой картин дифракции сначала производили вычитание фонового рассеяния. Диапазон величин вектора обратного рассеяния q составил 0.8 – 33.0 nm^{-1} . Для обработки полученных картин рассеяния были применены пакеты программного обеспечения Fit2D и ImageJ.

При проведении экспериментов в больших углах расстояние образец – детектор составляло 150 мм. Время экспозиции образцов – 300 с. В качестве эталонного образца использовали бегенат серебра $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{AgO}_2$. Размер пикселя на картине рассеяния – 172 мкм. Для получения радиальных распределений интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в зависимости от величины вектора рассеяния использовали программу Fit 2d. Вектор рассеяния q рассчитывали по формуле $q=4 \pi \sin(\varphi)/\lambda$, где φ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения. Интегрирование проводили в интервале азимутальных углов рассеяния $0 \leq \psi \leq 360^\circ$.

При проведении экспериментов в области малых углов рассеяния расстояние образец – детектор составляло 2500 мм. В качестве эталонного образца использовали $\text{NaC}(\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14})$. Экваториальные и азимутальные распределения интенсивности в зависимости от вектора рассеяния были получены с использованием программы

⁷ Автор благодарит к.х.н. Бакирова А.В. за помощь в проведении анализа и к.х.н. Трофимчук Е.С. и к.х.н. Ефимова А.В. за помощь в обсуждении результатов.

Image. В этом случае интегрирование проводили с помощью ящика в интервале $q \pm 0.0175 \text{ nm}^{-1}$ (ширина ящика) и $0.038 - 1.2 \text{ nm}^{-1}$ (длина ящика).

Для оценки пористости модифицированных образцов ПАН определяли инвариант Порода в абсолютных единицах. Для определения объемного содержания пустот в образцах (c) было использовано следующее уравнение:

$$c(1 - c)(\eta)^2 = Q \quad (26)$$

где Q – инвариант Порода в абсолютных единицах.

$$Q = \int_0^\infty Iq dq, \quad (27)$$

c – объемная концентрация пор в образце, η – электронная плотность ПАН, $\eta = \rho(Z/M)$, ρ – плотность ПАН, M – молекулярная масса звена мономерного звена ПАН, Z – сумма электронов мономерного звена ПАН. Плотность полимера принимали равной 1.17 г/см^3 . Тогда электронная плотность ПАН составляет $0.519 \text{ электрон} \cdot \text{моль/см}^3$.

Для определения инварианта Порода использовали кривые рассеяния, снятые в экваториальном направлении в координатах $Iq - q$. Интегрирование проводили с помощью ящика в интервале $q \pm 35 \text{ nm}^{-1}$ (ширина ящика) и $0.038 - 1.2 \text{ nm}^{-1}$ (высота ящика). Интегрирование кривых рассеяния $Iq - q$ проводили в интервале q от 0 до $q = 1 - 1.2 \text{ nm}^{-1}$.

2.4.12 Изучение механических свойств волокон

Анализ механических характеристик проводили для случайных участков волокна. Для этого фрагменты сформованного волокна подклеивали к бумажным карманам с зазором в 20 мм и вставляли в зажимы универсальной разрывной машины Z3-X500 (“Thümler”, Германия) с тензодатчиком 50 Н (“Nordic Transducer”, Дания)⁸. Механические характеристики волокон (прочность на разрыв σ , модуль упругости E и разрывное удлинение ε) исследовали на воздухе при комнатной температуре со скоростью растяжения 2 мм/мин. Измерения диаметра волокна проводили с помощью оптического микроскопа Eclipse E400 POL (“Nikon Instruments”, Япония).

⁸ Автор благодарит к.х.н. Трофимчук Е.С. за помощь в проведении анализа. Обработку результатов осуществлял автор.

Глава 3. Обсуждение результатов⁹

3.1. Синтез сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола

Сополимеры АН и ВИМ, пригодные для использования в расплавной технологии получения волокон, должны удовлетворять ряду требований: они должны обладать высокой однородностью по составу, относительно невысокой ММ и нешироким ММР. Поэтому в синтетической части работы был проведен поиск методов и условий синтеза, позволяющих синтезировать сополимеры, отвечающие данным требованиям.

3.1.1 Сополимеризация акрилонитрила и 1-винилимидазола по механизму обратимой передачи цепи

Радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи является достаточно простым и удобным способом контролируемого синтеза полимеров. Одним из ее вариантов является радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ). Ее суть заключается в использовании специальных серосодержащих соединений – агентов обратимой передачи цепи, которые обратимо взаимодействуют с радикалами роста и позволяют макромолекулам многократно “оживать” в ходе полимеризации (рис. 14) [177, 178].

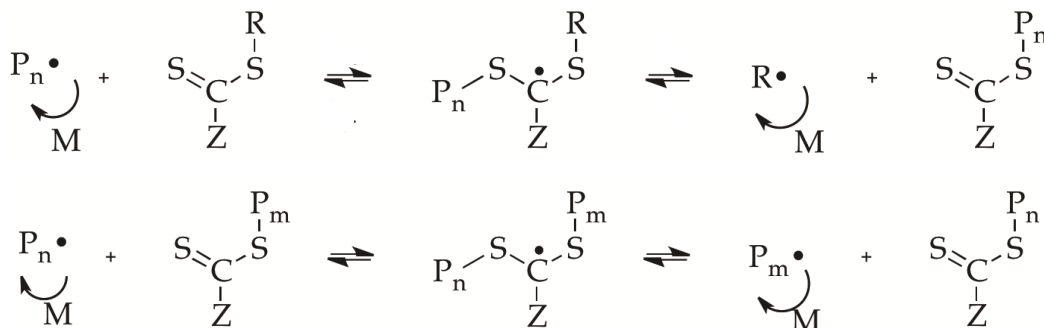


Рисунок 14. Схема реакций обратимой передачи цепи.

⁹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [31] 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. DOI: 10.3390/polym14235222; [167] 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. DOI: 10.31857/S230811392270005X. [168] 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. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.06.041.

В ОПЦ-процессе, как и в радикальной полимеризации, вначале при распаде инициатора образуются радикалы, которые далее взаимодействуют с молекулами мономера и образуют макрорадикалы. Далее протекают новые реакции обратимой передачи цепи, которые отсутствуют в кинетической схеме классической радикальной полимеризации. Макрорадикал вступает в реакцию с ОПЦ-агентом и образует первый радикальный интермедиат (рис. 14). Этот интермедиат фрагментирует с выделением радикала, реинициирующего полимеризацию мономера, и «спящего» полимерного ОПЦ-агента. Последний вступает в реакцию с другим макрорадикалом, образуя новый интермедиат. Его фрагментация всегда приводит к «оживлению» макромолекул и их участию в реакции роста цепи [179–182]. Таким образом, при протекании реакций ОПЦ происходит чередование активного и неактивного состояния макромолекул. Активной фазе (фазе «жизни») отвечает наличие активного центра на макромолекуле, т.е. когда полимерная цепь участвует в реакции роста цепи в форме макрорадикала. Неактивной фазе (фазе «сна») отвечает состояние макромолекулы, когда ее рост временно не происходит (макромолекула содержит дитиокарбонильную группу). Если чередование фаз «сна» и «жизни» происходит достаточно часто, т.е. макромолекулы в ходе полимеризации многократно «оживают» и участвуют в росте полимерной цепи, то молекулярно-массовое распределение сужается, ММ полимера увеличивается с конверсией, а сополимеры, синтезированные данным способом, становятся однородными по составу [179–182].

В работе использовали ОПЦ-агенты, эффективные для контролируемого синтеза ПАН и сополимеров АН с акриловыми мономерами [183–187]. Вначале ОПЦ-сополимеризацию АН и ВИМ (10 – 30 мол. %) проводили под действием БТК (5×10^{-3} моль/л) в растворе ДМСО при 80 °С. В качестве инициатора был использован ДАК (1×10^{-3} моль/л), а концентрация мономеров составила 40 мас. %. Как видно на рис. 15, при использовании БТК, эффективного ОПЦ-агента для гомополимеризации АН, предельно достижимые конверсии при сополимеризации АН и ВИМ не превышают 25 %, независимо от количества ВИМ в исходной реакционной смеси. Максимальная конверсия мономера достигается в течение 2 ч, а затем ОПЦ-сополимеризация быстро затухает. Увеличение содержания ВИМ в мономерной смеси замедляет реакцию. В аналогичных условиях гомополимеризации АН

конверсия мономера достигает 60 %, при этом полимеризация протекает без видимого замедления [183]. Можно предположить, что наблюдаемое явление вызвано побочными реакциями с участием радикала ВИМ [102]. Это предположение подтверждается независимым экспериментом, в котором ОПЦ-гомополимеризацию ВИМ под действием БТК проводили в условиях, аналогичных сополимеризации АН и ВИМ. Оказалось, что за 24 ч полимеризации ВИМ образует короткие олигомеры ($M_n < 1000$) с выходом менее 1 %.

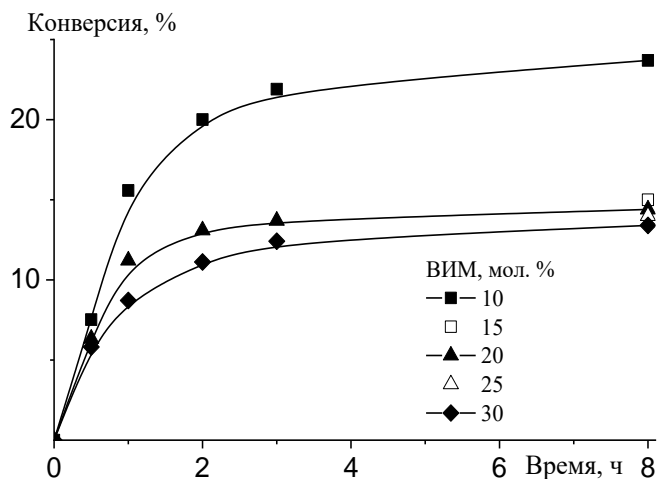


Рисунок 15. Зависимость конверсии мономеров от времени при ОПЦ-сополимеризации АН и ВИМ под действием БТК в ДМСО при 80 °С. Здесь и на рис. 16 и 17 концентрация мономеров составила 40 мас. %, $[БТК]_0 = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДАК]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л. Мольная доля ВИМ указана на рисунке.

Образующиеся сополимеры АН и ВИМ характеризуются узким ММР (рис. 16) и их ММ линейно возрастает с ростом конверсии мономеров, что является отличительной чертой ОПЦ-механизма (рис. 17). При этом независимо от состава мономерной смеси все экспериментальные точки в целом ложатся на одну прямую. Некоторые отклонения связаны с тем, что ММР сополимеров разных составов рассчитывали по стандартам ПММА, т.е. определяли не абсолютные, а относительные ММ. По-видимому, гидродинамическое поведение сополимеров разных составов в ДМФА различается, что приводит к отклонениям от калибровочной зависимости.

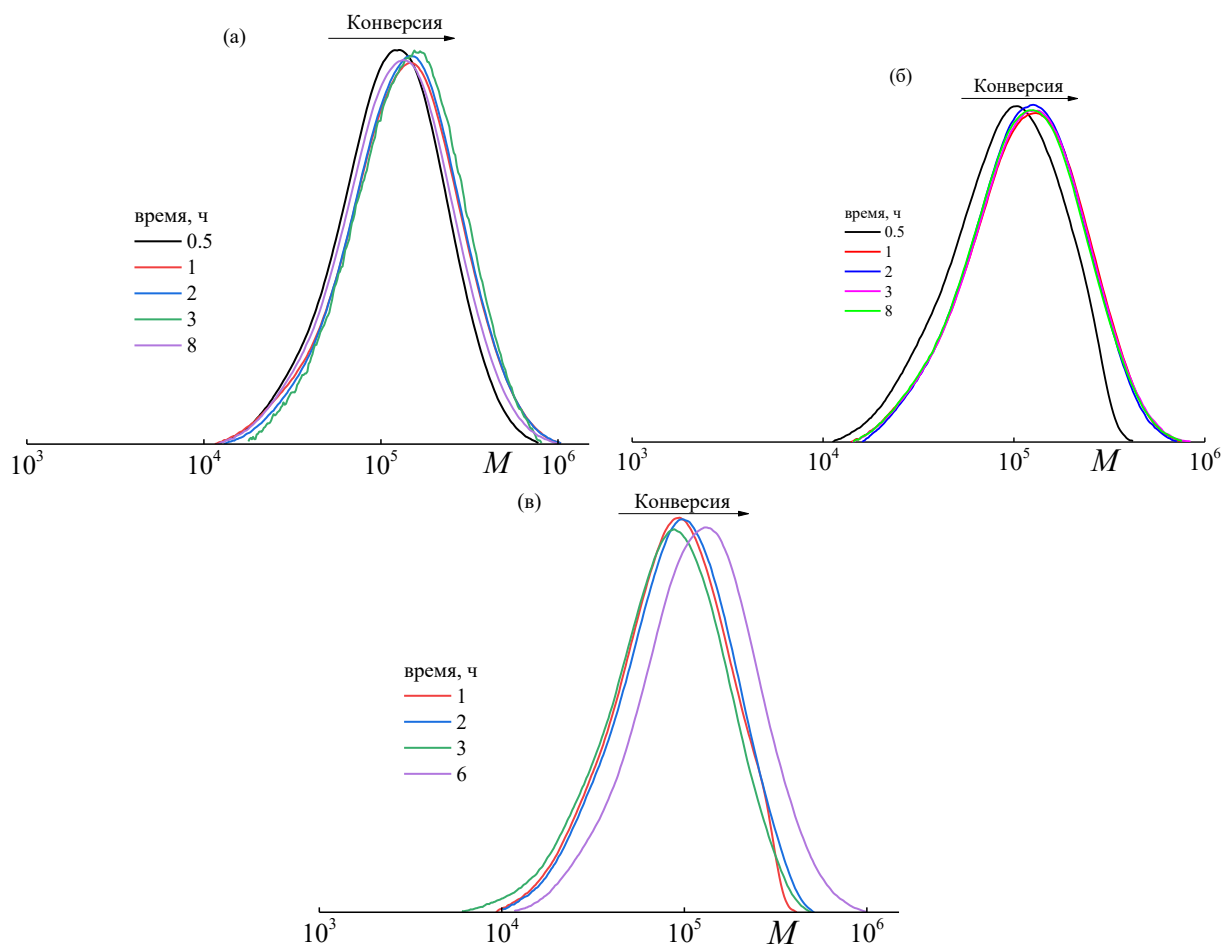


Рисунок 16. Кривые ММР сополимеров АН и ВИМ, синтезированных на разных конверсиях из мономерных смесей разного состав: $f_{\text{ВИМ}} = 10$ (а), 20 (б) и 30 мол. % (в). Время полимеризации указано на рисунках.

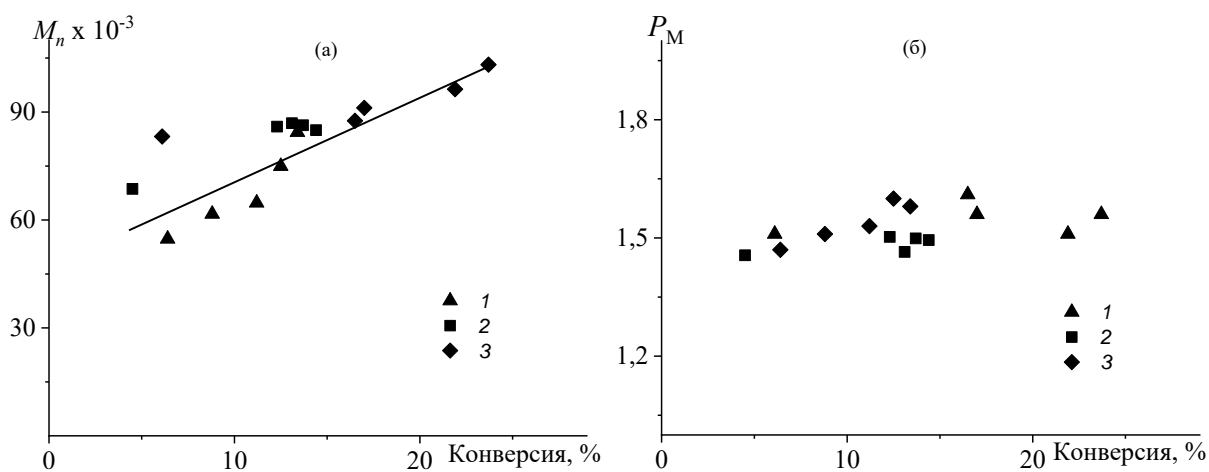


Рисунок 17. Зависимости M_n (а) и P_n (б) от конверсии мономеров при ОПЦ-сополимеризации АН и ВИМ: $f_{\text{ВИМ}} = 10$ (а), 20 (б) и 30 мол. % (в).

Сополимеры, синтезированные из мономерных смесей разного состава на предельных конверсиях, характеризуются $M_n \sim (80 - 90) \times 10^3$ и дисперсностью $P_n = 1.49 - 1.58$ (рис. 18, табл. 1).

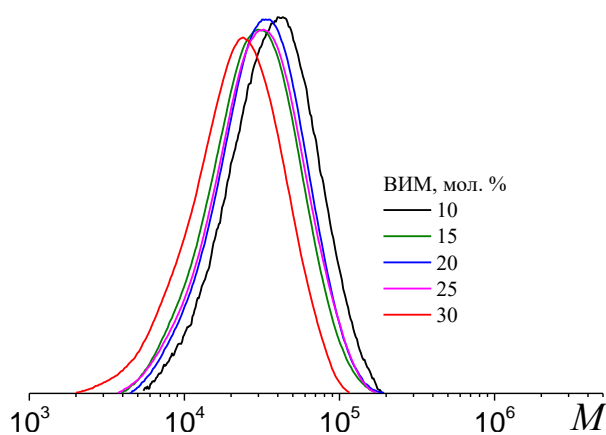


Рисунок 18. Кривые ММР сополимеров АН и ВИМ, синтезированных на предельных конверсиях из мономерных смесей разного состава.

Таблица 1 – Молекулярно-массовые характеристики и состав сополимеров, образующихся на предельных конверсиях ОПЦ-сополимеризации АН и ВИМ.

$f_{\text{ВИМ}}, \text{ мол. \%}$	Конверсия	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}_M	$F_{\text{ВИМ}}, \text{ мол. \%}$
10	23.7	87.6	1.56	12.2
15	15.0	80.8	1.52	15.9
20	14.4	85.0	1.49	18.0
25	15.5	80.0	1.54	21.8
30	13.4	84.4	1.58	22.0

Следует заметить, что состав сополимеров, образующихся из мономерной смеси с $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %, сохраняется постоянным в ходе сополимеризации (рис. 19). Следовательно, в выбранных условиях образуется статистический композиционно однородный сополимер.

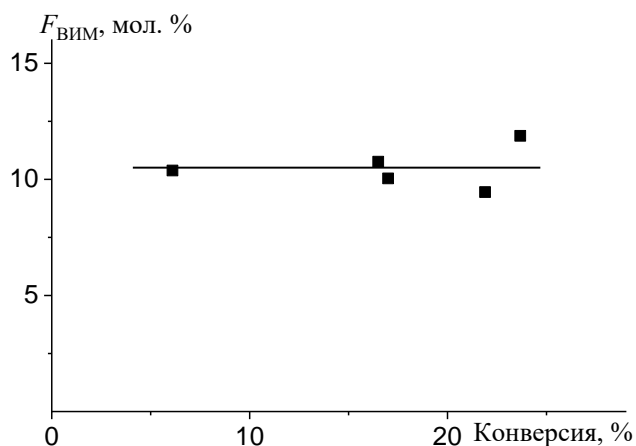


Рисунок 19. Зависимость мольной доли сополимера АН и ВИМ, полученного из мономерной смеси с $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %.

Состав сополимеров, выделенных на предельных конверсиях, близок к составу мономерной смеси вплоть до мольной доли ВИМ в мономерной смеси 25 %. При более высоком содержании ВИМ в смеси, его доля в сополимере меньше, чем в мономерной смеси на 8 % (табл. 1).

Несмотря на решение задачи контролируемого синтеза сополимеров с узким ММР и высокой однородностью по составу, для практических целей такой метод синтеза не пригоден в силу низкой предельной конверсии мономеров. Однако данную проблему можно решить путем использования добавки уксусной кислоты. Согласно литературным данным, проведение ОПЦ-гомополимеризации ВИМ в уксусной кислоте позволяет повысить конверсию мономера до 85 – 90 % и сохранить контроль над ММР полимера [188–190]. Очевидно, что для проведения сополимеризации АН и ВИМ такой подход не годится, поскольку ПАН не растворим в уксусной кислоте и, кроме того, она может вызывать гидролиз нитрильных групп. Поэтому в ОПЦ-сополимеризацию АН и ВИМ в ДМСО добавляли разное количество уксусной кислоты с целью найти ее минимальное количество, которое позволит повысить выход полимера и обеспечить контроль ММР.

На рис. 20 приведены кривые ММР сополимеров, полученных при разном мольном соотношении $[ВИМ]/[УК]$ и $f_{ВИМ} = 20$ мол. % в течение 3 ч полимеризации. Во всех экспериментах массовое отношение мономеров к ДМСО составляло 4/6, концентрация ОПЦ-агента и ЦТК поддерживалась постоянной, а $[ВИМ]/[УК] = 2, 1, 0.5$ и 0.2 . В качестве ОПЦ-агента использовали ЦТК, эффективный для обоих мономеров [183, 188]. Видно, что с увеличением содержания УК молекулярная масса сополимера понижается, что может быть обусловлено уменьшением концентрации мономеров в реакционной смеси при добавлении УК. ММР сополимеров сужается, и при $[ВИМ]/[УК] = 1/5$ дисперсность \bar{M}_m составляет 1.22 (табл. 2). Одновременно с этим возрастает конверсия мономеров и за 3 ч сополимеризации она достигает ~ 40 %. Состав сополимера в пределах ошибки измерений не изменяется и содержание ВИМ лежит в интервале 15 – 22 мол. %. Из полученных данных следует, что соотношение $[ВИМ]/[УК] = 1/5$ позволяет лучше контролировать ММР сополимеров. Это соотношение использовали в дальнейших экспериментах.

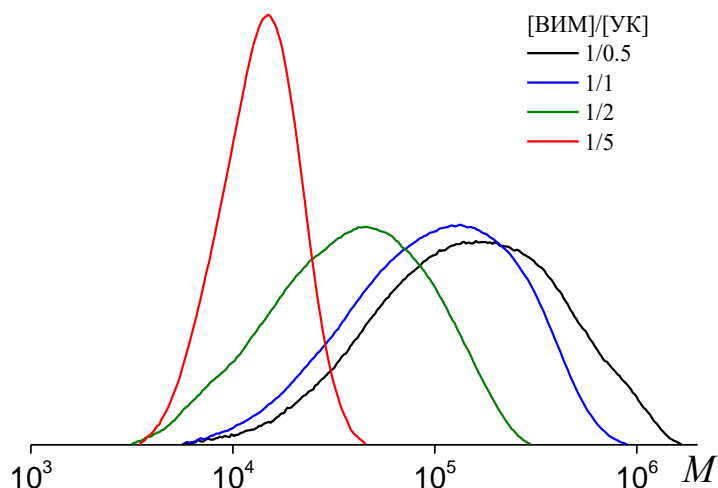


Рисунок 20. Кривые ММР сополимеров АН и ВИМ, образующихся в ДМСО в присутствии ЦТК (5×10^{-3} моль/л), ДАК (1×10^{-3} моль/л) и УК при 80 °С. Мольное отношение ВИМ и УК указано на рисунке.

Таблица 2 – Состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров АН и ВИМ, образующихся в ДМСО в присутствии ЦТК, ДАК и УК при 80 °С.

[ВИМ]/[CH ₃ COOH], моль/моль	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}_M	$F_{\text{ВИМ}}$, мол. %
1/0.5	6.2	71.8	2.89	19.67
1/1	37.4	54.6	2.41	20.57
1/2	41.9	22.2	2.17	21.58
1/5	42.4	11.7	1.22	15.09

На рис. 21 приведены кинетические кривые ОПЦ-сополимеризации АН и ВИМ при $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. % и $[\text{ВИМ}]/[\text{УК}] = 1/5$ в ДМСО при 80 °С, инициированной ДАК (1×10^{-3} моль/л) в присутствии ЦТК и БТК (5×10^{-3} моль/л). При сравнении с рис. 15 видно, что введение УК способствует росту конверсии мономеров, которая за 8 ч полимеризации достигает ~ 40 %. Скорость сополимеризации близкая при использовании обоих тритиокарбонатов, т.е. ни бензильная и цианизопропильная уходящие группы, ни тритиокарбонатная и $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SC}(=\text{S})\text{S}-$ стабилизирующие группы не влияют на кинетику полимеризации. Полученные сополимеры характеризуются унимодальным ММР (рис. 22), их среднечисловая ММ линейно растет с увеличением конверсии (рис. 23а), а дисперсность составляет 1.4 – 1.6 (рис. 23б).

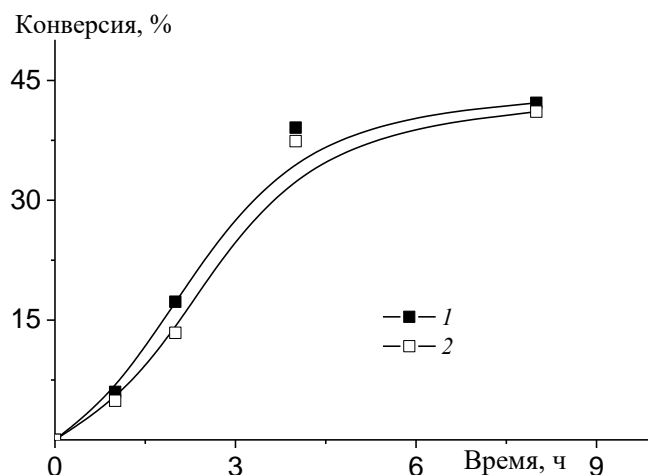


Рисунок 21. Зависимость конверсии мономеров от времени при сополимеризации АН и ВИМ в ДМСО при 80 °С в присутствии ДАК (1.0×10^{-3} моль/л), ОПЦ-агента (3.0×10^{-3} моль/л) и УК ($[ВИМ]/[УК] = 1/5$). ОПЦ-агент: ЦТК (1) и БТК (2).

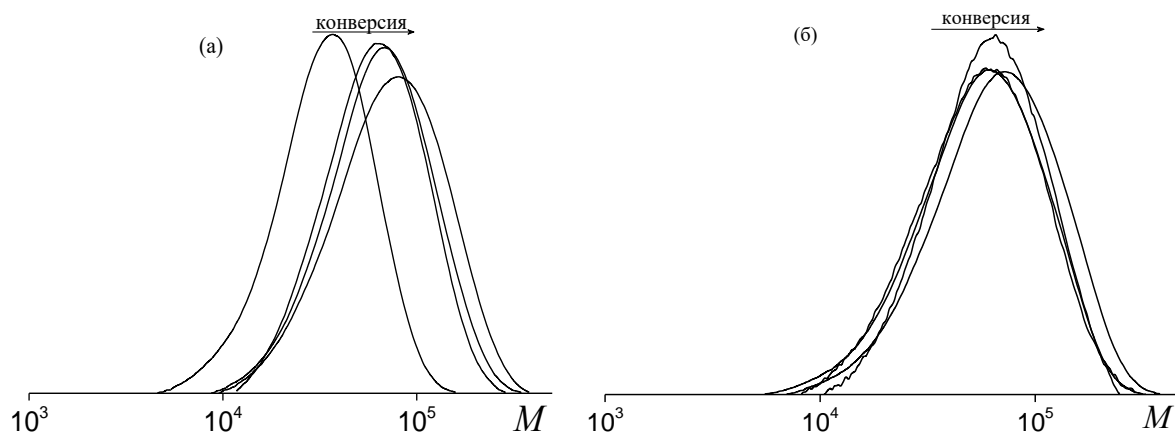


Рисунок 22. Кривые ММР сополимеров АН и ВИМ (20 мол. %), синтезированных ОПЦ-полимеризацией в присутствии УК, ДАК (1.0×10^{-3} моль/л) и ОПЦ-агента (5×10^{-3} моль/л) при разных конверсиях.

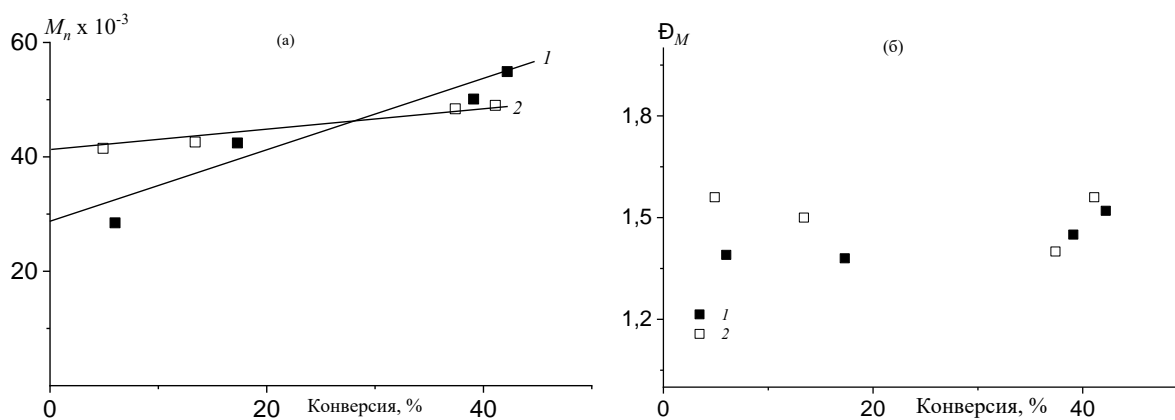


Рисунок 23. Зависимости M_n (а) и \bar{D}_M (б) от конверсии мономеров при ОПЦ-сополимеризации АН и ВИМ в присутствии УК. ОПЦ-агент: ЦТК (1) и БТК (2).

Состав сополимеров, синтезированных ОПЦ-полимеризацией с добавкой уксусной кислоты, не отличается от состава сополимеров, полученных в отсутствие УК, и также незначительно изменяется в ходе сополимеризации (рис. 24).

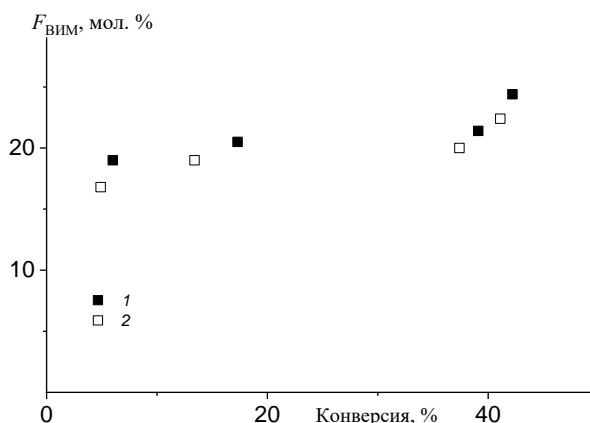


Рисунок 24. Зависимость мольной доли ВИМ в сополимере ($F_{\text{ВИМ}}$) от конверсии мономеров при ОПЦ-сополимеризации АН и ВИМ в ДМСО в присутствии УК. ОПЦ-агент: ЦТК (1) и БТК (2).

Таким образом, найдены условия для синтеза сополимеров АН и ВИМ методом ОПЦ заданной ММ и с узким ММР, пригодных для получения прекурсоров УВ формованием из расплава.

3.1.2 Классическая радикальная полимеризация в ДМСО

Полученные выше результаты показывают, что при ОПЦ-сополимеризации АН и ВИМ в ДМСО образуются сополимеры, состав которых практически не изменяется в ходе реакции. Следовательно, можно ожидать, что и в классической радикальной сополимеризации будут образовываться композиционно однородные сополимеры. Если это соображение подтвердится, то тогда задача упростится и сведется к поиску условий синтеза сополимеров необходимой ММ. Растворная классическая радикальная полимеризация является популярным методом получения ПАН и его сополимеров, однако для мономерной пары АН и ВИМ ее закономерности не описаны. Известно, что ПАН и его сополимеры не растворимы в своем мономере и ограниченно растворимы в органических растворителях [10]. При использовании в качестве растворителя ДМСО, мы брали традиционное для растворной классической радикальной полимеризации АН массовое соотношение мономеры/ДМСО = 20 %. Полимеризацию проводили при более низкой температуре (55 °С), которая позволяет достичь более высоких конверсий мономеров [184, 185].

Поэтому в качестве инициатора использовали персульфат калия ($[\text{ПСК}]_0 = 6.5 \times 10^{-3}$ моль/л), скорость распада которого при 55 °С аналогична скорости распада ДАК при 80 °С [184, 185].

Скорость сополимеризации АН и ВИМ достаточно высокая и близка к скорости полимеризации АН, конверсия мономеров 60 – 70 % достигается в течение 2 ч (рис. 25). Сополимеры, выделенные на низких конверсиях, характеризуются унимодальным ММР с $M_n = (100 - 160) \times 10^3$ и $\bar{D}_M = 1.8 - 2.0$ (рис. 26а). Увеличение продолжительности реакции и доли ВИМ в мономерной смеси приводит к уширению ММР сополимеров за счет появления высокомолекулярной фракции (рис. 26б), и молекулярно-массовые характеристики сополимеров, выделенных на предельных конверсиях, составляют: $M_n = (160 - 230) \times 10^3$ и $\bar{D}_M = 2.7 - 4.2$.

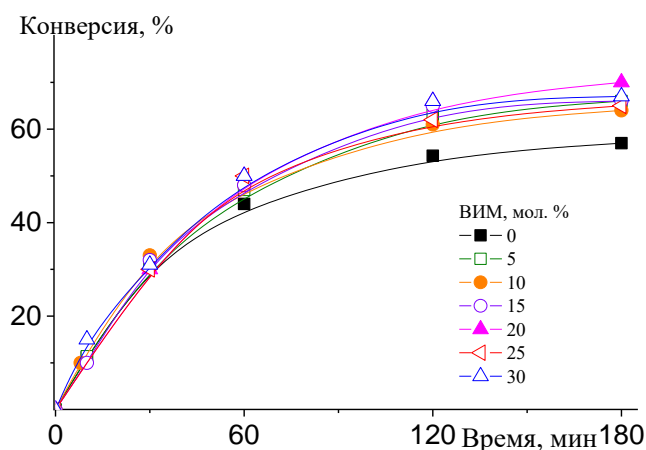


Рисунок 25. Зависимость конверсии мономеров от времени при сополимеризации АН и ВИМ в ДМСО при 55 °С. Массовое содержание мономеров – 20 %, $[\text{ПСК}]_0 = 6.5 \times 10^{-3}$ моль/л. Мольная доля ВИМ указана на рисунке.

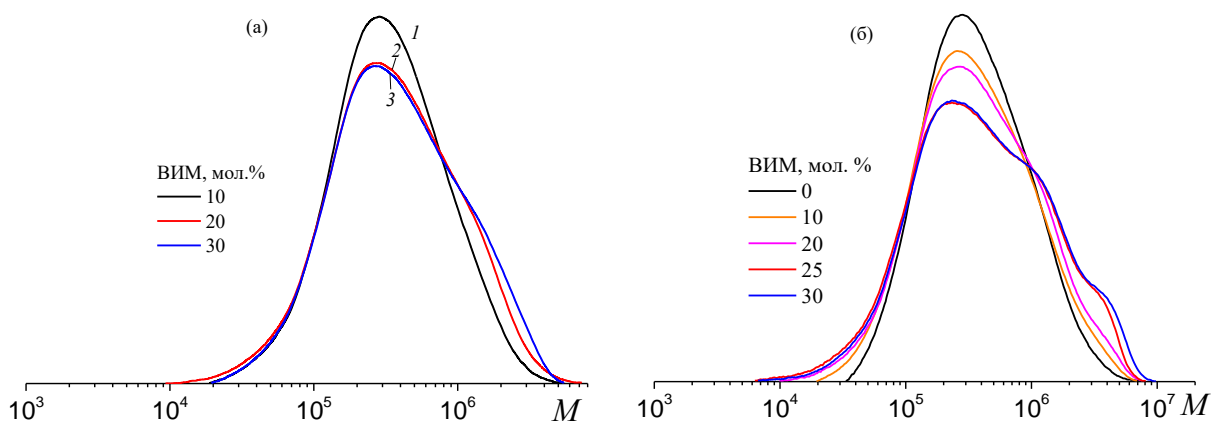


Рисунок 26. Кривые ММР сополимеров АН и ВИМ, выделенных на начальных (а) и предельных конверсиях (б). Мольная доля ВИМ указана на рисунке.

В исследуемом интервале составов мономерной смеси, состав сополимеров практически не изменяется в ходе сополимеризации (рис. 27). Следовательно, как и ожидалось, в классической радикальной сополимеризации, так же, как и в ОПЦ-процессе образуются статистические, однородные по составу сополимеры.

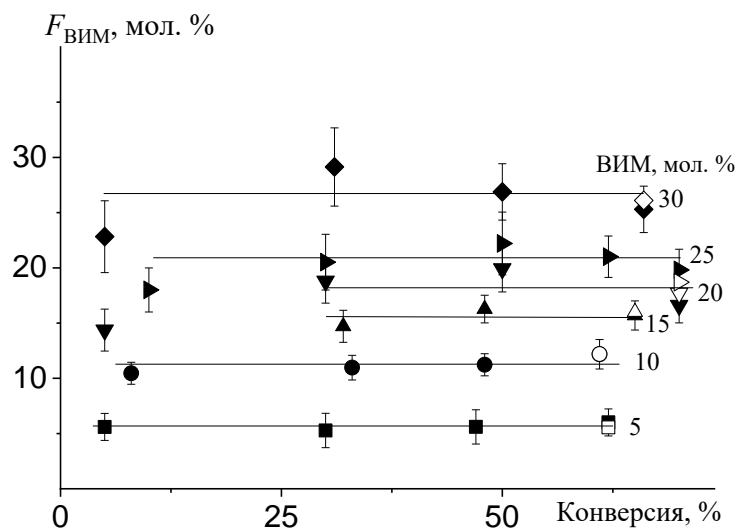


Рисунок 27. Зависимость мольной доли ВИМ в сополимере ($F_{\text{ВИМ}}$) от конверсии мономеров для сополимеров, синтезированных в ДМСО при 55 °С. Мольная доля ВИМ указана на рисунке. Состав сополимеров определен методом ИК-спектроскопии (темные точки) и методом ЯМР ^1H -спектроскопии (светлые точки).

Термическое поведение сополимеров АН при циклизации зависит от химической природы сомономера, его содержания и микроструктуры цепи [191–195]. ПАН, синтезированный по радикальному механизму, является атактическим, и его макромолекулы имеют спиральную конформацию [10]. Формирование лестничной структуры за счет реакции циклизации вызывает избыточное напряжение в этой конформации и может привести к прекращению развития сопряженной структуры. Включение другого мономера в цепь может по-разному влиять на реакцию циклизации ПАН. Он может инициировать или ингибировать циклизацию или быть инертным мономером [191]. Поскольку роль ВИМ в циклизации ПАН неизвестна, то представляет интерес оценить микроструктуру цепей, а для этого необходимо определить константы сополимеризации.

С этой целью были синтезированы сополимеры из мономерных смесей разного состава на начальных (до 10 %) конверсиях и определен их состав. На рис. 28 приведена диаграмма состава сополимера. Видно, что кривая пересекает линию азеотропа. На основании диаграммы состава сополимера, были рассчитаны

константы сополимеризации путем линейаризации методом наименьших квадратов ($r_{\text{АН}} = 0.88 \pm 0.02$ и $r_{\text{ВИМ}} = 0.22 \pm 0.02$) и методом Файнемана-Росса ($r_{\text{АН}} = 0.88 \pm 0.02$ и $r_{\text{ВИМ}} = 0.3 \pm 0.2$) (см. п. 2.4.2). Оба метода дают схожие результаты и показывают, что АН имеет более высокую реакционную способность, чем ВИМ. Азеотропному составу при сополимеризации в растворе ДМСО соответствует состав смеси $f_{\text{ВИМ}} = 0.13$ и $f_{\text{АН}} = 0.87$. При сравнении полученных значений констант сополимеризации с известными из литературных данных для сополимеризации в бензоле [103], видно, что они различаются. Это можно объяснить тем, что для АН сополимеризация в бензоле протекает гетерофазно, а в ДМСО – гомогенно.

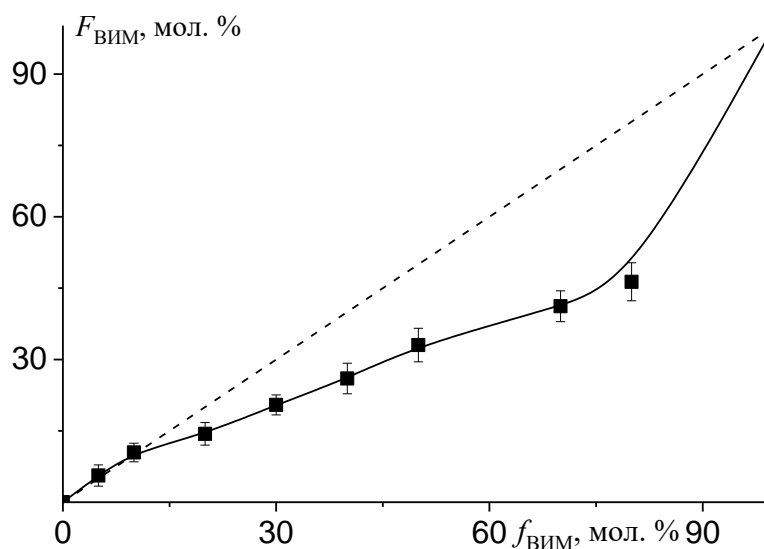


Рисунок 28. Диаграмма состава сополимера АН и ВИМ для сополимеризации в ДМСО при 55 °С. Массовое содержание мономеров – 20 %, $[\text{ПСК}]_0 = 6.5 \times 10^{-3}$ моль/л.

На основании определенных констант сополимеризации были рассчитаны триадный состав сополимера на начальных конверсиях, длины блоков звеньев АН и ВИМ и относительная дисперсия состава, т.е. отношение текущего и максимального значения дисперсии состава по методике, описанной в п. 2.4.3 (табл. 3). Видно, что в триадном составе макромолекул преобладают триады $F_{\text{АН-АН-АН}}$ и $F_{\text{АН-АН-ВИМ}}$. Среднечисловая длина последовательности ВИМ 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, рассчитанная при $p = 70$ %, заметно ниже 5×10^{-3} ; полученные

значения являются достаточно низкими, что подтверждает высокую однородность состава сополимеров.

Таблица 3 – Триадный состав F , относительная дисперсия состава $\langle \sigma^2 \rangle / \langle \sigma^2 \rangle_{\max}$ и среднечисленная длина $\langle N \rangle_n$ блоков звеньев АН и ВИМ, рассчитанные на основе констант сополимеризации.

ВИМ, мол. %	$F_{\text{АН-АН-АН}}$	$F_{\text{АН-АН-ВИМ}}$	$F_{\text{АН-ВИМ-АН}}$	$\langle N_{\text{АН}} \rangle_n$	$\langle N_{\text{ВИМ}} \rangle_n$	$\frac{\langle \sigma^2 \rangle}{\langle \sigma^2 \rangle_{\max}} \times 10^3$
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, классическая радикальная сополимеризация АН и ВИМ в растворе ДМСО позволяет получить композиционно однородные сополимеры на высоких конверсиях мономеров. Однако, все полученные сополимеры, характеризуются не только высокой ММ, но и широким ММР (рис. 26), что делает их непригодными для использования в расплавной технологии получения прекурсора УВ.

Поэтому мы использовали ряд приемов, позволяющих регулировать молекулярно-массовые характеристики сополимеров, образующихся по классическому радикальному механизму.

Первый прием, положительно зарекомендовавший себя в ОПЦ-полимеризации, основан на использовании уксусной кислоты.

Для проведения сополимеризации были выбраны следующие условия: $[\text{ПСК}]_0 = 7 \times 10^{-3}$ моль/л, $f_{\text{ВИМ}} = 20$ %, массовое содержание мономеров в растворе 20 % и температура полимеризации 55 °С. Массовое соотношение УК/ДМСО равнялось 0/100, 5/95, 10/90 и 20/80 % (мольное отношение ВИМ/УК соответственно было 1/0, 1/1, 1/2 и 1/4).

Из рис. 29 видно, что небольшая добавка УК в количестве 5 мас. % по отношению к ДМСО приводит к ускорению полимеризации, последующее

увеличение УК замедляет реакцию. Однако, наилучший контроль ММ и ММР наблюдается при соотношении УК/ДМСО = 20/80 мас. %. На глубоких конверсиях сополимеры, полученные в присутствии УК характеризуются $M_n = (91 - 115) \times 10^3$ и $D_M = 2.1 - 2.9$ (рис. 29б).

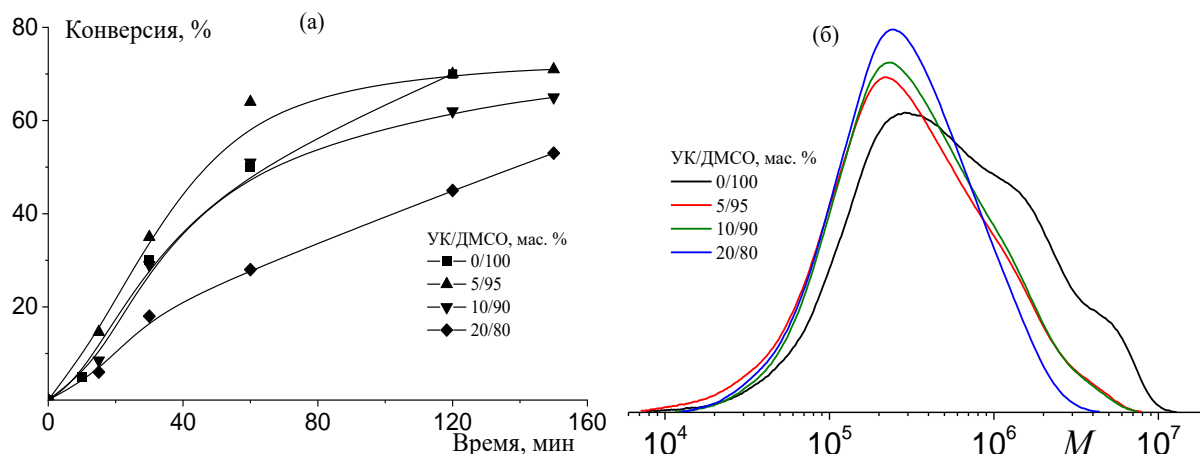


Рисунок 29. Зависимость конверсии мономеров от времени (а) и кривые ММР сополимеров АН и ВИМ, выделенных на предельных конверсиях (б). Сополимеризация АН и ВИМ ($f_{\text{ВИМ}} = 20\%$) в УК/ДМСО при 55°C . Массовое содержание мономеров – 20 %, $[\text{ПСК}]_0 = 7 \times 10^{-3}$ моль/л.

Таким образом, в случае классической радикальной сополимеризации АН и ВИМ введение уксусной кислоты подавляет образование нежелательной высокомолекулярной фракции и незначительно влияет на скорость сополимеризации. Можно предполагать, что в отсутствие ОПЦ-агента роль УК сводится к подавлению реакции передачи цепи на полимер [102]. Вероятно, в присутствии ОПЦ-агента уксусная кислота, протонируя ВИМ, облегчает фрагментацию радикального интермедиата (а) и (б), что приводит к повышению концентрации радикалов роста и снижению вероятности реакций обрыва с участием интермедиатов.

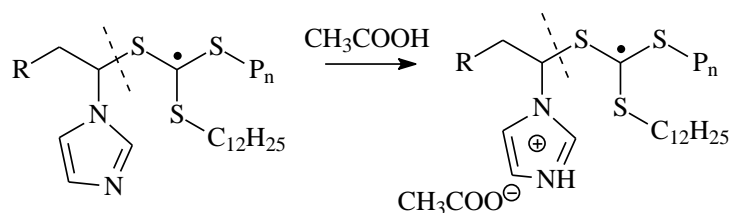


Рисунок 30. Схема реакции протонирования полиВИМ, в цепь которого включен ОПЦ-агент, уксусной кислотой.

Состав сополимеров в ходе сополимеризации в присутствии УК практически не изменяется (рис. 31), он близок составу сополимеров, полученных как в условиях классической радикальной полимеризации в отсутствие УК, так и условиях ОПЦ-процесса. Следовательно, реакционная способность АН и ВИМ в сополимеризации в ДМСО не зависит от механизма полимеризации и наличия/отсутствия уксусной кислоты.

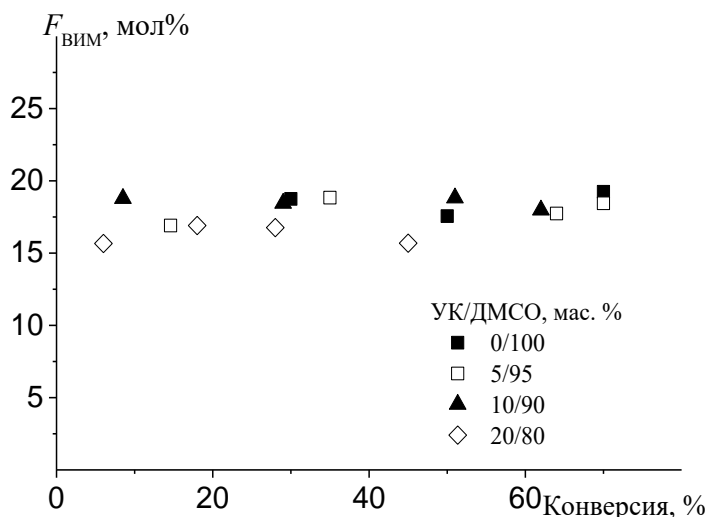


Рисунок 31. Зависимость $F_{\text{ВИМ}}$ от конверсии мономеров для сополимеров АН и ВИМ ($f_{\text{ВИМ}} = 20 \%$), синтезированных в УК/ДМСО при 55°C .

Таким образом, задача предотвращения образования высокомолекулярной фракции в сополимере АН и ВИМ была решена.

В проведенных выше экспериментах использовалась растворная полимеризация. Однако для формования из расплава необходим порошок полимера, поэтому предпочтительным является использование гетерофазной полимеризации. Осадительная полимеризация в воде не может быть использована, т.к. ВИМ и его полимер в воде растворимы. Поэтому для гетерофазной радикальной полимеризации использовали смесь ДМСО и воды, а для подавления образования высокомолекулярной фракции полимера добавляли уксусную кислоту. Для гетерофазной сополимеризации были выбраны следующие условия: $[\text{ПСК}]_0 = 7 \times 10^{-3}$ моль/л, $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %, массовое содержание мономеров в растворе ДМСО/вода/УК 20 % и температура полимеризации 55°C . Массовое соотношение ДМСО/вода/УК равнялось 80/15/5 и 85/10/5 %. При дальнейшем повышении содержания воды образовывался сшитый полимер.

Предельные конверсии ($\sim 95\%$) в гетерофазной полимеризации достигаются всего за 4 ч (рис. 32а), а полученные сополимеры характеризуются унимодальным ММР, что указывает на подавление побочных реакций с участием ВИМ (рис. 32б).

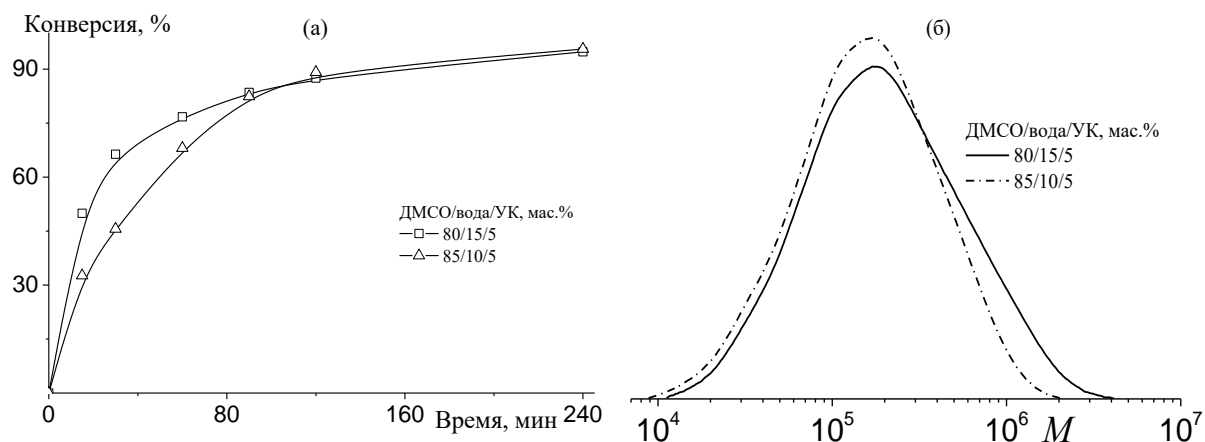


Рисунок 32. Зависимость конверсии мономеров от времени (а) и кривые ММР сополимеров АН и ВИМ, полученных в ДМСО/вода/УК в присутствии ПСК (7×10^{-3} моль/л) при 55°C .

Вторым приемом является введение передатчика цепи в реакционную систему, что позволяет значительно понизить ММ и получить сополимер с приемлемыми молекулярно-массовыми характеристиками, а в сочетании с уксусной кислотой полностью подавить нежелательную реакцию. В качестве передатчика цепи использовали 2-меркаптоэтанол. Поскольку константа передачи цепи на МЭ для АН и ВИМ неизвестна, был проведен поиск оптимальной концентрации агента передачи цепи для синтеза сополимера требуемой ММ. Синтез сополимера осуществляли в растворе ДМСО в течение 3 ч в присутствии ПСК (7×10^{-3} моль/л) при 55°C или ДАК (7×10^{-3} моль/л) при 80°C , $f_{\text{ВИМ}} = 20\%$, массовое содержание мономеров в ДМСО 20% .

На рис. 33а приведены кривые ММР сополимеров, образующихся в присутствии МЭ и в отсутствие уксусной кислоты на глубоких конверсиях ($\sim 80\%$). Видно, что все полученные сополимеры характеризуются унимодальным ММР. С ростом содержания МЭ наблюдается резкое понижение ММ и сужение ММР (табл. 4). На рис. 33б представлены кривые ММР сополимеров, образующихся в присутствии МЭ и уксусной кислоты при мольном отношении $[\text{ВИМ}]/[\text{УК}] = 1/5$ и мольном отношении мономеров/МЭ, равном 97.5/2.5; 95/5 и 92.5/7.5 %. Видно, что добавление УК нивелирует действие МЭ. Причина этого пока не ясна и требует

дальнейших исследований. Можно предположить, что 2-меркаптоэтанол взаимодействует с уксусной кислотой и теряет свою активность как передатчик цепи.

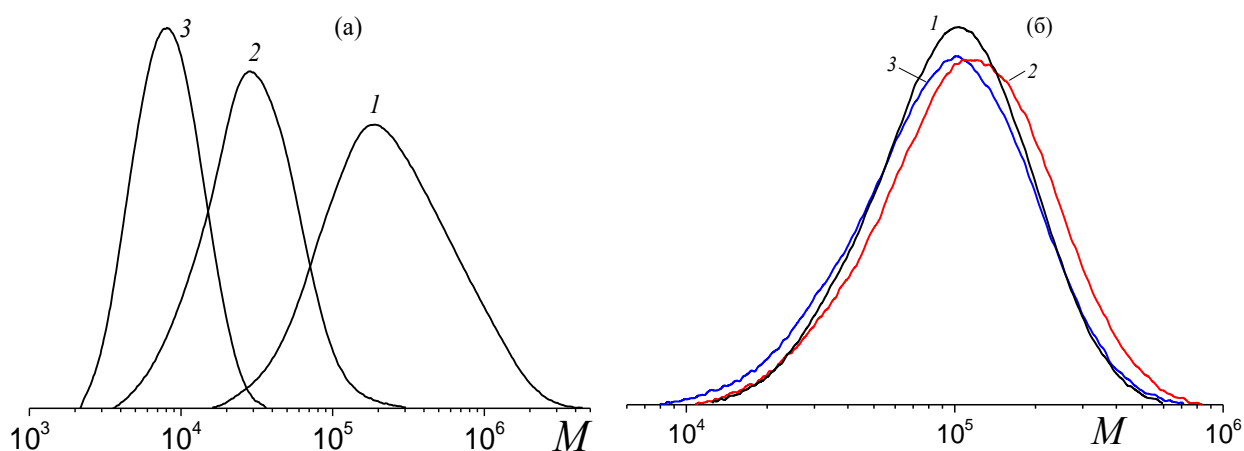


Рисунок 33. Кривые ММР сополимеров АН и ВИМ, синтезированных на предельных конверсиях под действием МЭ в растворе ДМСО в отсутствие (а) и присутствии УК (б). (а) МЭ: 1 (1), 2.5 (2) и 5 мол. % (3), инициатор ПСК; (б) МЭ: 2.5 (1), 5 (2) и 7.5 мол. % (3), инициатор ДАК.

Таблица 4 – Молекулярно-массовые характеристики сополимеров АН и ВИМ, полученных с участием МЭ в отсутствие и присутствии уксусной кислоты.

УК/ВИМ, моль/моль	МЭ, мол. %	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}_M
0	1	77.3	140.6	2.1
	2.5	78.5	20.5	1.52
	5	77.9	6.7	1.22
5/1	2.5	42.0	73.4	1.45
	5	40.7	78.1	1.57
	7.5	40.6	65.2	1.58

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что поставленная задача синтеза сополимеров АН и ВИМ с однородностью по составу и заданными молекулярно-массовыми характеристиками решена. Сополимеризация АН и ВИМ в растворе ДМСО позволяет получать однородные по составу сополимеры при содержании ВИМ в мономерной смеси не более 30 мол. % как в условиях ОПЦ-полимеризации, так и в ходе классической радикальной полимеризации. Для получения сополимеров с дисперсностью не выше двух и

относительно невысокой ММ можно использовать ОПЦ-сополимеризацию в присутствии уксусной кислоты или классическую радикальную полимеризацию с добавкой передатчика цепи – 2-меркаптоэтанола.

3.2. Циклизация в сополимерах акрилонитрила и 1-винилимидазола при нагревании в атмосфере аргона

Известно, что сомономеры в зависимости от своей химической природы могут ускорять или ингибировать реакцию циклизации ПАН, или являться инертными по отношению к ней. На момент постановки работы в литературе отсутствовала информация о том, как ВИМ влияет на циклизацию ПАН. Поэтому на следующем этапе было исследовано термическое поведение сополимеров АН и ВИМ в динамических и изотермических условиях.

3.2.1 Исследование циклизации в динамическом режиме нагревания

В соответствии с химической структурой ВИМ можно ожидать, что его включение в макромолекулу может еще больше увеличить жесткость цепи за счет появления бокового имидазольного заместителя. Действительно, температура стеклования T_g сополимера увеличивается с ростом мольной доли ВИМ в сополимере независимо от ММР и ММ сополимеров (табл. 5) и лежит между значениями T_g гомополимеров АН (105 °С) и ВИМ (176 °С) [196].

Таблица 5 – Температура стеклования сополимеров АН и ВИМ.

$f_{\text{ВИМ}}$, мол. %	Механизм полимеризации	$M_n \times 10^{-3}$	T_g , °С
5	классический	60.3	115
10	классический	56.6	117
	ОПЦ	26.0	112
15	классический	55.4	114
20	классический	53.5	123
	ОПЦ	22.1	113
25	классический	51.6	125
	ОПЦ	21.9	120
30	классический	49.0	130
	ОПЦ	18.0	129

В атмосфере аргона реакция циклизации ПАН протекает в узком интервале температур с интенсивным тепловыделением (рис. 34а, 34б, кривые 1). Введение ВИМ в ПАН приводит к смещению термограмм на 30 °С и более в высокотемпературную область и к падению интенсивности теплового потока (рис. 34а, кривые 2 – 7, рис. 34б, кривые 2 – 6). Как энтальпия реакции циклизации ΔH , так и $\Delta H/\Delta T$, величина, отражающая количество тепла, выделяющегося в ходе температурного интервала реакции циклизации, ниже чем для ПАН и незначительно уменьшаются с ростом содержания ВИМ в сополимере (табл. 6). Это может быть обусловлено уменьшением длины последовательности звеньев АН с увеличением содержания ВИМ в цепи (табл. 3).

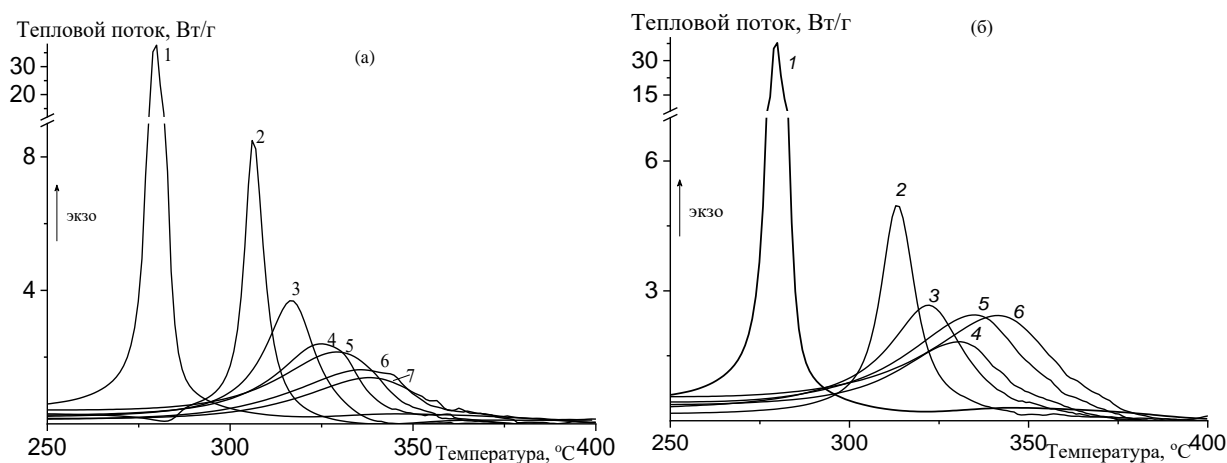


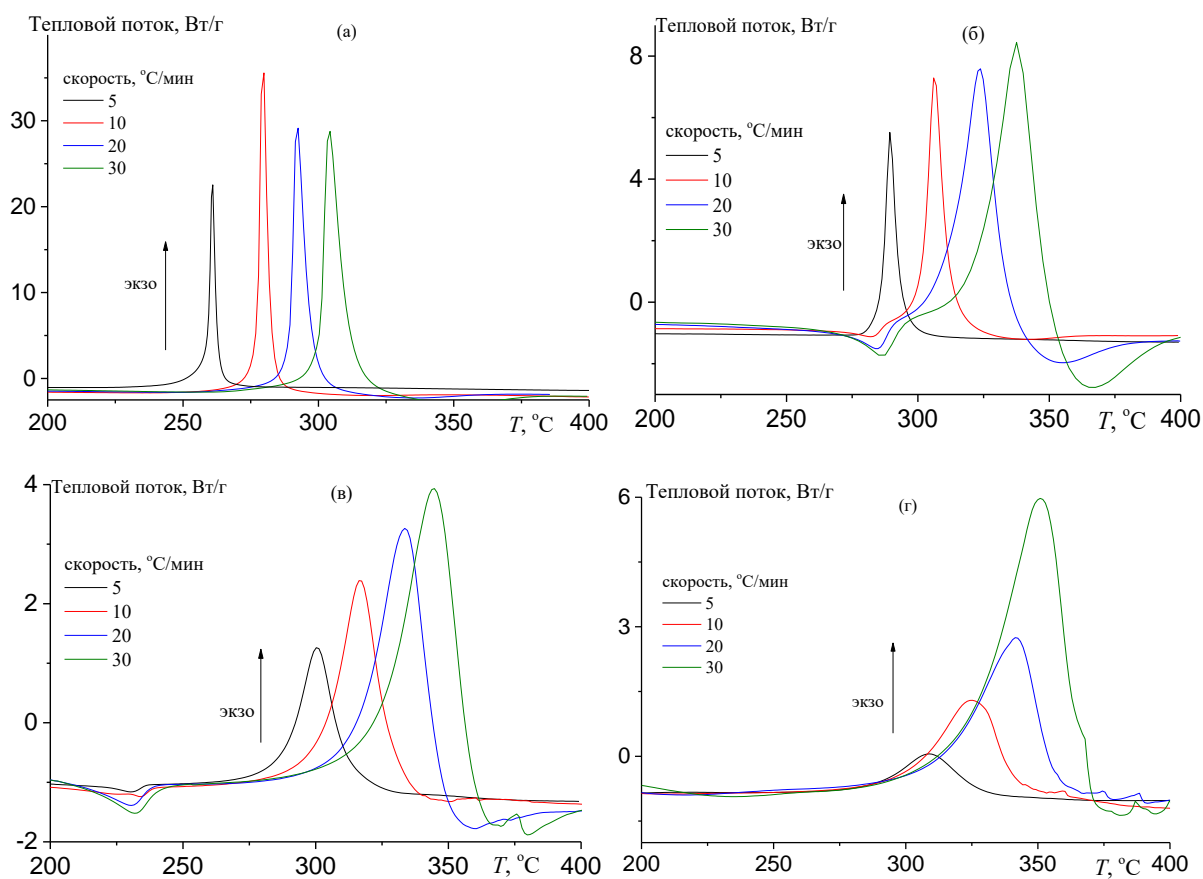
Рисунок 34. Термограммы ДСК сополимеров АН и ВИМ, полученных классической радикальной (а) и ОПЦ-сополимеризацией (б): а) $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 25 (6) и 30 мол. % (7); б) $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5) и 30 мол. % (6). Скорость нагревания 10 °С /мин; среда – аргон.

Таблица 6 – Анализ термограмм ДСК сополимеров АН и ВИМ.

$f_{\text{ВИМ}}$, мол. %	Механизм полимеризации	$T_{\text{пик}}$, °С	$-\Delta H$, Дж/г	$-\Delta H/\Delta T$, Дж/(г·К)	Тепловой поток при $T_{\text{пик}}$, Вт/г
0	классический	277	794	189	37.5
5	классический	306	476	42.1	8.0
10	классический	317	476	16.3	3.5
	ОПЦ	313	456	22.9	4.8
15	классический	325	483	11.3	2.1
	ОПЦ	322	453	10.7	2.3
20	классический	329	470	10.1	1.8

	ОПЦ	331	377	7.6	1.3
25	классический	336	380	6.3	1.4
	ОПЦ	335	644	10.3	2.1
30	классический	338	330	5.7	1.3
	ОПЦ	341	603	10.4	2.0

Энергию активации реакции циклизации определяли по методу Киссинджера [172] на основании термограмм «классических» сополимеров, зарегистрированных в аргоне при различных скоростях нагревания (рис. 35). Увеличение скорости нагревания сопровождается характерным смещением максимума пика циклизации в область более высоких температур и ростом интенсивности тепловыделения.



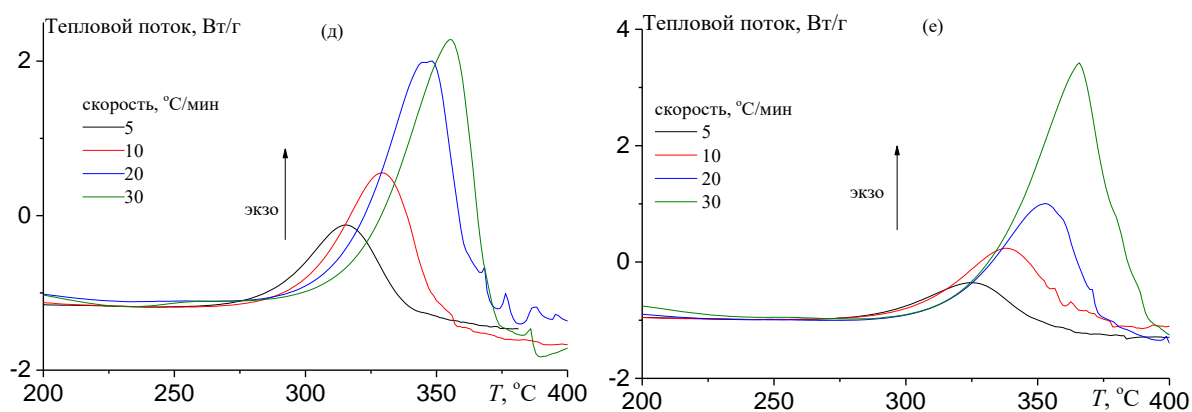


Рисунок 35. Термограммы сополимеров АН и ВИМ, зарегистрированные в атмосфере аргона. Скорость нагрева указаны на рисунке. $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (а), 10 (б), 15 (в), 20 (г), 25 (д) и 30 % (з).

Обработка термограмм по уравнению Киссинджера в координатах $\ln(\phi/T_p^2) - 1/T_p$ приводит к линейным зависимостям с высоким коэффициентом корреляции (рис. 36). Рассчитанные по этим данным значения энергии активации реакции циклизации E_a графически изображены на рис. 37. Видно, что энергия активации циклизации линейно возрастает с увеличением содержания ВИМ в сополимере.

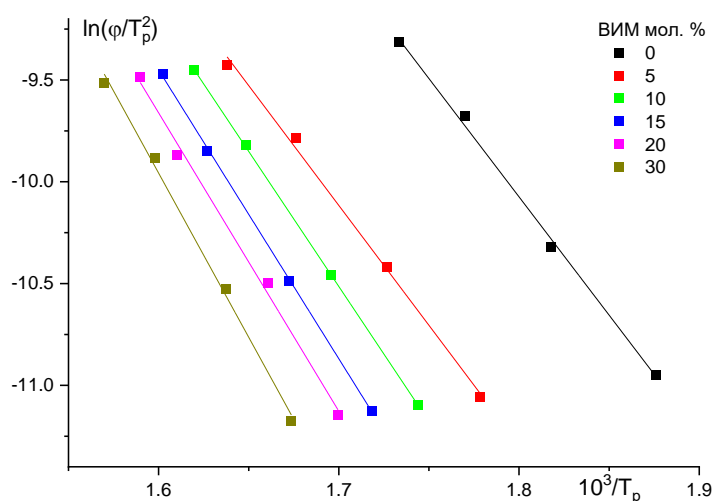


Рисунок 36. Зависимости $\ln(\phi/T_p^2)$ от $10^3/T_p$ для сополимеров АН и ВИМ. Мольная доля ВИМ указана на рисунке.

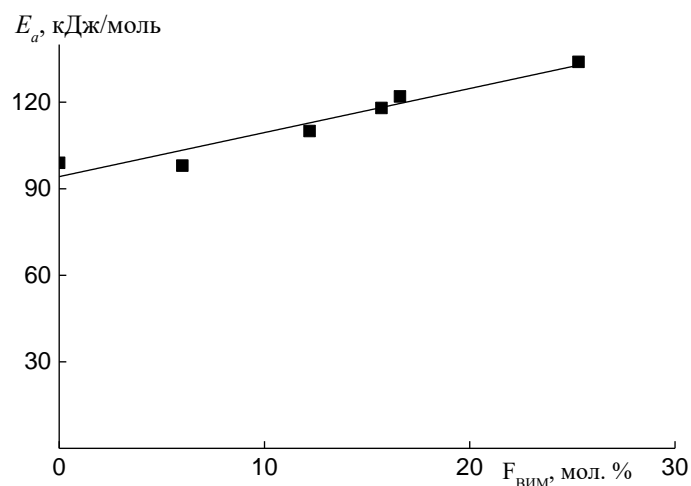


Рисунок 37. Зависимость энергии активации циклизации E_a от мольной доли ВИМ в сополимере АН–ВИМ.

Можно предположить, что термическое поведение сополимеров АН и ВИМ не зависит от механизма реакции, ММ и ММР, но зависит от состава сополимера. Для подтверждения данного предположения рассмотрим термическое поведение сополимеров, содержащих 20 мол. % ВИМ и синтезированных в условиях, обсуждавшихся в разделе 3.1: классической радикальной полимеризацией 1) в ДМСО в присутствии уксусной кислоты, 2) в смешанном растворителе ДМСО/вода/уксусная кислота, 3) в присутствии МЭ, а также ОПЦ-полимеризацией в присутствии уксусной кислоты (рис. 38 и табл. 7). Действительно, как видно на рис. 38, для сополимеров, полученных в отсутствие уксусной кислоты, на термограммах наблюдается один пик, интенсивность и положение которого практически не зависят от условий синтеза сополимеров. В случае сополимеров, синтезированных в присутствии уксусной кислоты, на термограммах наряду с высокотемпературным пиком, положение которого сохраняется неизменным, появляются пики в области низких температур. Природа их не ясна, но можно предположить, что они связаны с процессами циклизации, инициируемыми уксусной кислотой.

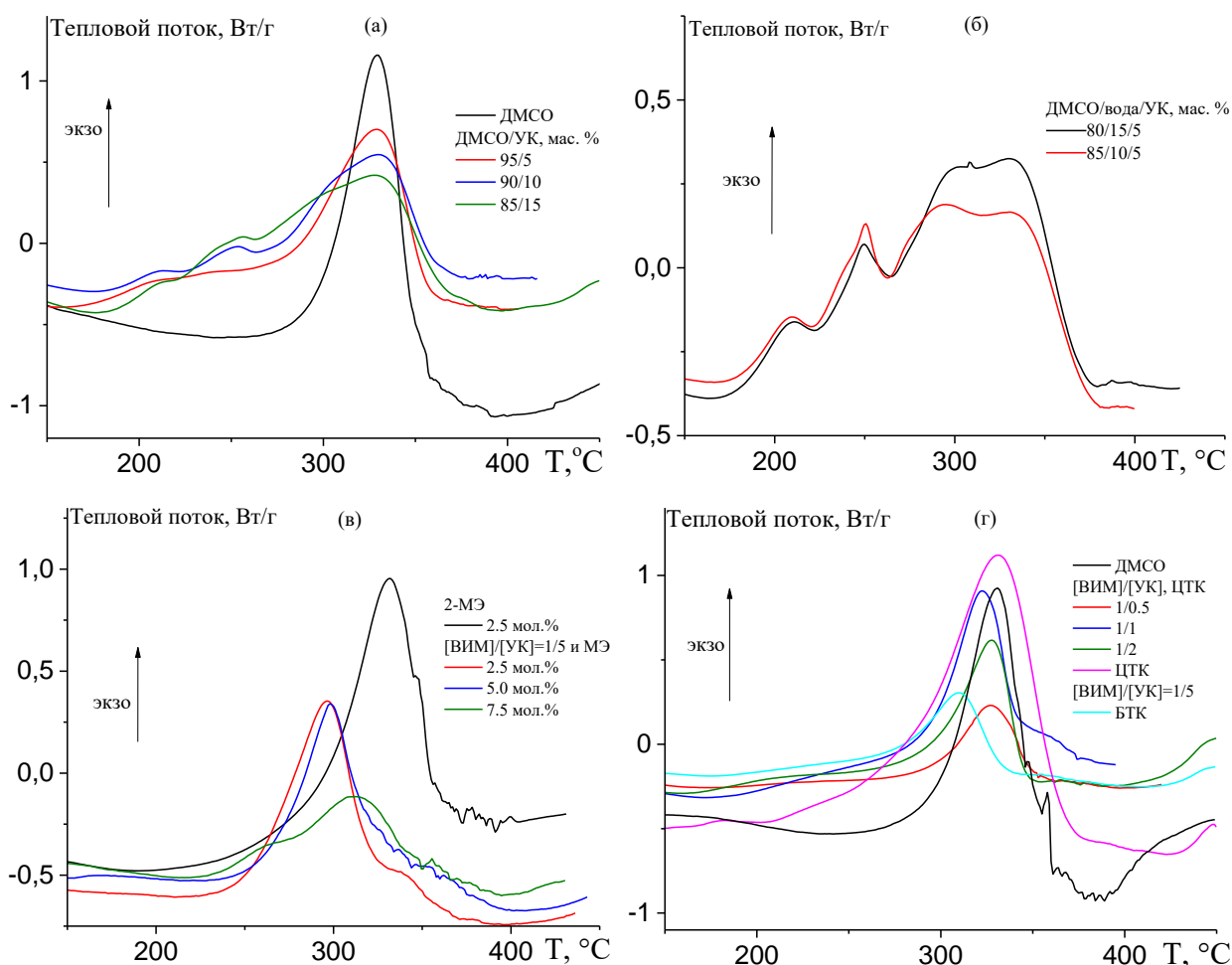


Рисунок 38. Термограммы сополимеров АН и ВИМ, $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %, зарегистрированные в аргоне при скорости нагревания 10 °С/мин. Условия полимеризации указаны на рисунке.

Энергию активации радикальной циклизации, соответствующую пику с наибольшей интенсивностью, для сополимеров, полученных в присутствии уксусной кислоты, определяли аналогичным образом по термограммам, зарегистрированным при разных скоростях нагревания. Результаты суммированы в табл. 7. Видно, что с точностью до ошибки эксперимента эта величина составляет $110 - 120$ кДж/моль и близка к энергии активации, рассчитанной для сополимера АН и ВИМ ($f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %), синтезированного в ДМСО в отсутствие уксусной кислоты.

Таблица 7 – Анализ термограмм ДСК сополимеров АН и ВИМ, $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %.

Условия полимеризации	$T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H, \text{Дж/г}$	$-\Delta H/\Delta T, \text{Дж/(г}\cdot\text{K)}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
Радикальная полимеризация				
ДМСО/УК*				
95/5	329	285	2.5	–
90/10	330	289	1.8	
85/15	329	428	2.1	
ДМСО/вода/УК				
80/15/5	211; 250; 290; 330	450	2.1	–
85/10/5	210; 250; 294; 330	428	2.0	
МЭ 2.5	332	371	2.1	–
ВИМ/УК = 1/5				
МЭ2.5	297	313	1.8	95 ± 7
МЭ5.0	298	273	1.6	125 ± 2
МЭ7.5	313	190	1.0	126 ± 2
ОПЦ-полимеризация				
ВИМ/УК, ЦТК*				
1/0.5	327	103	0.8	–
1/1	322	249	1.8	117 ± 14
1/2	327	178	1.6	129 ± 19
1/5	320	168	1.0	109 ± 16
ВИМ/УК, БТК*				
1/5	310	121	0.8	108 ± 8

* – на термограммах наблюдаются плечи в области температур 200 – 250°C.

Сополимеры АН и ВИМ, синтезированные классической радикальной полимеризацией в ДМСО, были дополнительно исследованы методом ТГА (рис. 39 и 40). Как видно на рис. 39, термостойкость сополимеров повышается по сравнению с ПАН с увеличением содержания ВИМ в полимерной цепи. Между тем увеличение мольной доли ВИМ в сополимере приводит к большей потере массы при более высоких температурах. Потеря массы ПАН в интервале температур 20 – 600 °C происходит в две стадии, а потеря массы сополимеров АН и ВИМ – в одну стадию.

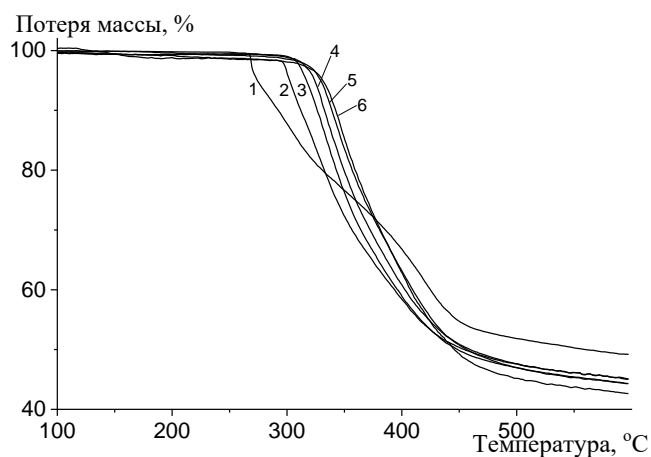
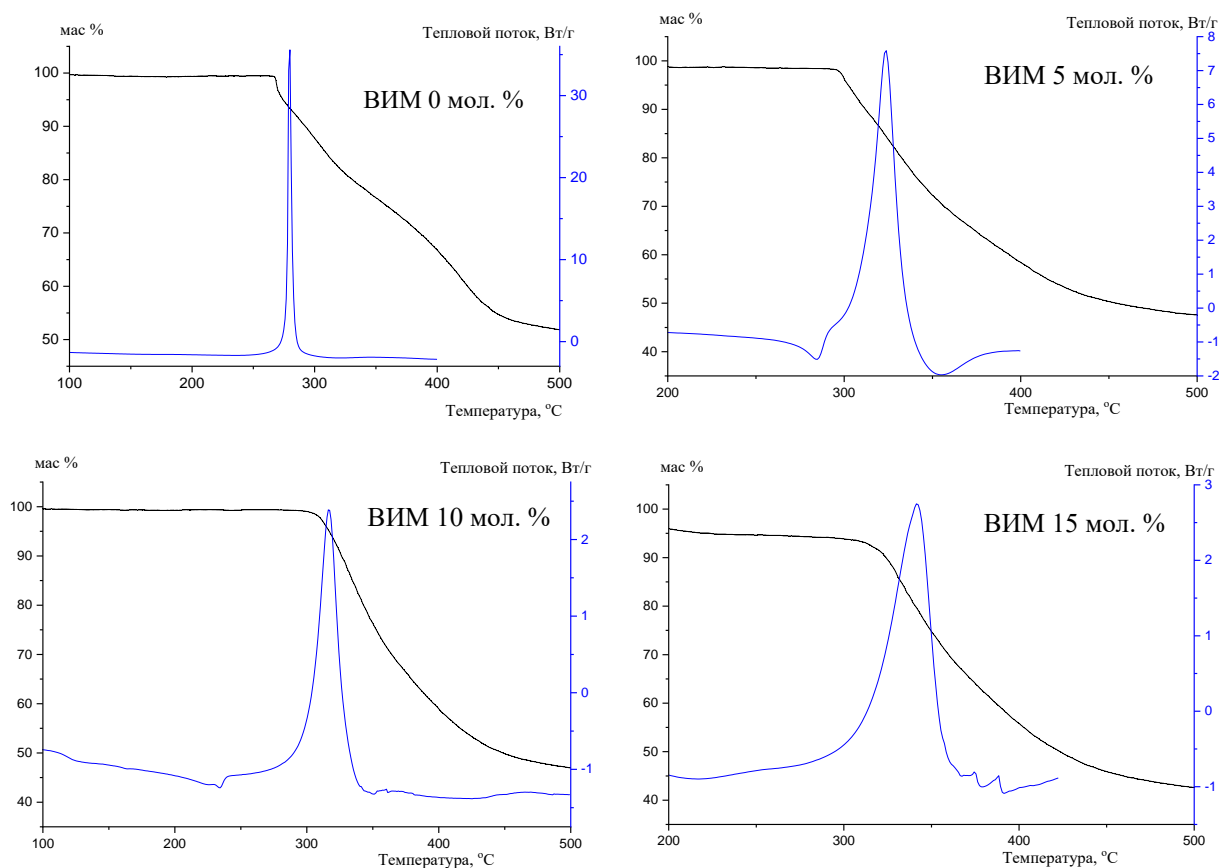


Рисунок 39. Зависимость потери массы от температуры в аргоне сополимеров АН и ВИМ, полученных из мономерных смесей разного состава: $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 30 мол. % (6).

Анализ рис. 40 показывает, что циклизации и потеря массы протекают в одном интервале температур, а максимуму экзо-эффекта отвечает потеря 10 – 15 % массы образца. Наблюдаемая потеря массы может быть вызвана образованием летучих продуктов (например, HCN, H_2 и др.) и/или разрывом основной цепи, вызванным побочной реакцией передачи цепи через радикал $-\text{C}=\text{N}\cdot$ [197].



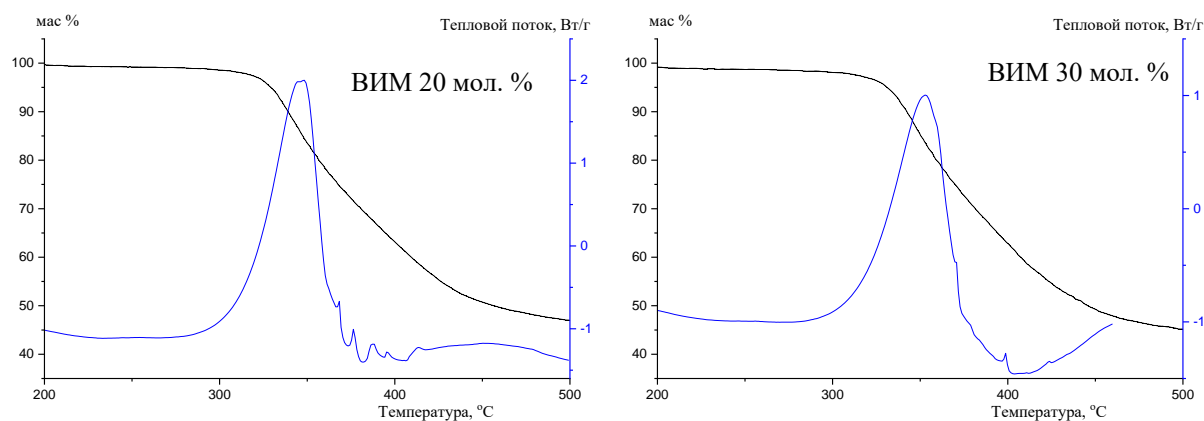


Рисунок 40. Результаты ДСК и ТГА сополимеров АН и ВИМ, полученные в инертной атмосфере со скоростью нагрева 10 град/мин. Мольная доля ВИМ указана на рисунке.

Следовательно, наряду с реакцией циклизации протекают реакции деструкции, и определенная нами энергия активации отвечает суммарным процессам, происходящим в образце в инертной атмосфере. Полученные результаты согласуются с данными ДСК: увеличение содержания ВИМ в сополимере приводит к росту температуры начала химических превращений, и, следовательно, повышается термостойкость сополимеров.

3.2.2 Исследование циклизации в изотермическом режиме нагревания

Реакция циклизации сопровождается изменениями химической структуры макромолекул, которые можно проследить с помощью ИК-фурье спектроскопии [183–187]. Пленки, приготовленные из сополимеров различного состава, прогревали в атмосфере аргона при 225 или 250 °C в течение необходимого времени, а затем анализировали методом ИК-НПВО спектроскопии. На рис. 41 представлены спектры ИК-НПВО пленок сополимера, полученного при $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %, подвергнутых термообработке в атмосфере аргона при 225 (а) и 250 °C (б) при различных временах. Спектры ИК-НПВО сополимеров выявляют характерные полосы поглощения звеньев АН и ВИМ [103]. Валентные колебания нитрильной группы в звене АН наблюдаются при 2243 см^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), 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 C–C и C–N в ВИМ. Изгибные колебания СН-групп основной цепи ($\delta_{\text{СНН}}$) наблюдаются при 1450 см^{-1} и валентные колебания СН-групп при 2940 см^{-1} ($\nu_{\text{С-Н}}$) и 2870 см^{-1} ($\nu_{\text{аС-Н}}$). В ходе циклизации происходит превращение группы $\text{—C}\equiv\text{N}$ в группу —C=N— . Если это единственная реакция, протекающая при термообработке, то интенсивность полосы 2243 см^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) должна уменьшиться, а затем появятся новые полосы при 1580 см^{-1} ($\nu_{\text{—C=N—}}$) и 1612 см^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), отвечающие образованию лестничной структуры [183]. Как видно, при нагревании при $225 \text{ }^\circ\text{C}$ интенсивность полосы 2243 см^{-1} несколько уменьшается (рис. 41а). Отчетливые полосы при 1580 и 1612 см^{-1} наблюдаются после 120 мин нагревания. Одновременно увеличивается интенсивность полос при 1412 , 1363 и 1228 см^{-1} .

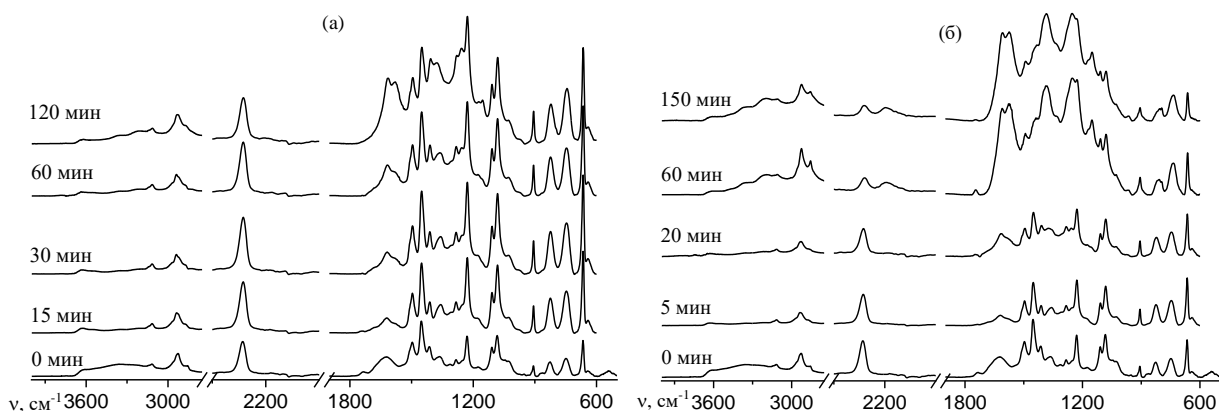


Рисунок 41. ИК-НПВО-спектры пленок сополимера АН и ВИМ, $f_{\text{ВИМ}} = 10 \text{ мол. \%}$. Сополимер подвергнут термообработке в аргоне при 225 (а) и $250 \text{ (б)} \text{ }^\circ\text{C}$. Время выдержки указано на рисунке.

Отчетливые изменения в спектре видны при нагревании пленок сополимера при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 41б). Наряду с уменьшением интенсивности, полоса поглощения при 2243 см^{-1} расщепляется на две полосы 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 см^{-1} (ν_{NH}), 1367 см^{-1} ($\delta_{\text{С-Н}}$, СН), 1237 и 1150 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} была рассчитана по уравнению (24). Зависимость φ_{CN} от времени термообработки при 225 и 250 °С представлена на рис. 42.

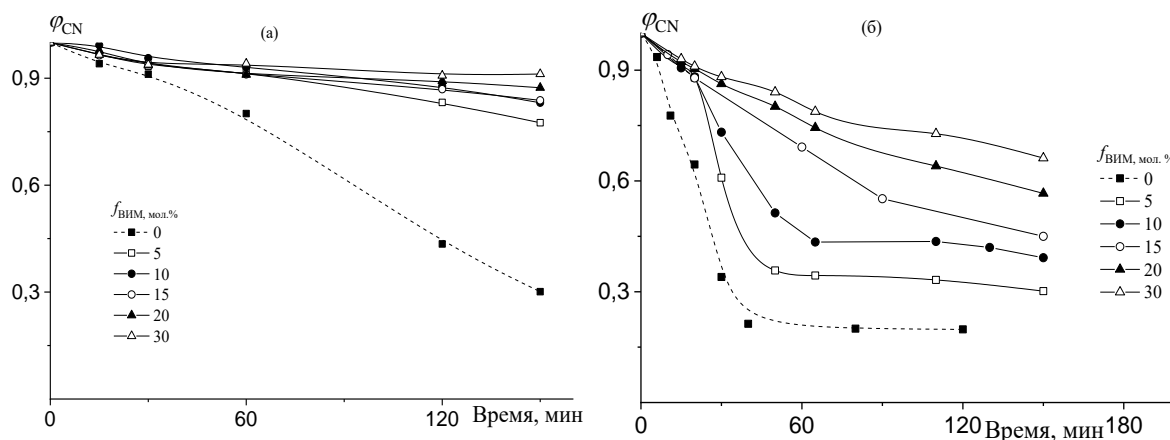


Рисунок 42. Зависимости конверсии нитрильных групп φ_{CN} от времени термообработки при температуре 225 (а) и 250 (б) °С в среде аргона для пленок сополимеров АН и ВИМ. Мольная доля ВИМ указана на рисунке.

Низкая конверсия нитрильных групп наблюдается при 225 °С независимо от содержания ВИМ в сополимере (рис. 42а). После выдержки пленок сополимера в течение 2 ч при 225 °С, они становятся светло-желтыми в отличие от пленки ПАН, которая становится темно-коричневой. Повышение температуры приводит к увеличению скорости циклизации (рис. 42б). 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.

Индекс стабилизации E_s , рассчитанный по уравнению (25), показывает превращение $-\text{C}\equiv\text{N}$ в $-\text{C}=\text{N}-$ и может рассматриваться как еще один количественный параметр реакции циклизации. Как видно на рис. 43, при 225 °С лестничная структура не формируется, а при 250 °С она более развита, но ее развитие замедляется после 60 мин термообработки независимо от состава сополимера. Увеличение содержания ВИМ в сополимере сокращает скорость образования лестничной структуры в сополимере. Такое поведение отличает сополимеры АН с ВИМ от сополимеров АН с алкилакрилатами [74].

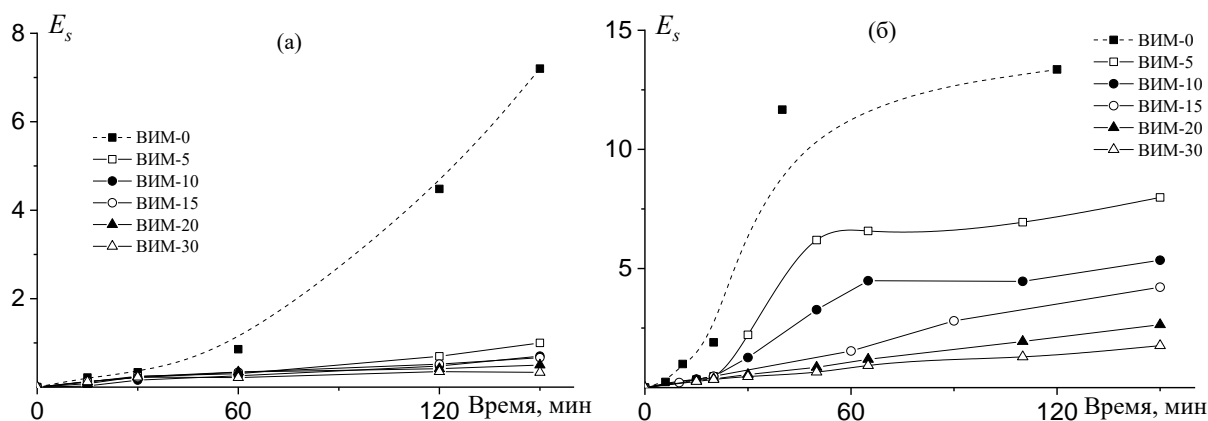


Рисунок 43. Зависимость E_s от времени термической обработки пленок сополимеров АН и ВИМ в аргоне при 225 (а) и 250 °С (б). Мольная доля ВИМ указана на рисунке.

Мы предполагаем, что наблюдаемое замедление циклизации нитрильных групп связано с протеканием реакции передачи цепи на имидазольный цикл. Изучение механизма этой реакции осложняется быстрой потерей полимером растворимости. Однако можно предположить, что радикал $-C=N\cdot$, соседствующий со звеном ВИМ, атакует его и образует малоактивный радикал, который в дальнейшем может медленно реинициировать реакцию циклизации (рис. 44).

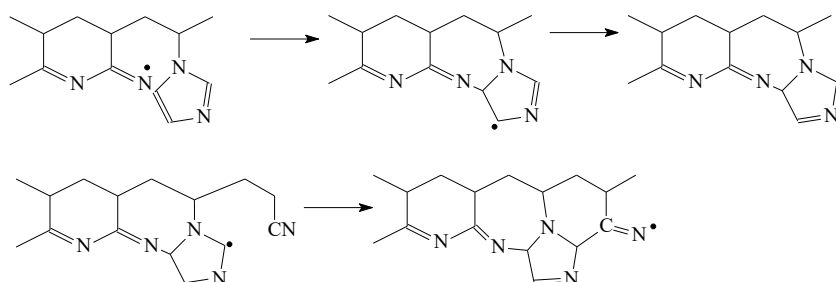


Рисунок 44. Схема возможной реакции передачи цепи в ходе циклизации.

Данное предположение согласуется с лестничной структурой сополимера, предложенной в работе [82]. Предложенный механизм объясняет первоначальное замедление реакции циклизации и ее дальнейшее автоускорение. В этом случае не наблюдается дополнительной трансформации функциональных групп, и в ИК-спектрах не появляются новые полосы поглощения. Кроме того, не предполагается дополнительной деградации цепочки, что согласуется с полученными данными. Подводя итог, можно сказать, что формирование лестничной структуры в сополимерах АН/ВИМ происходит медленнее, чем у гомополимера. Этот эффект замедления зависит от содержания ВИМ в сополимере.

3.3. Термоокислительная стабилизация сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола

Термическое поведение сополимеров АН–ВИМ в условиях окислительной стабилизации отличается от поведения ПАН, а также от сополимеров АН–ВИМ в атмосфере аргона. Рассмотрим подробнее процессы ТОС на примере экспериментов в динамическом и изотермическом режимах нагревания.

3.3.1 Исследование термоокислительной стабилизации сополимеров в динамическом режиме нагревания

При термоокислительной стабилизации сополимеров протекает сразу несколько реакций: циклизация, окисление и дегидрирование (рис. 45). Поэтому на термограммах можно выделить сразу несколько пиков, первый пик относится к реакции окисления, второй – реакция циклизации, а реакция дегидратации на термограммах определяется как суперпозиция нескольких экзотермических пиков разной интенсивности.

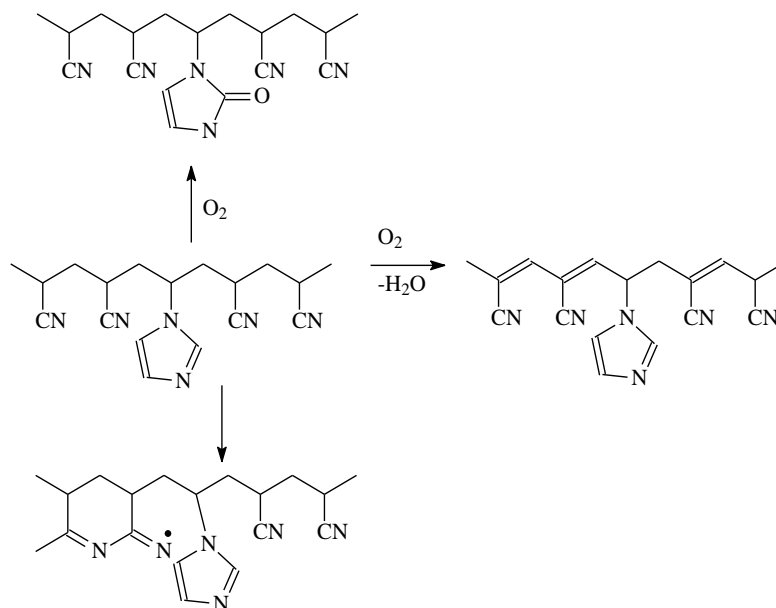


Рисунок 45. Схемы реакций циклизации, окисления и дегидратации при ТОС.

На рис. 46 представлены термограммы сополимеров АН и ВИМ различного состава, зарегистрированные в динамическом режиме в атмосфере воздуха при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Сравнительные данные в аргоне и на воздухе для ПАН и сополимеров АН и ВИМ приведены на рис. 46б – г. Видно, что на термограммах, зарегистрированных на воздухе, наблюдается суперпозиция нескольких экзотермических пиков разной интенсивности. Стоит отметить, что положение

высокотемпературного пика на термограммах на воздухе и в аргоне совпадает. Следовательно, можно предполагать, что ему отвечает циклизация, а низкотемпературному экзо-эффекту – процессы окисления и дегидратации.

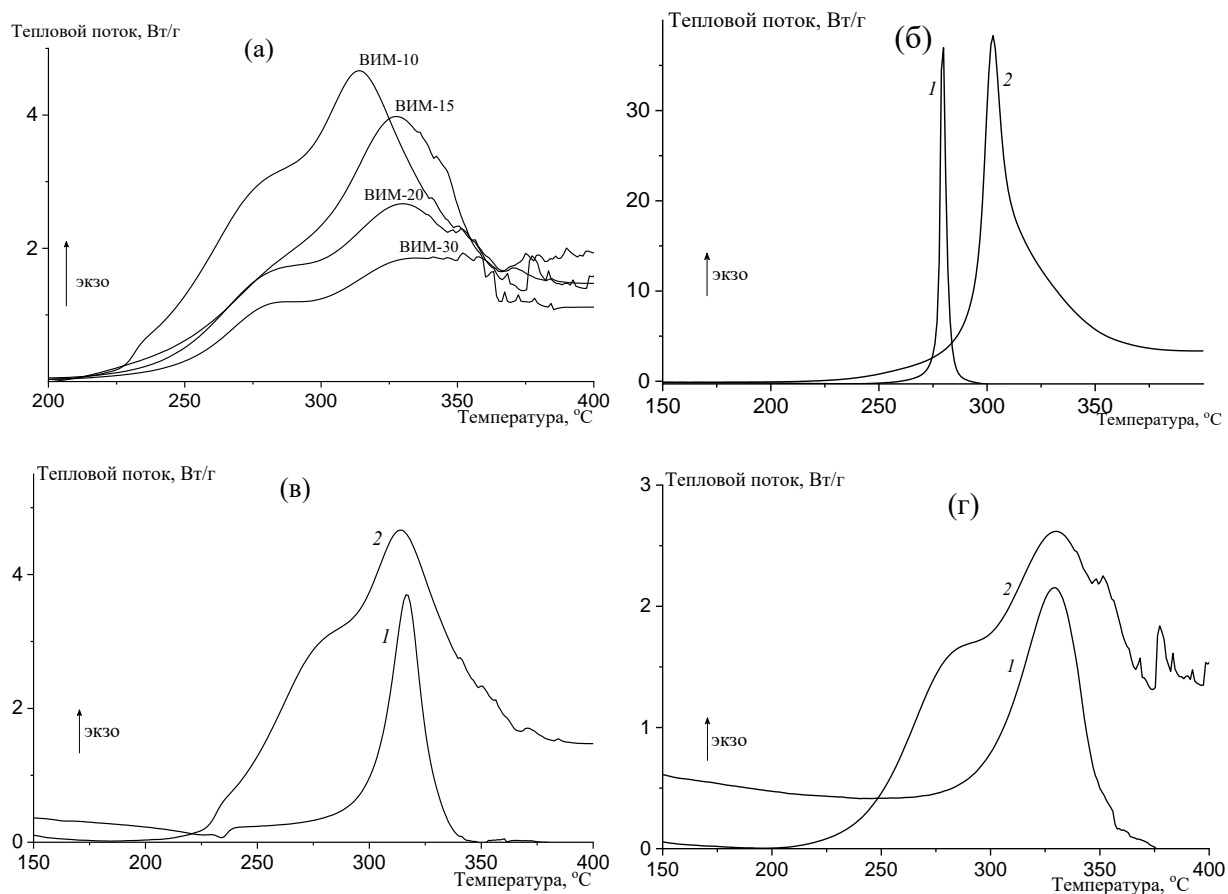


Рисунок 46. Термограммы ДСК сополимеров АН и ВИМ, зарегистрированные на воздухе при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. (а) $f_{\text{ВИМ}} = 10$ (1), 15 (2), 20 (3) и 30 мол. % (4); (б) $f_{\text{ВИМ}} = 0$ мол. % в аргоне (1) и на воздухе (2); (в) $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. % в аргоне (1) и на воздухе (2); (г) $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. % в аргоне (1) и на воздухе (2).

В сополимерах АН и ВИМ экзотермические процессы на воздухе начинаются при $\sim 225\text{ }^{\circ}\text{C}$. Интенсивность теплового потока снижается при увеличении содержания ВИМ в сополимере (табл. 8). Термограммы смещаются в высокотемпературную область при $f_{\text{ВИМ}} \leq 15$ мол. %, при дальнейшем увеличении содержания ВИМ в сополимере интенсивность теплового потока продолжает понижаться, а положение пика экзо-эффекта на температурной шкале не изменяется. В целом экзотермические реакции в ходе ТОС начинаются при более низких температурах (более чем на 50°C), чем экзотермические реакции в аргоне (рис. 46в, г). Такое поведение не характерно для гомополимера АН, для которого интенсивный

экзо-эффект на воздухе наблюдается при более высоких температурах, чем при термообработке в атмосфере аргона (рис. 46б).

Таблица 8 – Анализ термограмм ДСК, зарегистрированных в воздушной атмосфере, для сополимеров АН и ВИМ, синтезированных в растворе ДМСО.

$f_{\text{ВИМ}}$, мол. %	$T_{\text{пик1}}$, °C	$T_{\text{пик2}}$, °C	$-\Delta H$, Дж/г	Тепловой поток при $T_{\text{пик(max)}}$, Вт/г
0	297	325	5620	38.0
10	277	314	1670	4.7
15	279	331	1080	4.0
20	281	328	1040	2.7
30	281	332	1030	1.8

Аналогичные закономерности ТОС характерны и для других сополимеров АН и ВИМ. Для примера на рис. 47 приведены термограммы сополимеров одного состава ($f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %), полученных классической радикальной полимеризацией под действием передатчика в присутствии или отсутствие уксусной кислоты (а) и ОПЦ-сополимеризацией в присутствии уксусной кислоты (б). На рис. 47 и в табл. 9 видно, что способ синтеза мало влияет на термическое поведение сополимеров. При сравнении с термограммами, зарегистрированными в аргоне (рис. 38 и табл. 7) видно, что на воздухе интенсивные экзотермические процессы начинаются при более низких температурах, чем в аргоне.

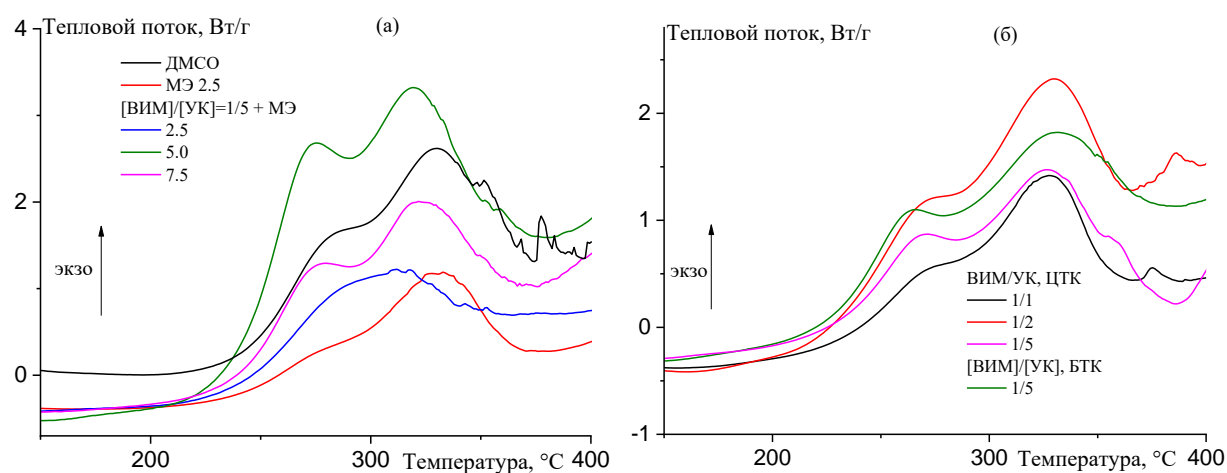
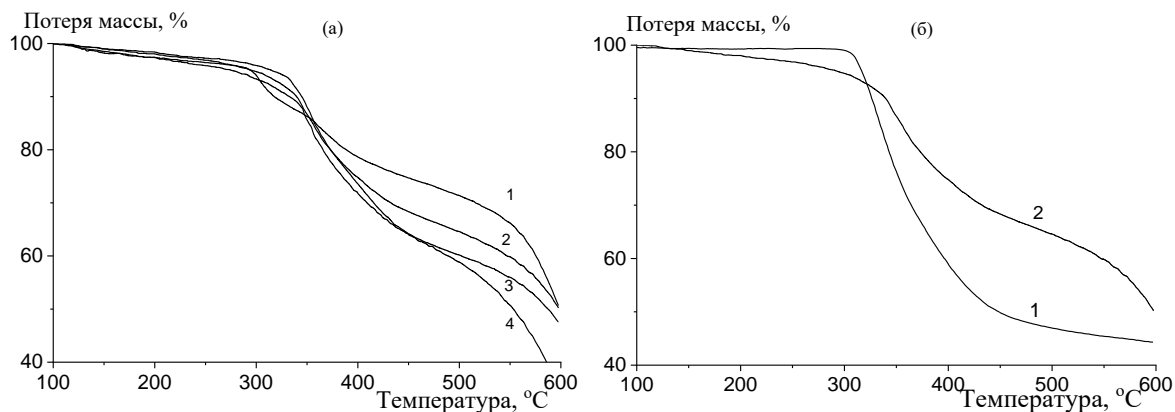


Рисунок 47. Кривые ДСК для сополимеров АН и ВИМ, $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %. Условия полимеризации указаны на рисунке.

Таблица 9 – Анализ термограмм ДСК, зарегистрированных в воздушной атмосфере, для сополимеров АН и ВИМ, синтезированных в разных условиях.

Условия полимеризации	$T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H, \text{Дж/г}$
Радикальная полимеризация		
МЭ 2.5	279; 331	520
ВИМ/УК = 1/5		
МЭ2.5	287; 312	411
МЭ5.0	276; 319	1260
МЭ7.5	280; 322	630
ОПЦ-полимеризация		
ВИМ/УК, ЦТК*		
1/1	269; 327	507
1/2	268; 330	615
1/5	272; 326	727
ВИМ/УК, БТК*		
1/5	266; 331	614

Процесс потери массы сополимеров АН и ВИМ на воздухе изучали методом ТГА; соответствующие кривые приведены на рис. 48. Как и в атмосфере аргона, увеличение мольной доли ВИМ в сополимере приводит к большей потере массы при более высоких температурах. Потеря массы сополимеров АН и ВИМ в интервале температур 100 – 600 °С 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 показано на рис. 48б – 48г. Очевидно, что деструкция сополимеров на воздухе начинается при более низких температурах, чем в аргоне.



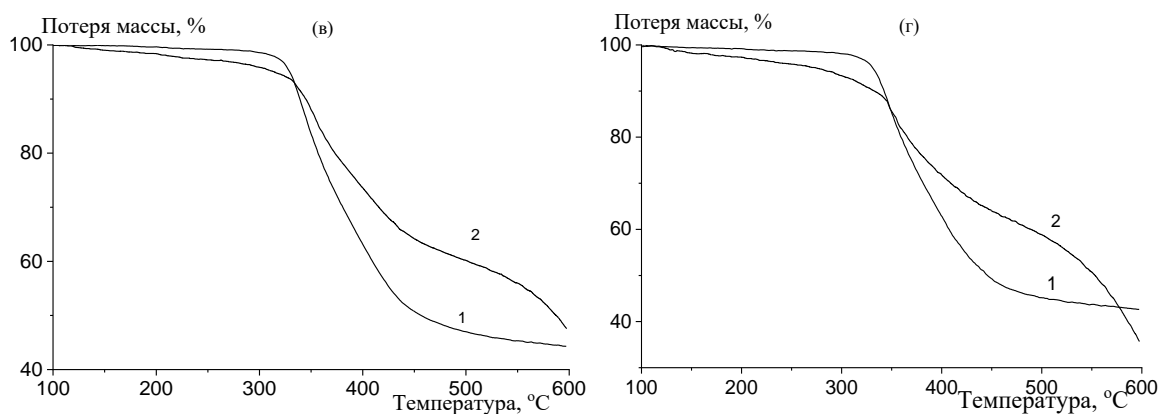


Рисунок 48. Потеря массы при нагревании сополимеров АН и ВИМ: (а) $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 10 (2), 20 (3), 30 мол. % (4) на воздухе; б) $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. % в аргоне (1) и на воздухе (2); в) $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. % в аргоне (1) и на воздухе (2); г) $f_{\text{ВИМ}} = 30$ мол. % в аргоне (1) и на воздухе (2). Скорость нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

3.3.2 Исследование термоокислительной стабилизации сополимеров в изотермическом режиме нагрева

Изменения химической структуры макромолекул при ТОС изучали с помощью ИК-фурье спектроскопии. Основываясь на данных ДСК, мы ожидали обнаружить отличия в ИК-спектрах сополимеров, подвергнутых ТОС, за счет протекания дополнительных химических реакций по сравнению с термостабилизацией в аргоне. Спектры сополимеров, подвергнутых ТОС при 200, 225 и 250 °C при различном времени термообработки, представлены на рис. 49. Спектральные особенности формирования лестничной структуры наблюдаются уже при 200 °C (рис. 49а). Скорость образования лестничной структуры увеличивается с повышением температуры. Основные различия в спектрах, зарегистрированных после термообработки в аргоне и на воздухе, проявляются в диапазонах 600 – 900 и 1000 – 1800 см^{-1} . Новая полоса поглощения при $\sim 1730\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к карбонильной ($\text{C}=\text{O}$) группе, образующейся при окислении имидазольного кольца радикалами $\text{HO}\cdot$. Появление новой полосы при 805 см^{-1} связано с реакцией дегидратации ($+\text{O}_2$; $-\text{H}_2\text{O}$) и образованием групп $\text{C}=\text{C}$ в основной цепи. Вслед за появлением полосы при $\sim 1730\text{ см}^{-1}$ в спектрах обнаруживается полоса при 805 см^{-1} , а также наблюдается уширение полосы при 2243 см^{-1} и ее дальнейшее расщепление на две полосы. Возможные пути реакции приведены на рис. 45. Таким образом, в начале ТОС реакция окисления имидазольного кольца, вероятно, превалирует над

реакцией циклизации и побочной реакцией радикала $-\text{C}=\text{N}\cdot$ с имидазольным кольцом. В результате лестничная структура развивается быстрее.

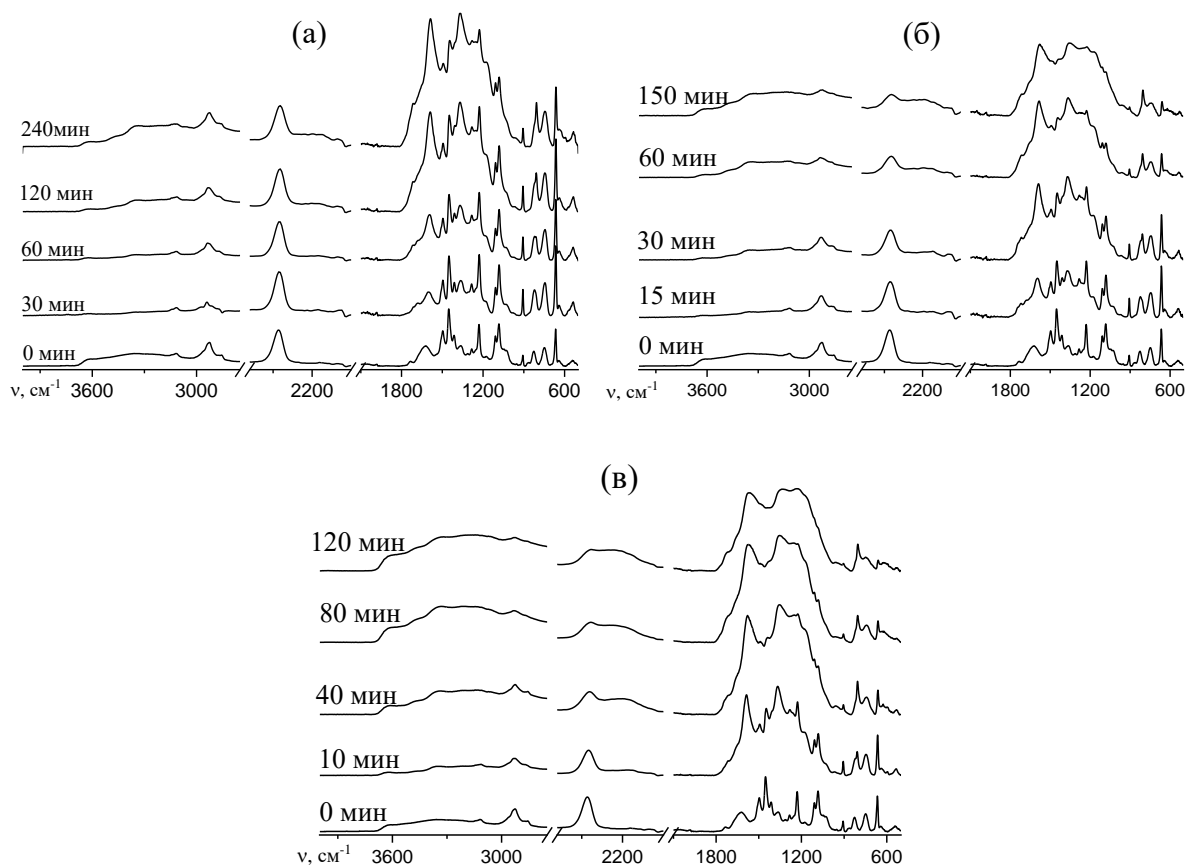


Рисунок 49. ИК-спектры пленок сополимера АН и ВИМ, $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %, подвергнутых ТОС при 200 (а), 225 (б) и 250 °С (в) при различных временах выдержки (указаны на рисунках).

Действительно, доля непрореагировавших нитрильных групп φ_{CN} уменьшается с повышением температуры термообработки (рис. 50). Заметное количество нитрильных групп расходуется в ходе ТОС уже при 180 °С в отличие от термической обработки в аргоне. Скорость превращения нитрильных групп зависит как от температуры, так и от содержания ВИМ в сополимере. Конверсия групп $-\text{C}\equiv\text{N}$ понижается с ростом содержания ВИМ (рис. 50б – 50г). При этом скорость превращения нитрильных групп под действием ТОС в гомополимере ПАН аналогична сополимеру АН с $f_{\text{ВИМ}} = 30$. Для наглядности сравнение конверсии нитрильных групп в аргоне и на воздухе дано на рис. 51а. Видно, что $\sim 10\%$ превращения CN-групп достигается после 2.5 ч термообработки при 225 °С в аргоне или через ~ 15 мин на воздухе. Последовательная термообработка в аргоне и на

воздухе позволяет регулировать скорость превращения нитрильных групп в сополимерах АН–ВИМ в отличие от ПАН (рис. 51б).

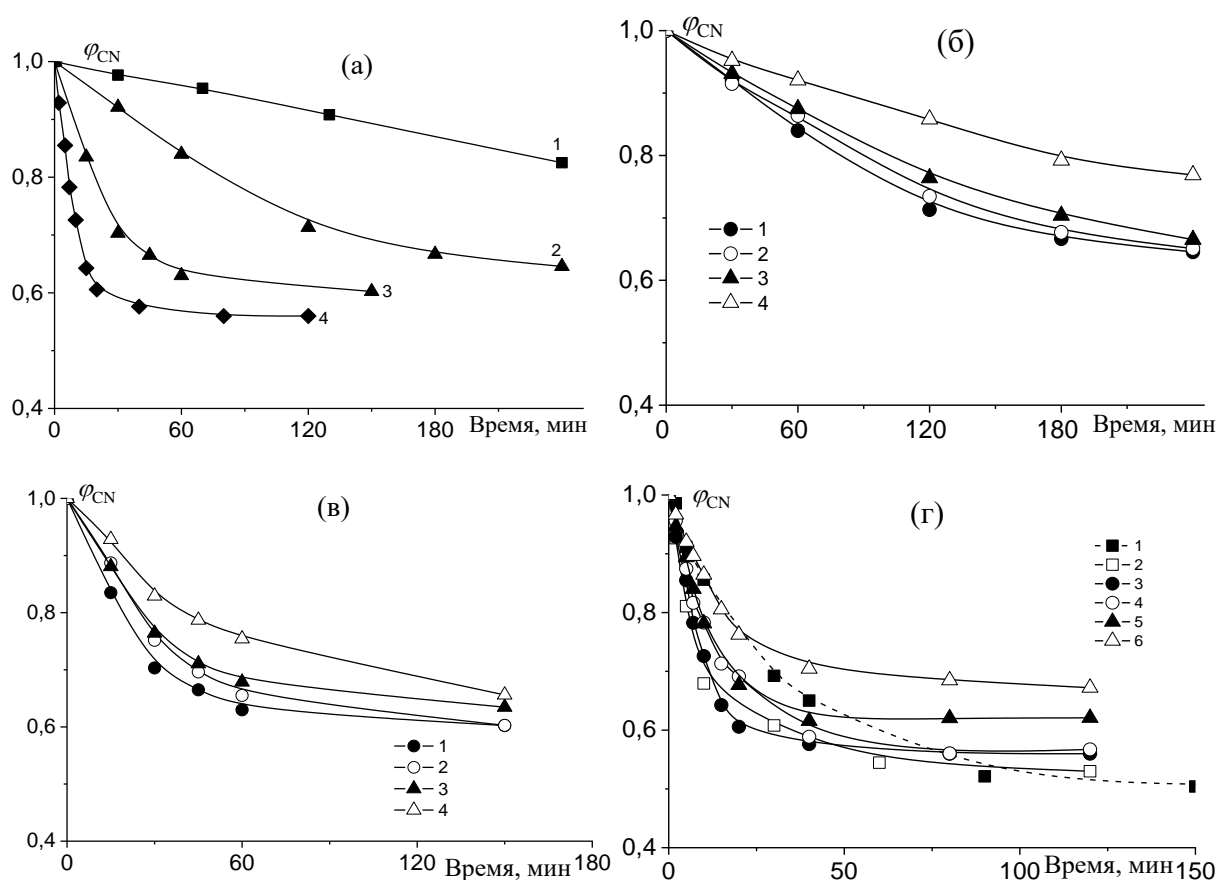


Рисунок 50. Зависимости φ_{CN} от времени термообработки пленок сополимера АН и ВИМ на воздухе: (а) $f_{ВИМ} = 10$ мол. %, $T = 180$ (1), 200 (2), 225 (3), 250 °C (4); (б) $T = 200$ °C, $f_{ВИМ} = 10$ (1), 15 (2), 20 (3), 30 мол. % (4); (в) $T = 225$ °C, $f_{ВИМ} = 10$ (1), 15 (2), 20 (3), 30 мол. % (4); (г) $T = 250$ °C, $f_{ВИМ} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 мол. % (6).

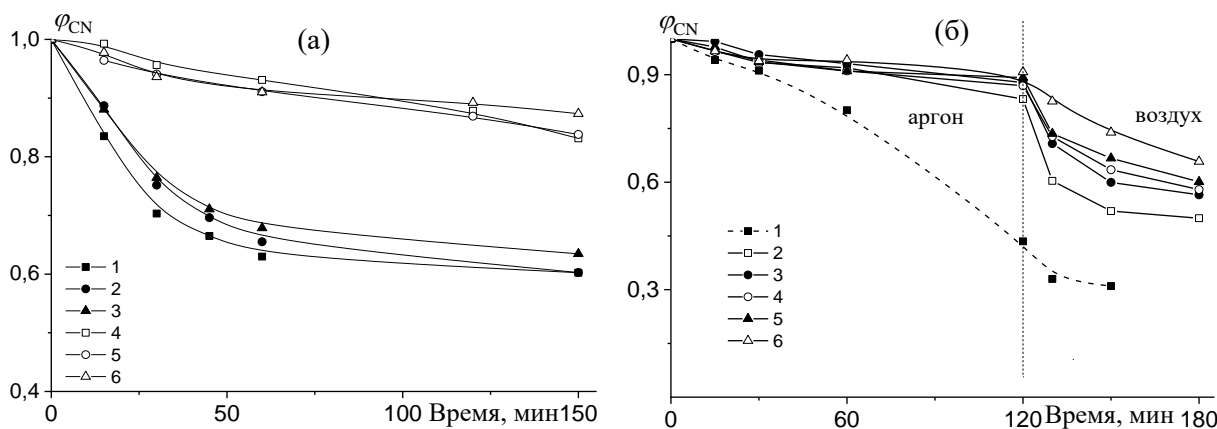


Рисунок 51. Зависимости φ_{CN} от времени термообработки при 225 °C пленок сополимера АН–ВИМ: (а) на воздухе (1 – 3) и в аргоне (4 – 6) при $f_{ВИМ} = 10$ (1, 4),

15 (2, 5), 20 мол. % (3, 6); $f_{\text{ВИМ}} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 мол. % (6) в атмосфере аргона, затем на воздухе.

Таким образом, скорость термостабилизации синтезированных сополимеров АН и ВИМ при заданной температуре может регулироваться газовой атмосферой. В инертной атмосфере (аргон) циклизация практически не происходит при температуре ниже 225 °С. Окислительная стабилизация ускоряет формирование лестничной структуры. Следовательно, можно предложить следующую стратегию получения прекурсора расплавной технологией. Сначала необходимо провести формование волокна в инертной среде, а затем подвергнуть его ТОС на воздухе. В таком случае следует ожидать, что реакция циклизации пройдет быстрее, чем волокно успеет расплавиться при нагревании.

3.4. Формование волокна из расплава, структура и свойства полученных волокон

3.4.1 Реология расплавов сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола

Для выбора условий формования (температуры и времени) была исследована реология расплавов АН и ВИМ. Эксперименты осложнялись тем, что полностью удалить кислород воздуха и создать инертную атмосферу в камере реометра оказалось невозможно. В первых экспериментах использовали сополимеры АН и ВИМ с $f_{\text{ВИМ}} = 10$ и 20 мол. % с $M_n = 41.7 \times 10^3$, $D_M = 1.78$ и $M_n = 30 \times 10^3$, $D_M = 1.80$, соответственно. На рис. 52 приведены кривые течения сополимеров при разных температурах. Для полимеров характерно неньютоновское поведение. Следует заметить закономерное понижение вязкости при повышении температуры от 150 до 195 °С. Однако при дальнейшем повышении температуры вязкость начинает расти (рис. 52а). Это может быть связано, как было показано выше, с образованием лестничной структуры при температурах 200 °С и выше (рис. 49).

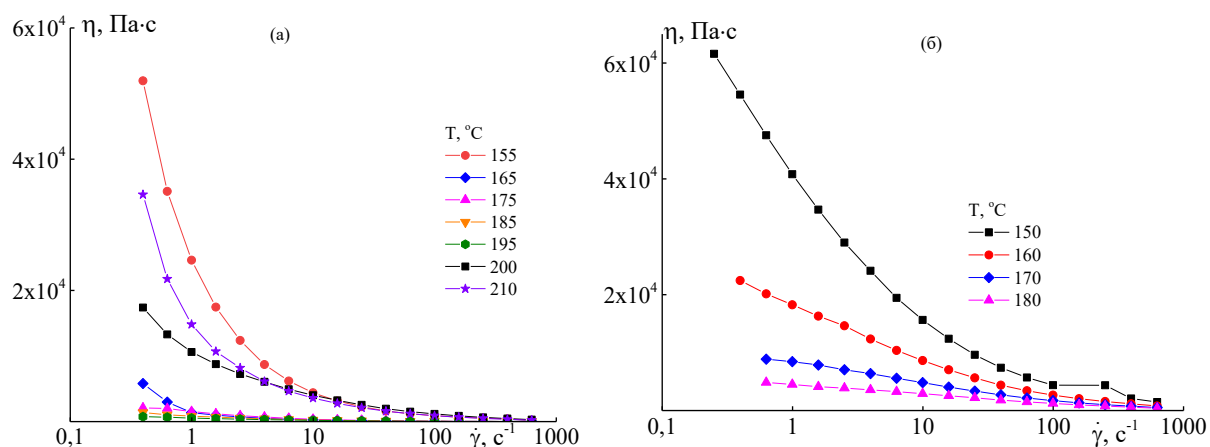


Рисунок 52. Кривые течения сополимеров АН и ВИМ при разных температурах: (а) $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %, $M_n = 41.7 \times 10^3$; (б) $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %, $M_n = 30 \times 10^3$.

Зависимости модуля накопления G' и модуля потерь G'' от частоты воздействия ω при разных температурах для тех же сополимеров АН и ВИМ при разных температурах приведены на рис. 53. Видно, что при температурах 155 – 175 °С в сополимере с $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. % и $M_n = 41.7 \times 10^3$ преобладают высокоэластические свойства ($G' > G''$), в интервале температур 185 – 195 °С сополимер переходит в расплав ($G'' > G'$), а при температуре 200 °С и выше в полимере опять преобладают упругие свойства (рис. 53а). Для сополимера меньшей ММ с $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. % и $M_n = 30 \times 10^3$ в исследуемом интервале температур 150 – 180 °С сополимер находится в вязкотекучем состоянии и $G'' > G'$.

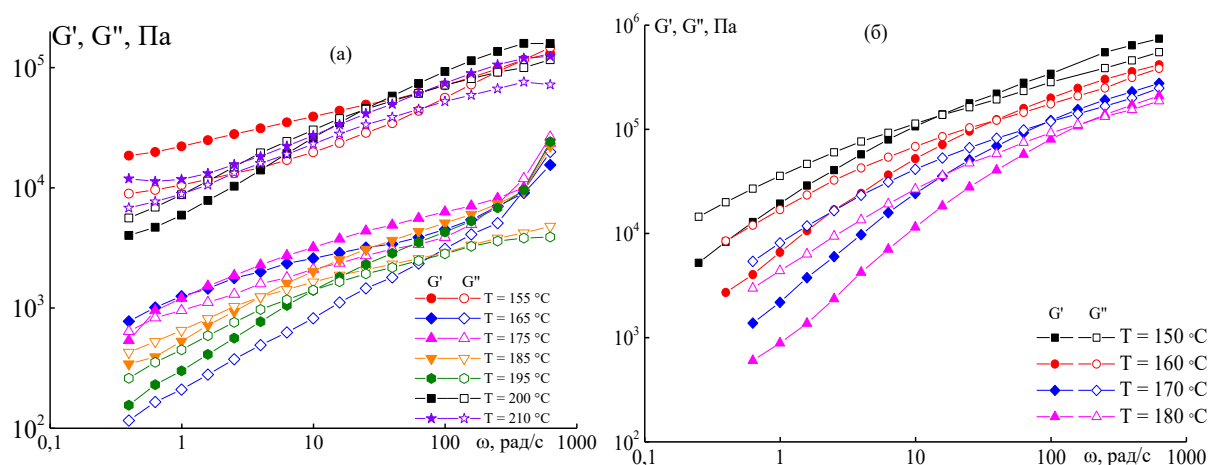


Рисунок 53. Зависимости модуля накопления G' и модуля потерь G'' от частоты воздействия ω при разных температурах для сополимеров АН и ВИМ при разных температурах: (а) $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %, $M_n = 41.7 \times 10^3$; (б) $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %, $M_n = 30 \times 10^3$.

Более показательным является зависимость тангенса угла механических потерь $tg\delta$ от частоты воздействия (рис. 54). При $tg\delta > 1$ сополимер находится в вязкотекучем состоянии. Видно, что для сополимера с $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. % только при температурах 185 и 195 °С наблюдается небольшой диапазон частот, при котором $tg\delta > 1$ (рис. 54а), а для сополимера с меньшей ММ и $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. % $tg\delta > 1$ во всем исследованной интервале температур 150 – 180 °С (рис. 54б). Причем, чем выше температура, тем больше интервал частот, в котором сополимер остается в вязкотекучем состоянии.

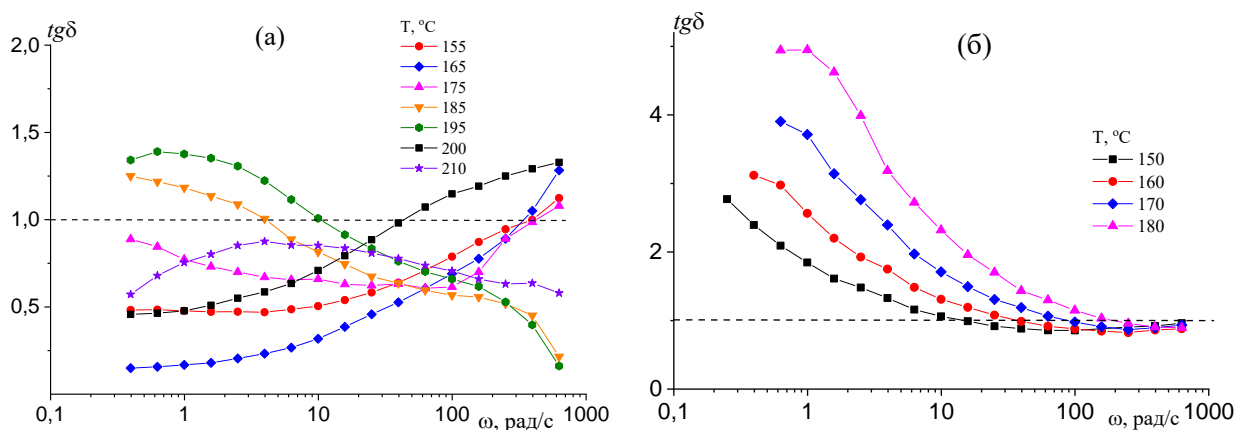


Рисунок 54. Зависимости тангенса угла механических потерь $tg\delta$ от частоты воздействия при разных температурах: (а) $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %, $M_n = 41.7 \times 10^3$; (б) $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %, $M_n = 30 \times 10^3$.

Устойчивость расплавов сополимеров во времени изучили при температурах 190 и 180 °С для сополимеров с $f_{\text{ВИМ}} = 10$ и 20 мол. % соответственно (рис. 55). Видно, что расплав сополимера с большей ММ и меньшим содержанием ВИМ теряет свою устойчивость в течение 8 – 9 мин, а расплав сополимера с меньшей ММ и большей долей ВИМ сохраняет ее в течение получаса. Таким образом, по данным реологии сополимер, полученный из смеси с $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %, более пригоден к формованию из расплава, чем сополимер с меньшим содержанием ВИМ и с более длинными последовательностями звеньев АН.

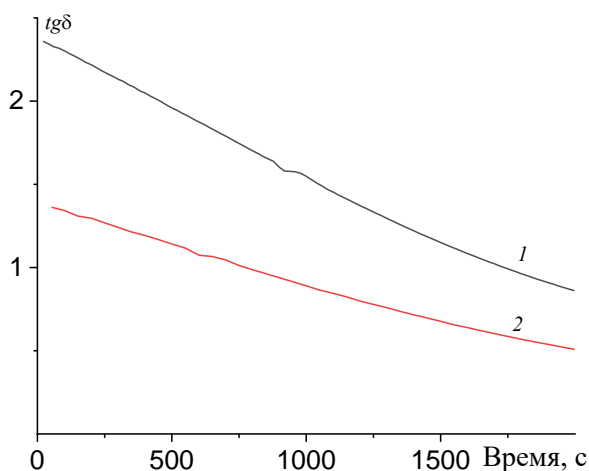


Рисунок 55. Зависимости $tg\delta$ от времени ($\omega = 6.28$ рад/с) при разных температурах: $f_{\text{ВИМ}} = 10$ мол. %, $M_n = 41.7 \times 10^3$ (1) и $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %, $M_n = 30 \times 10^3$ (2).

В последующих экспериментах была изучена зависимость $tg\delta$ от температуры для других сополимеров АН и ВИМ, синтезированных, как классической радикальной, так и ОПЦ-полимеризацией из мономерной смеси с $f_{\text{ВИМ}} = 20$ мол. %.

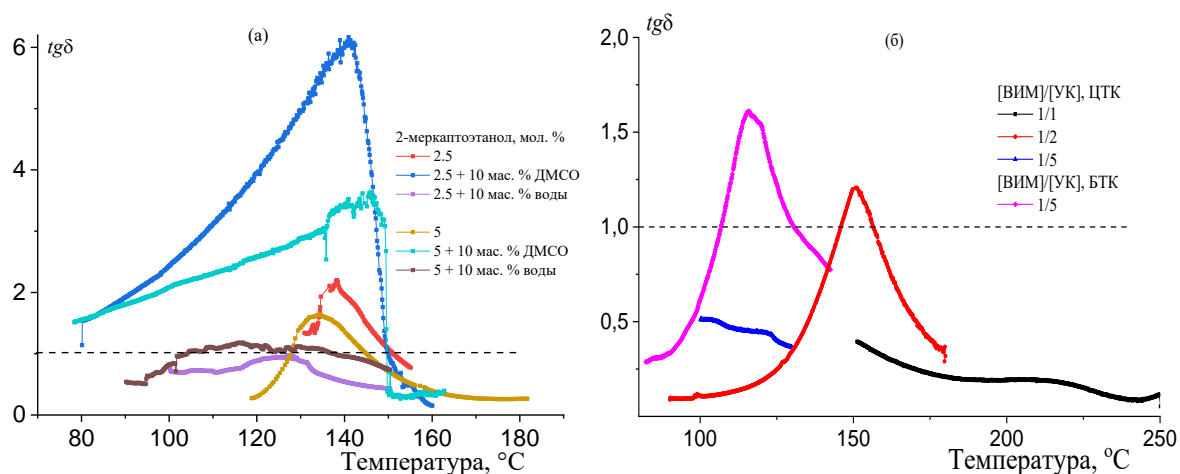


Рисунок 56. Зависимости $tg\delta$ от температуры ($\omega = 6.28$ рад/с) для сополимеров АН и ВИМ, полученных классической радикальной (а) и ОПЦ-сополимеризацией (б).

На рис. 56 представлены зависимости тангенса угла механических потерь $tg\delta$ от температуры для некоторых синтезированных сополимеров. Видно, что для всех сополимеров кривые имеют одинаковый вид и проходят через максимум: при повышении температуры $tg\delta$ растет, достигает максимального значения и затем понижается. Рост $tg\delta$ обусловлен более быстрым ростом G'' по сравнению с G' и переходом полимера в вязкотекучее состояние при $tg\delta > 1$, а уменьшение $tg\delta$ связано с образованием лестничной структуры полимера за счет ТОС, что приводит к росту жесткости цепи и усилению упругих свойств. И для «классических» и для ОПЦ-

сополимеров максимальное значение $tg\delta$ не превышает 2. Добавка небольшого количества ДМСО (растворителя для сополимеров) приводит к резкому росту $tg\delta$, а воды (осадителя для полимеров) – к уменьшению $tg\delta$. Следует отметить, что результаты реологических испытаний не отличались высокой воспроизводимостью вследствие попадания воздуха в камеру прибора. Поэтому полученные результаты носят оценочный характер и были использованы в последующем для примерной оценки температурного интервала, пригодного для формирования волокон из расплава.

3.4.2 Структура и механические свойства волокон

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.

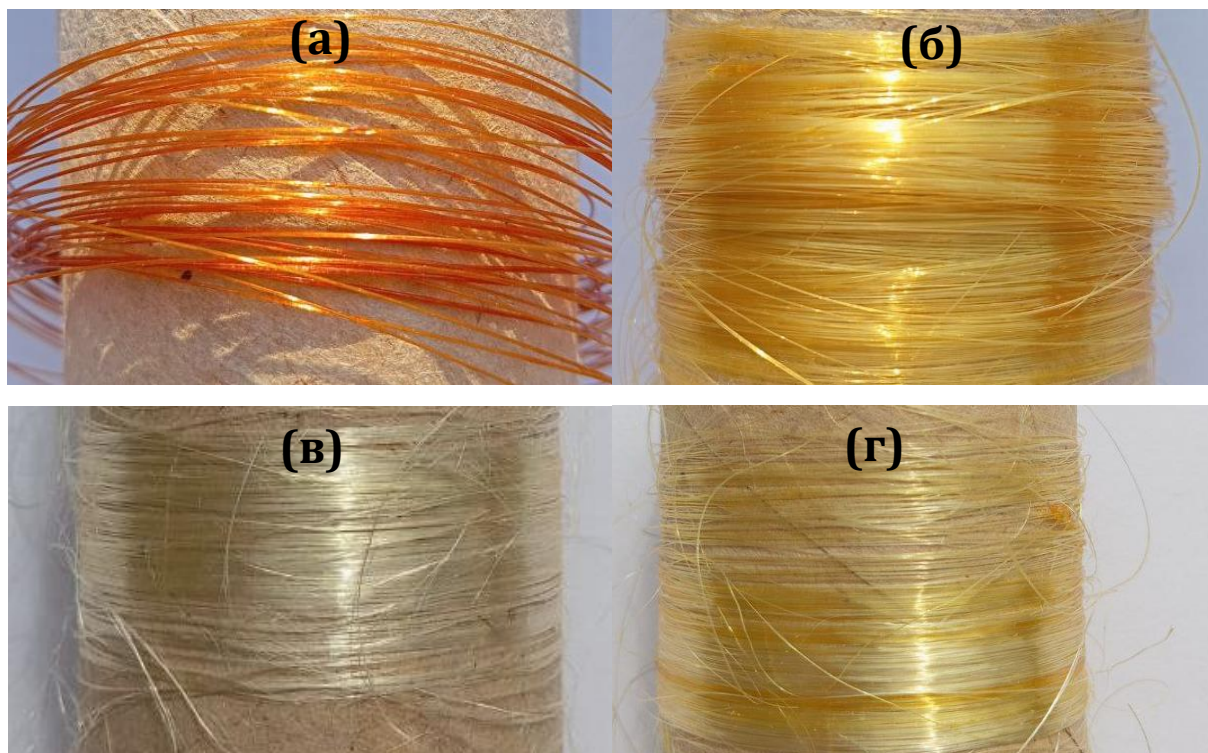


Рисунок 57. Фотографии волокон В1 (а), В2 (б), В3 (в) и В4 (г), полученных из расплавов сополимеров АН и ВИМ. Подробное описание образцов дано в тексте.

На рис. 58-61 представлены фотографии волокон, полученные с помощью оптического микроскопа. Волокно В2 имеет более гладкие и ровные контуры, чем волокна В1, В3 и В4.

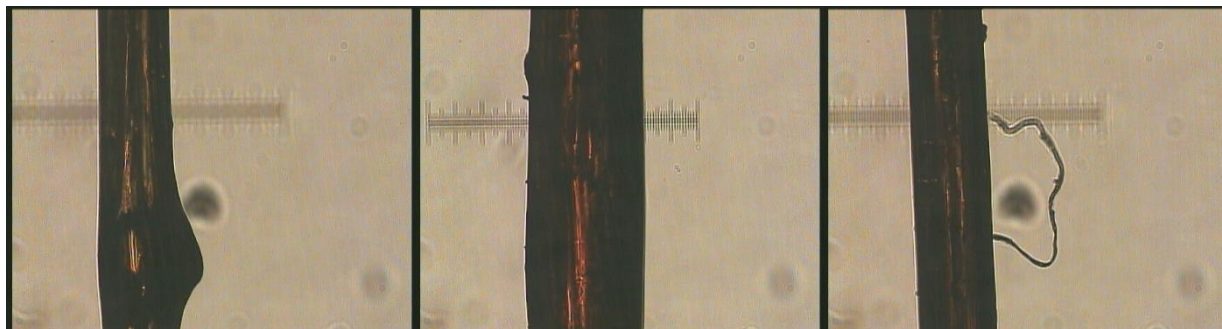


Рисунок 58. Фотографии оптического микроскопа участков волокна В1.

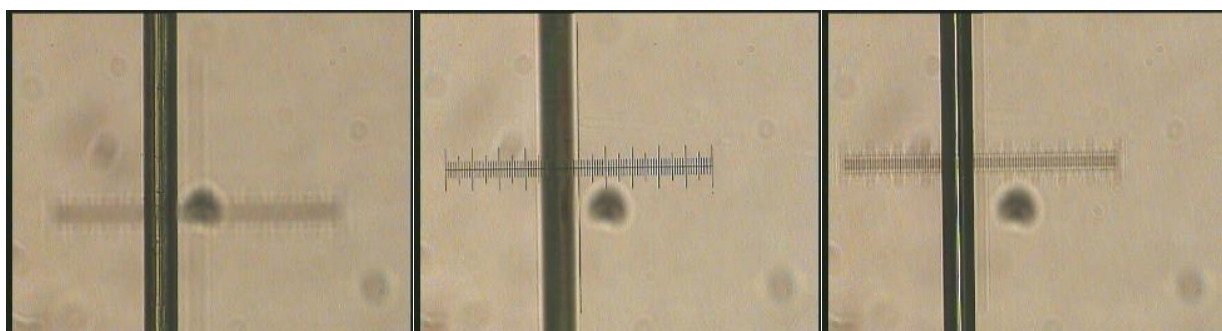


Рисунок 59. Фотографии оптического микроскопа участков волокна В2.



Рисунок 60. Фотографии оптического микроскопа участков волокна В3.

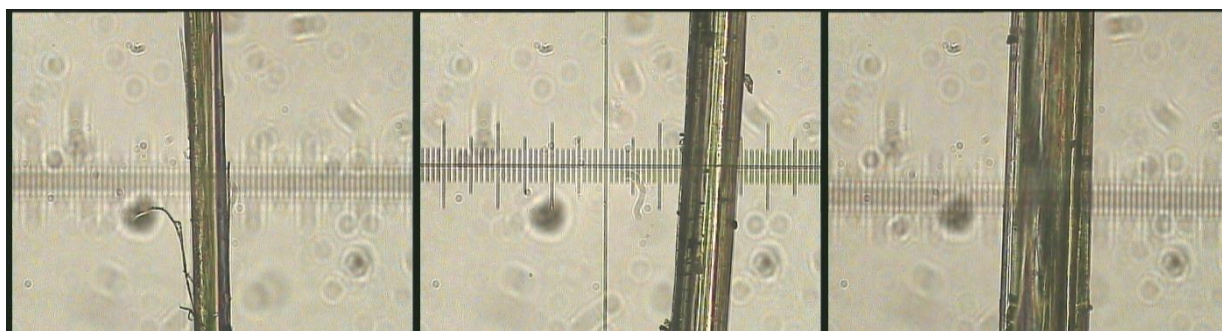


Рисунок 61. Фотографии оптического микроскопа участков волокна В4.

На рис. 62-65 представлены СЭМ-изображения волокон. Видно, что волокно В2 наиболее однородно и не содержит пор по сравнению с остальными волокнами, а некоторые неровности на поперечном срезе обусловлены сложностью выполнения аккуратного среза (рис. 63). Волокно имеет круглое сечение и значительных внешних дефектов не наблюдается, в то время как остальные волокна имеют дефекты. Например, волокно В1 содержит поры, но имеет гладкую внешнюю поверхность (рис. 62). Волокна, полученные из смесей с олигомерами, имеют дефекты как на поверхности, так и поры внутри волокон (рис. 64-65).

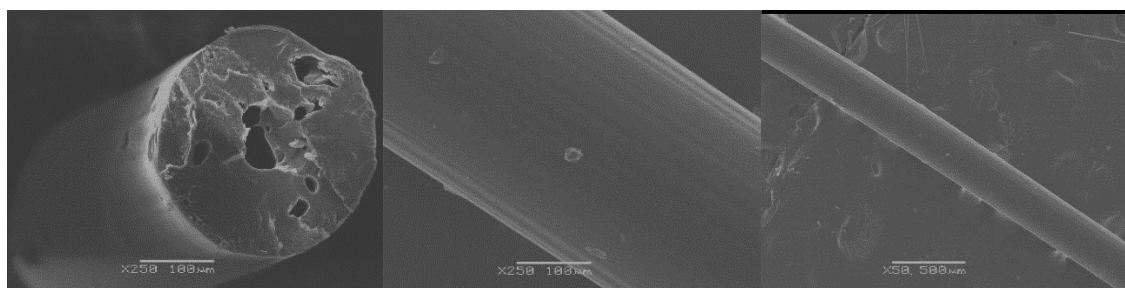


Рисунок 62. СЭМ-изображения некоторых участков волокна В1.

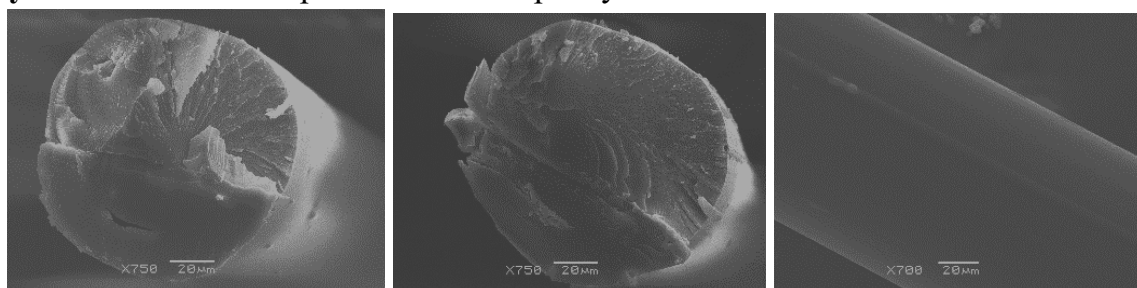


Рисунок 63 СЭМ-изображения некоторых участков волокна В2.

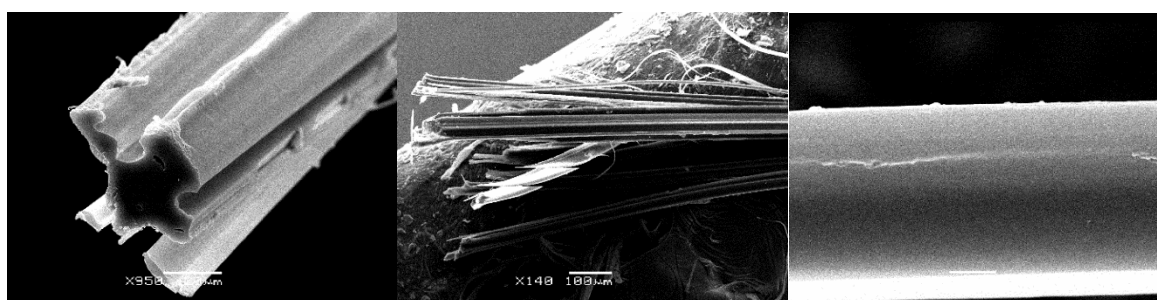


Рисунок 64. СЭМ-изображения некоторых участков волокна В3.

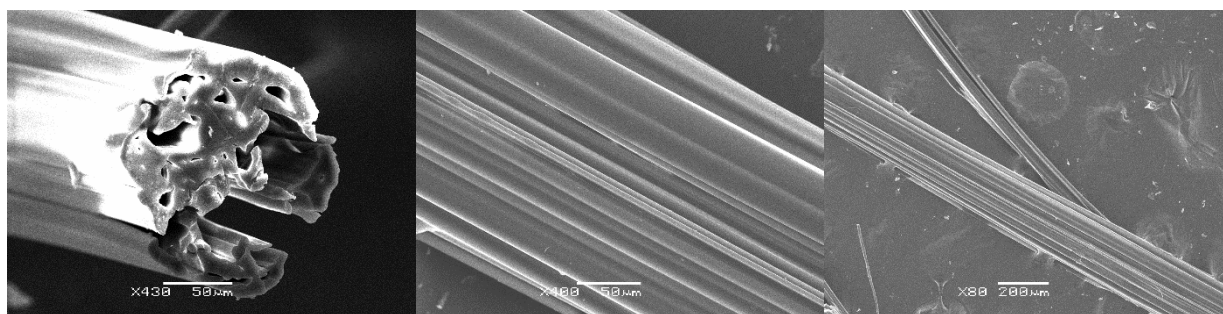


Рисунок 65. СЭМ-изображения некоторых участков волокна В4.

Структуру волокон сополимеров ПАН исследовали методом рассеяния рентгеновских лучей в больших (БУРР) и малых углах (МУРР). Макромолекулы ПАН имеют спиральную конформацию (рис. 66), в результате чего атактический полимер приобретает способность к формированию дальнего порядка и образованию частично кристаллической структуры [197].

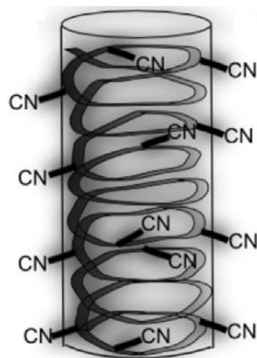


Рисунок 66. Схематичное изображение спиральной конформации ПАН.

На рис. 67 приведены картины рассеяния рентгеновского излучения в больших углах для полученных волокон. На рентгенограммах видно аморфное гало и кольцевые рефлекссы, указывающие на наличие в образцах волокон изотропной кристаллической фазы.

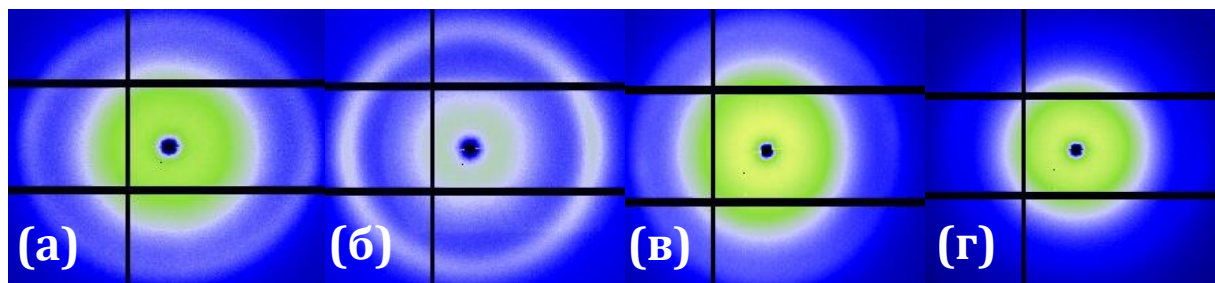


Рисунок 67. Картины рассеяния рентгеновского излучения БУРР для волокон В1 (а), В2 (б), В3 (в) и В4 (г). Ось расположения волокон в пучке при съемке – вертикально.

Из картин рассеяния были построены радиальные распределения интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в больших углах от вектора рассеяния (рис. 68) для образцов волокон путем интегрирования по азимуту (в интервале $0 - 360^\circ$).

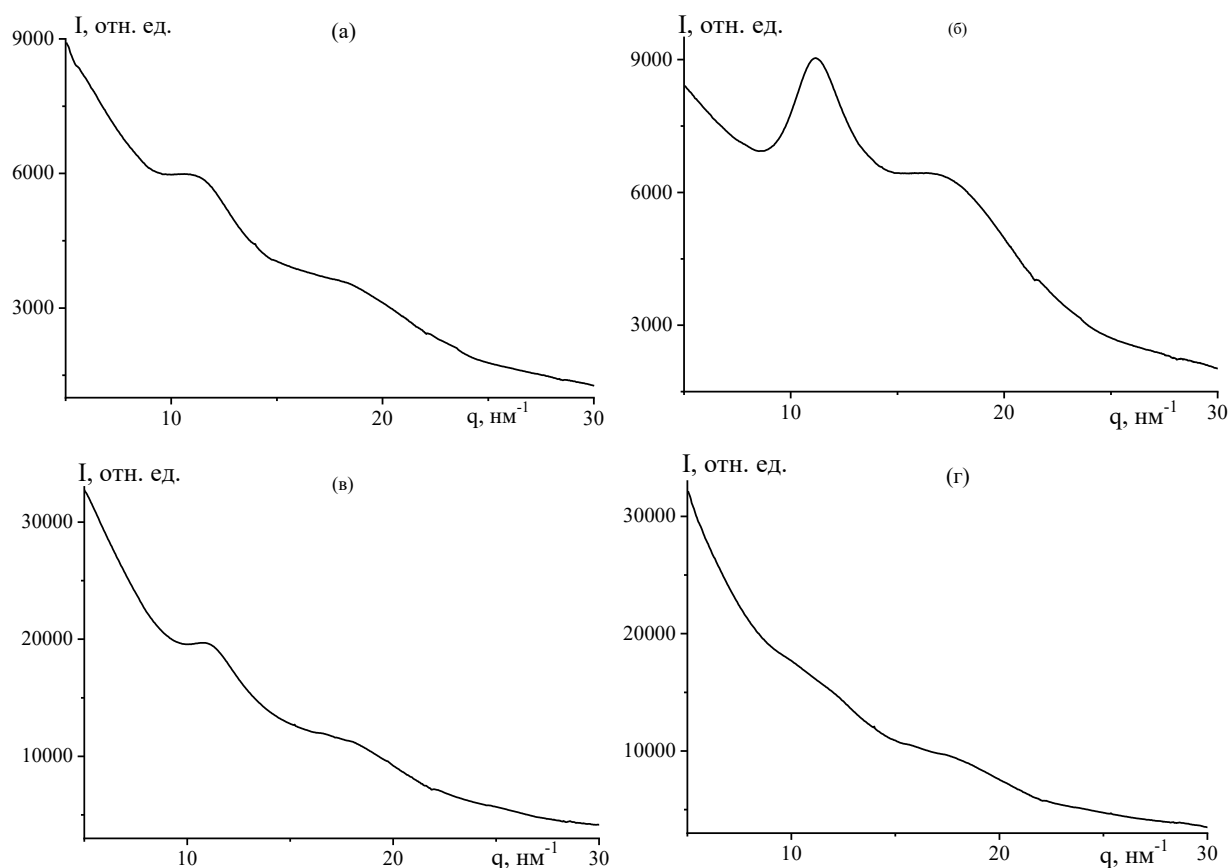


Рисунок 68. Радиальные распределения интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в больших углах (БУРР) для волокон В1 (а), В2 (б), В3 (в) и В4 (г).

На кривых распределения для всех образцов обнаруживается два максимума (или плеча) в областях $11 - 12 \text{ нм}^{-1}$ и $17.5 - 18.5 \text{ нм}^{-1}$. Полученные кривые были перестроены с учетом базовой линии как зависимости от угла 2θ , используя формулу

$$q = 4\pi \sin(\varphi) / \lambda, \quad (28)$$

где q – вектор рассеяния, φ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения (использовали $\lambda = 0.154 \text{ нм}$), (рис. 69).

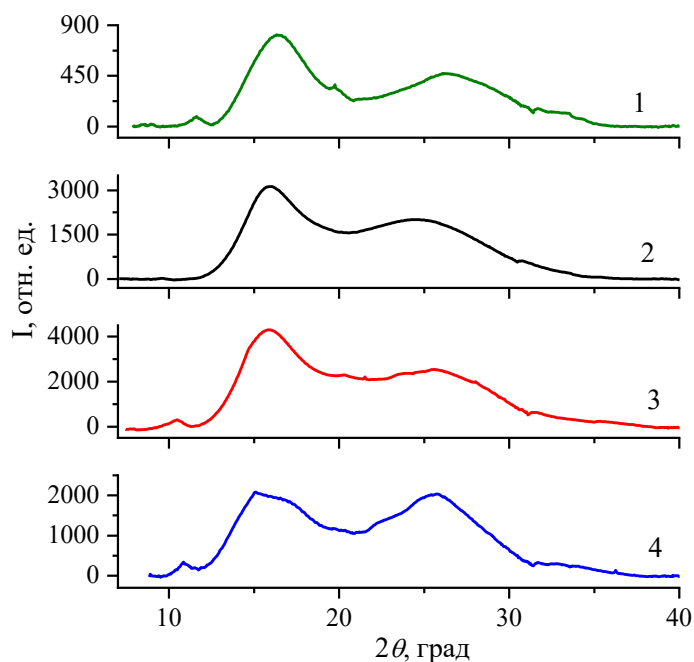


Рисунок 69. Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновского излучения от 2θ для волокон В1 (1), В2 (2), В3 (3) и В4 (4).

Видно, что все кривые имеют два основных дифракционных максимума: первый ассиметричный в области $15.5 - 16.5^\circ$, второй – очень широкий в области $25 - 27^\circ$. В литературе [197–199] указывается, что ПАН может формировать гексагональную или ротационно-кристаллическую структуру, для которой характерна гексагональная упаковка центров цепей при отсутствии дальнего порядка вдоль оси макромолекул, орторомбическую (или ромбическую) кристаллическую структуру с трехмерным дальним порядком, которая образуется при кристаллизации цепей с синдиотактической конфигурацией, а также при сокристаллизации с полярными растворителями типа воды, пропиленкарбоната, нитробензола, а также неупорядоченную аморфную фазу. Для гексагональной решетки характерно появление дифракционных максимумов при $2\theta = 17^\circ$ и $29 - 29.5^\circ$. Для ортогональной решетки наблюдается расщепление основного пика на два с максимумами при 16.7° и 17.3° , а также наличие широкого рефлекса при $2\theta = 25^\circ$. О наличии неупорядоченных аморфных областей свидетельствует появление широкого гало при $26 - 28^\circ$. Для исследуемых волокон сополимеров АН и ВИМ видно, что положение основного пика на дифрактограммах смещено к $\sim 16^\circ$. Причем при увеличении содержания доли винилимидазольных звеньев от 10 до 20 мол. %

это смещение более значительно $2\theta = 15.8^\circ$. Значения межплоскостных расстояний d были рассчитаны по уравнению Вульфа-Брэгга ($n\lambda = 2d\sin\theta$, где n – порядок отражения ($n = 1$), λ – длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 0.154$ нм), θ – угол между падающим лучом и плоскостями кристалла). Для В1 $d = 0.540$ и 0.337 нм, для В2 $d = 0.561$ и 0.365 нм. Следует заметить, что добавка олигомеров (волокна В3 и В4) не привела к изменению положения основных дифракционных максимумов. Можно предположить, что увеличение межплоскостных расстояний для сополимера с более высоким содержанием 1-винилимидазола связано с его включением в кристаллическую структуру ПАН.

Определение степени кристалличности образцов волокон было проведено, используя разложение полученных распределений на гауссианы. Пример такого разложения с использованием математического аппарата программы OriginPro приведен на рис. 70 для волокна В2; полученные результаты разложений для всех образцов представлены в табл. 10.

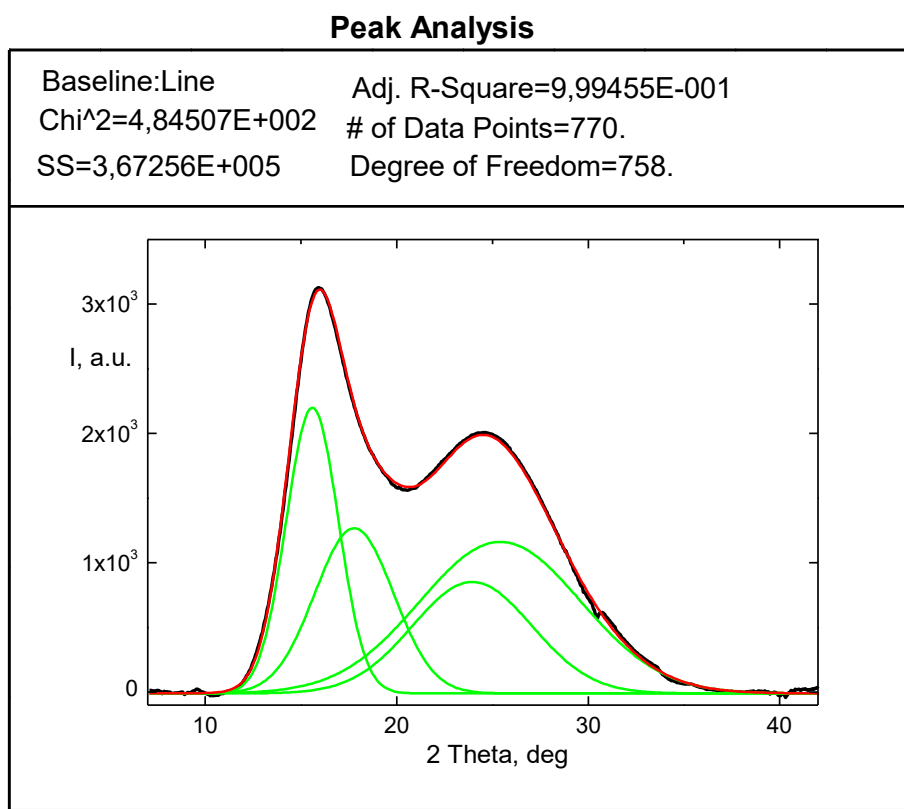


Рисунок 70. Пример результата разложения на гауссианы кривой интенсивности рассеяния рентгеновского излучения для образца В2: исходная кривая (черного цвета), гауссианы (зеленого цвета), суммарная кривая (красного цвета).

Таблица 10 – Данные разложения кривых интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в координатах 2θ – I на гауссианы для волокон АН и ВИМ.

Волокно	№ пика	2θ , °	Площадь пика, %	FWHM	Размер кристаллита (ОКР), нм	Степень кристалличности, %
В1	1	16.0	22	3.1	2.6	16
	2	17.7	20	4.8		
	3	24.3	27	14.7		
	4	26.7	31	7.0		
В2	1	15.6	23	3.2	2.5	23
	2	17.7	20	4.8		
	3	23.9	20	7.3		
	4	25.5	37	9.9		
В3	1	15.5	21	3.1	2.6	21
	2	17.5	17	5.0		
	3	24.0	56	11.3		
	4	26.6	6	4.5		
В4	1	15.3	9	2.9	3.2	9
	2	16.9	41	7.4		
	3	24.4	2	3.9		
	4	25.9	48	7.2		

Видно, что кривые хорошо раскладываются на 4 гауссианы ($R^2 = 0.98 - 0.99$) – по две на каждый дифракционный максимум. Такое разложение хорошо укладывается в предположение, что в волокнах при формировании через расплав образуется орторомбическая кристаллическая структура, т.е. есть два расположенных рядом максимума при $\sim 16^\circ$ и 17.5° и максимум при $\sim 24^\circ$. Гауссиана с пиком при $26 - 27^\circ$ относится к аморфной фазе. При этом значение FWHM (ширина пика на полувысоте) только для пика при $\sim 16^\circ$ лежит в диапазоне $2.9 - 3.2$, что указывает на его принадлежность к кристаллической составляющей. Значение FWHM для остальных пиков выше четырех, что говорит об их вкладе скорее в аморфную составляющую. Доля площади гауссианы с максимумом при $\sim 16^\circ$

коррелирует с содержанием кристаллической фазы. Видно, что эта доля максимальна для волокна В2 и составляет 23 %. Добавление в систему 30 мас. % олигомеров неожиданно приводит к понижению доли этой составляющей до 9 %.

Была проведена оценка среднего размера кристаллитов (ОКР) по данным разложения для гауссианы с максимумом при $\sim 16^\circ$, используя формулу Шеррера:

$$\bar{d}_{\text{крист}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (29)$$

где k – коэффициент формы частиц ($k = 0.9$), λ – длина рентгеновского излучения ($\lambda = 0.154$ нм), β – ширина наиболее интенсивного рефлекса на полувысоте (соответствует FWHM, выраженной в радианах), θ – брэгговский угол отражения в максимуме интенсивности. Размер кристаллита для всех образцов составил ~ 3 нм.

Пример дифракционной картины МУРР для волокна В2 приведен на рис. 71. На малоугловой рентгенограмме наблюдается анизотропное сильно вытянутое вдоль экватора диффузное рассеяние (экваториальный штрих). Можно полагать, что это рассеяние обусловлено наличием в сополимерах сильно вытянутых пор, ориентированных в направлении вытяжки расплава.

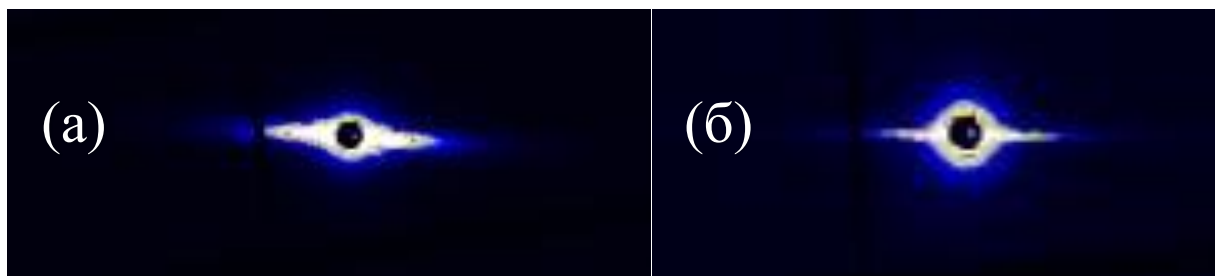


Рисунок 71. Дифракционные картины в малых углах волокна В2: для одной нити (а) и пучка нитей (б).

На рис. 72 приведены кривые МУРР, снятые в экваториальном и меридиональном направлении для пучка волокон В1. Видно, что экваториальное малоугловое рассеяние существенно превышает фоновое в области значений вектора q меньших 0.7. При этом экваториально рассеяние в этой области существенно превышает меридиональное, что свидетельствует об ориентации пор своей длинной осью вдоль направления растяжения. Отметим, что ни на малоугловых рентгенограммах, ни на кривых рассеяния не наблюдается дискретного рефлекса, связанного с наличием ламеллярной структуры ПАН. Рассеяние носит

диффузный характер. Это, по-видимому, свидетельствует о несовершенной кристаллической структуре волокна.

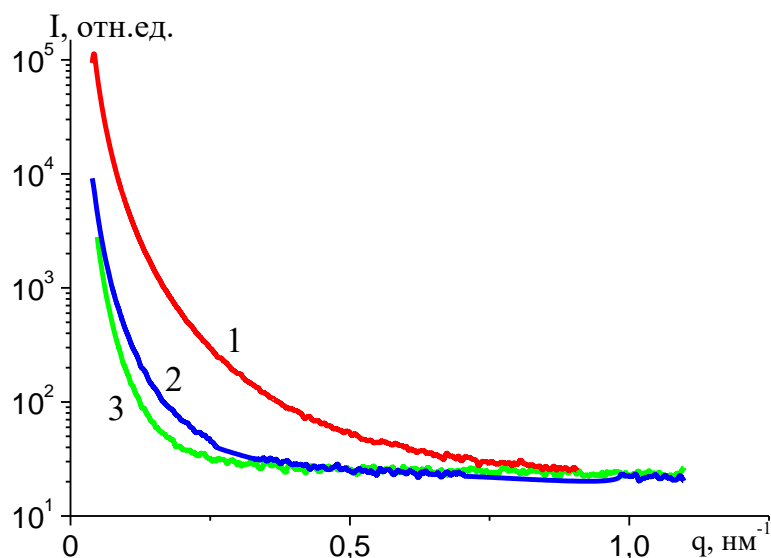


Рисунок 72. Кривые малоуглового рассеяния для волокна В1: 1 – съемка в экваториальном направлении, 2 – съемка в меридиональном направлении, 3 – фон (воздух).

На рис. 73 видно, что характер кривых экваториального рассеяния для волокон В1 и В2 одинаковый.

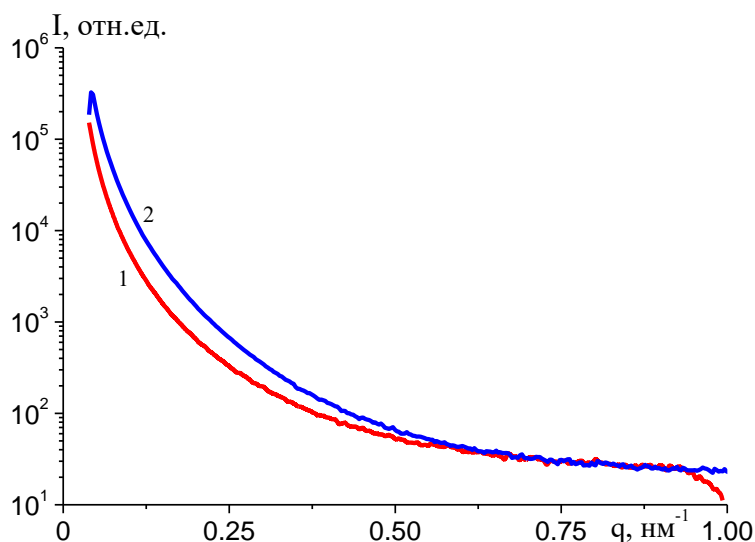


Рисунок 73. Экваториальные кривые рассеяния для В1 (1) и В2 (2).

Для оценки пористости волокон определяли инвариант Порода в абсолютных единицах. Пример кривой экваториального рассеяния для волокна В1 в координатах Порода приведен на рис. 74. Полученные кривые распределения были нормированы на интенсивность первичного пучка, поглощение, экспозицию и толщину образца. В качестве эталона использовали стандартный образец ПЭВП (степень

кристалличности 50 %). Инвариант Порода в абсолютных единицах составил для волокон В1 3×10^{-3} и В2 2.5×10^{-3} электрон²·моль²·см⁻⁶. Тогда объемная доля пор для этих волокон составляет 1.1 и 0.75 % для В1 и В2, соответственно.

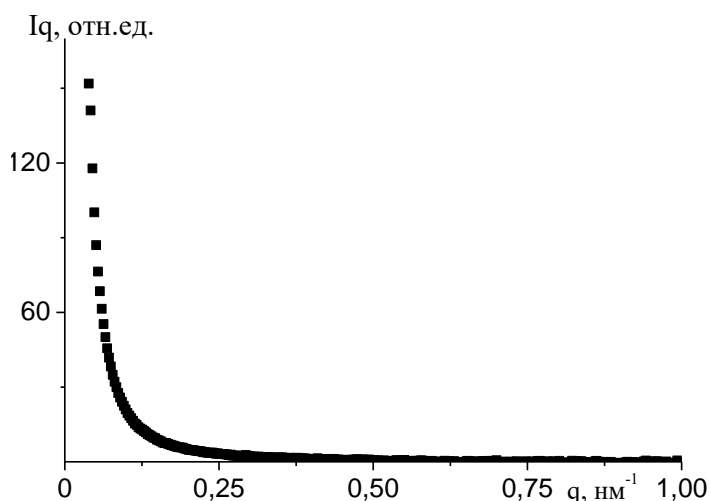


Рисунок 74. Кривая экваториального рассеяния для образца В1 в координатах Порода I_q – q , использованная для расчета инварианта рассеяния в абсолютных единицах.

Поперечные размеры пустот в волокнах оценивали из кривых экваториального рассеяния с использованием соотношения Гинье для анизодиаметричных частиц: $\ln I = \text{const} - q^2 d^2/4$, где d – поперечный размер вытянутых пор. На рис. 75 представлена типичная экваториальная кривая малоуглового рассеяния в координатах Гинье $\ln I - q^2$ для образца В1 (пучок волокон).

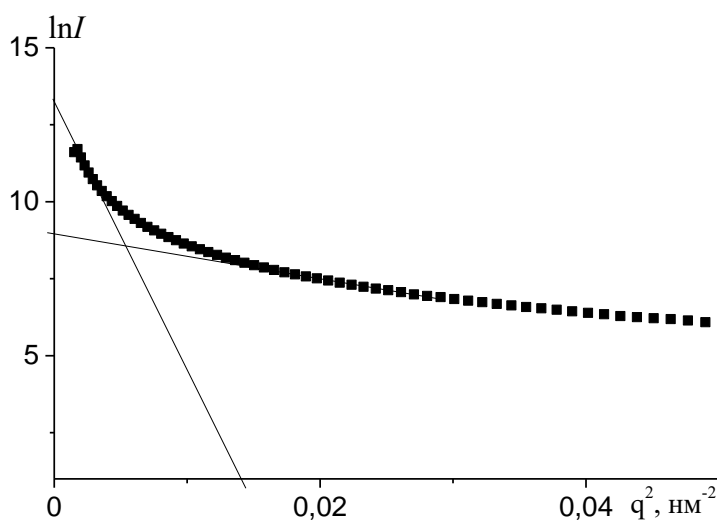


Рисунок 75. Экваториальная кривая малоуглового рассеяния в координатах Гинье для пучка волокон В1.

Видно, что функция $\ln I - q^2$ нелинейная, что связано с распределением пустот по размерам. На кривых рассеяния можно выделить 2 линейных участка, каждый из которых соответствует определенному размеру частиц. Поперечные размеры пустот составили для волокон В1 – 50 и 17 нм, а для волокон В2 – 52 и 16 нм, т.е. имеют близкие значения.

Таким образом, из данных анализа МУРР можно сделать следующие выводы: волокна обладают несовершенной кристаллической структурой, характеризуются пустотами (порами), ориентированными своей длинной осью в направлении растяжения с поперечными размерами 10 – 50 нм и объемной долей пустот нанометрового размера не более 1 %.

Механические свойства волокон В1 – В4 изучали в режиме одноосного растяжения методом динамометрии (рис. 76). Видно, что волокна сополимеров можно охарактеризовать как жесткие и хрупкие, растяжение происходит без образования шейки и ниже температуры хрупкости полимера.

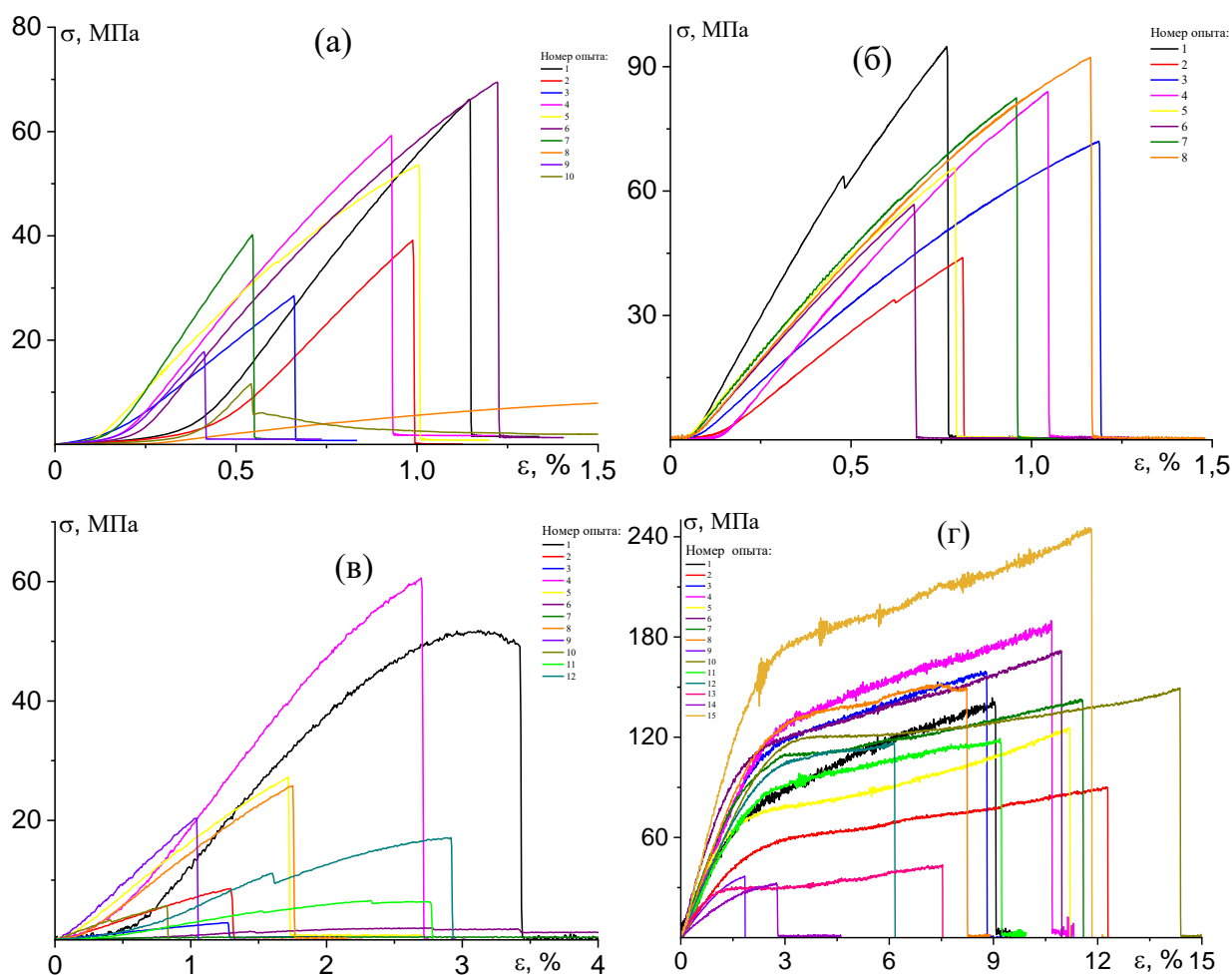


Рисунок 76. Кривые напряжения-деформации волокон В1 (а), В2 (б), В3 (в) и В4 (г).

Таблица 11 – Механические характеристики волокон.

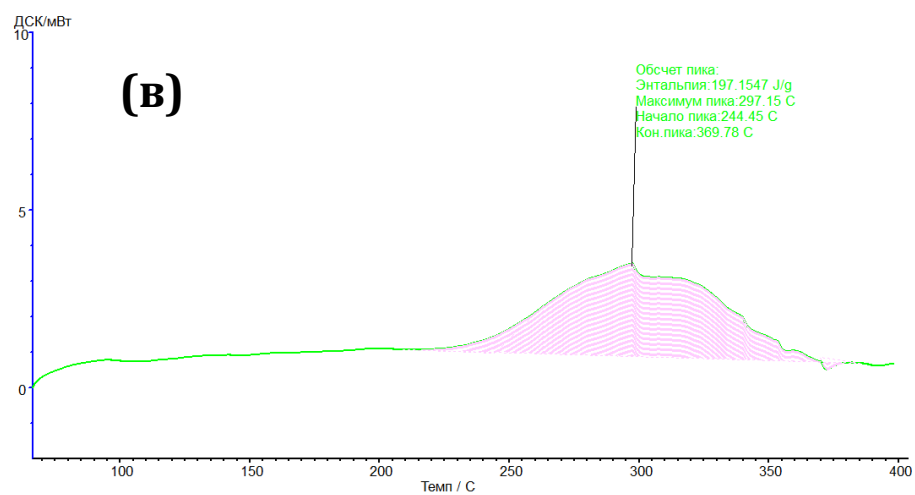
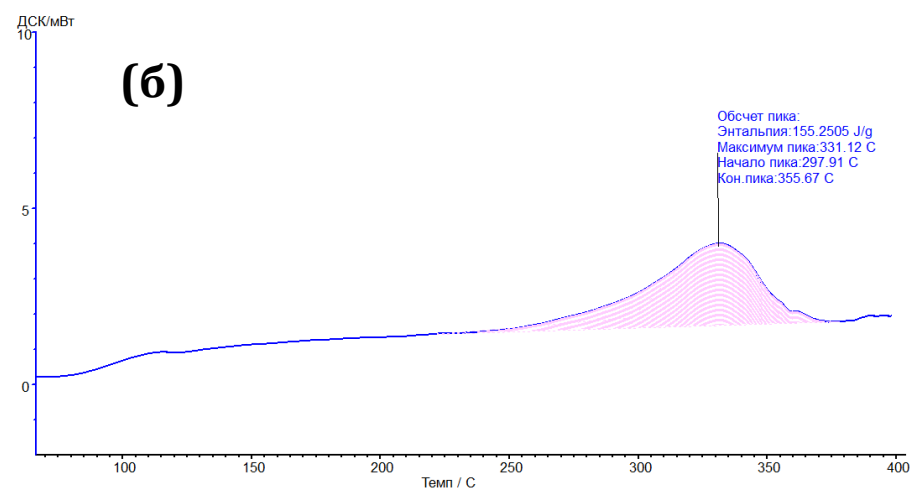
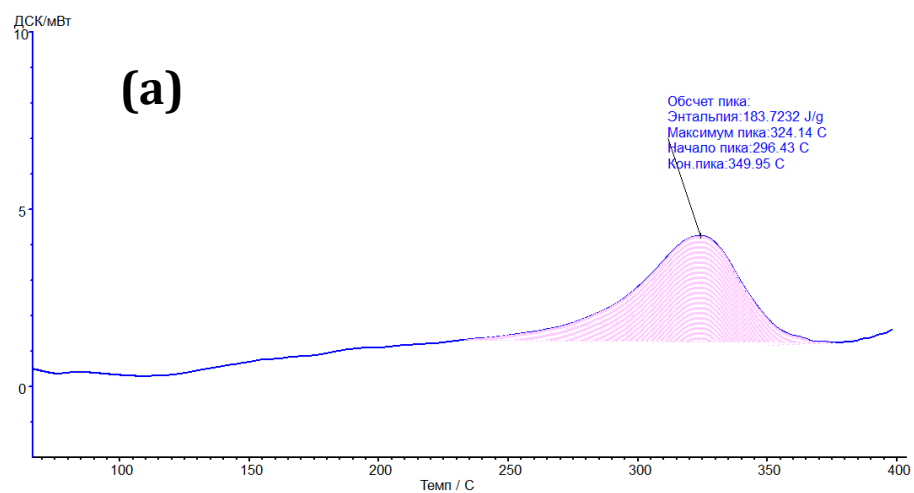
Волокно	Диаметр d , мкм	Прочность σ , МПа	Разрывное удлинение ϵ , %	Модуль упругости E , ГПа
B1	294 ± 17	48 ± 7.8	1.2 ± 0.4	4.7 ± 0.5
B2	131 ± 10	71 ± 5.6	0.9 ± 0.1	7.9 ± 0.5
B3	262 ± 25	19 ± 5.4	2.1 ± 0.2	1.0 ± 0.2
B4	82 ± 6.6	127 ± 14	9.1 ± 0.8	1.4 ± 0.1

Механические свойства волокон можно считать удовлетворительными. По значению модуля упругости они сопоставимы с величинами, полученными для волокон, сформованных механотропным способом из сополимеров АН – акриловая кислота – алкилакрилат или АН – акриламид – алкилакрилат, однако проигрывают им в прочности (\sim в 5 раз) и разрывном удлинении (в 5 – 10 раз) [120, 121]. Причиной этого может быть большой диаметр волокна, который в 5 – 10 раз выше диаметра волокон, полученных формованием из раствора, а также более низкая ММ сополимеров. Как было показано ранее, понижение диаметра волокна способствует резкому росту прочностных характеристик волокон [121]. Таким образом, нам удалось провести формование волокон сополимеров АН и ВИМ из расплава и получить четыре серии потенциальных ПАН-прекурсоров с удовлетворительными механическими свойствами.

3.4.3 Термическое поведение волокон

Как отмечалось выше, ТОС является одним из ключевых этапов получения углеродного волокна из полиакрилонитрила. Стабилизированное волокно из волокон В1 – В4 получить не удалось в виду их высокой хрупкости. Тем не менее, были исследованы структурные изменения волокон, происходящие при нагревании образцов волокон методами ДСК, синхронного термического анализа и ИК-спектроскопии.

На рис. 77 приведены кривые ДСК, а в табл. 12 суммированы результаты их анализа. Видно, что с ростом содержания ВИМ также, как и в пленках сополимеров, экзо-эффект, обусловленный циклизацией смещается в сторону высоких температур. Аналогичные закономерности наблюдали на рис. 35а. Введение олигомера смещает начало и максимум экзо-эффекта в область низких температур. При этом значения температуры максимум экзо-эффекта и теплового эффекта циклизации аналогичны, описанным выше для пленок сополимеров. Следовательно, в ходе формования не произошла циклизация нитрильных групп в сополимерах.



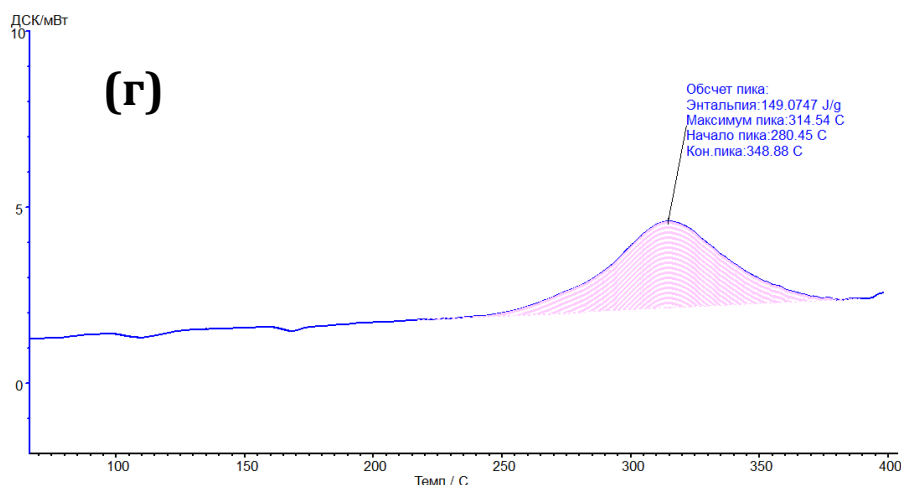


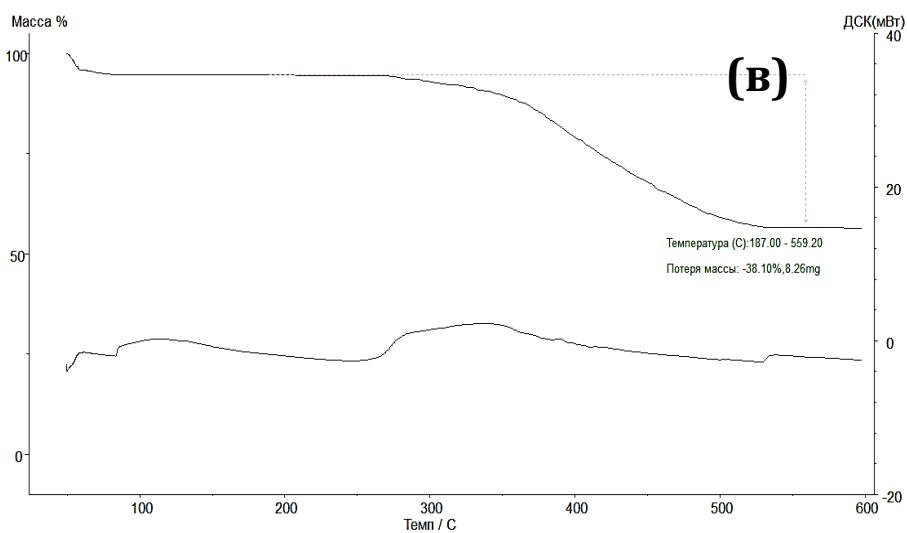
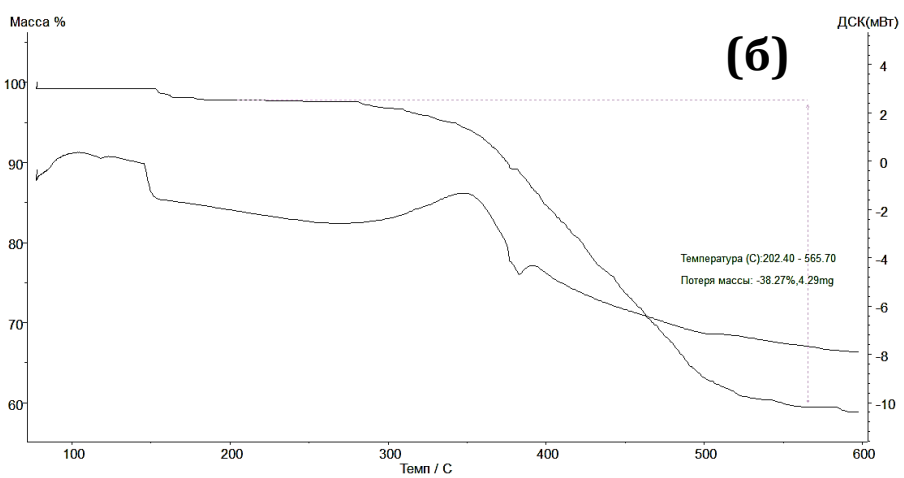
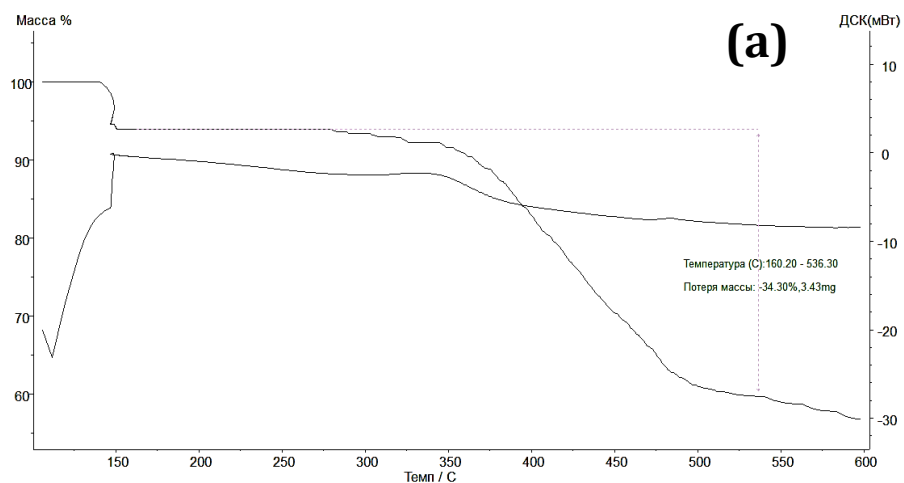
Рисунок 77. Термограммы ДСК, зарегистрированные в инертной атмосфере для волокон В1 (а), В2 (б), В3 (в) и В4 (г). Скорость нагревания 10 °С /мин.

Таблица 12 – Результаты анализа термограмм волокон сополимеров АН и ВИМ в инертной атмосфере.

Волокно	T_n^* , °С	$T_{\text{пик}}$, °С	T_k^* , °С	$-\Delta H$, Дж/г
В1	296	324	350	184
В2	298	331	355	155
В3	244	297	340	197
В4	280	315	349	149

* T_n и T_k – температуры начала и окончания экзо-эффекта.

На рис. 78 представлены данные синхронного термического анализа волокон в аргоне. При сравнении с рис. 35 и 40 видно, что в волокнах наблюдаются те же закономерности, что и в пленках. С ростом доли ВИМ экзо-эффект смещается в сторону высоких температур, а начало экзо-эффекта сопровождается потерей массы. Однако наблюдаются различия, заключающиеся в том, что при максимуме экзо-эффекта потеря массы составляет менее 5 %, а при 600 °С она лежит в интервале 34 – 39 % (т.е. на 20 % меньше, чем для пленок). Потеря массы растет с увеличением доли ВИМ в сополимере и практически не зависит от наличия в нем олигомера.



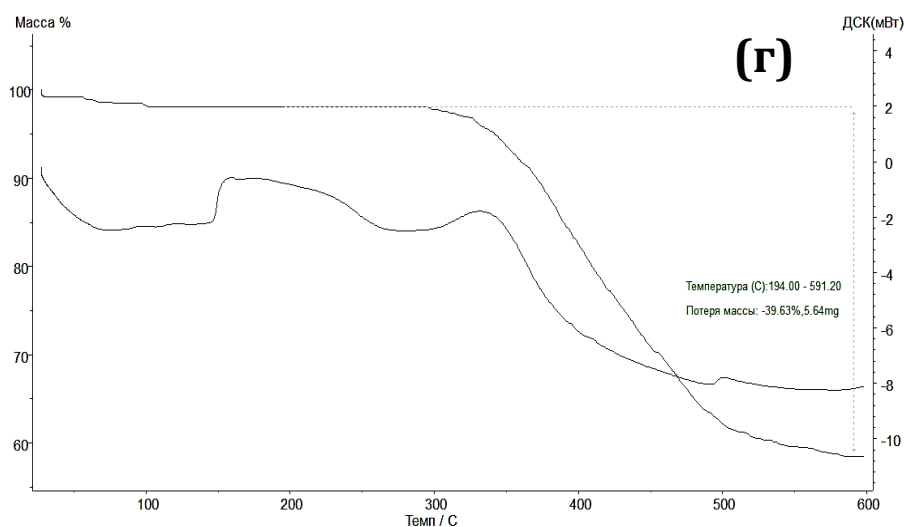


Рисунок 78. Кривые синхронного термического анализа волокон АН и ВИМ: В1 (а), В2 (б), В3 (в) и В4 (г). Волокна с добавлением олигомера 50 (в) и 30 (г) мас. % . Скорость нагрева – 10 град/мин, среда – аргон.

Рассмотрим развитие лестничной структуры волокон в течение термоокислительной стабилизации. Методом ИК-спектроскопии мы изучили изменение в структуре сополимеров при их нагревании на воздухе в течение разного времени при 200 и 250 °С. Соответствующие ИК-спектры приведены на рис. 79-82, на рис. 83 приведены фотографии волокон после нагревания.

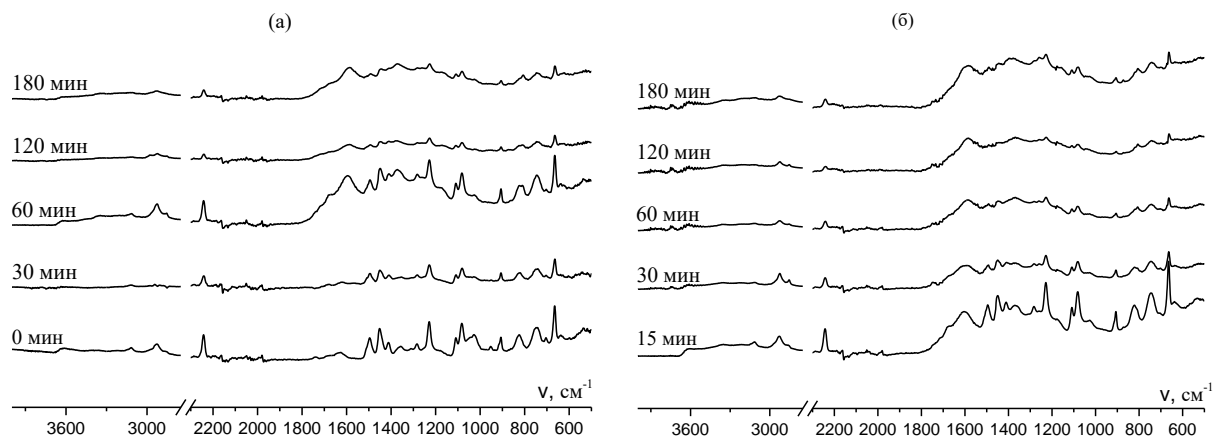


Рисунок 79. ИК-спектры волокна В1 при нагревании на воздухе при 200 (а) и 225 °С (б) в течение разного времени. Время термообработки указано на графике.

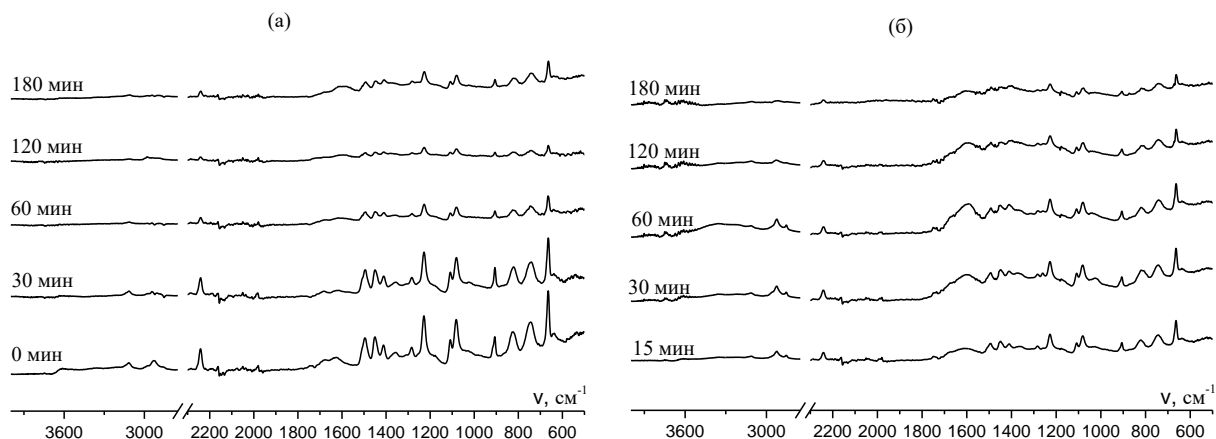


Рисунок 80. ИК-спектры волокна В2 при нагревании на воздухе при 200 (а) и 225 °С (б) в течение разного времени. Время термообработки указано на графике.

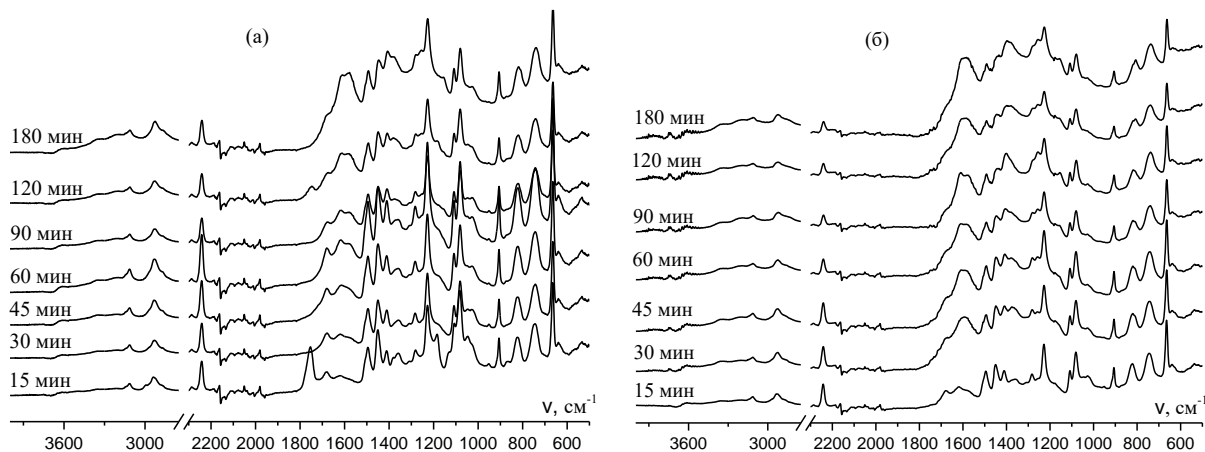


Рисунок 81. ИК-спектры волокна В3 при нагревании на воздухе при 200 (а) и 225 °С (б) в течение разного времени. Время термообработки указано на графике.

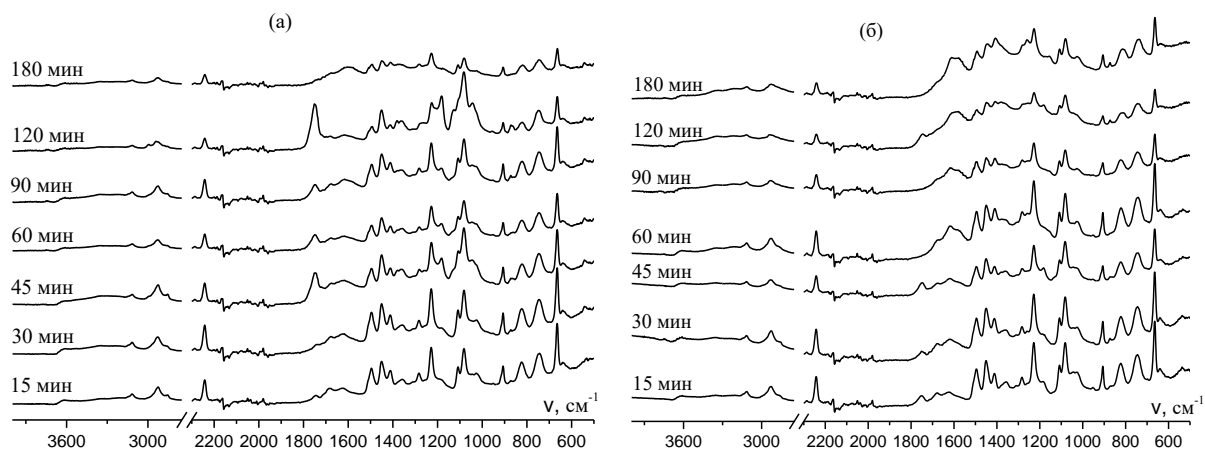


Рисунок 82. ИК-спектры волокна В4 при нагревании на воздухе при 200 (а) и 225 °С (б) в течение разного времени. Время термообработки указано на графике.



Рисунок 83. Фотография исходного волокна В1 (слева) и после термообработки на воздухе при 225 °С в течение 20 мин (справа).

Происходящие структурные изменения схожи с теми, что были описаны ранее (п. 3.3.2). Оценить влияние температуры на скорость ТОС можно с помощью скорости превращения остаточных нитрильных групп (рис. 84).

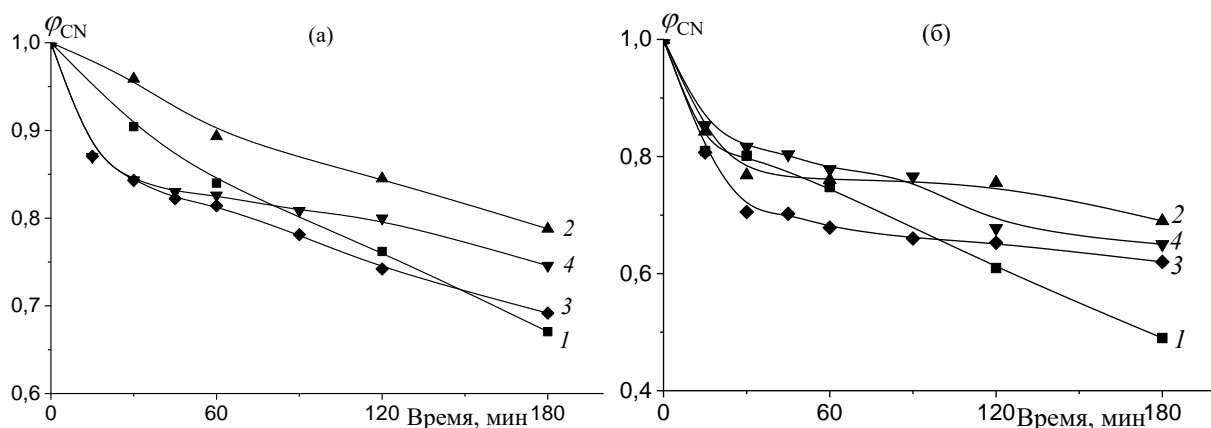


Рисунок 84. Зависимости ϕ_{CN} от времени термообработки волокон на воздухе при 200 (а) и 225 °С (б): В1 (а), В2 (б), В3 (в) и В4 (г).

Видно, что, как и в случае исходного сополимера, увеличение доли ВИМ в сополимере приводит к замедлению превращения нитрильных групп, т.е. время проведения ТОС увеличивается. Однако введение олигомера ускоряет процесс ТОС на начальном этапе; с ростом температуры этот эффект уменьшается.

Таким образом, мы показали, что после формирования волокна из расплава сополимера АН и ВИМ все закономерности термического поведения как в инертной, так и воздушной атмосферах сохраняются. Это позволяет рассчитывать на то, что при оптимизации способа формирования за счет использования фильер меньшего диаметра, дополнительной вытяжки и получения не монофиламента, а комплексной нити, задача получения углеродного волокна из волокна-прекурсора, сформованного по расплавной технологии, будет решена.

Глава 4. Заключение

4.1. Основные итоги выполненного исследования

Настоящая работа посвящена систематическому исследованию закономерностей образования сополимеров акрилонитрила и 1-винилимидазола, их термическому поведению, реологии их расплавов и получению волокон методом формования из расплава. На момент постановки работы было известно, что сополимеры АН и ВИМ с мольным содержанием последнего 19 % и $M_n \sim 45000$, образующиеся при радикальной сополимеризации в растворе ДМФА в присутствии меркаптана, способны формоваться из расплава, а полученные из них углеродные волокна обладают удовлетворительными прочностными характеристиками. Проведенные в работе исследования позволили ответить на ряд важных вопросов.

Во-первых, были использованы различные подходы к проведению синтеза сополимеров и было показано, что в условиях обычной радикальной полимеризации в отсутствие каких-либо добавок на глубоких конверсиях образуются полимеры с широким ММР, причем уширение идет за счет формирования высокомолекулярной фракции. Причина этого уширения, по-видимому, заключается в протекании реакции передачи цепи на полимер за счет имидазольных боковых заместителей. При этом, чем выше содержание ВИМ в сополимере, тем сильнее вклад этой реакции. Подавить данную реакцию и, следовательно, сузить ММР сополимера, что важно для использования ПАН в расплавной технологии, можно следующими способами:

1) Введением уксусной кислоты, которая протонирует ВИМ. Исследования показали, что оптимальным является мольное соотношение ВИМ/уксусная кислота, равное 1/5.

2) Введением 2-меркаптоэтанола. Оптимальным оказалось содержание передатчика цепи 2.5 мол. % по отношению к мономеру.

3) Использованием ОПЦ-агента. Оптимальным оказалось использовать одновременно добавку уксусной кислоты.

4) Одновременное использование уксусной кислоты и 2-меркаптоэтанола позволяет провести сополимеризацию до глубоких конверсий и получить сополимер с дисперсностью около 2 и ниже.

Впервые были определены относительные активности мономеров в сополимеризации. Оказалось, что АН является более активным мономером, чем ВИМ. Однако для выбранных составов мономерной смеси состав сополимера практически не изменяется с конверсией мономеров. Таким образом, даже в условиях радикальной сополимеризации для этой мономерной пары характерно образование композиционно однородных сополимеров на высоких конверсиях. Кроме того, расчеты показали, что в полимерной цепи для выбранных составов мономерной смеси преобладают триады АН–АН–АН, и блоки звеньев АН разделены единичными звеньями ВИМ.

Во-вторых, в работе впервые было проведено систематическое исследование термического поведения сополимеров АН и ВИМ в инертной и воздушной атмосфере в динамических и изотермических условиях. В результате эти исследования позволили ответить на основной вопрос: в каких условиях можно проводить формование сополимера из расплава.

В работе было установлено, что на термическое поведение сополимеров АН и ВИМ не влияет ММР сополимера и его ММ, но оно зависит от состава сополимера. Чем выше мольная доля ВИМ в сополимере, тем при более высокой температуре начинается циклизация, ниже интенсивность тепловыделения и выше энергия активации циклизации.

Наибольшее влияние на скорость образования лестничной структуры оказывает среда, в которой находится образец. На воздухе реакции превращения в сополимере протекают при существенно более низкой температуре, чем в аргоне. Отсюда следует основной вывод: формование сополимера АН и ВИМ необходимо проводить в инертной атмосфере.

Этот вывод согласуется с данными анализа реологии расплавов сополимеров. Для всех исследованных сополимеров было показано, что зависимость тангенса угла механических потерь от температуры проходит через максимум при температурах ниже 200 °С. Такое поведение обусловлено тем, что при нагревании образцов вначале происходит активация вязкого течения и модуль потерь растет быстрее, чем модуль накопления, а затем начинается циклизация, что приводит к увеличению жесткости цепи и упругие силы в образце становятся преобладающими.

На основании этих результатов, для сополимеров АН и ВИМ разных молекулярных масс были подобраны условия для проведения формования из расплава и получены волокна. Для этой цели были создана специальная установка, в камере которой поддерживалась инертная атмосфера, что позволило расплавить сополимер и сформовать волокно. В этих условиях были получены волокна с широким диаметром в диапазоне от 80 до 300 мкм, характеризующиеся удовлетворительными механическими свойствами (прочность на разрыв 20 – 130 МПа, модуль упругости 1 – 8 ГПа), однако все они оказались хрупкими. Термическое поведение волокон и пленок аналогичное, т.е. ориентация макромолекул не привела к изменению закономерностей процессов циклизации и ТОС. Следовательно, можно ожидать, что оптимизация процесса формования волокна и нахождение оптимального режима ТОС позволят получить углеродное волокно из расплавного сополимера АН.

Таким образом, в результате проведенного исследования был разработан подход к созданию прекурсора по расплавной технологии на основе сополимеров АН и ВИМ.

4.2. 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 %.

4.3. Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Анализ литературных и полученных в этой работе данных показывает, что разработка научных основ для создания технологии получения расплавного ПАН является актуальной задачей. Наиболее часто для этой цели используют различные акрилаты, метакрилаты и винилацетат. Применение этих мономеров позволяет провести формование волокна из расплава, однако проведение ТОС напрямую становится практически невозможным. Это связано с тем, что независимо от среды течение полимера происходит при более низкой температуре, чем его циклизация. Соответственно, возникает необходимость появления еще одной промежуточной стадии, в ходе которой необходимо сшить макромолекулы в волокне и лишить их возможности к течению.

В этом смысле использование сополимеров АН с ВИМ легко решает эту задачу путем изменения атмосферы с инертной (для формования) на воздушную (для ТОС). Таким образом, на основании полученных результатов можно

рекомендовать выбор 1) условий синтеза, 2) состава сополимера, 3) его молекулярно-массовых характеристик, 4) условий формования.

Перспективы дальнейшей разработки данной тематики, на наш взгляд, должны быть связаны с оптимизацией условий для формования волокна (уменьшение его диаметра), разработкой условий осуществления ТОС (температурный интервал, скорость подъема температуры, вытяжка образца) и осуществление финальной стадии – получение углеродного волокна.

Список литературы

1. Каблов Е. Н. / Становление отечественного космического материаловедения // Вестник Российского фонда фундаментальных исследований. – 2017. – №. 3. – С. 97-105.
2. Белова Н. А. / Композитные материалы на основе углеродных волокон // Молодой ученый. – 2015. – №. 24-1. – С. 5-7.
3. Adam H. / Carbon fibre in automotive applications // Materials & design. – 1997. – V. 18. – №. 4-6. – P. 349-355.
4. Bachmann J., Hidalgo C., Bricout S. / Environmental analysis of innovative sustainable composites with potential use in aviation sector – A life cycle assessment review // Science China Technological Sciences. – 2017. – V. 60. – P. 1301-1317.
5. Holmes M. / Global carbon fibre market remains on upward trend // Reinforced Plastics. – 2014. – V. 58. – №. 6. – P. 38-45.
6. Bisheh H., Abdin Y. / Carbon fibers: from pan to asphaltene precursors; a state-of-art review // Multidisciplinary Digital Publishing Institute. – 2023. – V. 9. – №. 1. – P. 19.
7. Маянов Е.П., Золкин П.И., Аберяхимов Х.М., Романова О.Г. / Углеродные материалы в медицине // Вестник Российской академии естественных наук. – 2016. – №. 2. – С. 26-30.
8. Das T. K., Ghosh P., Das N. C. / Preparation, development, outcomes, and application versatility of carbon fiber-based polymer composites: a review // Advanced Composites and Hybrid Materials. – 2019. – V. 2. – P. 214-233.
9. Зефирова Н.С. / Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 5. М.: Научное издательство «Большая российская энциклопедия». – 1998. – 783 с.
10. Morgan P. / Carbon fibers and their composites // Carbon Fibers Their Compos. CRC Press. – 2005. – 1200 p.
11. Ogale A. A., Zhang M., Jin J. / Recent advances in carbon fibers derived from biobased precursors // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – V. 133. – №. 45.
12. Choi D., Kil H. S., Lee S. / Fabrication of low-cost carbon fibers using economical precursors and advanced processing technologies // Carbon. – 2019. – V. 142. – P. 610-649.

13. Arai Y. / Pitch-based carbon fibers // High-performance and specialty fibers: concepts, technology and modern applications of man-made fibers for the future. – 2016. – P. 343-354.
14. Liu J., Chen X., Liang D., Xie Q. / Development of pitch-based carbon fibers: a review // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. – 2020. – P. 1-21.
15. Daulbayev C., Kaidar B., Sultanov F., Bakbolat B., Smagulova G., Mansurov, Z. / The recent progress in pitch derived carbon fibers applications. A Review // South African Journal of Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 38. – P. 9-20.
16. Karacan I., Benli H. / The effect of sulfonation treatment on the structure and properties of isotactic polypropylene fibers prior to the carbonization stage // Journal of applied polymer science. – 2012. – Vol. 123. – №. 6. – P. 3375-3389.
17. Penning J. P., Lagcher R., Pennings A. J. / The effect of diameter on the mechanical properties of amorphous carbon fibres from linear low density polyethylene // Polymer bulletin. – 1991. – V. 25. – P. 405-412.
18. Kim J. W., Lee J. S. / Preparation of carbon fibers from linear low density polyethylene // Carbon. – 2015. – V. 94. – P. 524-530.
19. Wortberg G., De Palmenaer A., Beckers M., Seide G., Gries T. / Polyethylene-based carbon fibers by the use of sulphonation for stabilization // Fibers. – 2015. – V. 3. – №. 3. – P. 373-379.
20. De Palmenaer A., Wortberg G., Drissen F., Seide G., Gries, T. / Production of polyethylene based carbon fibres // Chem. Eng. Trans. – 2015. – V. 43. – P. 1699-1704.
21. Zhang D., Bhat G. S. / Carbon fibers from polyethylene-based precursors // Material and Manufacturing Process. – 1994. – V. 9. – №. 2. – P. 221-235.
22. Zhang D. / Carbon fibers from oriented polyethylene precursors // Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 1993. – V. 6. – №. 1. – P. 38-48.
23. Колобов А.С. / Развитие технологий получения углеродных волокон (обзор) // Труды ВИАМ. – 2022. – №. 8 (114). – С. 123-131.
24. Тимошков П. Н., Севастьянов Д. В., Усачева М. Н., Хрульков А. В. / Существующие и перспективные технологии получения ПАН-волокон / // Труды ВИАМ. – 2019. – №. 11 (83). – С. 68-74.

25. Frank E., Hermanutz F., Buchmeiser M. R. / Carbon fibers: precursors, manufacturing, and properties // *Macromolecular materials and engineering*. – 2012. – V. 297. – №. 6. – P. 493-501.
26. Frank E., Steudle L. M., Ingildeev D., Spörl J. M., Buchmeiser M. R. / Carbon fibers: precursor systems, processing, structure, and properties // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – V. 53. – №. 21. – P. 5262-5298.
27. Huang X. / Fabrication and properties of carbon fibers // *Materials*. – 2009. – V. 2. – №. 4. – P. 2369-2403.
28. Kaur J., Millington K., Smith S. / Producing high-quality precursor polymer and fibers to achieve theoretical strength in carbon fibers: A review // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2016. – V. 133. – №. 38.
29. Khayyam H., Jazar R. N., Nunna S., Golkarnarenji G., Badii K., Fakhrhoseini S. M., Kumar S., Naebe M. / PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: experimental and mathematical modelling // *Progress in Materials Science*. – 2020. – V. 107. – P. 100575.
30. Newcomb B. A. / Processing, structure, and properties of carbon fibers // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2016. – V. 91. – P. 262-282.
31. Chernikova E. V., **Osipova N. I.**, Plutalova A. V., Toms R. V., Gervald A. Y., Prokopov N. I., Kulichikhin V. G. / Melt-spinnable polyacrylonitrile – an alternative carbon fiber precursor // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – №. 23. – P. 5222.
32. Dainton F. S., Seaman P. H. / The polymerization of acrylonitrile in aqueous solution. part I. The reaction catalyzed by Fenton's reagent at 25° C // *Journal of Polymer Science*. – 1959. – V. 39. – №. 135. – P. 279-297.
33. Minato H., Furue H. / Polymerization of acrylonitrile with DMSO—H₂O₂—Fe³⁺ system // *Polymer Journal*. – 1974. – V. 6. – №. 5. – P. 445-447.
34. Thomas W. M., Gleason E. H., Mino G. / Acrylonitrile polymerization in aqueous suspension // *Journal of Polymer Science*. – 1957. – V. 24. – №. 105. – P. 43-56.
35. Garcia-Rubio L. H., Hamielec A. E. / Bulk polymerization of acrylonitrile. I. An experimental investigation of the kinetics of the bulk polymerization of acrylonitrile // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1979. – V. 23. – №. 5. – P. 1397-1411.

36. Vidotto G., Crosato-Arnaldi A., Talamini G. / Polymerization of acrylonitrile in the presence of different solvents // *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1969. – V. 122. – №. 1. – P. 91-104.
37. Pati N. C., Lenka S., Nayak P. L., Mohanty T. R. / Aqueous polymerization of acrylonitrile initiated by the bromate–thiourea redox system // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1978. – V. 16. – №. 2. – P. 343-351.
38. Клименков В. С., Дорохина Н. С., Бурсикова В. В., Жаркова М. А. / О полимеризации и сополимеризации в растворах диметилсульфоксида // *Химические волокна*. – 1966. – Т. 1. – №. 2. – С. 18-22.
39. Polikarpov V. V., Lukhovitskii V. I., Pozdeyeva R. M., Karpov V. L. / Radiation initiated polymerization of acrylonitrile in emulsion // *Polymer Science USSR*. – 1974. – V. 16. – №. 10. – P. 2559-2566.
40. Masatoshi Y., Keisuke T. / Solution polymerization of acrylonitrile in zinc chloride aqueous solution // *Kobunshi Kagaku*. – 1963. – V. 20. – №. 221. – P. 545-550.
41. Chand S. / Review carbon fibers for composites // *Journal of materials science*. – 2000. – V. 35. – P. 1303-1313.
42. Edie D. D. / The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers // *Carbon*. – 1998. – V. 36. – №. 4. – P. 345-362.
43. Bajaj P., Paliwal D. K., Gupta A. K. / Acrylonitrile-acrylic acids copolymers. I. Synthesis and characterization // *Journal of Applied polymer science*. – 1993. – V. 49. – №. 5. – P. 823-833.
44. Bansal R. C., Donnet J. B. / Pyrolytic formation of high-performance carbon fibres // Pergamon Press plc, *Comprehensive Polymer Science*. – 1989. – V. 6. – P. 501-520.
45. Shlyakhtin A. V., Lemenovskii D. A., Nifant'ev I. E. / Thermal behaviour of the copolymers of acrylonitrile with methyl acrylate and itaconic acid or its derivatives // *Mendeleev Communications*. – 2013. – V. 5. – №. 23. – P. 277-278.
46. Chen H., Pan Y., Hou S., Shao Z., Hong Y., Ju A. / Poly (acrylonitrile-co-2-methylenesuccinamic acid) as a potential carbon fiber precursor: Preparation and stabilization // *RSC advances*. – 2017. – V. 7. – №. 85. – P. 54142-54152.
47. Cai J. Y., McDonnell J., Brackley C., O'Brien L., Church J. S., Millington K., Smith S., Phair-Sorensen N. / Polyacrylonitrile-based precursors and carbon fibers derived from

- advanced RAFT technology and conventional methods – The 1st comparative study // *Materials Today Communications*. – 2016. – V. 9. – P. 22-29.
48. Moskowitz J. D., Abel B. A., McCormick C. L., Wiggins J. S. / High molecular weight and low dispersity polyacrylonitrile by low temperature RAFT polymerization // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2016. – V. 54. – №. 4. – P. 553-562.
49. Li, J. Ding C., Zhang Z., Zhu J., Zhu X. / Photo-induced reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of acrylonitrile at ambient temperature: a simple system to obtain high-molecular-weight polyacrylonitrile // *Reactive and Functional Polymers*. – 2017. – V. 113. – P. 1-5.
50. Chernikova E. V., Kostina Y. V., Efimov M. N., Prokopov N. I., Gervald A. Y., Toms R. V., Nikolaev A. Y., Shkirev M. D. / Homo-and copolymers of acrylonitrile: effect of the reaction medium on the thermal behavior in an inert atmosphere // *Polymer Science Series B*. – 2015. – V. 57. – P. 116-131.
51. Zhang, D. / *Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers* // Woodhead Publishing, Cambridge, UK. – 2014. 230 p.
52. Brown K. R., Harrell T. M., Skrzypczak L., Scherschel A., Wu H. F., Li X. / Carbon fibers derived from commodity polymers: A review // *Carbon*. – 2022. – V. 196. – P. 422-439.
53. Hufenus R., Yan Y., Dauner M., Kikutani T. / Melt-spun fibers for textile applications // *Materials*. – 2020. – V. 13. – №. 19. – P. 4298.
54. Dunn P., Ennis B. C. / Thermal analysis of polyacrylonitrile. Part I. The melting of polyacrylonitrile // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1970. – V. 14. – №. 7. – P. 1795-1798.
55. Krigbaum W. R., Tokita N. / Melting point depression study of polyacrylonitrile // *Journal of Polymer Science*. – 1960. – V. 43. – №. 142. – P. 467-488.
56. Udakhe J., Goud V. / Melt processing of polyacrylonitrile (PAN) polymers // *J. Text. Assoc.* – 2011. – V. 71. – P. 233-241.
57. Bahrami S. H., Bajaj P., Sen K. / Thermal behavior of acrylonitrile carboxylic acid copolymers // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – V. 88. – №. 3. – P. 685-698.

58. Surianarayanan M., Rao S. P., Vijayaraghavan R., Raghavan K. V. / Thermal behaviour of acrylonitrile polymerization and polyacrylonitrile decomposition // *Journal of hazardous materials*. – 1998. – V. 62. – №. 2. – P. 187-197.
59. Dang W., Liu J., Wang X., Yan K., Zhang A., Yang J., Chen L., Liang J. / Structural transformation of polyacrylonitrile (PAN) fibers during rapid thermal pretreatment in nitrogen atmosphere // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – №. 1. – P. 63.
60. Rahaman M. S. A., Ismail A. F., Mustafa A. / A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber // *Polymer degradation and Stability*. – 2007. – V. 92. – №. 8. – P. 1421-1432.
61. Wu Q. Y., Chen X. N., Wan L. S., Xu Z. K. / Interactions between polyacrylonitrile and solvents: density functional theory study and two-dimensional infrared correlation analysis // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2012. – V. 116. – №. 28. – P. 8321-8330.
62. Chae H. G., Newcomb B. A., Gulgunje P. V., Liu Y., Gupta K. K., Kamath M. G., Lyons K. M., Ghoshal S., Pramanik C., Giannuzzi L., Şahin K., Chasiotis I., Kumar S. / High strength and high modulus carbon fibers // *Carbon*. – 2015. – V. 93. – P. 81-87.
63. Morris E. A., Weisenberger M. C., Bradley S. B., Abdallah M. G., Mecham S. J., Pisipati P., McGrath J. E. / Synthesis, spinning, and properties of very high molecular weight poly (acrylonitrile-co-methyl acrylate) for high performance precursors for carbon fiber // *Polymer*. – 2014. – V. 55. – №. 25. – P. 6471-6482.
64. Naito K., Yang J. M., Tanaka Y., Kagawa Y. / The effect of gauge length on tensile strength and Weibull modulus of polyacrylonitrile (PAN)-and pitch-based carbon fibers // *Journal of Materials Science*. – 2012. – V. 47. – P. 632-642.
65. Matsuhisa Y., Kibayashi M., Yamasaki K., Okuda A. / Carbon fibers, acrylic fibers and process for producing the acrylic fibers // Patent 6,103,211 USA. – 9 April 2000.
66. Lee J. H., Jin J. U., Park S., Choi D., You N. H., Chung Y., Ku B. C., Yeo H. / Melt processable polyacrylonitrile copolymer precursors for carbon fibers: rheological, thermal, and mechanical properties // *Journal of industrial and engineering chemistry*. – 2019. – V. 71. – P. 112-118.
67. Mukundan T., Bhanu V. A., Wiles K. B., Johnson H., Bortner M., Baird D. G., Naskar A. K., Ogale A. A., Edie D. D., McGrath J. E. / A photocrosslinkable melt

- processable acrylonitrile terpolymer as carbon fiber precursor // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – №. 11. – P. 4163-4171.
68. Liu S. P., Han K. Q., Chen L., Zheng Y., Yu M. H. / Structure and performances of plasticized melt-spun polyacrylonitrile precursor fiber // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – V. 723. – P. 652-655.
69. Slade P. E. / The melting of polyacrylonitrile // *Thermochimica Acta*. – 1970. – V. 1. – №. 5. – P. 459-463.
70. Frushour B. G. / A new thermal analytical technique for acrylic polymers // *Polymer Bulletin*. – 1981. – V. 4. – P. 305-314.
71. Eby R. K. / First-order transition temperatures in crystalline polymers // *Journal of Applied Physics*. – 1963. – V. 34. – №. 8. – P. 2442-2445.
72. Frushour B. G. / Melting behavior of polyacrylonitrile copolymers // *Polymer Bulletin*. – 1984. – V. 11. – №. 4. – P. 375-382.
73. Han N., Zhang X. X., Wang X. C., Wang N. / Fabrication, structures and properties of acrylonitrile/vinyl acetate copolymers and copolymers containing microencapsulated phase change materials // *Macromolecular Research*. – 2010. – V. 18. – P. 144-152.
74. Toms R. V., Balashov M. S., Gervald A. Y., Prokopov N. I., Plutalova A. V., Chernikova, E. V. / Reversible addition–fragmentation chain transfer based copolymers of acrylonitrile and alkyl acrylates as possible precursors for carbon fibers: synthesis and thermal behavior during stabilization // *Polymer International*. – 2021. – V. 71. – №. 6. – P. 646.
75. Shiota H., Nishida R., Kida T., Kohara N., Watanabe Y., Kasahara R. / Acrylonitrile polymer compositions, method for producing the compositions, and method for producing shaped articles from the compositions // Patent 5,973,106 USA. – 26 October 1999.
76. Percec E. S., Ball L. E., Jorkasky R. J. II / Carbon fibers or sheets made from copolymers of acrylonitrile // Patent 0,050,675 WO. – 31 August 2000.
77. Rangarajan P., Yang J., Bhanu V., Godshall D., McGrath J., Wilkes G., Baird D. / Effect of comonomers on melt processability of polyacrylonitrile // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – V. 85. – №. 1. – P. 69-83.
78. Bhanu V. A., Rangarajan P., Wiles K., Bortner M., Sankarpandian M., Godshall D., Glass T. E., Banthia A. K., Yang J., Wilkes G., Baird D., McGrath, J. E. / Synthesis and

characterization of acrylonitrile methyl acrylate statistical copolymers as melt processable carbon fiber precursors // *Polymer*. – 2002. – V. 43. – №. 18. – P. 4841-4850.

79. Wiles K. B., Bhanu V. A., Pasquale A. J., Long T. E., McGrath J. E. / Monomer reactivity ratios for acrylonitrile–methyl acrylate free-radical copolymerization // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2004. – V. 42. – №. 12. – P. 2994-3001.

80. Bortner M. J., Bhanu V., McGrath J. E., Baird D. G. / Shear rheological properties of acrylic copolymers and terpolymers suitable for potentially melt processable carbon fiber precursors // *Journal of applied polymer science*. – 2004. – V. 93. – №. 6. – P. 2856-2865.

81. Deng W., Lobovsky A., Iacono S. T., Wu T., Tomar N., Budy S. M., Long T., Hoffman W. P., Smith Jr. D. W. / Poly (acrylonitrile–co-1-vinylimidazole): a new melt processable carbon fiber precursor // *Polymer*. – 2011. – V. 52. – №. 3. – P. 622-628.

82. Mahmood S. F., Batchelor B. L., Jung M., Park K., Voit W. E., Novak B. M., Yang D. / Study of a melt processable polymer precursor for carbon fiber // *Carbon Letters*. – 2019. – V. 29. – P. 605-612.

83. Na H., Huihui L., Chuanbao L., Xingxiang Z., Wei L., Dong W. / Synthesis and properties of melt processable acrylonitrile-n-vinylimidazole copolymers and fiber // *Chemical Journal of Chinese Universities*. – 2015. – V. 36. – №. 10. – P. 2073-2080.

84. König S., Kreis P., Herbert C., Wego A., Steinmann M., Wang D., Frank E., Buchmeiser, M. R. / Melt-spinning of an intrinsically flame-retardant polyacrylonitrile copolymer // *Materials*. – 2020. – V. 13. – №. 21. – P. 4826.

85. Hall M. E., Zhang J., Richard Horrocks A. / The flammability of polyacrylonitrile and its copolymers III. Effect of flame retardants // *Fire and materials*. – 1994. – V. 18. – №. 4. – P. 231-241.

86. Yang K.-S., Lee S.-H., Chae H.-H., Lee D.-H. / Method for preparing polyacrylonitrile-based polymer for preparation of carbon fiber using microwave and method for preparing carbon fiber using the same // *Patent 8,685,361 B2 USA*. – 1 April 2014.

87. Hahn M., Lieske A., Knoop M. / Melt spinnable copolymers of polyacrylonitrile, method for producing fibers or their precursors by means of melt spinning and correspondingly produced fibres // *Patent 3,201,248 B1 EP*. – 7 November 2018.

88. Okumura S., Hirai Y., Soejima T. / Thermoplastic acrylic resin and method for producing same, and resin composition // Patent 0,009,802 A1 USA. – 14 January 2021.
89. Kühne A., Möller M., Hoffmann A., Usselman M. / Melt-processable acrylonitrile-based copolymers and their acidic prestabilization for conversion into carbon fibers and workpieces // Patent 3,872,103 A1 EP – 1 September 2021.
90. Rwei S. P., Way T. F., Chiang W. Y., Tseng J. C. / Thermal analysis and melt spinnability of poly (acrylonitrile-co-methyl acrylate) and poly (acrylonitrile-co-dimethyl itaconate) copolymers // Textile Research Journal. – 2018. – V. 88. – №. 13. – P. 1479-1490.
91. Rwei S. P., Way T. F., Hsu Y. S. / Kinetics of cyclization reaction in poly (acrylonitrile/methyl acrylate/dimethyl itaconate) copolymer determined by a thermal analysis // Polymer degradation and stability. – 2013. – V. 98. – №. 10. – P. 2072-2080.
92. Jung K. H., Deng W., Smith Jr. D. W., Ferraris J. P. / Carbon nanofiber electrodes for supercapacitors derived from new precursor polymer: poly (acrylonitrile-co-vinylimidazole) // Electrochemistry communications. – 2012. – V. 23. – P. 149-152.
93. Jung K. H., Kim S. J., Son Y. J., Ferraris J. P. / Fabrication of carbon nanofiber electrodes using poly (acrylonitrile-co-vinylimidazole) and their energy storage performance // Carbon Letters. – 2019. – V. 29. – P. 177-182.
94. Batchelor B. L., Mahmood S. F., Jung M., Shin H., Kulikov O. V., Voit W., Novak B. M., Yang, D. J. / Plasticization for melt viscosity reduction of melt processable carbon fiber precursor // Carbon. – 2016. – V. 98. – P. 681-688.
95. Im Y. M., Choi H. M., Nathanael A. J., Jeong M. H., Lee S. O., Yun S. N., Oh T. H. / Effects of glycerol on melt spinning of polyacrylonitrile copolymer and terpolymer // Fibers and Polymers. – 2020. – V. 21. – P. 376-383.
96. Im Y. M., Nathanael A. J., Jung M. H., Lee S. O., Oh T. H. / Effect of polyethylene glycol on melt spinning of poly (acrylonitrile-co-1-vinylimidazole) // Fibers and Polymers. – 2022. – V. 23. – №. 2. – P. 321-326.
97. Abeykoon N. C., Mahmood S. F., Alahakoon S. B., Wunch M., Smaldone R. A., Yang D. J., Ferraris J. P. / High surface area carbon fiber supercapacitor electrodes derived from an in situ porogen containing terpolymer: poly (acrylonitrile-co-1-vinylimidazole-co-itaconic acid) // ACS Applied Energy Materials. – 2021. – V. 4. – №. 9. – P. 8988-8999.

98. Скворцова Г.Г., Домнина Е. С., Глазкова Н. П., Ивлев Ю. Н., Чипанина Н. Н. / Синтез и модификация поливинилимидазолов // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1972. – Т. 14. – №. 3. – С.587-593.
99. Скушникова А. И., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г. / Кинетика гомополимеризации 1-винилимидазола в зависимости от природы растворителя // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 1977. – Т. 19. – №. 5. – С. 372-374.
100. Сафронов А.П., Тагер А. А., Войт В. В., Лопырев В. А., Ермакова Т. Г., Татарова Л. А., Шаглаева Н.С. / Энтальпии растворения поли-1-винилпиразола, поли-1-винилимидазола и поли-1-винил-1,2,4-триазола в органических донорных растворителях // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 1988. – Т. 30. – №. 11. – С. 2360-2364.
101. Santanakrishnan S., Hutchinson R. A. / Free-radical polymerization of n-vinylimidazole and quaternized vinylimidazole in aqueous solution // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2013. – V. 214. – №. 10. – P. 1140-1146.
102. Chapiro A. / Peculiar aspects of the free-radical polymerization of 1-vinylimidazole // International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry. – 1992. – V. 40. – №. 2. – P. 89-93.
103. Pekel N., Rzaev Z. M. O., Güven O. / Synthesis and characterization of poly (n-vinylimidazole-co-acrylonitrile) and determination of monomer reactivity ratios // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2004. – V. 205. – №. 8. – P. 1088-1095.
104. Fleming R., Candido T. O., Granado N. P., Pardini L. C. / Melt spinning of poly (acrylonitrile)-co-styrene copolymer // Polymer Degradation and Stability. – 2021. – V. 192. – P. 109702.
105. Kressler J., Rudol, B., Shimomai K., Ougizawa T., Inoue T. / Cyclization reaction of polyacrylonitrile and poly (styrene-co-acrylonitrile) studied by PVT measurements // Macromolecular rapid communications. – 1995. – V. 16. – №. 8. – P. 631-636.
106. Gupta A. K., Paliwal D. K., Bajaj P. / Melting behavior of acrylonitrile polymers // Journal of applied polymer science. – 1998. – V. 70. – №. 13. – P. 2703-2709.
107. Klausner G. K., Kreahling R. P., Sinha V. T. / Single phase extrusion of acrylic polymer and water // Patent 3,991,153 USA. – 9 November 1976.

108. Grove D., Desai P., Abhiraman A. S. / Exploratory experiments in the conversion of plasticized melt spun PAN-based precursors to carbon fibers // Carbon. – 1988. – V. 26. – №. 3. – P. 403-411.
109. Krehling R. P., Pfeiffer R. E. / Melt-spinning a plurality of acrylonitrile polymer fibers // Patent 4,301,107 USA. – 17 November 1981.
110. Cox C.D. / Preparation of shaped articles from acrylonitrile polymers // Patent 2,585,444 USA. – 12 February 1952.
111. George D. B., Gerd R. B., Byrd T. T. Jr. / Process for preparing synthetic fibers for paper products // Patent 3,402,231 USA. – 17 September 1968.
112. Min B. G., Son T. W., Jo W. H., Choi S. G. / Thermal stability of polyacrylonitrile in the melt formed by hydration // Journal of applied polymer science. – 1992. – V. 46. – №. 10. – P. 1793-1798.
113. Min B. G., Son T. W., Kim B. C., Jo W. H. / Plasticization behavior of polyacrylonitrile and characterization of acrylic fiber prepared from the plasticized melt // Polymer journal. – 1992. – V. 24. – №. 9. – P. 841-848.
114. Min B. G., Son T. W., Kim B. C., Lee C. J., Jo W. H. / Effect of solvent or hydrophilic polymer on the hydration melting behavior of polyacrylonitrile // Journal of applied polymer science. – 1994. – V. 54. – №. 4. – P. 457-462.
115. Kim B. C., Min B. G., Son T. W., Lee C. J. / A study on the hydrated acrylic polymers // Polymer international. – 1995. – V. 37. – №. 3. – P. 191-195.
116. Blickenstaff R. A. / Acrylonitrile polymer filaments // Patent 3,984,601 USA. – 5 October 1976.
117. Goodman A., Mark A. S. / Melt-extrusion of acrylonitrile polymers into filaments // Patent 3,896,204 USA. – 22 July 1975.
118. Beebe E. V. / Production of plexifilament strands // Patent 4,166,091 USA. – 28 August 1979.
119. Cramer F. B. / Process for preparing acrylic polymer plexifilaments // Patent 4,238,441 USA. – 9 December 1980.
120. Cline E. T., Francis B. C. / Process for melt spinning acrylonitrile polymer hydrates // Patent 4,238,442 USA. – 9 December 1980.
121. DeMaria F., Young C. C. / Process for melt spinning acrylonitrile polymer fiber using hot water as stretching aid // Patent 4,303,607 USA. – 1 December 1981.

122. Coleman D., Koroscil A. / Hydrophilic acrylonitrile polymers for melt-spinning // Patent 4,271,056 USA. – 2 June 1981.
123. Young C. C., DeMaria F. / Continuous liquid phase process for melt spinning acrylonitrile polymer // Patent 4,461,739 USA. – 24 July 1983.
124. Miller G. C., Yu J., Joseph R. M., Choudhury S. R., Mecham S. J., Baird D. G., Bortner M., Norris R. E., Paulauskas F. L., Riffle, J. S. / Melt-spinnable polyacrylonitrile copolymer precursors for carbon fibers // Polymer. – 2017. – V. 126. – P. 87-95.
125. Yu J., Miller G. C., Riffle J. S., Baird D. G. / Identifying melt processing conditions for a polyacrylonitrile copolymer plasticized with water, acetonitrile and their mixtures // International Polymer Processing. – 2019. – V. 34. – №. 3. – P. 307-313.
126. Yu J., Baird D. G. / Study of melt spinning processing conditions for a polyacrylonitrile copolymer with a water/ethanol mixture as a plasticizer // International Polymer Processing. – 2019. – V. 34. – №. 5. – P. 557-563.
127. Yu J. / Establishing the conditions for stable extrusion of melt spun polyacrylonitrile with water based plasticizers. – 2019.
128. Brito Júnior C. A., Fleming R. R., Pardini L. C., Alves N. P. / Análise térmica da poliacrilonitrila plastificada com glicerol em extrusora // Polímeros. – 2012. – V. 22. – P. 364-368.
129. Ribeiro R. F., Pardini L. C., Alves N. P., Brito Júnior C. A. R. / Thermal stabilization study of polyacrylonitrile fiber obtained by extrusion // Polímeros. – 2015. – V. 25. – P. 523-530.
130. Alves N. P. / Acrylic and modacrylic polymer fusion process derivated from acrylonitrile and molded articles made from the same // Patent 1,47,224 WO. – 27 December 2007.
131. Atureliya S. K., Bashir Z. / Continuous plasticized melt-extrusion of polyacrylonitrile homopolymer // Polymer. – 1993. – V. 34. – №. 24. – P. 5116-5122.
132. König S., Kreis P., Reinders L., Beyer R., Wego A., Herbert C., Steinmann M., Frank E., Buchmeiser M. R. / Melt spinning of propylene carbonate-plasticized poly (acrylonitrile)-co-poly (methyl acrylate) // Polymers for Advanced Technologies. – 2020. – V. 31. – №. 8. – P. 1827-1835.

133. Shieh Y. T., Su J. H., Manivannan G., Lee P. H., Sawan S. P., Dale Spall W. / Interaction of supercritical carbon dioxide with polymers. II. Amorphous polymers // Journal of applied polymer science. – 1996. – V. 59. – №. 4. – P. 707-717.
134. Shieh Y. T., Su J. H., Manivannan G., Lee P. H., Sawan S. P., Dale Spall W. / Interaction of supercritical carbon dioxide with polymers. I. Crystalline polymers // Journal of applied polymer science. – 1996. – V. 59. – №. 4. – P. 695-705.
135. Bae Y. C., Gulari E. / Viscosity reduction of polymeric liquid by dissolved carbon dioxide // Journal of applied polymer science. – 1997. – V. 63. – №. 4. – P. 459-466.
136. Gerhardt L. J., Manke C. W., Gulari E. / Rheology of polydimethylsiloxane swollen with supercritical carbon dioxide // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1997. – V. 35. – №. 3. – P. 523-534.
137. Royer J. R., Gay Y. J., Desimone J. M., Khan S. A. / High-pressure rheology of polystyrene melts plasticized with CO₂: experimental measurement and predictive scaling relationships // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2000. – V. 38. – №. 23. – P. 3168-3180.
138. Royer J. R., DeSimone J. M., Khan S. A. / High-pressure rheology and viscoelastic scaling predictions of polymer melts containing liquid and supercritical carbon dioxide // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2001. – V. 39. – №. 23. – P. 3055-3066.
139. Bortner M. J., Baird D. G. / Absorption of CO₂ and subsequent viscosity reduction of an acrylonitrile copolymer // Polymer. – 2004. – V. 45. – №. 10. – P. 3399-3412.
140. Bortner M. J., Bhanu V. A., McGrath J. E., Baird D. G. / Absorption of CO₂ in high acrylonitrile content copolymers: dependence on acrylonitrile content // Polymer. – 2004. – V. 45. – №. 10. – P. 3413-3422.
141. Wilding M. D., Baird D. G. / Melt processing and rheology of an acrylonitrile copolymer with absorbed carbon dioxide // Polymer Engineering & Science. – 2009. – V. 49. – №. 10. – P. 1990-2004.
142. Lee J. S., Wang X., Luo H., Baker G. A., Dai S. / Facile ionothermal synthesis of microporous and mesoporous carbons from task specific ionic liquids // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – V. 131. – №. 13. – P. 4596-4597.

143. Wang X., Dai S. / Ionic liquids as versatile precursors for functionalized porous carbon and carbon–oxide composite materials by confined carbonization // *Angewandte Chemie*. – 2010. – V. 37. – №. 122. – P. 6814-6818.
144. Liu W., Cheng L., Zhang H., Zhang Y., Wang H., Yu M. / Rheological behaviors of polyacrylonitrile/1-butyl-3-methylimidazolium chloride concentrated solutions // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2007. – V. 8. – №. 3. – P. 180-188.
145. Zhu X., Saba H., Zhang Y., Wang H. / The viscoelastic behavior of concentrated polyacrylonitrile/1-butyl-3-methylimidazolium chloride from solution to gel // *Polymer Engineering & Science*. – 2014. – V. 54. – №. 3. – P. 598-606.
146. Yang T., Yao Y., Lin Y., Wang B., Niu A. J., Wu D. / Rheological behaviour of polyacrylonitrile in an ionic liquid solution // *Iranian Polym. J.* – 2010. – V. 19. – P. 843-852.
147. Li X., Qin A., Zhao X., Ma B., He C. / The plasticization mechanism of polyacrylonitrile/1-butyl-3-methylimidazolium chloride system // *Polymer*. – 2014. – V. 55. – №. 22. – P. 5773-5780.
148. Tian Y. C., Han K. Q., Zhang W. H., Zhang J. J., Zhang R., Liu S. P., Yu M. H. / Influence of melt temperature on structure of polyacrylonitrile in ionic liquids during plasticized melt spinning process // *Applied Mechanics and Materials*. – 2013. – V. 268. – P. 483-486.
149. Tian Y., Han K., Zhang W., Zhang J., Rong H., Wang D., Yan B., Liu S., Yu M. / Influence of residence time on the structure of polyacrylonitrile in ionic liquids during melt spinning process // *Materials Letters*. – 2013. – V. 92. – P. 119-121.
150. Liu S., Han K., Chen L., Zheng Y., Yu M. / Structure and properties of partially cyclized polyacrylonitrile-based carbon fiber-precursor fiber prepared by melt-spun with ionic liquid as the medium of processing // *Polymer Engineering & Science*. – 2015. – V. 55. – №. 12. – P. 2722-2728.
151. Martin H. J., Luo H., Chen H., Do-Thanh C. L., Kearney L. T., Mayes R., Naskar A. K., Dai S. / Effect of the ionic liquid structure on the melt processability of polyacrylonitrile fibers // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – V. 12. – №. 7. – P. 8663-8673.

152. Wang Z., Luo H., Martin H. J., Wang T., Sun Y., Arnould M. A., Thapaliya B. P., Dai S. / Controlling the elasticity of polyacrylonitrile fibers via ionic liquids containing cyano-based anions // RSC advances. – 2022. – V. 12. – №. 14. – P. 8656-8660.
153. Wan S., Zhang Y., Wang H. / Acrylic fibers processing with ionic liquid as solvent // Polymers for Advanced Technologies. – 2009. – V. 20. – №. 11. – P. 857-862.
154. Jiang J., Srinivas K., Kiziltas A., Geda A., Ahring B. K. / Rheology of polyacrylonitrile/lignin blends in ionic liquids under melt spinning conditions // Molecules. – 2019. – V. 24. – №. 14. – P. 2650.
155. Oroumei A., Fox B., Naebe M. / Thermal and rheological characteristics of biobased carbon fiber precursor derived from low molecular weight organosolv lignin // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2015. – V. 3. – №. 4. – P. 758-769.
156. Badawy S. M., Dessouki A. M. / Cross-linked polyacrylonitrile prepared by radiation-induced polymerization technique // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107. – №. 41. – P. 11273-11279.
157. Bullock R. E. / Radiation-enhanced oxidation of PAN-based carbon fibres // Fibre Science and Technology. – 1974. – V. 7. – №. 2. – P. 157-160.
158. Stephenson C. V., Lacey Jr J. C., Wilcox W. S. / Ultraviolet irradiation of plastics III. Decomposition products and mechanisms // Journal of Polymer Science. – 1961. – V. 55. – №. 162. – P. 477-488.
159. Jellinek H. H. G., Bastien I. J. / Photolysis of polyacrylonitrile // Canadian Journal of Chemistry. – 1961. – V. 39. – №. 10. – P. 2056-2068.
160. Rånby B. G., Rabek J. F. / Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers: principles and applications // John Wiley & Sons. – 1975. – 590 p.
161. Paiva M. C., Kotasthane P., Edie D. D., Ogale A. A. / UV stabilization route for melt-processible PAN-based carbon fibers // Carbon. – 2003. – V. 41. – №. 7. – P. 1399-1409.
162. Naskar A. K., Walker R. A., Proulx S., Edie D. D., Ogale A. A. / UV assisted stabilization routes for carbon fiber precursors produced from melt-processible polyacrylonitrile terpolymer // Carbon. – 2005. – V. 43. – №. 5. – P. 1065-1072.
163. Mukundan T., Bhanu V. A., Wiles K. B., Johnson H., Bortner M., Baird D. G., Naskar A. K., Ogale A. A., Edie D. D., McGrath J. E. / A photocrosslinkable melt

- processable acrylonitrile terpolymer as carbon fiber precursor // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – P. 4163-4171.
164. Walker R. A., Naskar A. K., Ogale A. A. / Carbon mats from melt spun polyacrylonitrile based precursors for automotive composites // *Plastics, rubber and composites*. – 2006. – V. 35. – №. 6-7. – P. 242-246.
165. Wang Y. Z., Wang S. G., Liu J. L. / Polyacrylonitrile based carbon fibers obtained from a melt spun route // *Key Engineering Materials*. – 2014. – V. 575. – P. 151-155.
166. König S., Clauss M. M., Giebel E., Buchmeiser M. R. / N, N'-Substituted acryloamidines–novel comonomers for melt-processible poly (acrylonitrile)-based carbon fiber precursors // *Polymer Chemistry*. – 2019. – V. 10. – №. 32. – P. 4469-4476.
167. 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.
168. **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.
169. Yezrielev A. I., Brokhina E. L., Roskin Y. S. / An analytical method for calculating reactivity ratios // *Polymer Science USSR*. – 1969. – V. 11. – №. 8. – P. 1894-1907.
170. Fineman M., Ross S. D. / Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization // *Journal of Polymer Science*. – 1950. – V. 5. – №. 2. – P. 259-262.
171. Van Doremale G. H. J., German A. L., De Vries N. K., Van der Velden G. P. M. / ¹H and ¹³C NMR investigation of the intramolecular structure of solution and emulsion styrene-methyl acrylate copolymers // *Macromolecules*. – 1990. – V. 23. – №. 19. – P. 4206-4215.
172. Kissinger H. E. / Reaction kinetics in differential thermal analysis // *Analytical chemistry*. – 1957. – V. 29. – №. 11. – P. 1702-1706.
173. Barash A. N., Litovchenko G. D., Kalyanova N. F., Zverev M. P. / Determination of the composition of a copolymer of acrylonitrile with vinylimidazole by an IR-spectroscopic method // *Polymer Science USSR*. – 1989. – V. 31. – №. 9. – P. 2211-2213.

174. Collins G. L., Thomas N. W., Williams G. E. / Kinetic relationships between heat generation and nitrile consumption in the reaction of poly (acrylonitrile) in air at 265 C // Carbon. – 1988. – V. 26. – №. 5. – P. 671-679.
175. Ouyang Q., Cheng L., Wang H., Li K. / Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – V. 93. – №. 8. – P. 1415-1421.
176. Петрова М.Г., Пожидаев В.М., Тихомиров С.А., Кондратьев О.А., Антипова К.Г., Бакиров А.В., Григорьев Т.Е., Горин К.В. / Культивирование микроводорослей *Chlorella Vulgaris* совместно с полимерным материалом на основе хитозана с целью сорбции тяжелых металлов и биомассы // Российские нанотехнологии. – 2023. – Т. 18. – № 1. – С. 88 – 92.
177. Черникова Е.В., Сивцов Е.В. / Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации: фундаментальные основы и практическая реализация // Высокомолекулярные Соединения, Серия Б. – 2017. – Т. 59. – № 2. – С. 93 – 123.
178. Moad, G.; Rizzardo, E. / RAFT polymerization: methods, synthesis, applications // Wiley-VCH. – 2022.
179. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. / Living radical polymerization by the RAFT process // Australian journal of chemistry. – 2005. – V. 58. – №. 6. – P. 379-410.
180. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. / Living radical polymerization by the RAFT process – a first update // Australian Journal of Chemistry. – 2006. – V. 59. – №. 10. – P. 669-692.
181. Moad G., Rizzardo E., Thang S. H. / Living radical polymerization by the RAFT process – a second update // Australian journal of chemistry. – 2009. – Т. 62. – №. 11. – С. 1402-1472.
182. Chiefari J., Chong Y. K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T. P., Mayadunne R. T. A., Meijs G. F., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Thang, S. H. / Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process // Macromolecules. – 1998. – V. 31. – №. 16. – P. 5559.
183. 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. / Controlled synthesis of polyacrylonitrile via reversible addition-fragmentation chain-

transfer pseudoliving radical polymerization and its thermal behavior // Polymer Science, Series B. – 2011. – V. 53. – №. 7–8. – P. 391-403.

184. Toms R. V., Balashov M. S., Shaova A. A., Gervald A. Yu., Prokopov N. I., Plutalova A. V., Grebenkina N. A., Chernikova E. V. / Copolymers of acrylonitrile and acrylic acid: effect of composition and distribution of chain units on the thermal behavior of copolymers // Polymer Science, Series B. – 2020. – V. 62. – №. 2. – P. 114-128.

185. Toms R. V., Balashov M. S., Gervald A. Yu., Prokopov N. I., Plutalova A. V., Berkovich A.K., Chernikova E. V. / Influence of synthesis method on the properties of carbon fiber precursors based on acrylonitrile and acrylic acid copolymers // Polymer Science, Series B. – 2020. – V. 62. – №. 6. – P. 660-670.

186. 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. / Terpolymers of acrylonitrile, acrylic acid, and alkyl acrylates: effect of alkyl acrylate on the thermal properties of copolymers // Polymer Science, Series B. – 2021. – V. 63. – №. 6. – P. 802-820.

187. Maksimov N. M., Toms R. V., Balashov M. S., Gervald A. Yu., Prokopov N. I., Plutalova A. V., Kuzin M. S., Skvortsov I. Yu., Kulichikhin V. G., Chernikova E. V. / Novel potential precursor of carbon fiber based on copolymers of acrylonitrile, acrylamide, and alkyl acrylates // Polymer Science, Series B. – 2022. – V. 64. – №. 5. – P. 670-687.

188. Fan B., Wan J., McKay A., Qu Z., Thang S. H. / Facile synthesis of well-controlled poly (1-vinyl imidazole) by the RAFT process // Polymer Chemistry. – 2020. – V. 11. – №. 35. – P. 5649-5658.

189. Allen M. H., Hemp S. T., Zhang M., Zhang M., Smith A. E., Moore R. B., Long T. E. / Synthesis and characterization of 4-vinylimidazole ABA triblock copolymers utilizing a difunctional RAFT chain transfer agent // Polymer Chemistry. – 2013. – V. 4. – №. 7. – P. 2333-2341.

190. Kutcherlapati S. R., Koyilapu R., Jana T. / Poly (N-vinyl imidazole) grafted silica nanofillers: synthesis by RAFT polymerization and nanocomposites with polybenzimidazole // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2018. – V. 56. – №. 4. – P. 365-375.

191. Chernikova E. V., Toms R. V., Gervald A. Yu., Prokopov N. I. / Fiber-forming acrylonitrile copolymers: from synthesis to properties of carbon fiber precursors and

- prospects for industrial production // Polymer Science, Series C. – 2020. – V. 62. – №. 1. – P. 17-50.
192. Liu J., He L., Ma S., Liang J., Zhao Y., Fong H. / Effects of chemical composition and post-spinning stretching process on the morphological, structural, and thermochemical properties of electrospun polyacrylonitrile copolymer precursor nanofibers // Polymer. – 2015. – V. 61. – P. 20-28.
193. Dalton S., Heatley F., Budd P. M. / Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres // Polymer. – 1999. – V. 40. – №. 20. – P. 5531-5543.
194. Gupta A., Harrison I. R. / New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers: II // Carbon. – 1997. – T. 35. – №. 6. – P. 809-818.
195. Han N., Zhang X. X., Yu W. Y., Gao X. Y. / Effects of copolymerization temperatures on structure and properties of melt-spinnable acrylonitrile-methyl acrylate copolymers and fibers // Macromolecular Research. – 2010. – V. 18. – P. 1060-1069.
196. Bayramgil N.P. / Thermal degradation of [poly (N-vinylimidazole)–polyacrylic acid] interpolymer complexes // Polym. Degrad. Stab. – 2008. – V. 93. – №. 8. – P. 1504.
197. Karbownik I., Fiedot M., Rac O., Suchorska-Wozniak P., Rybicki T., Teterycz H. / Effect of doping polyacrylonitrile fibers on their structural and mechanical properties // Polymer. – 2015. – V. 75. – P. 97 – 108.
198. Kameda T., Yamane A., Kanamoto T., Ito M., Porter R. S. / Формирование ориентированной структуры в процессе сверхвытяжки насцентного порошка полиакрилонитрила // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 1996. – Т. 38. – №. 7. – С. 1152 – 1165.
199. Зубов Ю. А., Поляков Д. К., Селихова В. И., Пакшвер Э. А., Щирец В. С. / Особенности кристаллической структуры полиакрилонитрила, полученного кристаллизацией из раствора в пропиленкарбонате, и волокон, сформованных из гелей в пропиленкарбонате // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 1996. – Т. 38. – №. 9. – С. 1527 – 1531.
200. Skvortsov I. Y., Kuzin M. S., Vashchenko A. F., Toms R. V., Varfolomeeva L. A., Chernikova E. V., Shambilova G. K., Kulichikhin V. G. / Fiber spinning of polyacrylonitrile terpolymers containing acrylic acid and alkyl acrylates. Fibers. – 2023. – V. 11. – Art. 65.

201. Skvortsov I. Y., Maksimov N. M., Kuzin M. S., Toms R. V., Varfolomeeva L. A., Chernikova E. V., Kulichikhin V. G. / Influence of alkyl acrylate nature on rheological properties of polyacrylonitrile terpolymers solutions, spinnability and mechanical characteristics of fibers. // Materials. – 2023. – V. 16. – Art. 107.