

На правах рукописи



СТАХИ СЕРГЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

**КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА
ОСНОВЕ БРОМИДА МЕДИ (I) И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ**

1.4.7. - Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2021

Работа выполнена на кафедре химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Научный руководитель:

ГРИШИН Иван Дмитриевич
доктор химических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета

Официальные оппоненты:

КАЗАНЦЕВ Олег Анатольевич
доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе и заведующий кафедрой «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиал) ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

КОВЫЛИН Роман Сергеевич
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории фотополимеризации и полимерных материалов ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»

Ведущая организация:


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук

Защита диссертации состоится «21» декабря 2021 года в 14:00 на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 по химическим наукам на базе Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru/files/2021/1157/diss-Stakhi-1157.pdf>.

Автореферат разослан « » _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

 А.В. Гушин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из основных достоинств контролируемой радикальной полимеризации (или радикальной полимеризации с обратимой деактивацией) является возможность синтеза полимеров с четко заданными молекулярно-массовыми характеристиками и составом, что открывает широкие перспективы для макромолекулярного дизайна, включая синтез блок-сополимеров и наноразмерных полимерных структур. К настоящему времени в литературе описаны многочисленные примеры проведения контролируемой радикальной полимеризации различных мономеров, одним из которых является акрилонитрил. Получение гомо- и сополимеров акрилонитрила в контролируемом режиме прежде всего интересно с точки зрения возможности их дальнейшей переработки в углеродное волокно (УВ). Важнейшими требованиями к полиакрилонитрильным прекурсорам (ПАН-прекурсорам), используемым для производства качественного УВ, являются высокое значение молекулярной массы, низкая полидисперсность и композиционная однородность. В этом плане контролируемая радикальная полимеризация может рассматриваться как перспективный метод синтеза ПАН-прекурсоров нового поколения.

Представленное исследование проведено в рамках актуальной тематики, связанной с направленным синтезом гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила с узким молекулярно-массовым распределением и заданными значениями молекулярной массы в условиях радикального инициирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-1142.2017.3) и гранта РФФИ (№ 18-43-520016).

Цель работы. Основной целью исследования явилась разработка эффективных методов контролируемого синтеза гомо- и сополимеров акрилонитрила с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, перспективных в плане дальнейшей переработки в высокопрочное углеродное волокно.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- изучение закономерностей протекания полимеризации акрилонитрила по механизму переноса атома в присутствии ряда комплексов меди с хелатирующими азотсодержащими лигандами;
- исследование возможности проведения сополимеризации акрилонитрила с модифицирующими сомономерами различного строения и определение их влияния на параметры процесса сополимеризации;
- оценка влияния внедрения сомономерных звеньев в структуру цепи полиакрилонитрила на тепловой эффект, возникающий в процессе окислительной стабилизации образцов при температуре 250 – 300 °С;
- определение энергии активации процесса образования

лестничноподобных структур при термической стабилизации полимеров.

Научная новизна. Разработаны новые каталитические системы для проведения контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома, содержащие в своем составе два различных по строению комплекса бромиды меди (I) с хелатными азотсодержащими лигандами: трис(2-пиридилметил) амином и трис[2-(диметиламино)этил]амином. Установлено, что одновременное присутствие в системе двух металлокомплексов позволяет достичь более высоких скоростей полимеризации акрилонитрила и лучшего контроля над молекулярно-массовым распределением получаемых образцов по сравнению с системами, содержащими лишь один из них. Показано, что предложенные системы эффективны не только для проведения гомополимеризации акрилонитрила, но и для его сополимеризации с метилакрилатом и диметилитаконатом.

Впервые проведена контролируемая сополимеризация акрилонитрила с диметилмалеатом и диметилфумаратом, а также тройная сополимеризация с метилакрилатом и диметилитаконатом. Определены относительные активности мономеров при сополимеризации акрилонитрила по механизму с переносом атома с диметилитаконатом, метилакрилатом, диметилмалеатом и диметилфумаратом.

Предложено использовать бифункциональный инициатор для осуществления сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом и диметилитаконатом. Продемонстрировано, что применение бифункционального инициатора - этиленгликоль-бис(2-бromoизобутирата) позволяет добиться более высоких степеней превращения мономера, а также высоких значений среднечисленных молекулярных масс синтезированного полимера. С использованием предложенной каталитической системы на основе бромиды меди (I) и бифункционального инициатора получены образцы узкодисперсных сополимеров акрилонитрила со значением среднечисленной молекулярной массы, превышающей 100 кДа, представляющих интерес в качестве прекурсоров высокопрочных углеродных волокон.

Практическая ценность. Предложен новый подход к получению высокомолекулярных узкодисперсных сополимеров на основе акрилонитрила методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома, основанный на использовании недорогих и коммерчески доступных реагентов. Проведение процесса в диметилсульфоксиде (ДМСО) как растворителе в условиях, максимально приближенных к промышленным, способствуют легкой интеграции предложенной схемы синтеза сополимеров акрилонитрила в имеющиеся технологические цепочки получения ПАН-прекурсора.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были выбраны мономеры винилового ряда различного строения: акрилонитрил (АН), метилакрилат (МА), диметилмалеат (ДММ), диметилфумарат (ДМФ),

диметилитаконат (ДМИ), 2-гидроксипропилакрилат (ГПА), гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) и акриламид (АМ). В качестве металлокомплексных катализаторов процесса исследованы комплексы бромида меди (I) с такими лигандами, как 2,2'-бипиридин (bpy), трис(2-пиридилметил)амин (ТПМА) и трис[2-(диметиламино)этил]амин (Me₆TREN). Восстанавливающим агентом выступала глюкоза. В роли инициаторов были использованы этил-2-бромизобутират (EBiB), четыреххлористый углерод и этиленгликоль-бис(2-бромизобутират) (2f-BiB).

Методы исследования. При решении поставленных задач был использован комплексный подход, который заключался в сочетании методов синтетической химии высокомолекулярных соединений и современных физико-химических методов исследования.

Синтез (со)полимеров проводили методом радикальной полимеризации по механизму с переносом атома без доступа воздуха при температурах 40 и 60 °С. Анализ молекулярно-массовых характеристик полученных образцов осуществляли методом гель-проникающей хроматографии. Для определения состава сополимеров использовали методы ЯМР-спектроскопии и времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии. Калориметрические измерения проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Личный вклад автора. Автором проводился поиск и анализ литературных данных, осуществлялась постановка научных задач и выбор направлений исследований, выполнены все экспериментальные исследования (за исключением регистрации ЯМР спектров), выполнена обработка и анализ полученных результатов, а также их обобщение в виде публикаций и докладов на конференциях, сформулированы положения, выносимые на защиту, и выводы.

Апробация работы. Результаты проведенных исследований докладывались на научных конференциях международного, всероссийского и регионального уровней, в том числе XX и XXI Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 и Санкт-Петербург, 2019), Седьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры — 2017» (Москва, 2017), International Conference “Materials science of the future: research, development, scientific training” (Нижний Новгород, 2019), European Polymer Congress (Ираклион, 2019), Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, 2019), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов» (Москва, 2020, 2021) и др.

Публикации. По тематике, связанной с контролируемым синтезом высокомолекулярных соединений по механизму с переносом атома, диссертантом в соавторстве опубликовано 30 научных работ, среди которых 4 статьи, 3 из

которых в журналах, входящих в базы данных Web of Science (Core Collection) и Scopus, а также 25 тезисов докладов в сборниках материалов конференций.

Результатом данной исследовательской работы так же является полученный автором патент Российской Федерации на изобретение № 2697882 («Способ получения сополимера акрилонитрила»).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, литературного обзора, результатов и обсуждений, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (168 наименований). Работа представлена на 153 страницах машинописного текста, включая 37 таблиц и 60 рисунков.

Соответствие паспорту специальности. Представленная научно-квалификационная работа по своей актуальности, целям, решаемым задачам и полученным результатам соответствует пунктам 1, 2 и 9 паспорта специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

Благодарности. Автор выражает благодарность Курочкиной Д.Ю. и Сазоновой Е.В. за помощь в проведении некоторых экспериментов, к.х.н, доценту Малышевой Ю.Б. за регистрацию спектров ЯМР, стеклодуву-кварцеводу Гусейнову Руфику Али-Оглы за обеспечение стеклянным оборудованием для проведения исследовательской работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. Глава 1 (литературный обзор) посвящена анализу основных методов проведения радикальной полимеризации с обратимой деактивацией и обсуждению перспективы их применения для получения сополимеров акрилонитрила. При этом акцент сделан на процессах полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP). Особое внимание уделено процессам получения углеродных волокон из полиакрилонитрильного прекурсора. В главе 2 (экспериментальная часть) описаны методики синтеза сополимеров, лигандов, инициаторов и мономеров, а также методы анализа полученных соединений. Глава 3 содержит описание и обсуждение полученных результатов, краткий анализ которых приведен ниже.

1. Особенности гомополимеризации акрилонитрила под действием каталитических систем на основе CuBr(I)

Для выбора оптимальных условий получения ПАН-прекурсоров были исследованы закономерности полимеризации акрилонитрила под действием систем на основе CuBr и наиболее часто используемых в ATRP азотсодержащих лигандов: 2,2'-бипиридина (bpy), трис(2-пиридинометил)амин (ТПМА) и трис[2-(диметиламино)этил]амин (Me₆TREN) в сочетании с галогенорганическими

инициаторами: этил-2-бромизообутиратом (EViB), четыреххлористым углеродом и 1,2-бис(2'-бромизообутирилокси)этаном (2f-BiB). Для достижения гомогенности системы, полимеризацию проводили в среде диметилсульфоксида (ДМСО). В качестве восстановителей, переводящих неактивную форму катализатора в активную, выступали глюкоза и металлическая медь. Как следует из представленных результатов (табл. 1), наиболее эффективной с точки зрения наибольшей скорости протекания процесса является каталитическая система, содержащая Me₆TREN в роли лиганда. В то же время, высокая скорость процесса приводит к посредственной степени контроля, что отражается в относительно широком молекулярно-массовом распределении полученных образцов и несоответствии среднечисленных значений молекулярной массы (ММ) полученных образцов теоретически рассчитанным величинам. В данном случае относительно высокая конверсия мономера (55%) достигается уже за 9 часов и далее практически не меняется, что говорит о затухании процесса и потере контроля

Проведение полимеризации АН в присутствии каталитической системы, содержащей bpy в качестве лиганда, характеризуется более высокой степенью контроля над процессом. В то же время, следует отметить низкие выходы полимера (не более 20% за 100 часов) и невысокие значения ММ полученных образцов, неприемлемые для практического получения ПАН-прекурсоров.

Использование каталитической системы на основе комплекса бромиды меди с ТПМА оказалось наиболее оптимальным в плане достижения приемлемой скорости и уровня контроля над процессом. Полимеризация протекает с хорошей степенью контроля над молекулярно-массовыми характеристиками и характеризуется линейным возрастанием молекулярной массы образцов в соответствии с теоретически рассчитанными значениями (рис. 1 (б)).

Таблица 1. Результаты экспериментов по проведению гомополимеризации акрилонитрила в присутствии комплексов бромиды меди (I) с различными лигандами. T = 60 °C. Растворитель – ДМСО. [АН] : [EViB] : [CuBr] : [L] : [C₆H₁₂O₆] = 900 : 1 : 0,24 : 2,4 : 1,2 (мол.).

Лиганд	Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _{th}	M _w /M _n
bpy	9	13	7000	6300	1.45
	100	20	9000	9800	1.39
ТПМА	9	34	17400	16700	1.34
	100	82	40300	40200	1.56
Me ₆ TREN	9	55	38000	27000	1.68
	100	60	40600	29400	1.73

Рассмотренная каталитическая система на основе CuBr и ТПМА может быть

использована в сочетании как с моно-, так и бифункциональным инициатором, позволяющим проводить одновременный рост цепи в двух направлениях, что позволяет увеличить значения ММ при сохранении той же скорости процесса. Как следует из данных, представленных на рисунке 1 (а), полученные образцы характеризуются унимодальным молекулярно-массовым распределением. При этом использование 2f-BiV в качестве инициатора позволяет получать образцы с меньшими значениями коэффициента полидисперсности, что делает его более предпочтительным инициатором процесса.

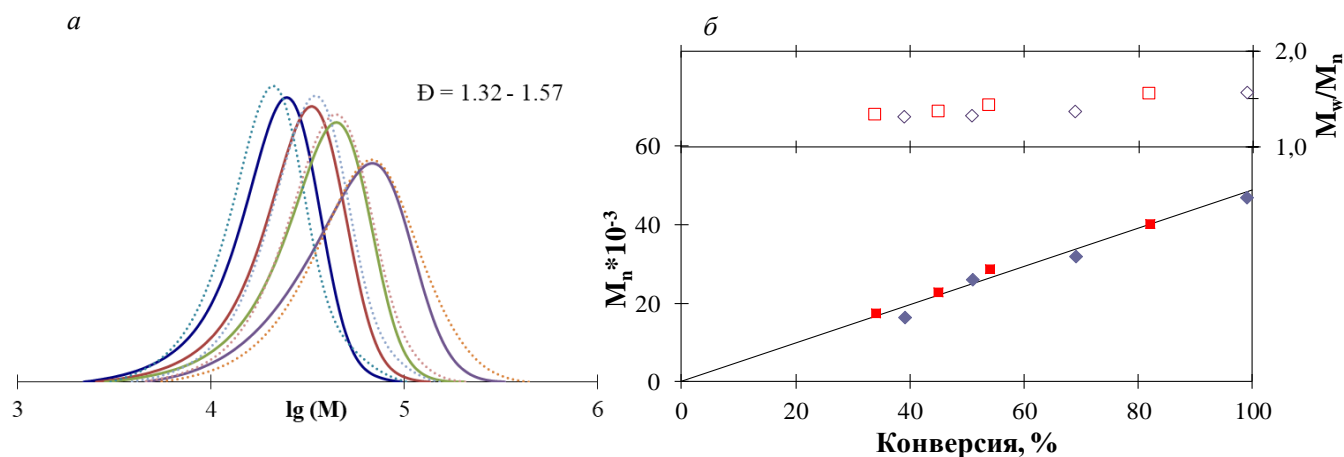


Рисунок 1. (а) Кривые ММР полиакрилонитрила, полученного в присутствии EBiV(сплошная) и 2f-BiV(пунктирная). (б) Зависимость ММ (M_n) и параметра полидисперсности образцов (M_w/M_n) от конверсии при гомополимеризации АН. ■ – инициатор EBiV, ♦ - инициатор 2f-BiV. Сплошная линия – теоретически рассчитанные значения ММ. $[АН]:[I]:[CuBr]:[ТПМА]:[C_6H_{12}O_6] = 900:1:0,24:2,4:1,2$ (мол.)

2. Сополимеризация акрилонитрила с виниловыми мономерами различного строения

В качестве сырья для получения углеродных волокон с требуемыми характеристиками наряду с полиакрилонитрилом применяются сополимеры АН с небольшими количествами мономеров, содержащих сложноэфирные или карбоксилатные группы. В данной работе была проведена оценка возможности получения подобных сополимеров в контролируемом режиме под действием предложенной системы на основе CuBr и ТПМА.

2.1. Сополимеризация акрилонитрила с метилакрилатом

Одним мономером, вводимых в сополимеризацию с АН для получения ПАН-прекурсоров, является метилакрилат (МА). Процесс сополимеризации АН и МА проводили в среде ДМСО при 60 °С под действием системы CuBr/ТПМА (табл. 2).

Проведенные исследования показали возможность протекания сополимеризации указанных мономеров в присутствии каталитической системы на основе CuBr и ТПМА в контролируемом режиме, о чем говорят низкие

значения коэффициента полидисперсности, рост среднечисленной ММ с конверсией, а также линейная кинетическая зависимость логарифма отношения начальной концентрации к текущей от времени, свидетельствующая о постоянстве числа активных центров в течение всего процесса сополимеризации (рис. 2).

Таблица 2. Результаты экспериментов по сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом. $[АН] : [МА] = 1 : 0,04$. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[АН] : [ЕВiВ] : [CuBr] : [ТПМА] : [C_6H_{12}O_6] = 900 : 1 : 0,24 : 2,4 : 1,2$ (мол.)

Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_w	M_{th}	M_w/M_n
9	14	13100	19200	6900	1.46
25	28	19200	29100	13700	1.51
40	35	21900	32900	17200	1.49
100	57	40400	61900	28000	1.53

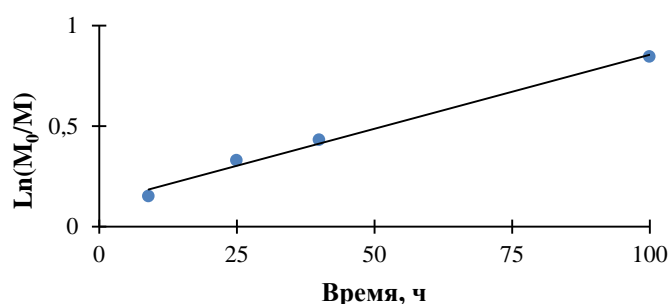


Рисунок 2. Зависимость $\ln(M_0/M)$ от времени при сополимеризации АН с МА. $[АН] : [МА] = 1 : 0,04$. $[АН] : [ЕВiВ] : [CuBr] : [ТПМА] : [C_6H_{12}O_6] = 900 : 1 : 0,24 : 2,4 : 1,2$ (мол.)

Образование сополимера в ходе процесса было подтверждено методом ^1H -ЯМР спектроскопии. В спектре помимо сигналов от метиленовых и метиновых групп полимерной цепи видны сигналы от метокси группы МА в районе 3.6-3.7 ppm. Исходя из анализа интегральных интенсивностей сигналов в спектре, можно утверждать, что содержание звеньев МА в структуре сополимера находится на уровне 3-4 %, что хорошо соответствует начальному содержанию МА в мономерной смеси, равному 4 мольных процента.

С целью определения относительных активностей мономеров была проведена сополимеризация АН и МА при различных начальных составах мономерной смеси (табл. 3). Из полученных данных следует, что рассматриваемые мономеры имеют близкие относительные активности в выбранных условиях полимеризации. Сравнение определенных значений со значениями, характерными для полимеризации под действием свободно-радикальных инициаторов, свидетельствует о том, что протекание процесса в контролируемом режиме не оказывает влияния на относительные активности мономеров. Примечательно, что конверсия за заданное время практически не зависит от состава исходной смеси мономеров.

Для установления влияния добавок МА на процесс окисления ПАН-

прекурсора был проведен сравнительный анализ поведения гомополимера АН и его сополимеров с МА при нагревании на воздухе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Как следует из приведенных на рисунке 3 кривых ДСК, введение МА в систему в качестве сомономера в количестве 2-4 %, снижает интенсивность выделения тепла.

Таблица 3. Результаты определения состава сополимеров АН-МА и относительных активностей мономеров. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель - ДМСО

Содержание АН в мономерной смеси, мол. %	Содержание АН в сополимере, мол. %	Метод Келена-Тьюдоша		Метод Файнмана-Росса	
		$r_{\text{АН}}$	$r_{\text{МА}}$	$r_{\text{АН}}$	$r_{\text{МА}}$
80	81	1.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.1 ± 0.1
60	65				
40	43				
20	20				

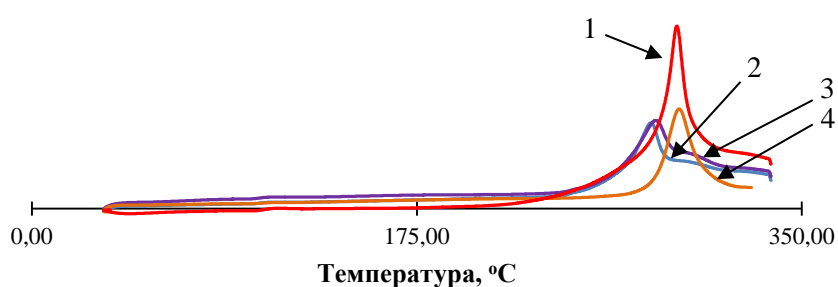


Рисунок 3. Кривые ДСК зарегистрированные для гомополимера АН (1) и сополимеров АН-МА. (2 - 2 мол. % МА; 3 - 4 мол. % МА; 4 - 8 мол. % МА)

Дальнейшее повышение исходной концентрации МА до 8 мол. % приводит к увеличению интенсивности теплового потока и температуры максимума пика кривой ДСК. Возможным объяснением влияния МА на реакцию циклизации может быть нарушение упорядоченности цепи полимера и увеличение свободного объема, что должно приводить к замедлению реакции образования лестничноподобных структур и снижению максимума соответствующего сигнала. В то же время, повышение концентрации МА приводит к уменьшению длины полиакрилонитрильных сегментов, что ограничивает область роста реакции циклизации и приводит к повышению экзотермичности процесса.

Таким образом, наиболее оптимальным с точки зрения обеспечения равномерного тепловыделения при термообработке ПАН-прекурсора является введение 2-4 мольных процентов МА. Это снижает вероятность перегрева образца, что должно положительно сказываться на качестве УВ.

2.2. Сополимеризация с 2-гидроксиэтилметакрилатом

В качестве мономера, потенциально способного улучшать свойства ПАН-прекурсора, может быть рассмотрен 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА). Наличие

в молекуле мономера подвижного гидрофильного гидроксиэтильного фрагмента позволяет рассматривать его как внутренний пластификатор, а также способствует образованию межмолекулярных водородных связей, что может оказать положительное влияние как на формирование волокна, так и на активацию окислительной стабилизации, ведущей к сглаживанию экзотермического эффекта. Исследование сополимеризации АН с ГЭМА проводилось под действием систем на основе бромида меди (I) и лигандов на основе пиридина в присутствии нольвалентной меди, как восстановителя (табл. 4) в соответствии с концепцией SARA ATRP.

Таблица 4. Результаты экспериментов по сополимеризации акрилонитрила с 2-гидроксиэтилметакрилатом в присутствии лигандов различного строения. Растворитель – ДМСО. Т = 60°C. Восстановитель – Cu(0). [CuBr] : [EViB] : [bpy (ТПМА)] : [АН] = 0,24 : 1 : 9(2,4) : 900 (мол.)

Время, ч	Лиганд	Конверсия, %	M _n	M _w	M _{th}	M _w /M _n
9	ТПМА	30	16800	23500	14700	1.40
40		40	23600	39600	19600	1.68
100		40	23400	37200	19600	1.59
9	bpy	14	8400	13500	6800	1.62
40		31	18900	29300	15100	1.65
100		53	27700	47700	26000	1.72

Из представленных в таблице 4 данных следует, что, как и в случае рассмотренной выше гомополимеризации АН, наиболее перспективной каталитической системой из рассматриваемых является композиция, содержащая ТПМА. ММ полученных образцов возрастает с увеличением конверсии в хорошем соответствии с теоретически рассчитанными значениями, что характерно для процессов, протекающих в контролируемом режиме. Значения параметра полидисперсности находятся на уровне 1.4-1.7, что говорит об удовлетворительном контроле над процессом сополимеризации. В то же время, скорость обоих процессов довольно невысока, что отражается в значении выхода сополимера, которое не превышает 53 % за 100 часов процесса. Проведенный методом ЯМР-спектроскопии анализ сополимеров показал, что последние обогащены звеньями ГЭМА относительно мономерной смеси (5 % в сополимере против 2% в мономерной смеси). Этот факт логично согласуется с более высокой активностью ГЭМА как мономера по сравнению с АН в соответствии с количественной схемой реакционной способности Алфрея-Прайса.

Согласно данным калориметрических исследований сополимеров АН с ГЭМА, представленным рисунке 4, следует, что введение ГЭМА в

рассматриваемых концентрациях приводит к снижению интенсивности теплового потока по сравнению с сигналом, характерным для гомополимера АН.

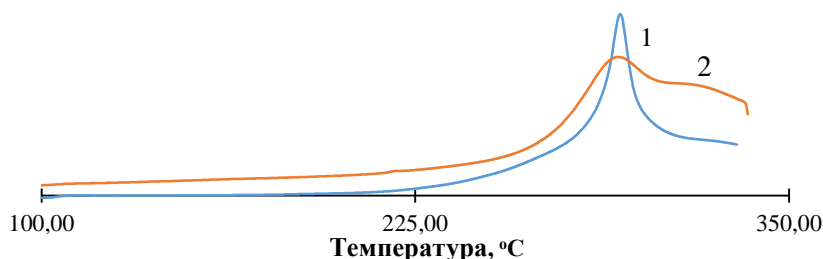


Рисунок 4. Кривые ДСК зарегистрированные для гомополимера АН (1) и сополимера АН-ГЭМА (2).

2.3. Сополимеризация акрилонитрила с изомерами диметилового эфира 1,2-этилендикарбоновой кислоты

Диметиловые эфиры этилендикарбоновой кислоты: диметилфумарат (ДМФ) и диметилмалеат (ДММ) содержат две сложноэфирные группы в своем составе. Логично предположить, что они подобно с метилакрилату могут выступать в качестве мономеров, модифицирующих свойства ПАН-прекурсоров. Исследование сополимеризации АН с ДММ проводили под действием каталитической системы на основе CuBr(I)/ТПМА в присутствии глюкозы в качестве восстановителя. Результаты, полученные в ходе экспериментов, представлены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты экспериментов по сополимеризации акрилонитрила с диметилмалеатом. [АН] : [ДММ] = 1 : 0,08. T = 60 °C. Растворитель – ДМСО. [CuBr] : [EViB] : [ТПМА] : [C₆H₁₂O₆] : [АН] = 0,24 : 1 : 2,4 : 1,2 : 900 (мол.)

Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _w	M _{th}	M _w /M _n
9	25	12300	15300	12250	1.25
25	40	24100	31700	19600	1.31
40	50	30000	42500	24000	1.41
100	70	44400	70500	34300	1.59

Для сополимеризации характерна линейная зависимость логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей от времени, свидетельствующая о постоянстве концентрации радикалов. Наблюдается рост ММ полученных образцов с конверсией при сохранении ширины ММР не более 1.6. Увеличение вводимого количества глюкозы как восстановителя не оказывает влияния на протекание процесса и молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров. Уменьшение концентрации инициатора при проведении сополимеризации АН с ДММ позволяет получать образцы с более высокой молекулярной массой, что характерно для процессов контролируемой радикальной полимеризации. Проведение сополимеризации при соотношении

[АН] : [ЕВiВ] = 1 : 0,0005 позволило получить образцы сополимеров с ММ, равной 78 кДа, и $M_w/M_n=1.5$, что делает их перспективным сырьем для переработки в УВ.

С целью подтверждения образования сополимера, полученные образцы были исследованы методом ^1H -ЯМР спектроскопии. Анализ указанных образцов показал, что содержание звеньев ДММ в структуре сополимера находится на уровне 0,5 %, что существенно ниже его содержания в мономерной смеси (2%) и согласуется с известными фактами о низкой активности производных малеиновой и фумаровой кислот в сополимеризации с виниловыми мономерами и рассчитанными относительными активностями мономеров: $r_{\text{АН}} 18\pm 3$, $r_{\text{ДММ}}=0.3\pm 0.1$ и $r_{\text{АН}} 12\pm 5$, $r_{\text{ДММ}}=0.3\pm 0.1$ (расчет по методу Келена-Тьюдоша).

Проведенные исследования показали, что сополимеризация АН с диметилфумаратом (ДМФ) под действием каталитической системы на основе CuBr и ТПМА протекает с меньшей скоростью по сравнению с рассмотренной сополимеризацией АН с ДММ в подобных условиях. Наблюдается ухудшение контроля над процессом, отражающееся в уширении молекулярно-массового распределения полученных образцов.

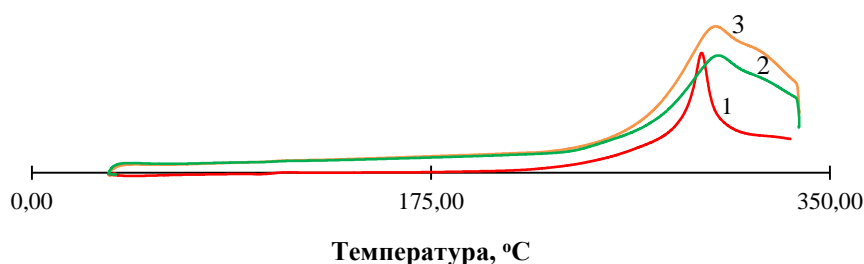


Рисунок 5. Кривые ДСК зарегистрированные для гомополимера АН (1) и сополимеров АН-ДММ (2) и АН-ДМФ (3).

Несмотря на то, что ДММ и ДМФ входят в состав сополимера в малых количествах, их присутствие оказывает заметное влияние на экзотермический эффект, возникающий при термообработке ПАН-прекурсора (рис. 5). Введение указанных соединений в качестве сомономеров приводит к увеличению интенсивности теплового потока, возникающего в процессе термической обработки образцов, увеличению площади под кривой ДСК и смещению температуры максимума кривой ДСК в область высоких температур. Таким образом, применение ДММ и ДМФ в качестве сомономеров к АН для получения углеродных волокон является нецелесообразным.

2.4. Сополимеризация акрилонитрила с диметилитаконатом

Еще одним примером эфира непредельной дикарбоновой кислоты, исследованным в сополимеризации с акрилонитрилом, является диметилитаконат (ДМИ). В таблице 6 приведены результаты сополимеризации указанных мономеров под действием системы на основе CuBr/ТПМА.

Наблюдаемый линейный рост среднечисленной молекулярной массы с ростом конверсии, достаточно узкое ММР и хорошая корреляция полученных

значений ММ с теоретическими значениями однозначно свидетельствуют о контролируемом характере процесса сополимеризации. Увеличение концентрации ДМИ в мономерной смеси приводит к небольшому замедлению процесса и ухудшению степени контроля над ним, отражающимся в снижении выхода полимера за установленное время, и росту параметра полидисперсности образцов.

Таблица 6. Результаты экспериментов по сополимеризации акрилонитрила с диметилитаконатом. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель – ДМСО. $[\text{АН}] : [\text{ДМИ}] = 1 : 0,02$. $[\text{CuBr}] : [\text{EViB}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{ТПМА}] : [\text{АН}] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.)

Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_w	M_{th}	M_w/M_n
9	27	13400	17700	13200	1.32
25	38	20200	28000	18600	1.38
40	48	25600	37000	23500	1.44
100	65	33700	57600	31800	1.71

Наряду с EViB в качестве инициатора полимеризации был исследован и четыреххлористый углерод (рис. 6). Как и в рассмотренном выше случае с EViB, протекание процесса характеризуется постоянным числом активных центров, и линейным возрастанием ММ и сужением ММР с ростом конверсии, характерным для процессов контролируемой радикальной полимеризации.

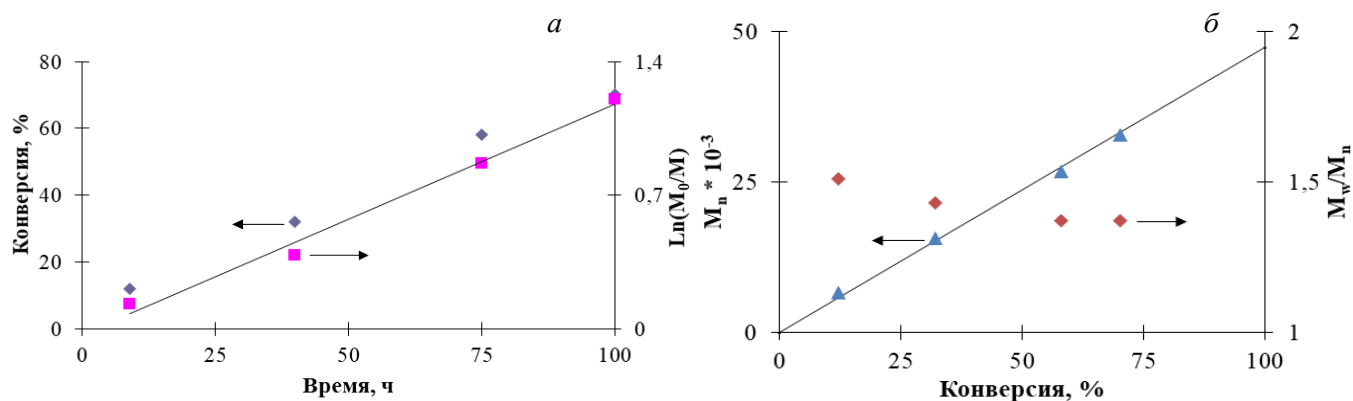


Рисунок 6. (а) Зависимость $\ln(M_0/M)$ и конверсии от времени при сополимеризации АН с ДМИ, $[\text{АН}] : [\text{ДМИ}] = 1 : 0,02$. Инициатор - CCl_4 . (б) Зависимость ММ (M_n) и параметра полидисперсности образцов (M_w/M_n) от конверсии при сополимеризации АН с ДМИ. $[\text{АН}] : [\text{ДМИ}] = 1 : 0,02$. Инициатор - CCl_4 . Прямая линия – теоретически рассчитанная M_n . $[\text{CuBr}] : [\text{CCl}_4] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{ТПМА}] : [\text{АН}] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.)

Проведенный методом ^1H -ЯМР спектроскопии анализ полученных образцов сополимеров ПАН-ДМИ подтвердил вхождение звеньев ДМИ в структуру сополимера и позволил определить его состав и относительные активности мономеров (табл. 7). Примечательно, что, как и в случае сополимеризации АН с

МА, состав сополимера близок к составу мономерной смеси, а мономеры имеют близкие относительные активности. В то же время, ДМИ является несколько более активным мономером, чем АН.

Таблица 7. Результаты определения состава сополимеров АН-ДМИ и относительных активностей мономеров. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель – ДМСО.

Содержание АН в мономерной смеси, мол. %	Содержание АН в сополимере, мол. %	Метод Келена-Тюдоша		Метод Файнмана-Росса	
		$r_{\text{АН}}$	$r_{\text{ДМИ}}$	$r_{\text{АН}}$	$r_{\text{ДМИ}}$
80	75	0.8±0.3	1.2±0.4	0.9±0.3	1.2±0.2
60	56				
40	41				
20	17				

Для оценки влияния звеньев ДМИ на экзотермический эффект, возникающий в процессе термообработки сополимера, полученные образцы были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 7).

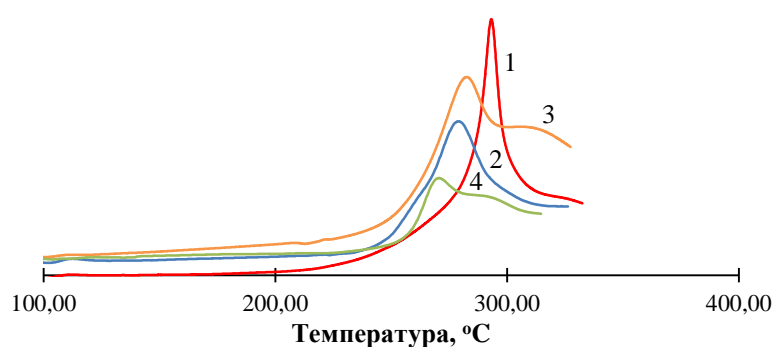


Рисунок 7. Кривые ДСК, зарегистрированные для гомополимера АН (1) и сополимеров АН-ДМИ (2 – 2 мол. %, 3 – 4 мол. %, 4 – 8 мол. %)

Показано, что присутствие звеньев диметилитаконата в структуре сополимера способствует более равномерному тепловыделению и снижению общего теплового эффекта процесса циклизации по сравнению с гомополимером акрилонитрила, что должно способствовать получению высокопрочного углеродного волокна с высокой степенью однородности.

Исходя из результатов исследования сополимеризации акрилонитрила с различными сомономерами, на основе оценки выхода сополимера в рассматриваемых условиях, уровня контроля над процессом, содержания сомономера в структуре сополимера, а также влияния вводимых соединений на экзотермический эффект процесса окислительной стабилизации, можно сделать вывод, что применение метилакрилата и диметилитаконата в качестве сомономеров, модифицирующих свойства ПАН-прекурсора, является наиболее предпочтительным для дальнейшего получения образцов тройных сополимеров и дальнейшей их переработки в высокопрочное углеродное волокно.

2.5. Определение энергии активации процесса циклизации для полиакрилонитрила и сополимеров на его основе

С целью оценки влияния введения звеньев МА и ДМИ в структуру сополимера на энергию активации процесса циклизации, была проведена окислительная стабилизация образцов ПАН, ПАН-МА (2 мол. %) и ПАН-ДМИ (2 мол. %), при различных скоростях нагревания (5, 10, 15 и 20 градусов в минуту). Кривые ДСК для сополимеров АН с МА и ДМИ представлены на рисунках 8 и 9.

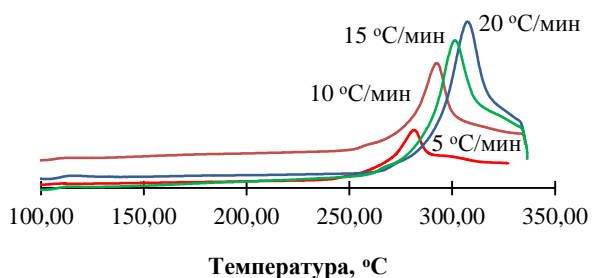


Рисунок 8. Кривые ДСК зарегистрированные для сополимеров АН-МА (2 мол. %) при различных скоростях нагревания.

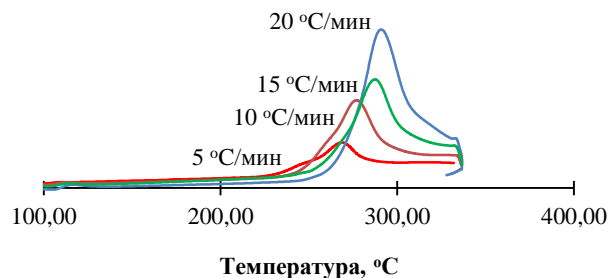


Рисунок 9. Кривые ДСК зарегистрированные для сополимеров АН-ДМИ (2 мол. %) при различных скоростях нагревания.

При увеличении скорости нагревания образцов сополимеров АН-МА и АН-ДМИ наблюдается смещение максимума кривой ДСК в область высоких температур и увеличение интенсивности выделяемого теплового потока.

Таблица 8. Результаты анализа термограмм гомо- и сополимеров акрилонитрила, зарегистрированных в атмосфере аргона при различной скорости нагревания.

Образец	E_a , кДж/моль		$-\Delta H^*$, Дж/г
	Метод Киссенджера	Метод Озавы	
ПАН	136 ± 11	136 ± 11	1270
ПАН-МА	132 ± 17	132 ± 16	750
ПАН-ДМИ	117 ± 10	118 ± 10	700

*определено для скорости нагревания 5 °C/мин.

Полученные двумя методами значения E_a , (таблица 8), достаточно хорошо согласуются друг с другом. Как следует из представленных данных, введение даже небольших количеств указанных сомономеров позволяет снизить энергию активации реакции циклизации по сравнению с гомополимером АН. При этом введение диметилитаконата как сомономера в том же количестве оказывает существенно больший эффект.

3. Контролируемая радикальная полимеризация по механизму с переносом атома в присутствии каталитической системы на основе CuBr и двух типов хелатирующих азотсодержащих лигандов

В плане увеличения скорости процесса и степени контроля над ним в рамках работы был разработан оригинальный подход, основанный на проведении процесса гомо- и сополимеризации акрилонитрила в присутствии двух разных катализаторов, отличающихся своей активностью. Присутствие в одной системе активного металлокомплекса, обеспечивающего быструю генерацию активных частиц вместе с металлокомплексом, способным к быстрой деактивации растущих цепей, позволяет повысить скорость полимеризации и снизить долю реакций квадратичного обрыва цепи. Предложенный метод позволяет улучшить контроль над процессом и уменьшить время синтеза полимеров, что делает данный способ привлекательным для синтеза ПАН-прекурсора. В качестве катализаторов, одновременно присутствующих в системе, были выбраны ранее исследованные комплексы CuBr(I) с bpy, ТПИМА (Me₆TREN). Восстанавливающим агентом выступала глюкоза.

3.1. Гомополимеризация акрилонитрила в присутствии каталитических систем, содержащих два типа лигандов

Предложенный подход, основанный на одновременном введении в систему двух катализаторов, был изначально применен в процессе гомополимеризации акрилонитрила. В таблице 9 обобщены результаты исследований полимеризации АН под действием каталитических систем: CuBr/(bpy+ТПИМА), CuBr/(bpy+Me₆TREN), CuBr/(ТПИМА+Me₆TREN) при мольном соотношении между лигандами 1:1.

Таблица 9. Результаты экспериментов по гомополимеризации акрилонитрила. T = 60 °C. Растворитель – ДМСО. [АН] : [EBiB] : [CuBr] : [L₁] : [L₂] : [C₆H₁₂O₆] = 900 : 1 : 0,24 : 1,2 : 1,2 : 1,2 (мол.)

L ₁ + L ₂	Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _{th}	M _w /M _n
bpy + ТПИМА	9	23	11900	11300	1.21
	100	93	39400	45600	1.41
ТПИМА + Me ₆ TREN	9	73	51300	36000	1.42
	100	70	39000	34300	1.80
Me ₆ TREN + bpy	9	71	51100	35000	1.46
	100	76	48400	37300	1.69

Из сравнения данных, приведенных в таблицах 1 и 9, следует, что одновременное присутствие в системе комплексов меди с азотсодержащих полидентатными лигандами позволяет увеличить скорость полимеризации по

сравнению с исходными системами, содержащими лишь один из металлокомплексов при сохранении контроля над процессом. Наиболее перспективной системой для получения узкодисперсного ПАН и проведения процесса до высоких степеней конверсии обладает система CuBr/(bpy+ТПМА), позволяющая достичь степени превращения мономера более 90 % за 100 часов. Каталитические системы, содержащие Me₆TREN, характеризуются большей активностью с точки зрения достижения высоких значений конверсии за короткий промежуток времени. В то же время, полимеризация в присутствии данных систем характеризуется затуханием и некоторым снижением степени контроля на глубоких степенях превращения, что отражается в уширении молекулярно-массового распределения полученных образцов. Таким образом, наиболее перспективной с точки зрения достижения наиболее высоких степеней превращения является система CuBr/(ТПМА+bpy). В свою очередь, системы, содержащие Me₆TREN, являются привлекательными с целью быстрого (за 9 часов) достижения высоких значений конверсии в рассматриваемых условиях.

3.2. Влияние соотношения между азотсодержащими лигандами на полимеризацию акрилонитрила

В плане выявления оптимального соотношения между двумя металлокомплексами, присутствующими в реакционной среде, для достижения высокой скорости процесса и степени контроля над ним была проведена полимеризация акрилонитрила при различном соотношении между вводимыми азотсодержащими лигандами. Полученные результаты представлены в таблице 10.

Таблица 10. Результаты экспериментов по гомополимеризации акрилонитрила в присутствии каталитической системы на основе CuBr с различным соотношением лигандов. T = 60 °C. Растворитель – ДМСО. [EViB] : [АН] : [L₁,L₂] : [Cu(I)] : [C₆H₁₂O₆] = 1 : 900 : 2 : 0,24 : 1,2 (мол.).

Система	Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _{th}	M _w /M _n
ТПМА : Me ₆ TREN (4:1)	9	61	35000	29800	1.42
	40	78	40600	38100	1.66
ТПМА : Me ₆ TREN (1,5:1)	9	69	40900	33700	1.58
	40	79	41800	38600	1.76
ТПМА : Me ₆ TREN (1:1,5)	9	74	46800	36100	1.89
	100	73	38700	35600	1.88
ТПМА : Me ₆ TREN (1:4)	9	63	42300	30700	1.97
	100	62	35500	30200	1.89

Результаты, представленные в таблице 10, свидетельствуют о том, что введение 20 мол. % Me₆TREN в полимеризационную смесь достаточно для увеличения скорости полимеризации акрилонитрила по сравнению с системой

CuBr/ТПМА. При этом уровень контроля над процессом остается сравнительно высоким. Увеличение исходной концентрации Me₆TREN приводит к некоторому снижению контроля над процессом полимеризации. В случае повышения исходного мольного содержания Me₆TREN в лигандной смеси до 80 % предельная конверсия мономера не превышает 65 %. Замедление процесса, наблюдаемое при данном мольном соотношении, может быть связано с высокой реакционной способностью медного комплекса с Me₆TREN в реакции активации. Это приводит к генерации большого количества растущих радикалов на начальных стадиях процесса, что способствует возрастанию вклада бимолекулярного обрыва и снижению числа «живых» цепей, способных к дальнейшему росту. Об этом же свидетельствует и возрастание коэффициента полидисперсности.

Таблица 11. Результаты экспериментов по гомополимеризации акрилонитрила в присутствии каталитической системы CuBr/(ТПМА+Me₆TREN). ТПМА : Me₆TREN = 4 : 1. T = 60 °C. Растворитель – ДМСО. [EViB] : [L₁,L₂] : [Cu(I,II)] : [C₆H₁₂O₆] = 1 : 2,4 : 0,24 : 1,2 (мол.)

Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _{th}	M _w /M _n
1	14	11800	6800	1.28
3	36	25700	17600	1.36
5	46	30800	22500	1.40
8	58	37700	28300	1.39

Детальное исследование полимеризации акрилонитрила под действием системы на основе бромид меди (I) в сочетании с ТПМА (80 мол. %) и Me₆TREN (20 мол. %) показало, что процесс протекает в соответствии с закономерностями, характерными для контролируемой радикальной полимеризации. Наблюдается линейный рост значений молекулярной массы по ходу процесса, а коэффициент полидисперсности синтезированных образцов не превышает значения 1.4.

С учетом того, что полимеры, находящие применение в производстве высокопрочного углеволокна, должны иметь достаточно высокие значения ММ, представилось интересным оценить возможность применения разработанной системы для получения образцов ПАН с более высокими значениями молекулярной массы. Полимеризация проводилась при соотношении мономер : инициатор = 4000 : 1 в присутствии EViB и CCl₄ как инициаторов. Показано, что использование четыреххлористого углерода в качестве инициатора позволяет синтезировать образцы с большей ММ, по сравнению с полимеризацией, инициируемой EViB (табл. 12).

Таблица 12. Результаты экспериментов по гомополимеризации акрилонитрила в присутствии каталитической системы CuBr/(ТПМА+Me₆TREN). T = 60 °C. Растворитель – ДМСО. ТПМА : Me₆TREN = 4 : 1. [I] : [АН] : [L₁,L₂] : [Cu(I)] : [C₆H₁₂O₆] = 1 : 4000 : 2 : 0,24 : 5 (мол.).

Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _{th}	M _w /M _n
I – EBiB				
10	16	41200	34000	1.36
20	23	57400	48800	1.33
30	31	74400	65800	1.30
70	38	83200	80700	1.40
I – CCl ₄				
10	19	47200	40900	1.50
30	45	66900	96800	1.39
45	62	87000	133300	1.33
100	55	89400	118300	1.32

Таким образом, каталитическая система на основе бромида меди и смеси азотсодержащих лигандов: ТПМА и Me₆TREN в соотношении 4 : 1 может быть использована для получения высокомолекулярных образцов полиакрилонитрила.

3.3. Предполагаемый механизм влияния смеси азотсодержащих лигандов на протекание полимеризации

С целью определения влияния Me₆TREN на особенности протекания процесса полимеризации были проведены электрохимические исследования комплексов меди с исследуемыми лигандами методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). С учетом того, что процесс перехода Cu(I)/Cu(II) является обратимым, во избежание окисления комплекса меди в низшей степени окисления и образования кислородсодержащих продуктов, эксперимент проводился в присутствии CuBr₂ в качестве исходного соединения.

На рисунке 10 приведены кривые циклической вольтамперометрии полученные для комплексов CuBr₂ с Me₆TREN и ТПМА, а значения потенциалов представлены в таблице 13. Согласно полученным данным, комплекс CuBr₂/Me₆TREN характеризуется самым низким потенциалом окисления, что свидетельствует о высокой активности данного комплекса в качестве восстанавливающего агента. Добавление Me₆TREN к комплексу CuBr₂/ТПМА приводит к постепенному изменению окислительного потенциала Cu(I)/Cu(II). Интересно, что при добавлении первой порции Me₆TREN наблюдается уменьшение потенциала анодного пика на 10 мВ, в то время как катодный сигнал не изменяется. Уменьшение потенциала катодного пика становится заметным лишь при добавлении эквимольного количества Me₆TREN и ТПМА.

Таблица 13. Результаты электрохимических измерений комплексов меди. Значения потенциалов были определены относительно $\text{Ag}|\text{Ag}^+$. Скорость развертки – 100 мВ/с. Фоновый электролит - $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Br}]$ (0.1 М). $[\text{CuBr}_2] = 0.007 \text{ М}$; $[\text{ТПМА}]_0 = 0.007 \text{ М}$. Растворитель – ацетонитрил.

Кривая на рисунке 10	$[\text{ТПМА}] : [\text{Me}_6\text{TREN}]$	E_{pc} , мВ	E_{pa} , мВ	$E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}$, мВ	$(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$, мВ
1	1:0	-560	-530	70	-595
2	1:0.33	-560	-540	80	-600
3	1:0.66	-560	-670	110	-615
4	1:1	-570	-690	120	-630
5	1:1.3	-590	-710	120	-650
-	0:1	-610	-695	85	-653

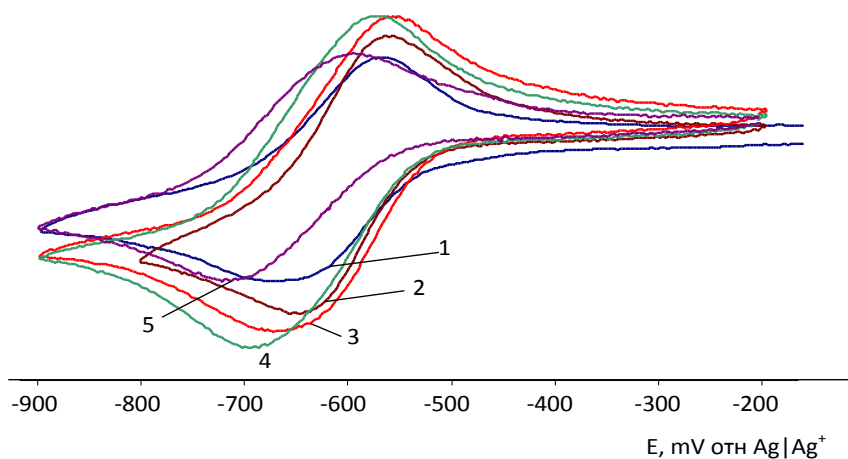


Рисунок 10. Кривые ЦВА, зарегистрированные для смеси $\text{CuBr}_2 / \text{Me}_6\text{TREN} / \text{ТПМА}$ в среде ацетонитрила. Условия исследования представлены в таблице 13.

Интересной закономерностью, обнаруженной в ходе электрохимического исследования системы $\text{CuBr}/\text{ТПМА}/\text{Me}_6\text{TREN}$, является зависимость разницы между анодным и катодным пиками на кривой ЦВА от соотношения лигандов. Вероятным объяснением наблюдаемого эффекта является равновесие между окисленной и восстановленной формами двух металлокомплексов. Катодный пик на кривой ЦВА соответствует восстановлению комплекса $\text{CuBr}_2/\text{ТПМА}$ в связи с его высокой окислительной способностью. Напротив, анодный процесс начинается с окисления комплекса $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{TREN}$, обладающего самой высокой восстанавливающей активностью, среди рассматриваемых.

Подобные процессы протекают и в полимеризационной системе. Комплекс $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{TREN}$, обладая высокой донорной способностью, выступает в качестве активатора, в то время как $\text{CuBr}_2/\text{ТПМА}$, являясь более сильным окислителем, играет роль деактиватора, который обратимо останавливает процесс полимеризации (рис. 11). В общем случае, предложенная схема позволяет увеличить скорость активации и деактивации, повысив контроль над процессом и его скорость.

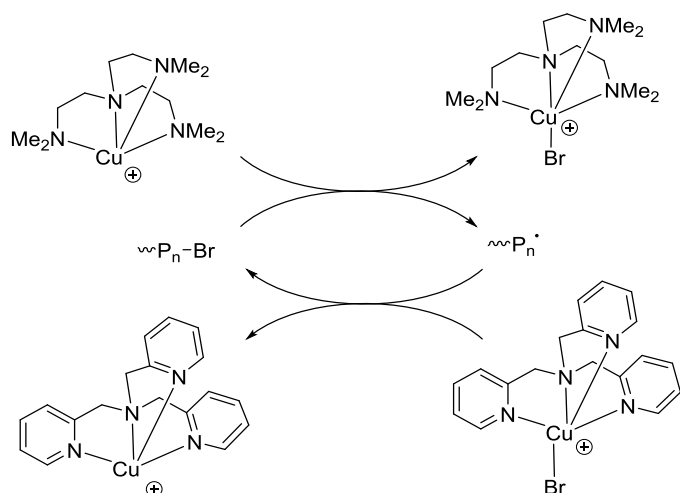


Рисунок 11. Возможное равновесие между комплексами меди и растущими цепями в течение полимеризации.

Предложенный механизм предполагает участие обоих комплексов меди в полимеризации. Один металлокомплекс является активатором, а второй – деактиватором процесса.

Таким образом, мы предполагаем, что одновременное использование двух лигандов в процессах радикальной полимеризации по механизму ATRP, катализируемых комплексами меди, может быть рассмотрено как один из способов повышения скорости процесса и степени контроля над ним. В ходе полимеризации, небольшое количество высокоактивного комплекса быстро активирует процесс, генерируя растущие радикалы, в то время как комплекс-деактиватор, взятый в большем количестве, переводит цепи в неактивное состояние, предотвращая их бимолекулярный обрыв с сохранением контроля над процессом полимеризации. Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что данный способ проведения полимеризации пригоден для комплексов с близкими значениями редокс-потенциалов.

3.4. Терполимеризация АН-МА-ДМИ в присутствии каталитической системы CuBr(ТПМА+Me₆TREN)

В последние годы в качестве прекурсоров для производства высокопрочного углеволокна применяются тройные сополимеры. В плане возможности получения подобных сополимеров методом AGET ATRP были исследованы особенности сополимеризации АН, МА и ДМИ под действием описанной выше системы на основе бромида меди (I) и двух лигандов: ТПМА и Me₆TREN.

Проведенные эксперименты (табл. 14) свидетельствуют о том, что предложенные системы позволяют получать сополимеры на основе указанных мономеров в контролируемом режиме. Использование EBiB в качестве инициатора способствует более высокой скорости процесса, особенно на начальном этапе. Применение же четыреххлористого углерода позволяет получать образцы с более узким молекулярно-массовым распределением. Так, параметр полидисперсности образцов на высоких степенях превращения не превышает 1.4.

Таблица 14. Результаты экспериментов по терполимеризации акрилонитрила с метилакрилатом и диметилитаконатом. Температура – 60 °С. Растворитель – ДМСО. [АН] : [МА] : [ДМИ] = 1 : 0,02 : 0,01 (мол.).

Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{th} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
[АН] : [CCl ₄] : [CuBr] : [C ₆ H ₁₂ O ₆] : [Me ₆ TREN] : [ТПМА] = 1900 : 1 : 0.2 : 2 : 0.45 : 1.75 (мол.)				
10	20	31.3	20.2	1.50
35	53	58.0	53.4	1.39
50	54	58.8	54.4	1.38
75	57	64.0	57.5	1.34
[АН] : [EBiB] : [CuBr] : [C ₆ H ₁₂ O ₆] : [Me ₆ TREN] : [ТПМА] = 1900 : 1 : 0.2 : 2 : 0.45 : 1.75 (мол.)				
10	46	57.3	51.9	1.47
30	54	69.6	61.0	1.59
65	61	71.9	68.9	1.72
100	63	78.1	71.1	1.66

Анализ полученных образцов ПАН-МА-ДМИ методом ДСК подтверждает положительное влияние введения МА и ДМИ в рассматриваемых концентрациях на протекание процесса циклизации и экзотермический эффект, возникающий в течение термической обработки ПАН-прекурсора. Показано, что образец тройного сополимера ПАН-МА-ДМИ характеризуется снижением температур начала циклизации и максимума кривой ДСК (рис. 12). Одновременное введение МА и ДМИ в структуру полимера на основе ПАН приводит к равномерному протеканию экзотермического процесса и снижению его общего теплового эффекта.

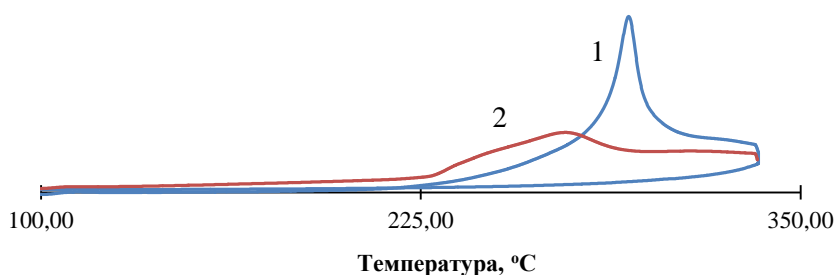


Рисунок 12. Кривые ДСК зарегистрированные для гомополимера АН (1) и тройного сополимера ПАН-МА-ДМИ (2).

Таким образом, использование тройных сополимеров ПАН-МА-ДМИ как ПАН-прекурсора может способствовать получению высокопрочного углеродного волокна на их основе.

3.5. Гомо- и сополимеризация акрилонитрила в присутствии бифункционального инициатора

Одним из важных требований к ПАН-прекурсорам углеродных волокон является высокое значение молекулярной массы. С целью повышения значения

молекулярной массы получаемых образцов было предложено использовать бифункциональный инициатор, способный обеспечить одновременный рост полимерной цепи в двух направлениях.

Показано, что использование 2f-BiB как бифункционального инициатора в сочетании с каталитической системой на основе бромида меди и двух азотсодержащих лигандов (ТПМА : Me₆TREN = 4 : 1) позволяет получать гомо- и сополимеры акрилонитрила со значением молекулярной массы выше 100 кДа (табл. 15). Примечательно, что применение указанного инициатора дает возможность проводить процесс до глубоких степеней превращения мономера за меньшее время по сравнению с монофункциональными аналогами. Процесс характеризуется постоянной концентрацией радикальных частиц, что характерно для контролируемой полимеризации, и высоким выходом конечного продукта. Следует отметить, что введение сомономеров приводит к небольшому замедлению процесса и снижению степени контроля над ним по сравнению с гомополимеризацией АН. Вместе с тем линейный рост ММ с конверсией и хорошее соответствие экспериментально определенной ММ с теоретически рассчитанными значениями позволяют говорить о высокой степени контроля над процессом.

Таблица 15. Результаты экспериментов по гомо и сополимеризации АН в присутствии 2f-BiB. T = 60 °C. Растворитель – ДМСО. [ТПМА] : [Me₆TREN] = 4:1. [2f-BiB] : [M] : [2L] : [Cu(I)] : [C₆H₁₂O₆] = 1 : 4000 : 2 : 0,24 : 5 (мол.)

Время, ч	Мономер							
	АН				[АН]:[МА]:[ДМИ]=97:2:1			
	Конв., %	M _n	M _{th}	M _w /M _n	Конв., %	M _n	M _{th}	M _w /M _n
10	28	75100	59400	1.31	27	64000	57300	1.48
30	56	113900	118900	1.44	37	86800	78500	1.43
70	67	124300	142200	1.52	52	98100	110400	1.48
100	80	143400	169800	1.44	62	100400	131600	1.55

Исходя из результатов проведенных исследований, можно сделать вывод, что предложенная каталитическая система, содержащая различные азотсодержащие лиганды (ТПМА и Me₆TREN) в сочетании с бифункциональным инициатором является весьма эффективной в плане направленного синтеза ПАН-прекурсора. Разработанный подход позволяет добиться получения полимеров с высоким выходом за относительно небольшой промежуток времени при сохранении высокой степени контроля над молекулярно-массовыми характеристиками (со)полимеров. Указанные достоинства делают данную систему перспективной в плане практического применения для производства волокон-предшественников высокопрочного углеродного волокна.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые эффективные каталитические системы для контролируемого синтеза гомо- и сополимеров акрилонитрила на основе бромида меди (I) в сочетании с двумя различными азотсодержащими лигандами, позволяющие получать образцы полимеров со значением среднечисленной молекулярной массы более 100 кДа.

2. По результатам проведения калориметрических измерений установлено, что введение звеньев ряда акриловых мономеров в структуру полиакрилонитрила приводит к сглаживанию экзотермического эффекта, возникающего при окислении ПАН-прекурсора.

3. Впервые определены относительные активности некоторых акриловых мономеров при их сополимеризации с акрилонитрилом по механизму с переносом атома.

4. На основании экспериментальных данных рассчитаны значения энергии активации процесса циклизации гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила.

5. Определены оптимальные условия синтеза узкодисперсных высокомолекулярных образцов тройных сополимеров на основе акрилонитрила, метилакрилата и диметилитаконата по механизму с переносом атома.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Гришин И.Д., **Стахи С.А.**, Гришин Д.Ф. Модификация полиакрилонитрила эфирами этилендикарбоновых кислот для получения прекурсоров углеродного волокна // Журнал прикладной химии – 2017. – Т.90. – №7. – С.952-958.

2. Grishin I.D., **Stakhi S.A.**, Kurochkina D.Yu, Grishin D.F. Controlled copolymerization of acrylonitrile with methyl acrylate and dimethyl itaconate via ARGET ATRP mechanism // Journal of Polymer Research – 2018. – V.25. – №12. – N.261.

3. Grishin D.F., **Stakhi S.A.**, Grishin I.D. High-strength carbon fiber and polymer composites based on acrylonitrile // Applied Solid State Chemistry – 2019. – V.1. – №2. – P.19–45.

4. **Stakhi S.A.**, Grishin D.F., Grishin I.D. Determination of monomer reactivity ratios in controlled copolymerization of acrylonitrile with unsaturated methyl esters // Polymer Science, Series B – 2020. – V.62. – №3. – P.1–7.

Патент на изобретение

5. Гришин И.Д., **Стахи С.А.** Способ получения сополимера акрилонитрила. Патент РФ № 2697882 (2019).

Тезисы докладов научных конференций:

6. **Стахи С.А.** Контролируемая сополимеризация акрилонитрила с

метилакрилатом и диметилитаконатом по механизму ARGET ATRP // IX Научная конференция молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы». – Москва, Россия, 2018. – С.247.

7. **Стахи С.А.**, Гришин И.Д. Контролируемая (со)полимеризация акрилонитрила в присутствии каталитических систем на основе бромида меди (I) // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, Россия, 2019. – С.449.

8. Гришин Д.Ф., **Стахи С.А.**, Гришин И.Д. Современные методы контролируемого синтеза гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила как прекурсоров для производства углеродного волокна // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». – Москва, Россия, 2019. – С.28.

9. **Стахи С.А.**, Гришин И.Д. Контролируемый синтез сополимеров на основе акрилонитрила в присутствии комплексов меди с азотсодержащими лигандами // Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP». – Москва, Россия, 2019. – С.281–284.

10. **Stakhi S.A.**, Grishin I.D., Grishin D.F. Novel methods of synthesis of polyacrylonitrile-based copolymers as precursors for well-defined carbon fiber precursors // International conference “Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF’2019)”. Nizhny Novgorod, Russia, 2019. – P.32.

11. Grishin I.D., **Stakhi S.A.**, Grishin D.F. Application of AGET ATRP methods for production of acrylonitrile copolymers // European polymer congress EPF-2019. – Heraklion, Greece, 2019. – P.111.

12. **Стахи С.А.** Особенности сополимеризации акрилонитрила в присутствии систем на основе бромида меди и различных азотсодержащих лигандов // Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2020». – Москва, Россия, 2020. – С.155.

13. Гришин И.Д., **Стахи С.А.**, Гришин Д.Ф. Контролируемый синтез сополимеров акрилонитрила как прекурсоров высокопрочных углеродных волокон // II Коршаковская Всероссийская с Международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». – Москва, Россия, 2021. – С.105.

14. Гришин И.Д., **Стахи С.А.**, Гришин Д.Ф. Контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома в синтезе волокнообразующих сополимеров на основе акрилонитрила // XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик, Россия, 2021. – С.68.