

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

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
(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Гришин Иван Дмитриевич

Нижний Новгород – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Классификация и особенности основных методов проведения радикальной полимеризации с обратимой деактивацией	13
1.2. Полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP)	15
1.3. Полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения – фрагментации (Reversible Addition-Fragmentation chain-Transfer polymerization, RAFT)	20
1.4. Полимеризация по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)	25
1.5. Полимеры на основе акрилонитрила как прекурсоры в производстве углеродного волокна	41
1.6. Синтез полимеров на основе акрилонитрила методами радикальной полимеризации с обратимой деактивацией	47
Глава 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	53
2.1. Особенности гомополимеризации акрилонитрила под действием каталитических систем на основе CuBr(I)	53
2.2. Сополимеризация акрилонитрила и метилакрилата	58
2.3. Сополимеризация акрилонитрила с акриламидом	67
2.4. Сополимеризация акрилонитрила с производными акриловых эфиров двухатомных спиртов	70
2.5. Сополимеризация акрилонитрила с изомерами диметилового эфира 1,2-этилендикарбоновой кислоты	77
2.6. Сополимеризация акрилонитрила с диметиловым эфиром	87

итаконовой кислоты

2.7.	Определение энергии активации процесса циклизации для полиакрилонитрила и сополимеров на его основе	94
2.8.	Тандемный катализ контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома под действием комплексов CuBr с азотсодержащими лигандами	97
2.8.1.	Гомополимеризация акрилонитрила в условиях тандемного катализа в присутствии различных пар медьсодержащих катализаторов	97
2.8.2.	Влияние соотношения между катализаторами на процесс полимеризации акрилонитрила	102
2.8.3.	Исследование механизма тандемного катализа контролируемой радикальной полимеризации под действием комплексов CuBr с азотсодержащими лигандами	107
2.8.4.	Сополимеризация акрилонитрила с метилакрилатом и диметилитаконатом в присутствии каталитической системы CuBr/(ТПМА+Me ₆ TREN)	112
2.8.5.	Терполимеризация АН-МА-ДМИ в присутствии каталитической системы CuBr/(ТПМА+Me ₆ TREN)	114
2.8.6.	Полимеризация акрилонитрила в присутствии каталитической системы CuBr/(ТПМА+Me ₆ TREN) и бифункционального инициатора	118
Глава 3.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	126
3.1.	Подготовка исходных веществ	126
3.2.	Методики проведения экспериментов	128
3.3.	Методика проведения синтеза	130
3.4.	Характеристика полимеров физико-химическими методами анализа	131
ВЫВОДЫ		134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		135

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ATRP - Atom Transfer Radical Polymerization

A(R)GET - Activators (Re)Generated by Electron Transfer

BiPy – 2,2'-бипиридин

EBiB – этил – α – бромизобутират

M_n – среднечисловая молекулярная масса

M_w – средневесовая молекулярная масса

Me₆TREN – трис[2–(диметиламино)этил]амин

SARA - Supplemental Activator and Reducing Agent

AM – акриламид

AN – акрилонитрил

ГПА – 2-гидроксипропилакрилат

ГЭМА – 2-гидроксиэтилметакрилат

ДММ – диметилмалеат

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФ – диметилфумарат

КРП – контролируемая радикальная полимеризация

ММ – молекулярная масса

ММР – молекулярно-массовое распределение

ПАН – полиакрилонитрил

ТПМА – трис(2-пиридилметил)амин

УВ – углеродное волокно

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

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 такими мономерами, как диметилмалеат и диметилфумарат, 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. Продemonстрировано, что применение бифункционального инициатора – этиленгликоль-бис(2-бромизобутирата), позволяет добиться более высоких степеней превращения мономера, а также высоких значений среднечисленных молекулярных масс синтезированного полимера. С использованием предложенной каталитической системы на основе бромида 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. Научно-квалификационная 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.

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-кварцедуву Гусейнову Руфику Али-Оглы за обеспечение стеклянным оборудованием для проведения исследовательской работы.

Особую благодарность выражаю всем сотрудникам кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) за обсуждение полученных результатов, а также дружественную атмосферу и поддержку.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Одной из наиболее актуальных задач стоящих перед химией высокомолекулярных соединений является получение полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и свойствами. Большой скачок в развитии ряда высокотехнологичных отраслей промышленности обуславливает рост требований, предъявляемых как к продуктам, так и к используемым инструментам и материалам производства. Современные высокомолекулярные соединения должны характеризоваться уникальными физико-химическими и механическими свойствами. В зависимости от области применения полимеры должны обладать высокой термоокислительной стойкостью, прочностью и биосовместимостью. Синтез подобных полимеров стал возможен во многом благодаря развитию концепции контролируемой радикальной полимеризации (КРП), зародившейся в конце 80-х годов XX века.

В настоящее время основным способом получения высокомолекулярных соединений в промышленном масштабе является классическая радикальная полимеризация. Главными достоинствами указанного метода являются методическая простота реализации, широкий круг используемых мономеров и достаточно высокая скорость процесса. Наблюдаемые в ходе процесса полимеризации изменения концентрации радикалов и вязкостных свойств полимеризационной системы часто приводят к уширению молекулярно-массового распределения и, соответственно, изменению механических свойств получаемых образцов полимеров. Кроме того, к недостаткам радикальной полимеризации можно отнести достаточно низкий уровень контроля над ростом полимерной цепи и трудность получения полимеров с заданной топологией и архитектурой, что обуславливается высокой реакционной способностью растущих радикальных центров, которые неизбежно подвергаются различным реакциям обрыва цепи.

Важным этапом развития химии высокомолекулярных соединений стало открытие М. Шварцом в середине XX века процесса живой анионной полимеризации [3]. Проведение полимеризации данным методом, главным

образом, характеризуется отсутствием стадии обрыва цепи. Данное обстоятельство придало мощный импульс развитию синтетической химии полимеров и определило эффективный путь получения полимеров с необходимыми молекулярно-массовыми характеристиками, определенным строением, архитектурой и с принципиально новыми свойствами.

Задача сочетания достоинств живой анионной полимеризации и классической радикальной полимеризации в одном процессе долгое время оставалась неразрешимой по причине высокой активности радикальных частиц и отсутствия регуляторов роста макромолекул, которые бы переводили растущие полимерные радикалы в «спящее» состояние. Решение данной проблемы было предложено в конце прошлого века Матышевским и Мюллером [4, 5]. Разработанная ими концепция контролируемой радикальной полимеризации позволила сделать большой шаг в развитии химии полимеров и привела к возрождению интереса исследователей к хорошо известной области радикальной полимеризации.

Синтез полимеров в соответствии с концепцией контролируемой радикальной полимеризации характеризуется следующими признаками [6, 7]:

1. Зависимость логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей от времени носит линейный характер, что характерно для реакции первого порядка по мономеру и свидетельствует о постоянной концентрации растущих полимерных цепей и быстром инициировании. Линейная зависимость наблюдается в отсутствии значительного вклада реакций обрыва цепи. Отклонение от идеальной прямой может наблюдаться как в результате протекания реакций обрыва цепи, так и в результате низкой скорости процесса инициирования. Соответственно, наблюдается или снижение угла наклона или его увеличение. Данный признак практически не чувствителен к процессам передачи цепи, поскольку они не оказывают влияния на количество активных центров.

2. Для полимеризации, протекающей в контролируемом режиме, характерно линейное увеличение значения среднечисленной молекулярной массы с ростом конверсии. Линейная зависимость наблюдается при достаточно быстрой реакции

инициирования и отсутствии процессов передачи цепи. В случае присутствия процессов передачи цепи, будет наблюдаться снижение полученных значений среднечисленных молекулярных масс относительно теоретически рассчитанных. Во избежание этого необходимо тщательно подходить к выбору условий эксперимента (температура, время и т.д.) и используемых компонентов (мономер, растворитель, инициатор и т.д.).

3. Известны случаи, когда при отсутствии реакций обрыва и передачи цепи, контролируемая полимеризация позволила получить полимеры с коэффициентом полидисперсности (M_w/M_n) ниже 1.1 [6]. Для того, чтобы зарождение и рост всех полимерных цепей происходили одновременно, необходимо более быстрое количественное инициирование по отношению к реакции роста цепи. Показано, что даже в случае обрыва порядка 15 % цепей в ходе контролируемой радикальной полимеризации по-прежнему возможно получение высокомолекулярных соединений с узким молекулярно-массовым распределением. Тем не менее, отдельно рассматривать значение молекулярно-массового распределения, как критерий контролируемого режима протекания процесса, неверно. Нередки случаи, когда полученные полимеры с заданной молекулярной массой и функциональностью характеризовались также и достаточно высокими значениями полидисперсности, что, например, происходит по причине низкой скорости перехода между неактивными и активными цепями [8, 9].

4. Контролируемая радикальная полимеризация позволяет получать образцы полимеров с заданной молекулярной массой. Поскольку от молекулярной массы зависят физические и механические свойства полимеров, данный параметр имеет достаточно принципиальное значение. Как показано в уравнении 1, теоретическое значение среднечисленной молекулярной массы зависит от исходного количества мономера и инициатора.

$$M_n = \frac{n(\text{мономер}) \cdot M(\text{мономер}) \cdot (\text{конверсия})}{n(\text{инициатор})}$$

Уравнение 1. Уравнение расчета теоретических значений среднечисленной молекулярной массы

5. Еще одним критерием контролируемого характера полимеризации является возможность проведения процессов пост-полимеризации. Они включают в себя изменение функциональности полимерной цепи, присоединение звеньев другого мономера, а также получение полимеров различной архитектуры.

Методология контролируемой полимеризации предоставляет множество способов регулирования размеров макромолекулы, его дисперсности, состава и строения, а также позволяет получать образцы полимеров с функциональными группами. Основные способы придания химической функциональности полимерам включают использование функциональных инициаторов и проведение процесса пост-полимеризации. Кроме того, отсутствие реакций обрыва цепи позволяет получать различные сложные макромолекулярные структуры, такие как блок-сополимеры, мультиблочные и звездообразные полимеры.

1.1. Классификация и особенности основных методов проведения радикальной полимеризации с обратимой деактивацией

За последние 20 лет благодаря появлению и развитию методов контролируемой радикальной полимеризации или, согласно рекомендациям ИЮПАК, радикальной полимеризации с обратимой деактивацией [10-12], произошла настоящая революция в синтетической химии полимеров. Данная методология обеспечивает такой же уровень контроля над полимерной структурой, как и традиционная живая ионная полимеризация [3, 13], однако является менее требовательной к условиям проведения реакции и наличию функциональных групп в структуре мономеров. В настоящее время тремя наиболее часто используемыми техниками радикальной полимеризации с обратимой деактивацией являются:

- Полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP) [14, 15];

- полимеризация с передачей цепи по механизму обратимого присоединения-фрагментации (**R**eversible **A**ddition-**F**ragmentation **C**hain **T**ransfer **P**olymerization, **RAFT**) [16-18];
- полимеризация по механизму с переносом атома (**A**tom **T**ransfer **R**adical **P**olymerization, **ATRP**) [19-21].

Несмотря на различие в механизмах, общая идея данных методов состоит в замене реакции бимолекулярного обрыва цепи обратимыми реакциями радикалов роста с соединениями, переводящими цепи в неактивное состояние. Образующаяся лабильная связь P-X под действием других реагентов или, например, при повышенной температуре способна разрываться, регенерируя свободный радикал, благодаря чему и продолжается рост полимерной цепи (рис. 1).

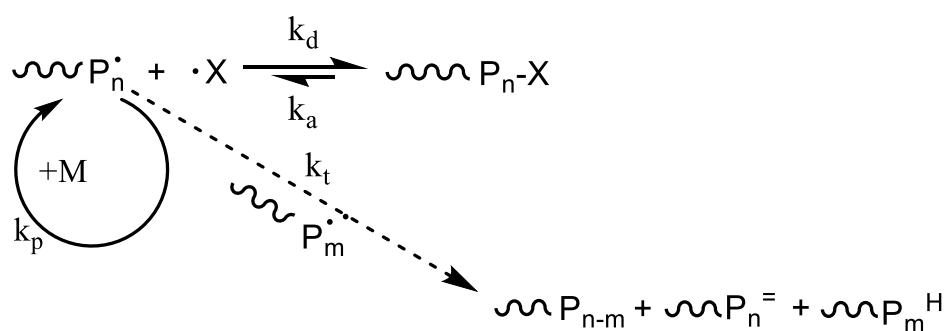


Рисунок 1. Общая схема процесса радикальной полимеризации с обратимой деактивацией.

$\sim P_n^{\bullet}$ - растущий макрорадикал; k_a , k_d , k_t – константа активации, деактивации и обрыва соответственно.

Важным условием проведения процесса в контролируемом режиме является достаточно низкая концентрация радикальных частиц в полимеризационной системе. Данное обстоятельство обусловлено тем, что скорость реакции обратимого ингибирования пропорциональна первой степени концентрации инициатора в системе, а реакции бимолекулярного обрыва – второй. Таким образом, необходимо, чтобы в любой момент времени большая часть полимерных цепей находилась в неактивном состоянии и лишь малая их часть принимала участие в реакции присоединения звеньев мономера.

Как было отмечено ранее, необходимыми условиями получения высокомолекулярных соединений с узким молекулярно-массовым распределением является единовременное зарождение всех цепей на стадии инициирования и высокая частота перехода цепей из «спящего» состояния в активное и обратно. Быстрая генерация радикалов обуславливает одинаковую стартовую длину всех полимерных цепей, а постоянный и динамичный переход между активными и неактивными цепями сводит к минимуму увеличение дисперсности в ходе процесса полимеризации.

1.2. Полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP)

Как было отмечено ранее, для подавления реакций обрыва цепи крайне важно снизить концентрацию радикальных частиц в полимеризационной системе. Первой системой, которая позволила проводить полимеризацию в контролируемом режиме, была система, разработанная Д. Соломоном, Э. Рицардо и П. Качиоли [22]. В работе описано применение нитроксидов и алкоксиаминов как основной способ достижения контроля над радикальной полимеризацией ряда мономеров. Важным свойством ряда нитроксильных радикалов является то, что при температурах порядка 110 – 150 °С их взаимодействие с некоторыми макрорадикалами становится обратимым. Это открывает определенные перспективы для управления временем жизни полимерной цепи. В последующих работах была показана эффективность нитроксильных радикалов как агентов, увеличивающих контроль над процессом полимеризации ряда виниловых мономеров [15]. Стабильные нитроксильные радикалы получили широкую известность как акцепторы свободных радикалов и изначально находили применение в качестве ингибиторов радикальных процессов, в том числе и полимеризации. За достаточно короткое время исследования в области влияния нитроксильных радикалов на процессы радикальной полимеризации данные соединения заняли одно из ведущих мест в методологии контролируемой радикальной полимеризации.

Полимеризация в присутствии нитроксильных радикалов основана на обратной реакции обрыва между растущими полимерными цепями и нитроксидом, выступающим в роли регулирующего агента, с образованием высокомолекулярного алкоксиамина, который затем вновь генерирует растущий радикал и нитроксил путем гомолитического разрыва лабильной связи углерод-кислород при температуре полимеризации (рис. 2). Таким образом, рост цепи обратимо прерывается за счет стадий обрыва и реинициирования.

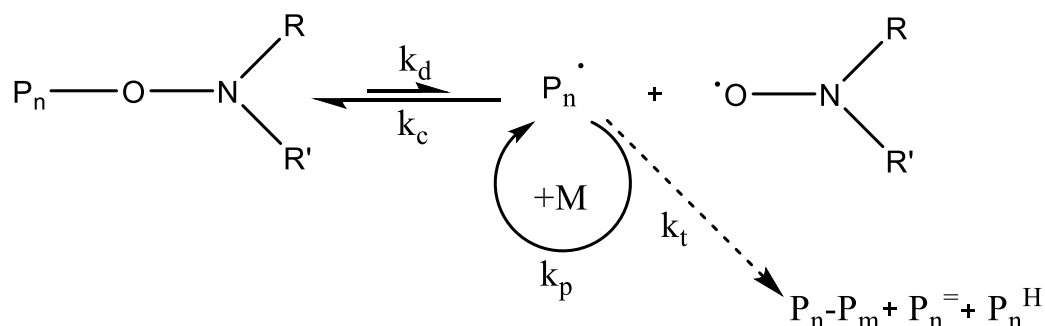


Рисунок 2. Общая схема процесса радикальной полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов.

Известно два подхода к проведению полимеризации в присутствии стабильных нитроксильных радикалов. Первый способ основан на применении двухкомпонентной иницирующей системы, содержащей стабильные нитроксильные радикалы вместе с радикальным инициатором, например, таким, как пероксид бензоила (ПБ) или динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) (рис. 3). В качестве стабильного нитроксильного радикала обычно используют (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил) (ТЕМПО), который является одним из наиболее изученных регуляторов роста цепи (рис.3).

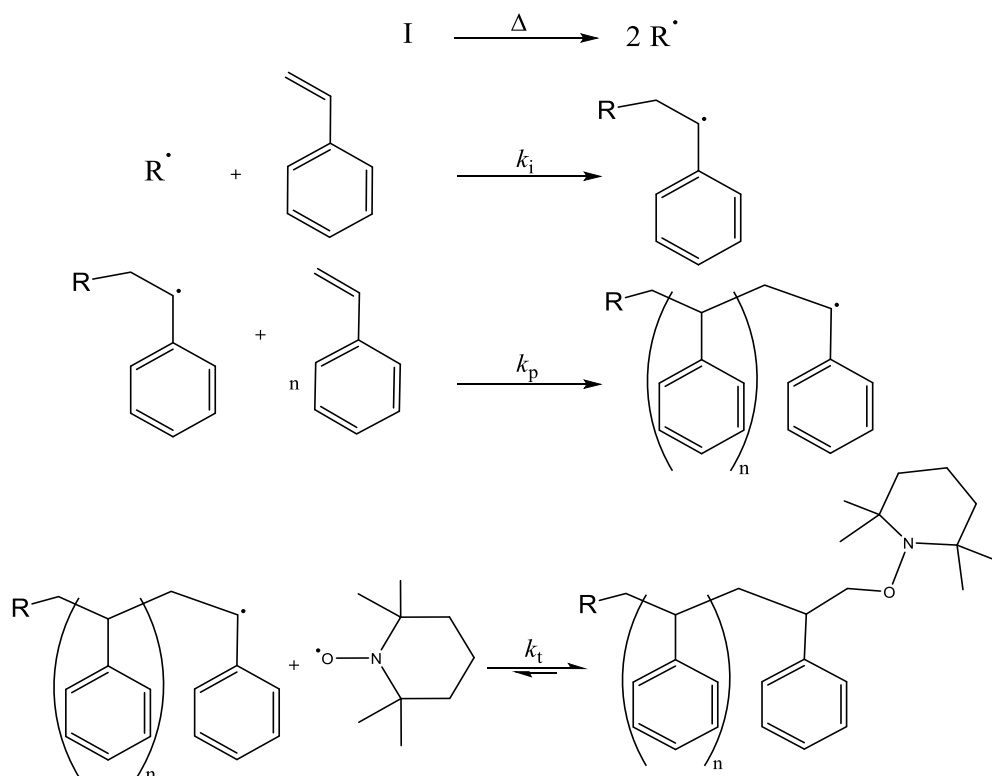


Рисунок 3. Схема процесса полимеризации стирола в присутствии ТЕМПО и пероксида бензоила.

При проведении полимеризации стирола в присутствии указанной системы наблюдался линейный рост среднечисленной молекулярной массы с конверсией, которая достигала 90 %, а молекулярно-массовое распределение было меньше, чем значения, характерные для классической радикальной полимеризации (<1.5). [14]. Более детальное исследование особенностей полимеризации в присутствии ТЕМПО привело к обнаружению ряда проблем, прежде всего связанных с высокой температурой проведения процесса, а также узким кругом мономеров, способных полимеризоваться в присутствии данного регулятора роста цепи. Другой, не менее важной, проблемой синтеза полимеров в данных условиях была побочная реакция неактивных цепей с образованием гидроксиламина и мертвого полимера (рис. 4).

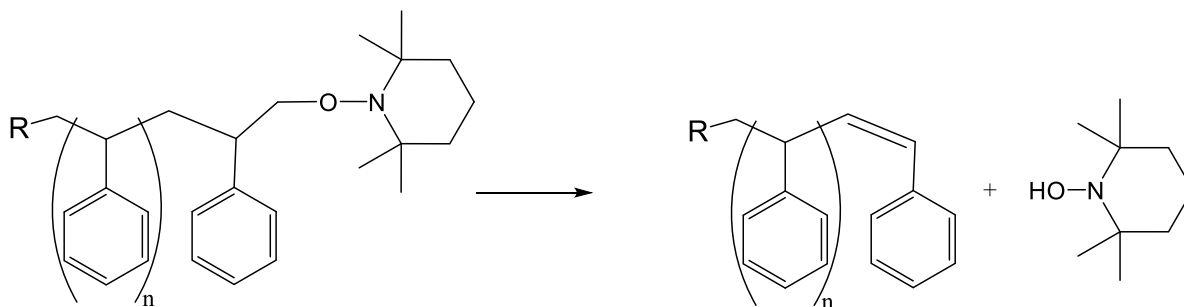


Рисунок 4. Образование гидроксилamina и мертвой цепи полимера.

Образующийся гидроксилaмин в дальнейшем способен участвовать в переносе атома водорода на растущую полимерную цепь, что приводит к обрыву цепи и регенерации нитроксильного радикала.

Одним из способов увеличения скорости процесса и уменьшения числа побочных процессов является мономолекулярный способ иницирования (рис. 5). В данном случае используются алкилированные производные алкоксиаминов, которые иницируют процесс полимеризации, распадаясь на способный к зарождению цепи радикал и стабильный нитроксил [15]. При этом, благодаря его особой структуре, распад алкоксиамина происходит с соотношением инициатор : нитроксил равным 1 : 1.

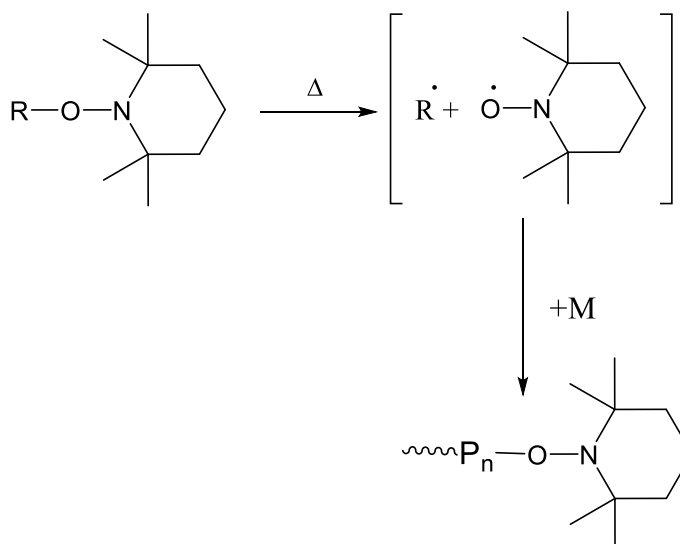


Рисунок 5. Мономолекулярный способ иницирования.

Применение данных соединений приводит к увеличению степени контроля над молекулярной массой и молекулярно-массовыми характеристиками образующихся полимеров по сравнению с двухкомпонентной иницирующей системой. К настоящему времени проведено множество исследований,

посвященных применению алкоксиаминов различного строения в процессах контролируемой полимеризации [14, 23-25]. В то же время, синтез алкоксиаминов остается достаточно трудоемким и дорогостоящим процессом, что накладывает некоторые ограничения в использовании данных соединений [26].

Недостатками метода контролируемой радикальной полимеризации в присутствии стабильных нитроксильных радикалов являются относительно высокие температуры (обычно выше 100 °С) и достаточно низкие скорости. Для преодоления указанных ограничений были разработаны другие способы получения нитроксильных радикалов.

Одним из них является применение спиновых ловушек в качестве источников нитроксильных радикалов. Например, такими соединениями являются нитрозосоединения и нитроны. Отличительным свойством данных соединений является способность активно реагировать со свободными радикалами с образованием стабильных спин-аддуктов [26, 27]. Особенность данного метода заключается в том, что образование регулятора роста полимерной цепи происходит непосредственно в полимеризационной системе (*in situ*) путем акцептирования спиновой ловушкой олигомерного радикала и образованием пространственно-затрудненного нитроксильного радикала (рис. 6). Затем высокомолекулярный стабильный нитроксильный радикал взаимодействует с радикалом роста с образованием лабильной связи углерод-кислород и далее процесс полимеризации протекает по уже известному механизму.

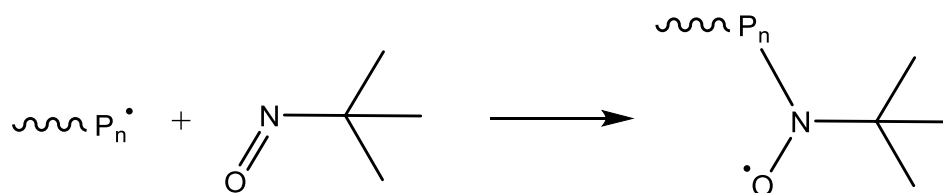


Рисунок 6. Схема получения нитроксильного радикала из нитрозосоединения.

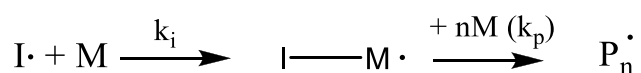
Значения молекулярной массы получаемых таким образом полимеров линейно увеличиваются с конверсией, что характерно для процессов, протекающих в контролируемом режиме. Кроме того, процесс полимеризации

протекает со значительно более высокой скоростью, близкой к процессам классической радикальной полимеризации. Другим достоинством рассматриваемого подхода является широкий спектр используемых мономеров. Данная методика позволяет получать высокомолекулярные соединения в более мягких температурных условиях (50 – 100 °C). Однако основным недостатком данного способа проведения полимеризации является широкое молекулярно-массовое распределение, которое значительно отклоняется от значений полидисперсности, характерных для идеального процесса контролируемой полимеризации.

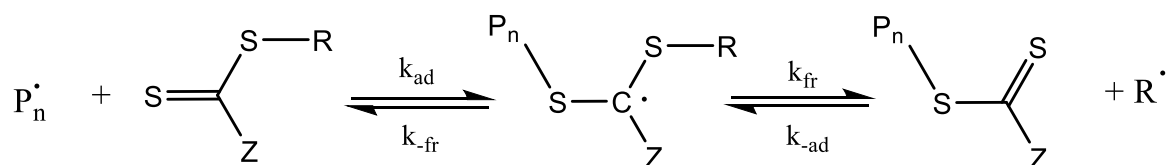
1.3. Полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения – фрагментации (Reversible Addition-Fragmentation chain-Transfer polymerization, RAFT)

С момента открытия в 1998 году [16, 28, 29], полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации стала одним из широко используемых и эффективных методов проведения контролируемой полимеризации для получения макромолекул различного строения и архитектуры. В основе регулирования полимеризации по механизму присоединения-фрагментации лежит термодинамически нейтральная, обратимая (вырожденная) реакция передачи цепи на агента передачи цепи (RAFT-агент). Установлено, что наиболее эффективными RAFT-агентами являются дитиоэфиры, дитиокарбаматы, тритиокарбаматы и ксантаты. Применение данных соединений позволяет успешно регулировать параметры и архитектуру образцов полимеров. Основными стадиями RAFT-процесса являются:

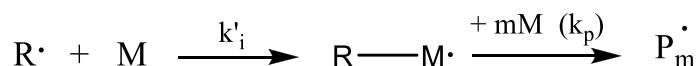
1. Инициирование и рост цепи



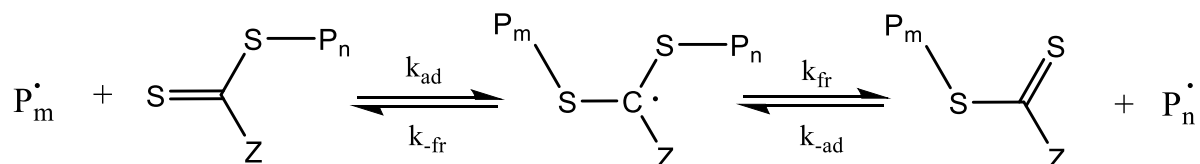
2. Обратимая передача цепи



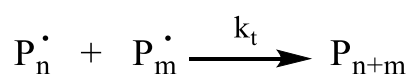
3. Реиницирование и рост цепи



4. Обратимая (вырожденная) передача цепи



5. Обрыв цепи



Вслед за реакцией иницирования происходит присоединение звеньев мономера с образованием олигомерных радикальных частиц, которые, в свою очередь, взаимодействуют с агентом передачи цепи ($S=C(Z)SR$) с образованием радикального интермедиата. Образовавшийся радикальный аддукт подвергается реакции β -разрыва с образованием либо исходной радикальной частицы, либо нового (макро)радикала, способного к иницированию полимеризации мономера и генерации уже полимерного RAFT-агента. Благодаря этой стадии и достигается равновесие между активными и «спящими» цепями.

Важно тщательно подходить к выбору агента передачи цепи для достижения высокого уровня контроля над процессом полимеризации. Так, необходимо чтобы скорость присоединения RAFT-агента к макро-радикалу была выше, чем реакция роста цепи. В то же время, реакция фрагментации промежуточных соединений также должна протекать с высокими скоростью и селективностью [30].

Полимеризация по механизму присоединения-фрагментации является мощным инструментом для синтеза комплексных полимерных структур. Для достижения данных задач следует точно подобрать структуры стабилизирующей группы Z и уходящей группы R , так как их химическая природа определяет кинетику процесса полимеризации, а также степень контроля над ним, что

отражается в значениях коэффициентов молекулярно-массового распределения и строении полимеров. В общем случае, для эффективного образования и инициирования полимеризации R-группа должна быть более стабильной по сравнению с макрорадикалом P_n . Кроме того, при выборе структуры R-группы необходимо учитывать устойчивость неактивных цепей и скорость присоединения радикала R к мономеру. Порядок убывания уходящей способности радикалов, выступающих в роли R-группы, представлен на рисунке 7.

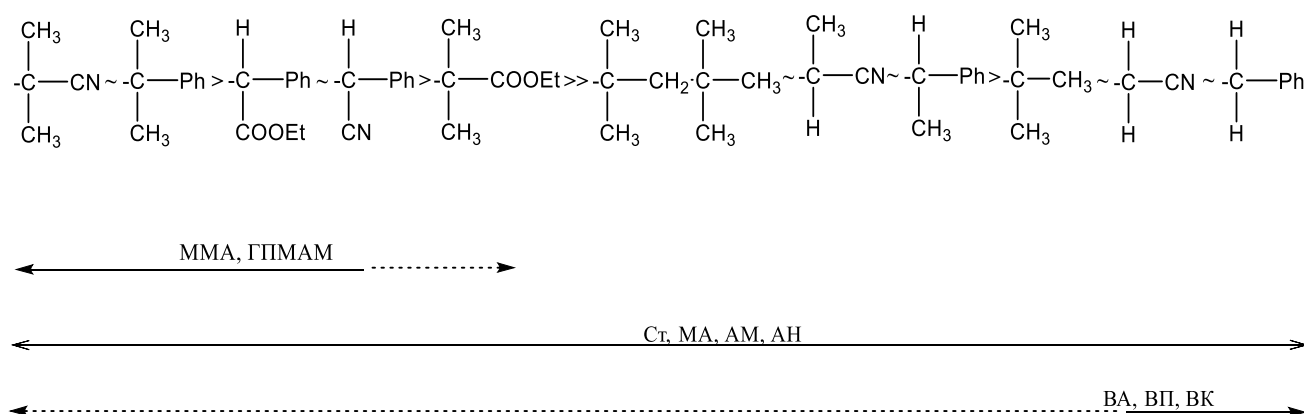


Рисунок 7. Общий порядок убывания уходящей способности R-групп в RAFT полимеризации различных мономеров (пунктирная линия обозначает наличие частичного контроля (т.е. наблюдается контроль над ММ, но отсутствует над ММР или наблюдается значительное снижение скорости процесса, как в случае ВА, ВП или ВК) [31]. MMA – метилметакрилат, ГПМAM – N(2-гидроксипропил)метакриламид, Ст – стирол, МА – метилакрилат, АМ – акриламид, АН – акрилонитрил, ВА – винилацетат, ВП – N-винилпирролидон, ВК – N-винилкарбазол.

Структура стабилизирующей группы Z также оказывает влияние на процесс полимеризации мономеров различного строения. Наличие в структуре RAFT-агента фенильной группы является благоприятным для полимеризации стирола и метакрилатов, однако, в случае акрилатов и виниловых эфиров, ее наличие приводит, соответственно, к замедлению и ингибированию процесса полимеризации (рис. 8). С другой стороны, агенты, содержащие менее стабилизирующие группы, такие, как $-\text{NR}_2$ в случае дитиокарбаматов или $-\text{OR}$ в

ксантатах, достаточно эффективны в полимеризации виниловых эфиров, но менее эффективны для стирола. Таким образом, тщательный выбор стабилизирующей группы может как усилить, так и ослабить реакционную способность дитиокарбонильных соединений [32].

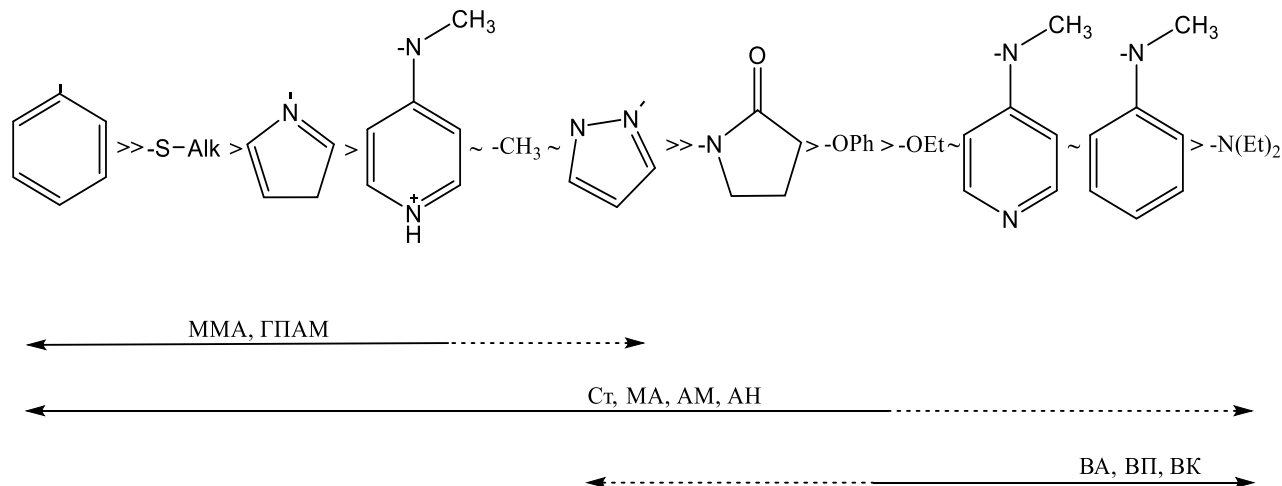


Рисунок 8. Общий порядок убывания скорости реакции присоединения и возрастания скорости реакции фрагментации для Z-групп RAFT-агентов (пунктирная линия обозначает наличие частичного контроля (т.е. наблюдается контроль над ММ, но отсутствует над ММР или наблюдается значительное снижение скорости процесса, как в случае ВА или ВП) [31]. MMA – метилметакрилат, ГПМАМ – N(2-гидроксипропил)метакриламид, Ст – стирол, МА – метилакрилат, АМ – акриламид, АН – акрилонитрил, ВА – винилацетат, ВП – N-винилпирролидон, ВК – N-винилкарбазол.

Достижению высокого уровня контроля над процессом полимеризации способствует грамотный выбор соединений, являющихся источниками радикалов, а также их концентрации [33]. В качестве источников радикалов в RAFT-полимеризации применяют классические радикальные инициаторы, например, такие, как ДАК, пероксид бензоила, пероксодисульфат калия и др.

При выборе инициатора для проведения RAFT-процесса следует учитывать, что применение пероксидов в качестве источников радикалов может приводить к окислению RAFT-агентов [34]. Также следует учесть, что концентрация

инициатора должна быть достаточно низкой с целью обеспечения генерации основной части цепей путем распада интермедиата, образующегося в ходе передачи цепи, а не при помощи классического радикального инициатора.

Методология RAFT-полимеризации также позволяет синтезировать образцы сополимеров с различной архитектурой. В данном случае в состав цепи практически всегда будут входить фрагменты радикального инициатора, чего можно избежать, например, при использовании в качестве инициатора алкилгалогенида в сочетании с металлокомплексным катализатором [35]. Методом полимеризации по механизму присоединения-фрагментации были получены статистические, блок-, стереоблок- и градиентные сополимеры. Кроме того, RAFT-полимеризация позволяет проводить полимеризацию ряда мономеров, содержащих функциональные группы в своей структуре, например, такие как метилметакрилат, акрилонитрил, N-винилпирролидон, винилацетат, акриламид и др.

Недостатком полимеров, полученных при помощи RAFT-процесса, является наличие дитиоэфирных групп в структуре полимерной цепи, которые придают ему токсичность, окраску и запах. Данный недостаток может быть устранен путем нагревания с избытком ДАК [36]. Так же стоит отметить, что существенным ограничением данного метода является низкая коммерческая доступность многих RAFT-агентов. Недостатком метода является ограниченность его применимости к полимеризации мономеров, содержащих первичные и вторичные аминогруппы. В данном случае может происходить разложение дитиоэфиров, что ограничивает возможность встраивания функциональных концевых групп в структуру полимерной цепи. Тем не менее в последнее время, удалось решить множество задач, стоящих в области полимеризации по механизму присоединения-фрагментации. Показано, что наличия побочных реакций, а также замедления процесса полимеризации возможно избежать при помощи синтеза RAFT-агентов определенной архитектуры [37].

1.4. Полимеризация по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)

В настоящее время контролируемая радикальная полимеризация по механизму с переносом атома (именуемая в англоязычной литературе как Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP) является наиболее широко используемой методологией проведения процесса синтеза высокомолекулярных соединений в режиме живых цепей, о чем свидетельствует проведенный поиск литературы по контролируемому синтезу макромолекул (рис. 9).

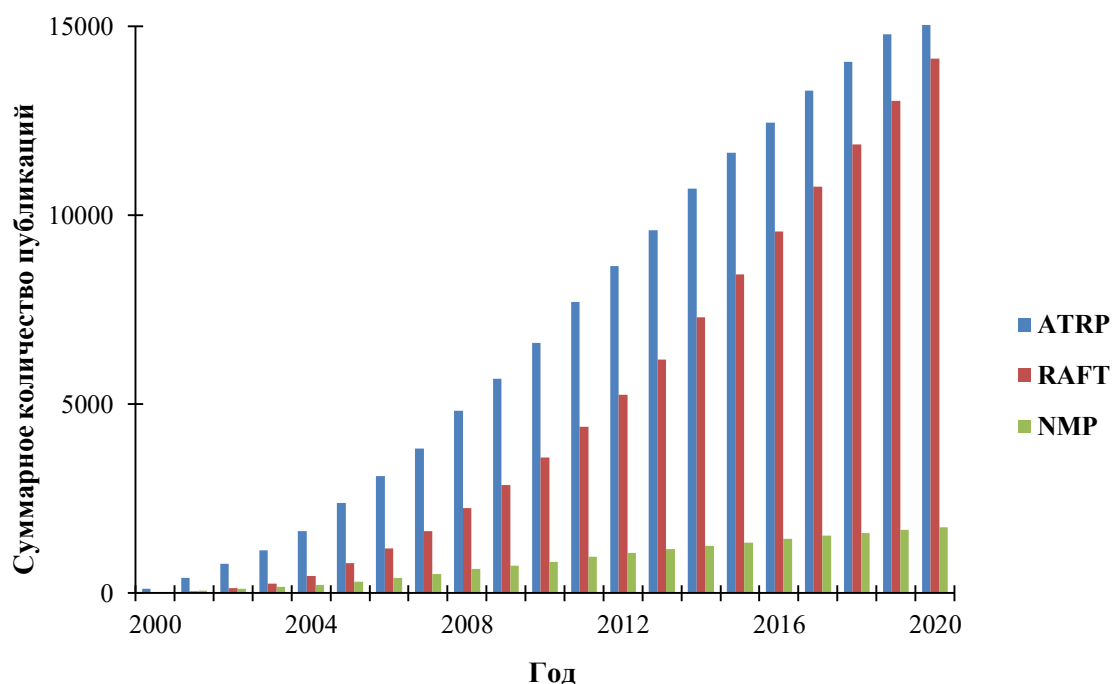


Рисунок 9. Результаты поиска публикационной активности для ряда методов проведения радикальной полимеризации с обратимой деактивацией в базе данных системы SciFinder на конец 2020 года.

Концепция данного подхода к проведению контролируемой радикальной полимеризации появилась благодаря независимым исследованиям Савамото [38,39] и Матышевского [40-42]. Общая схема процесса представлена на рисунке 10.

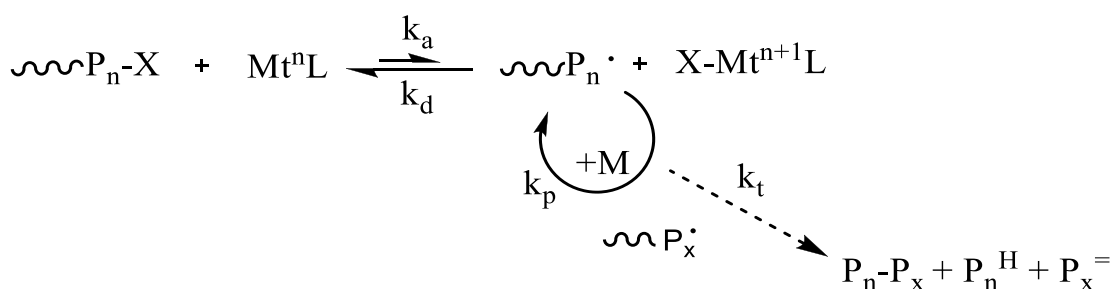


Рисунок 10. Общая схема процесса ATRP.

В основе процесса ATRP лежит взаимодействие комплекса переходного металла (Mt^nL) в низшей степени окисления с алкил(арил)галогенидом ($\text{P}_n\text{-X}$), выступающим в качестве инициатора (k_a). Протекающий при этом обратимый перенос атома галогена на металлокомплекс приводит к переходу атома металла в высшую степень окисления ($\text{X-Mt}^{n+1}\text{L}$) и образованию радикалов, способных к взаимодействию с молекулами мономера. После нескольких актов присоединения молекул мономера к радикалу роста (k_p), атом галогена переносится обратно, с металлокомплекса на радикал (k_d). При этом образуются неактивные цепи и происходит регенерация исходного комплекса переходного металла в низшей степени окисления.

В связи с тем, что процесс переноса атома галогена между макрорадикалом роста и комплексом переходного металла является обратимым, данный процесс позволяет осуществлять пофрагментарный рост полимерной цепи, то есть проводить радикальную полимеризацию в контролируемом режиме. По механизму ATRP может быть проведена полимеризация широкого круга виниловых мономеров. Среди них: стирол и его производные, различные акрилаты и (мет)акриловые мономеры, акрилонитрил и акриламид [43-45].

Молекулярная масса образующегося в ходе контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома полимера определяется соотношением между начальными концентрациями инициатора и мономера. Для получения узкодисперсных образцов важно, чтобы связь C-X в алкил(арил)галогениде была более лабильной, чем на конце неактивной полимерной цепи. Отметим, что значение параметра полидисперсности образующихся полимеров зависит не только от отношения скоростей прямой и обратной реакций, но и от абсолютного

значения k_a и k_d [26]. Чем они выше, тем выше скорость обмена между активными и “спящими” цепями и, как следствие, выше уровень контроля над процессом.

Относительно простая методика проведения эксперимента, широкий спектр используемых мономеров, растворителей и инициаторов делают ATRP привлекательной техникой проведения радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи. Коммерческая доступность компонентов полимеризационной системы делает этот метод пригодным для производства многофункциональных материалов различной природы. Отметим, что в качестве галогенсодержащих инициаторов могут быть использованы как монофункциональные, так и мультифункциональные [46] соединения, а также биомолекулы (белок, ДНК) [47]. Исходя из вышесказанного, метод ATRP открывает широкие возможности в области макромолекулярного дизайна. Так, при помощи контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома возможно получать различные звездообразные, гребнеобразные и гибридные полимеры.

Основным количественным параметром процесса ATRP является константа равновесия $K_{ATRP} = k_a/k_d$, которая зависит от ряда параметров. Так, на положение равновесия в системе может влиять природа металлокомплекса, структура инициатора и условия протекания процесса полимеризации. В качестве инициатора полимеризации по механизму ATRP обычно используются алкил(арил)галогениды. Число растущих цепей определяется исходной концентрацией радикальных частиц, образующихся в полимеризационной системе на начальных стадиях процесса, при условии, что реакция инициирования проходит достаточно быстро и вклад в кинетику процесса реакций передачи и обрыва цепи незначителен. Отметим, что скорость ATRP-процесса определяется концентрацией инициатора в первой степени:

$$R_p = k_p [M][P_n^*] = k_p K_{ATRP} [P_n X][M] \left(\frac{[Mt^n / L]}{[X - Mt^{n+1} / L]} \right)$$

Уравнение 2. Скорость полимеризации в процессе ATRP

Из уравнения 2 следует, что для поддержания постоянной скорости процесса ATRP процесса необходимо, чтобы соотношение между активной и неактивной формой катализатора так же оставалось постоянным.

В настоящее время спектр доступных инициаторов для проведения полимеризации по механизму с переносом атома достаточно велик. На рисунке 11 представлен ряд структур алкил(арил)галогенидов вместе со значениями константы равновесия K_{ATRP} полученными для полимеризации в присутствии комплекса Cu(I)X с трис(2-пиридилметил)амином (ТПМА) в ацетонитриле.

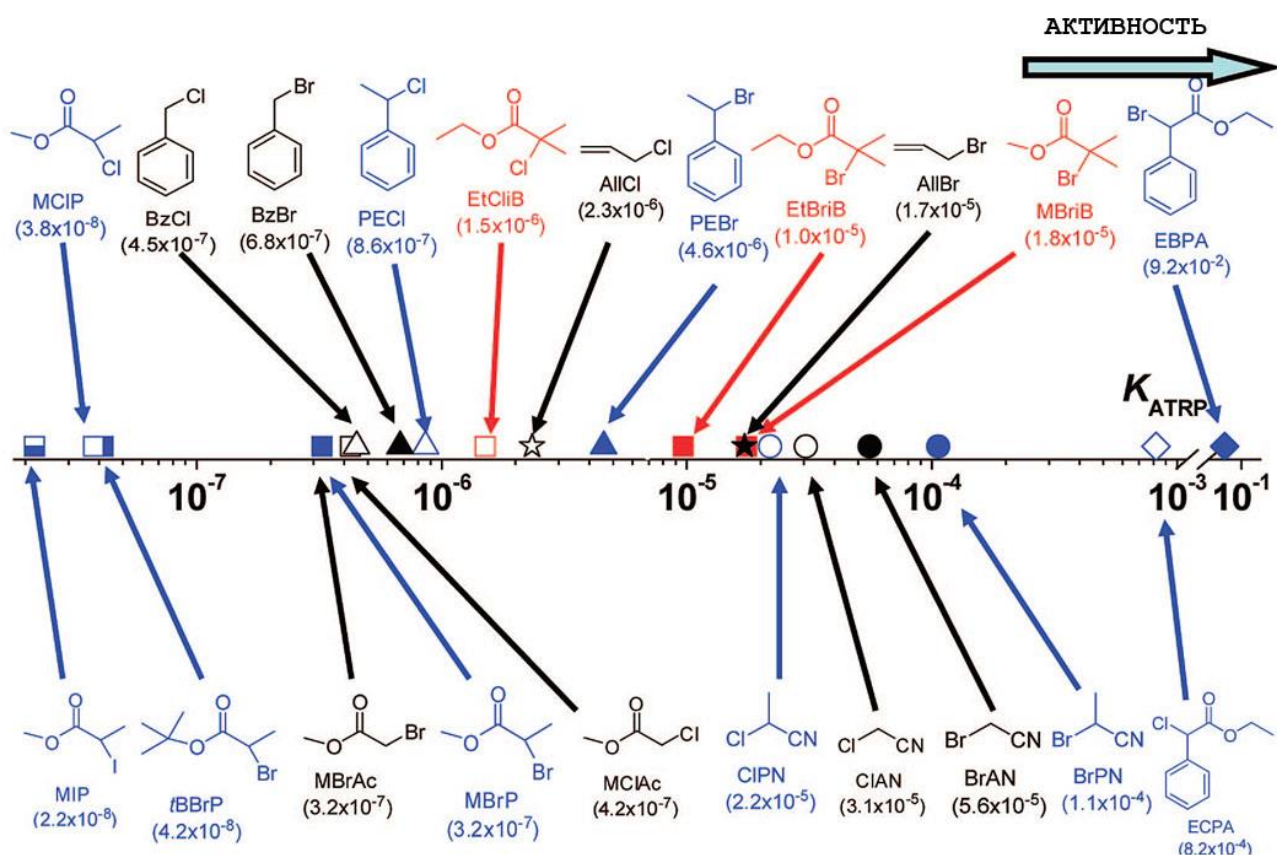


Рисунок 11. Значение константы равновесия процесса ATRP в присутствии различных инициаторов с комплексом Cu(I)X/ТПМА , где $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ в CH_3CN при 22°C [48].

Как правило, в роли галогенов используют бром или хлор, но известны работы с использованием йодсодержащих инициаторов, а также псевдогалогенидов ($-\text{SCN}$, $-\text{NCS}$ и др.). Активность различных ATRP-инициаторов зависит от ряда параметров, включая природу уходящей группы,

стабильность образующегося радикала и, в меньшей степени, от стерических факторов [49]. Среди галогенов наиболее частым является использование хлора или брома, поскольку йод склонен вступать в побочные реакции. В свою очередь, алкилбромиды являются более реакционноспособными, чем хлорсодержащие аналоги, так как для алкилбромидов характерна более низкая энергия диссоциации связи C-Br по сравнению с C-Cl. Примечательно, что связь C-I обладает более низким значением энергии диссоциации, и можно предположить, что для алкилйодидов должна ожидаться более высокая активность. Однако, поскольку константа равновесия ATRP (K_{ATRP}) зависит и от стабильности образующейся связи между галогеном и соединением меди [49-51], а сродство йода к меди значительно ниже, чем для атомов брома или хлора, то и активность данных соединений отличается. Несмотря на то, что для атома фтора сродство к меди выше, энергия диссоциации связи C-F является достаточно высокой. Активность алкилгалогенидов также зависит от стабильности образующейся радикальной частицы. Показано, что более активными являются третичные радикалы, далее идут вторичные и первичные радикальные частицы [52].

Как упоминалось ранее, в общем случае необходимо, чтобы активность инициатора была либо равна, либо была несколько выше, чем активность “спящих” полимерных цепей. Тем не менее, выбор слишком активного инициатора, в комбинации с высокой исходной концентрацией катализатора приводит к высокой концентрации радикалов в системе, что ведет к возрастанию вероятности протекания реакций бимолекулярного радикального обрыва на начальной стадии полимеризации.

Полимеризация по механизму с переносом атома является каталитическим процессом, и поэтому одним из главных компонентов системы является выполняющий роль катализатора комплекс переходного металла. Именно его природа определяет положение равновесия между “спящими” и активными цепями и скорость их обмена.

В настоящее время в качестве катализаторов процессов ATRP нашли применение различные комплексы переходных металлов, таких как медь,

молибден [53], рутений [54], рений [55], титан [56], железо [57], палладий [58] и др.

Наиболее подробно изучены процессы контролируемого синтеза макромолекул, протекающие по механизму ATRP, основанные на использовании соединений меди в качестве катализаторов. Достоинства применения комплексов меди состоят в их высокой каталитической активности в полимеризации широкого круга мономеров, легкой доступности, низкой стоимости и окислительной стабильности металлокомплекса в высшей степени окисления. Как правило, при использовании систем на основе меди образование истинного катализатора происходит непосредственно в системе при смешивании галогенида меди и соответствующего азотсодержащего лиганда. Активность получающегося комплекса зависит от природы выбранного лиганда. Следует отметить, что важным фактором, влияющим на эффективность применения соединения в катализе, является его растворимость.

Скорость полимеризации по механизму с переносом атома, в общем случае, зависит именно от соотношения $[Cu(I)]/[Cu(II)]$, а не от общего количества соединений меди в системе, поскольку накопление неактивной формы катализатора в ряде случаев может приводить к образованию гетерогенной системы, что неизбежно повлияет на уровень контроля над процессом полимеризации [52].

Открытие возможности проведения процесса ATRP [59] под действием системы на основе 2,2'-бипиридина привело к всплеску работ в данном направлении и разработке более активных каталитических систем. Ряд структур азотсодержащих лигандов представлен на рисунке 12 вместе со значением константы равновесия ATRP, полученным в присутствии CuBr и EBiB в среде ацетонитрила.

Каталитическая активность металлокомплекса зависит от ряда характеристик соответствующего лиганда: дентатности, т.е. числа атомов азота (тетрадентатные > тридентатные > бидентатные); природы азотсодержащего лиганда (пиридин $\approx$ алкилимин > аллилимин > арилимин > ариламин); количества

атомов углерода между атомами азота ($C2 \gg C3 > C4$); и топологии (мостиковые циклические > разветвленные > циклические $\approx$ линейные). Помимо ограничений, связанных со структурой лигандов, каталитическая активность комплексов также зависит от стерических и электронных препятствий, растворимости металлокомплекса, динамики обмена между активными и “спящими” цепями [52].

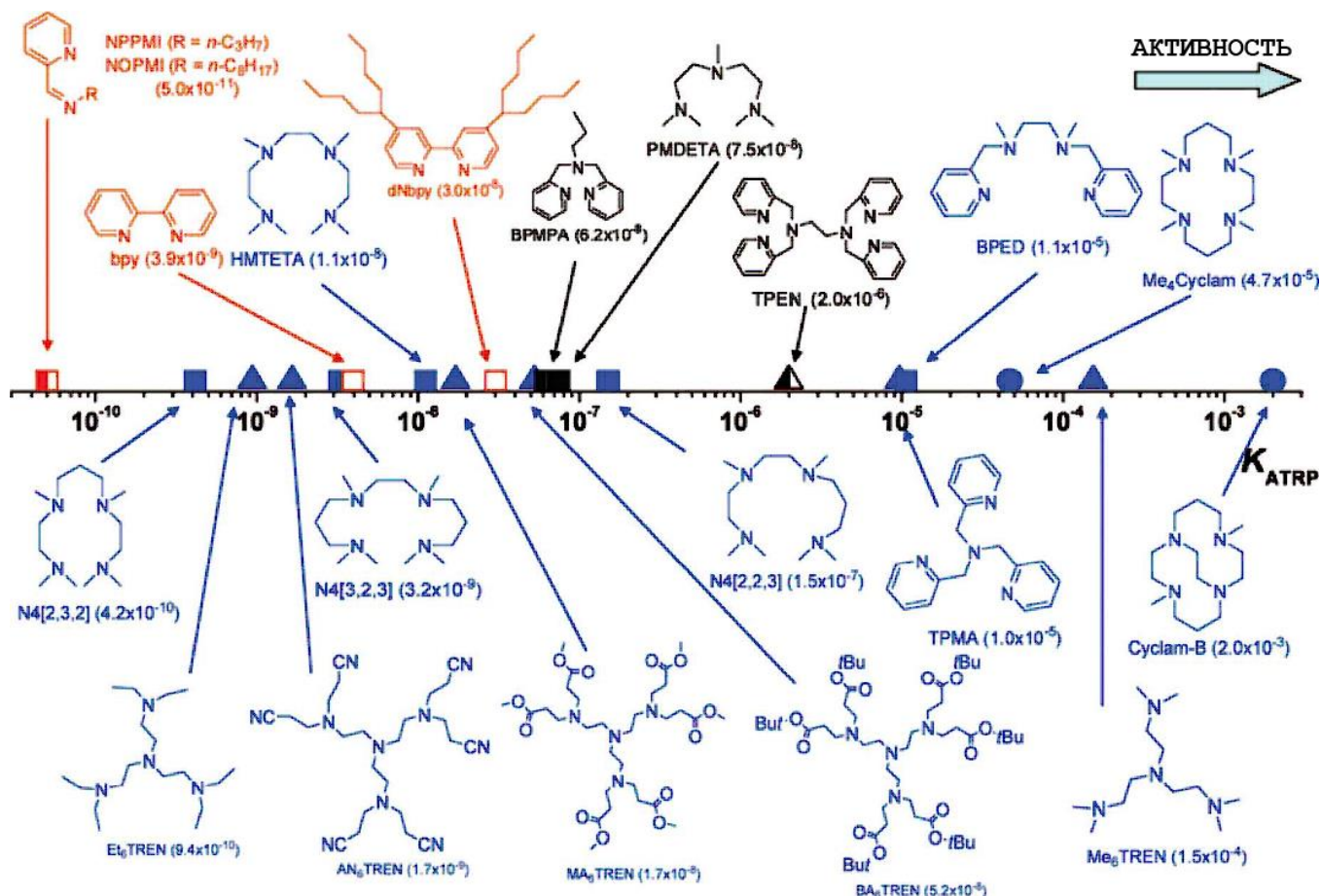


Рисунок 12. Значение константы равновесия процесса ATRP в присутствии различных азотсодержащих лигандов, EBiV и CuBr в CH_3CN при 22 °C [49].

Показано, что введение заместителей в структуру азотсодержащего лиганда, изменяющих его донирующие свойства, позволяет управлять каталитической активностью соответствующего металлокомплекса [60]. Например, введение двух метильных и одной метоксигруппы в одно, два или три пиридиновых кольца часто используемого ATRP-лиганда - трис(2-пиридил)метиламина (ТПМА), позволяет увеличить его каталитическую активность на 1, 2 и 3 порядка соответственно.

Активность комплекса меди как катализатора процесса ATRP коррелирует со значением потенциала окислительно-восстановительного перехода $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$. Показано, что чем более восстановительным характером обладает комплекс (чем меньше $E_{1/2}$), тем выше его активность в полимеризации [48].

Концентрация активатора и деактиватора, которыми в медьсодержащей системе являются непосредственно $\text{Cu(I)}\text{L}^+$ и $\text{X-Cu(II)}\text{L}^+$ соответственно (L – азотсодержащий полидентатный лиганд) оказывает существенное влияние на кинетические параметры процесса ATRP и, в частности, на долю активных и неактивных частиц в полимеризационной системе. Стоит отметить, что реакционная способность $\text{Cu(I)}\text{L}^+$ должна быть достаточной для разрыва связи углерод-галоген в (макро)алкилгалогениде, выступающем в роли инициатора. В то же время, деактиватор $\text{X-Cu(II)}\text{L}^+$ должен быстро вступать в реакцию с радикалами с образованием неактивных цепей $\text{P}_n\text{-X}$. Радикальная природа процесса ATRP была подтверждена при помощи ряда спектроскопических, кинетических и механистических работ [61].

Поиску эффективных лигандов, образующих с медью комплексы, способные выступать в качестве катализаторов ATRP-процесса, посвящено большое число исследований. В различных работах также рассматривалось влияние полярности растворителя, исходной концентрации мономера и соотношений количеств реагентов на процесс синтеза полимеров. Кроме того, изучалось влияние температуры и давления на скорость полимеризации.

Потребность в более активных каталитических системах определяется необходимостью снижения концентрации используемого металлокомплекса и увеличения спектра способных к полимеризации в условиях ATRP мономеров, что позволит получать новые материалы. В то же время, применение катализаторов с высокой активностью зачастую оказывает негативный эффект на уровень контроля над процессом полимеризации. Достаточно большая загрузка таких катализаторов в полимеризационную систему приводит к высокой скорости генерирования радикалов в системе и увеличению числа мертвых цепей в результате реакции обрыва на начальных стадиях процесса. Кинетическое

моделирование полимеризации метилакрилата в присутствии различных лигандов показало, что скорость процесса полимеризации на начальной стадии пропорциональна каталитической активности металлокомплекса. Однако, затем, для высокоактивных комплексов наблюдается резкое снижение скорости процесса [62]. Активность катализатора прямо пропорциональна соотношению констант стабильности ($\beta^{\text{II}}/\beta^{\text{I}}$) для комплексов Cu(II) и Cu(I), соответственно. В целом, выбор металлокомплексов со значением константы стабильности $\beta^{\text{II}} > \beta^{\text{I}}$ являются наиболее оптимальным. Тем не менее, наличие высокого значения константы β^{I} так же необходимо, поскольку степень диспропорционирования комплекса Cu(I) пропорциональна соотношению $\beta^{\text{II}}/(\beta^{\text{I}})^2$. Данные особенности необходимо учитывать при поиске высокоактивных и не склонных к диспропорционированию комплексов (например, ТПМА) [63].

Как отмечалось, важным условием, необходимым для эффективного проведения процесса ATRP является гомогенность системы. В этом плане важно, чтобы используемый растворитель был способен растворять как металлокомплекс, так и образующийся в ходе процесса полимер. Например, комплекс меди (II) с 2,2'-бипиридином имеет ограниченную растворимость в неполярных растворителях, что может приводить к выделению избытка деактиватора в отдельную фазу. Нерастворимость высокомолекулярного полиакрилонитрила в своем мономере делает невозможным проведение полимеризации акрилонитрила в массе [64, 65]. Полимеризация в массе мономера для метилметакрилата также обладает некоторыми ограничениями с точки зрения достижения высокого уровня контроля над процессом из-за его автоускорения и высокой скорости расходования мономера [66, 67]. Увеличение вязкости раствора приводит к возникновению диффузионных ограничений некоторых стадий процесса ATRP. С ростом вязкости реакционной среды наблюдается замедление деактивации радикалов металлокомплексами в высшей степени окисления, что может приводить к потере контроля над процессом полимеризации. Таким образом, наличие растворителя позволяет устранить указанные ограничения. В связи с этим, выбору растворителя необходимо уделять особое внимание. Важно, чтобы

используемый растворитель не вступал в реакции с компонентами полимеризационной системы и не происходил процесс передачи цепи на растворитель. Было показано, что значительное ускорение процесса ATRP наблюдается в среде полярных растворителей, например, диметилсульфоксиде (ДМСО) [68].

Наряду с соединениями меди большое количество работ посвящено изучению контролируемой полимеризации в присутствии солей железа. Первым представителем данного класса соединений, используемых для проведения процесса полимеризации в контролируемом режиме, являлась система $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, образующаяся в результате взаимодействия солей железа (FeCl_2) и трифенилфосфина [69]. Комплекс железа показал свою эффективность в полимеризации метилметакрилата в присутствии хлор- и бромсодержащих инициаторов. При этом скорость процесса оказалась выше, чем для каталитической системы на основе рутения. Дальнейшие исследования применения железосодержащих катализаторов в процессе полимеризации показали, что при введении более основных лигандов, таких, как $\text{PMe}(\text{Ph})_2$ и P^iBu_3 вместо трифенилфосфинового лиганда происходит рост каталитической активности и уровня контроля над процессом полимеризации ММА. Так, применение данных металлокомплексов позволило синтезировать узкодисперсные образцы ММА ($M_w/M_n \sim 1.2$) и блок-сополимеры с бутилметакрилатом [70]. Главным недостатком комплексов на основе $\text{Fe}(\text{II})$ является их высокая чувствительность к кислороду.

Другим примером использования соединений переходного металла в полимеризации по механизму с переносом атома являются комплексы рутения. Полимеризация ММА и ряда других мономеров по механизму ATRP с участием комплексов рутения впервые была проведена М. Савамото с соавторами [54]. Процесс инициировался CCl_4 , катализатором выступал трифенилфосфиновый комплекс рутения $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$ в сочетании с кислотой Льюиса, которой выступал бис(2,6-ди-трет-бутилфеноксид)метилалюминия. В присутствии данной добавки полимеризация протекала гомогенно с образованием полимеров,

характеризующихся унимодальными кривыми ММР и низким значением параметра полидисперсности ($M_w/M_n \approx 1.3$). О контролируемом характере процесса свидетельствовали линейный рост молекулярной массы с конверсией и возможность проведения пост-полимеризации. Среди других соединений рутения, проявляющих высокую активность в контролируемой радикальной полимеризации, следует отметить полусэндвичевые комплексы, содержащие в своем составе циклопентадиенильный, инденильный и пентаметилциклопентадиенильный лиганды.

Особую группу катализаторов ATRP составляют соединения рутения, содержащие в своей структуре карборановые лиганды. Достоинствами нидо-карборанового лиганда $C_2B_9H_{11}^{2-}$ являются его изоэлектронность циклопентадиенил-аниону и наличие трехмерной сопряженной структуры, способной донировать электронную плотность для стабилизации высших степеней окисления переходных металлов. Системы на основе карборановых комплексов рутения и четыреххлористого углерода способны эффективно инициировать и проводить полимеризацию метилметакрилата и стирола в контролируемом режиме [71].

Одним из существенных недостатков использования соединений рутения в контролируемом синтезе макромолекул, несомненно, является их высокая себестоимость. В этом плане перспективной задачей является снижение концентрации и регенерация используемых катализаторов. Установлено, что добавки алифатических аминов к соединениям рутения позволяют существенно увеличить скорость полимеризации и снизить концентрацию катализатора при сохранении высокой степени контроля над процессом [72].

Из общей схемы процесса контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (рис. 10) видно, что металл в реакционной системе находится в двух степенях окисления. В зависимости от исходной степени окисления металла выделяют два основных подхода к проведению ATRP-процесса: прямую и обратную ATRP (Reverse Atom Transfer Radical Polymerization) [73]. В первом методе, рассмотренном выше, металлокомплекс изначально содержит

переходный металл, находящийся в низшей степени окисления. Вторым способом основан на использовании галогенсодержащих комплексов переходного металла в высшей степени окисления, в сочетании с классическими радикальными инициаторами. В Reverse ATRP происходит образование ATRP-инициатора и катализатора *in situ* при взаимодействии стабильного комплекса деактиватора с радикалами, сгенерированными в результате термического разложения классического инициатора полимеризации, например, ДАК. В результате этого взаимодействия, атом галогена с металлокомплекса переходит на конец полимерной цепи, переводя последнюю в неактивное состояние, при этом образуется комплекс переходного металла в низшей степени окисления, и далее процесс проходит по уже рассмотренной ранее схеме. При этом способе проведения полимеризации также необходима высокая начальная загрузка катализатора и эквимольное количество источника радикалов, который способен быстро диссоциировать. Таким образом, на примере комплексов меди, общая схема процесса Reverse ATRP может быть представлена схемой, представленной на рисунке 13:

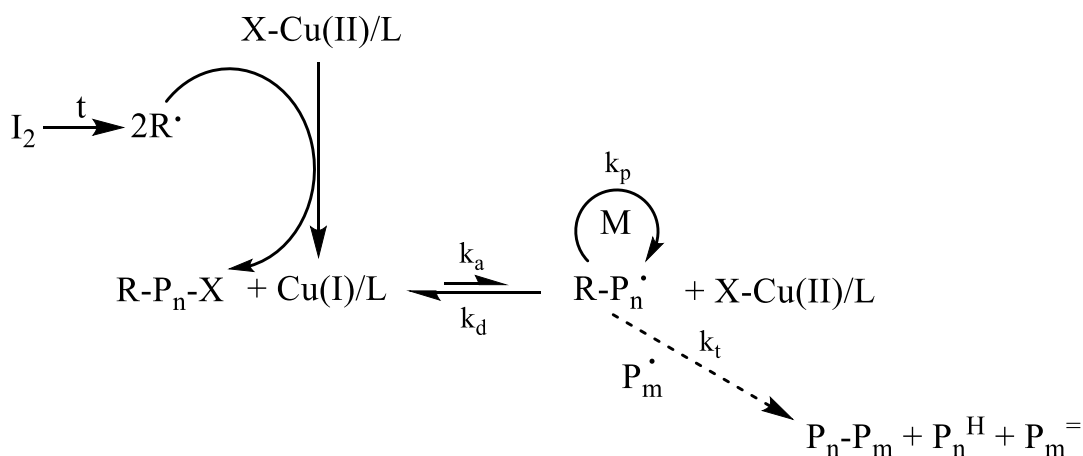


Рисунок 13. Общая схема процесса Reverse ATRP.

Использование в качестве исходных соединений относительно стабильных комплексов переходных металлов в высших степенях окисления делает Reverse ATRP достаточно удобным в экспериментальном плане методом. В то же время применение классических радикальных инициаторов приводит к ограничениям в плане синтеза полимеров с различной архитектурой и функциональностью.

Для частичного преодоления указанных ограничений была разработана концепция одновременной прямой и обратной полимеризации с переносом атома (Simultaneous Reverse and Normal Initiation, SR&NI). В данном методе проведения полимеризации в режиме обратимой деактивации комплекс металла так же, как и в случае обратной ATRP, загружается в систему в высшей степени окисления. Однако с целью уменьшения исходного количества классического инициатора в систему вводится галоидный алкил, выступающий в качестве источника радикалов процесса ATRP [74].

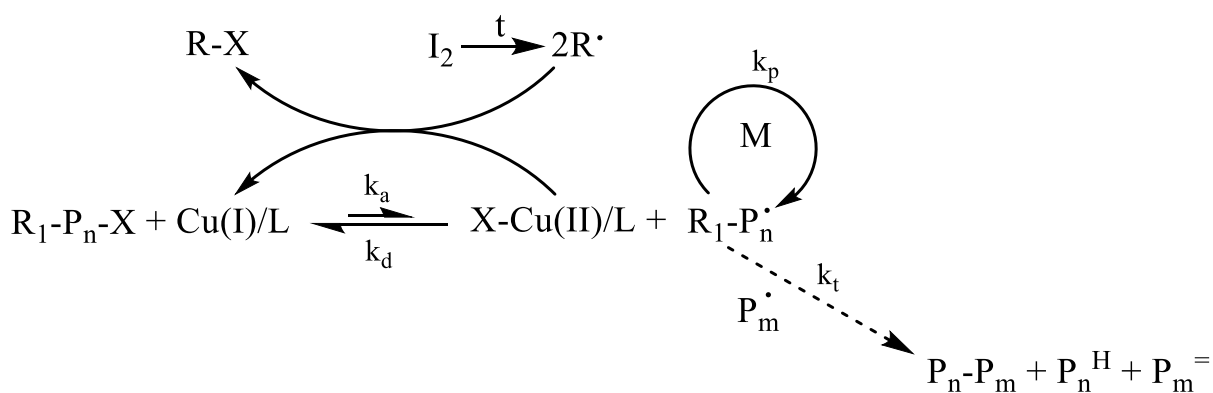


Рисунок 14. Общая схема процесса SI&NI ATRP.

Активатор в процессе полимеризации образуется в системе в результате восстановления металлокомплекса в высшей степени окисления, а основное количество растущих цепей образуется в результате диссоциации связи углерод-галоген алкилгалогенида (рис. 14). Применение более активных катализаторов позволяет проводить полимеризацию в присутствии меньших концентраций металлокомплекса и получать высокомолекулярные соединения, не содержащие какие-либо примеси.

В процессе полимеризации по механизму ATRP происходит деактивация катализатора, сопровождающаяся повышением степени окисления переходного металла. В системе происходит накапливание неактивной формы металлокомплекса, в результате чего процесс полимеризации замедляется, а иногда и прекращается, несмотря на то, что в системе присутствуют неактивные цепи, способные к реинициированию.

Одной из наиболее важных задач при синтезе полимеров методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома является уменьшение концентрации используемого металлокомплекса и увеличение скорости процесса. Данная задача продиктована как экологическими соображениями, которые заключаются в уменьшении количества отходов при синтезе полимеров, так и экономическими, обусловленными снижением затрат на синтез катализатора и последующую очистку от него продукта.

Решение указанной задачи было найдено в ходе дальнейшего развития рассмотренных методов Reverse ATRP и ICAR в виде подхода, получившего название «Непрерывная регенерация активатора за счет инициаторов» (Initiators for Continuous Activator Regeneration - ICAR) [75]. Он основан на медленном и постоянном генерировании радикалов посредством гомолитического расщепления связи классического радикального инициатора, которые на протяжении всего процесса полимеризации восстанавливают неактивную форму катализатора. Скорость полимеризации в таком случае будет также зависеть от количества и скорости генерации свободных радикалов в системе. Схема механизма ICAR ATRP представлена на рисунке 15:

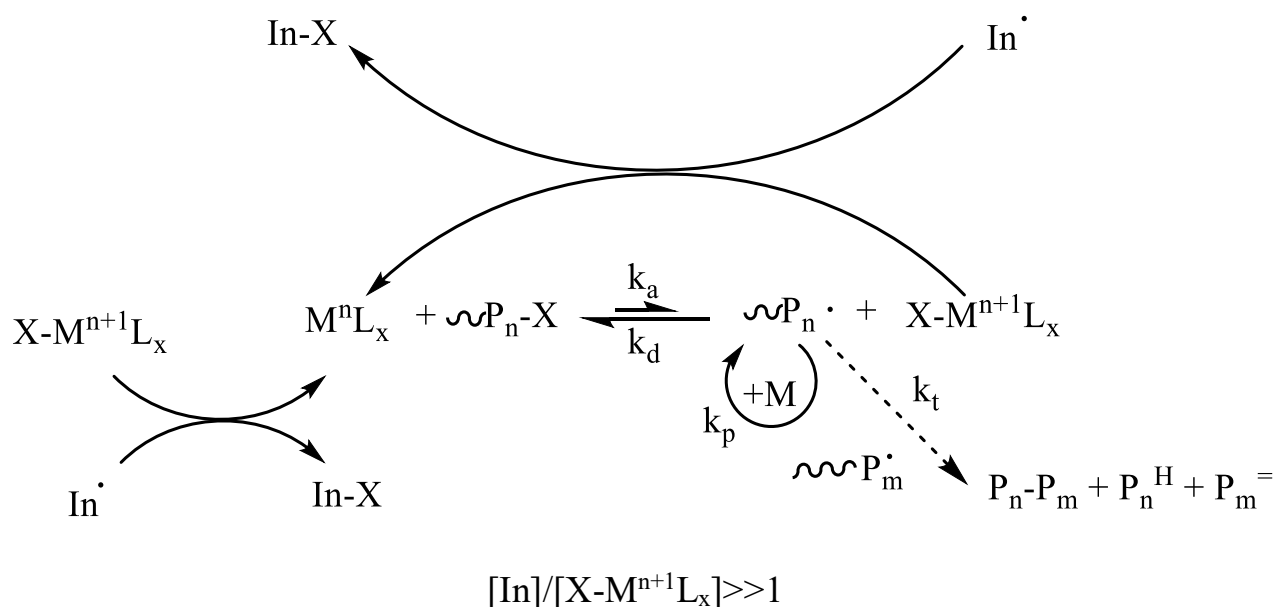


Рисунок 15. Общая схема процесса ICAR ATRP.

Недостатком указанного метода является достаточно высокое исходное содержание классического радикального инициатора, что вносит определенные

ограничения для получения полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками.

Данный недостаток может быть устранен при использовании веществ, которые в системе будут выполнять роль восстанавливающих агентов, переводящих неактивную форму катализатора в активную. Он получил распространение под названием «Использование активаторов, (ре)генерируемых одноэлектронным переносом» (Activators (Re)Generated by Electron Transfer – A(R)GET) [76] (рис 16). Отличие методов ARGET и AGET заключается в степени окисления металла в изначально вводимом в полимеризацию металлокомплексе. В первом случае используется комплекс в низшей степени окисления, во втором – в высшей.

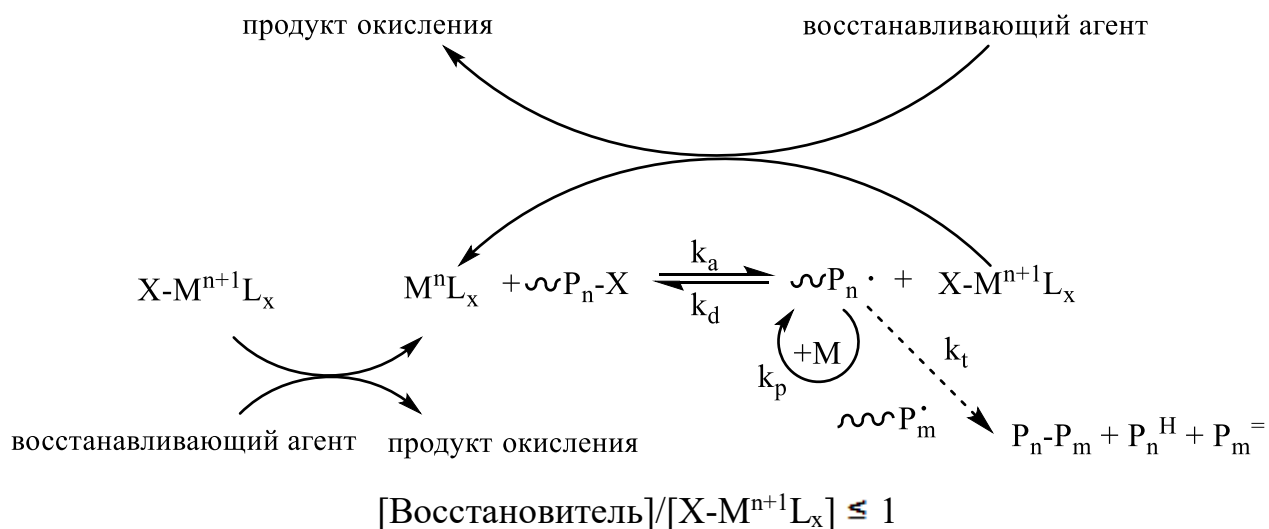


Рисунок 16. Общая схема процесса A(R)GET ATRP.

При проведении полимеризации в соответствии с указанными механизмами в качестве восстановителей используются нольвалентные металлы, соединения двухвалентного олова, аскорбиновая кислота, алифатические амины и др. Методология A(R)GET ATRP позволяет достаточно эффективно проводить процесс полимеризации в контролируемом режиме, а также получать чистые блок-сополимеры, не загрязненные следами сополимеров [77].

Другим способом перевода катализатора в активное состояние является использование в качестве восстановителя нольвалентного металла, часто меди, в виде проволоки или мелкодисперсного порошка [78-80]. Достоинствами

применения нольвалентной меди в качестве восстановителя является использование низких концентраций в сочетании с хорошей растворимостью соединений меди, способность регулировать скорость процесса полимеризации за счет подбора соответствующего металлокомплексного катализатора и площади поверхности Cu(0) [81-83], простота в удалении и повторное использование непрореагировавшей меди.

В данном методе частицы нольвалентной меди выступают как дополнительный активатор алкилгалогенида, а также как восстанавливающий агент для комплекса меди в высшей степени окисления в реакции сопропорционирования. Данная методология и получила название - Supplemental Activator and Reducing Agent ATRP [82, 84-87]. Схема процесса представлена на рисунке 17.

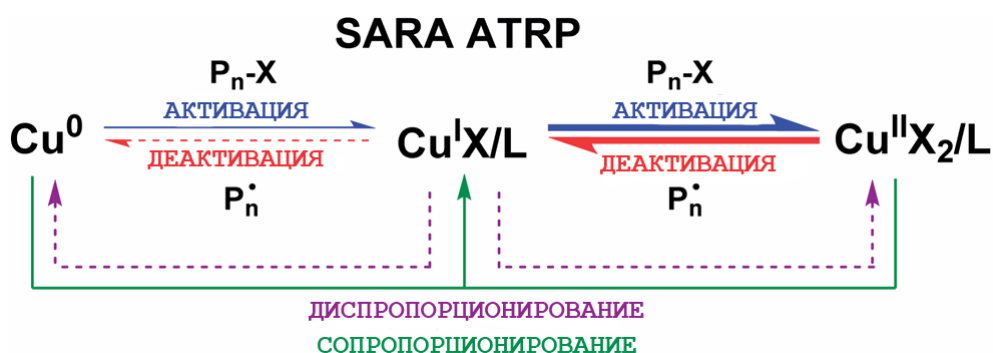


Рисунок 17. Схема процесса SARA ATRP [82].

В присутствии нольвалентной меди была успешно проведена полимеризация акрилатов [88], метакрилатов [89], стирола [90], акрилонитрила [91] и акриламида [92], а также получены полимеры различной архитектуры [93, 94]. Кроме того, в ряде случаев, в роли SARA-агента могут выступать и неорганические сульфиты, например, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ [95-97].

Подобно процессам A(R)GET или ICAR ATRP, кинетика процесса SARA ATRP так же имеет схожие характеристики с традиционной радикальной полимеризацией. Общая скорость процесса определяется скоростями реакции Cu(0) с алкилгалогенидом и реакции сопропорционирования между Cu(0) и Cu(II). Кроме того, на скорость процесса оказывает влияние отношение площади поверхности металла к объему реакционной среды [100].

Рассмотренные подходы к проведению процессов контролируемой полимеризации с переносом атома, основанные на введении агентов, регенерирующих комплексы в низшей степени окисления, разработанные в последние годы, позволили увеличить скорость процесса и снизить затраты на очистку продуктов от катализатора, что является благоприятным фактором с точки зрения их практического применения в синтезе функциональных полимеров.

1.5. Полимеры на основе акрилонитрила как прекурсоры в производстве углеродного волокна

Заинтересованность в производстве и применении углеродных волокон со стороны предприятий различных отраслей промышленности обуславливается достоинствами данного материала, которыми являются: высокая прочность на растяжение (3.0 - 4.9 ГПа), низкая плотность (1.7 - 1.8 г/см³), высокие окислительная, термическая и химическая стойкость, а также привлекательные механические свойства. В настоящее время основными сферами применения углеволокна являются аэрокосмическая и оборонная промышленности, строительство, а также производство товаров медицинского и спортивного назначения [99].

История углеродного волокна началась еще в 19 веке. В 1880 году Т.А. Эдисон получил патент на применение углеродного волокна в качестве материала нити накаливания в электрических лампах [100]. Он же принимал непосредственное участие в разработке методов получения углеродных нитей из различных природных соединений. В то же время, систематические исследования в области разработки методов получения углеродных волокон были начаты лишь в середине прошлого века. В 1950 году Р. Хуц впервые провел термическое окисление волокна “Orlon”, которое является запатентованной маркой полиакрилонитрильного волокна компании DuPont, и обнаружил, что при дальнейшем повторном нагревании волокно не плавится и не деформируется [101]. Коммерческое применение данный способ производства углеволокна нашел лишь спустя десятилетие [102]. В 1959 году в США был разработан метод

получения высокопрочного углеволокна путем высокотемпературной обработки вискозной ткани [103]. В том же году, в Японии, была подана заявка на патент по производству углеродного волокна из ПАН-прекурсора, предварительно подвергнутого термическому воздействию при 170 – 200 °С. [104]. Примерно в то же время в СССР были получены УВ на основе полиакрилонитрильных волокон. Впоследствии в конце 60-х - начале 70-х годов XX века в Японии был разработан способ получения УВ из нефтяных пеков [105]. Благодаря этим и ряду других исследований по получению высококачественного углеродного волокна в настоящее время удается производить материалы с улучшенными характеристиками и структурой, находящие применение в различных сферах производства.

Углеродное волокно применяется в основном в виде армирующего элемента композиционных материалов с различными типами матриц: термореактивными и термопластичными полимерами, керамическими, металлическими, углеродными и др. Наиболее широкое применение получили эпоксидные или модифицированные эпоксидные смолы. Характеристики композитных материалов зависят от составляющих их элементов, а также технологий производства, поэтому важно учитывать функциональные свойства различных широкодоступных волокон, их классификации и способы производства, используемые для изготовления композитных материалов с целью достижения их оптимальных характеристик.

Несмотря на большой спектр соединений, которые могут выступать в роли прекурсора для производства углеродного волокна, в настоящее время наиболее востребованными являются полимеры на основе акрилонитрила. Одним из ключевых требований к прекурсорам углеволокна является рентабельное и достаточно быстрое превращение полимера-предшественника в УВ с высоким выходом углерода. Привлекательность применения ПАН-волокон состоит в том, что данный полимер имеет непрерывную углеродную основу, а наличие и расположение нитрильных групп способствует протеканию реакции циклизации с образованием лестничной структуры, что является одной из первых стадий

перехода к структуре углеродного волокна. Содержание углерода в структуре акрилонитрила составляет около 68 %. Поэтому вполне естественно, что выход углерода для ПАН-прекурсора составляет порядка 50 – 55 % [106]. Применение целлюлозных волокон, содержащих 44,4 % углерода, осложнено в связи со сложным механизмом структурообразования углеродного волокна, а также низким выходом углерода, который, как правило, не превышает 30 %. С другой стороны, несмотря на то, что углеродное волокно на основе нефтяных пеков характеризуется высоким содержанием углерода (около 85 %), в связи с особенностями графитоподобной структуры данные прекурсоры характеризуются относительно слабыми физико-механическими свойствами и уступают полиакрилонитрильным аналогам [107]. Следует отметить, что себестоимость прекурсоров на основе пеков выше, чем у полиакрилонитрильных аналогов. Сравнение некоторых характеристик для различных видов углеродных волокон представлено в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение некоторых видов углеродных волокон [108].

Виды углеродных волокон			
	На основе ПАН- волокна	На основе вискозного волокна	На основе пекового волокна
Прочность, ГПа	1.8-7.0	0.35-0.70	1.4-4.0
Модуль упругости, ГПа	200-600	20-60	140-930
Цена, \$/кг	40	20	300

Рассматривая применение полиакрилонитрила как прекурсора для углеродных волокон, следует отметить, что это многостадийный процесс, а свойства конечного продукта во многом зависят от характеристик исходного полимера, а также технологии его переработки. К полиакрилонитрилу, используемому для производства волокна, предъявляются определенные

требования: высокое содержание (минимум 95 мол. %) акрилонитрила, значение молекулярной массы от 70 000 до 260 000, определённая ширина молекулярно-массового распределения, которая должна находиться в диапазоне 1.5 - 3.0 [106].

В настоящее время для производства углеродных волокон используют не чистый полиакрилонитрил, а его сополимеры. Как правило, в сополимерах подходящих для дальнейшей переработки в качественное углеволокно, молярное содержание сомономеров не превышает 5 %. [107, 109]. Использование модифицирующих сомономеров вносит существенный вклад в механизм стабилизационных процессов, сегментальную подвижность и ориентацию полимерных цепей, в результате чего изменяются механические свойства ПАН-прекурсора и углеволокна соответственно. В качестве сомономеров преимущественно используются производные виниловых эфиров и карбоновых кислот, таких как, например, метилакрилат, винилацетат и метилметакрилат, итаконовая кислота, акриламид, акриловая кислота и др. Производные виниловых эфиров выполняют роль пластификаторов. Применение данных соединений как сомономеров определенным образом модифицирует морфологию ПАН-прекурсора и приводит к образованию полимеров со структурой, позволяющей им быстрее растворяться в прядильном растворе, что оптимизирует процесс формирования волокна. Карбоновые кислоты также являются эффективными модифицирующими добавками. Наличие карбоксильной группы облегчает окислительные процессы, происходящие в процессе термообработки, приводит к снижению экзотермичности и увеличивает содержание углерода в прекурсор [106]. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных поиску оптимальных условий контролируемого синтеза как гомо- так и сополимеров акрилонитрила.

Поскольку прекурсоры на основе акрилонитрила получают в присутствии модифицирующих сомономеров, важно, чтобы реакционная способность используемых мономеров была достаточно близкой. В этом случае возможно получение однородного по составу полимера. Несмотря на то, что к настоящему времени уже наработана достаточно большая экспериментальная база по

сополимеризации акрилонитрила с различными мономерами [110], нахождение оптимального состава полимера-предшественника углеродного волокна для достижения необходимых свойств до сих пор является актуальной и важной задачей полимерной химии [111]. Другими словами, для разработки высококачественных волокон, характеризующихся сочетанием высокой прочности и модуля упругости, необходимо тщательно подходить к выбору сомономеров, составу сополимера, молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению образцов сополимеров, а также параметрам процессов прядения, вытяжки, термообработки и стабилизации. К сожалению, универсальные технологии, позволяющие регулировать свойства волокна, исходя из параметров процесса и состава полимера, по-прежнему недоступны. Кроме того, следует отметить, что, несмотря на многочисленные исследования в данной области, зависимость между структурой углеволокна и свойствами также до конца не изучена.

Процесс получения углеродных волокон начинают с вытяжки исходного «белого» волокна, которое затем нагревают в воздушной среде до температуры 200 – 400 °С. Этот процесс для ПАН-волокон называется окислительной стабилизацией на воздухе. В ходе этого процесса происходит частичное окисление волокна. За этим следует высокотемпературная обработка. Процесс термообработки, в зависимости от режима, может привести к получению карбонизированных (500 – 1000 °С) или графитизированных (>1500 °С) волокон. Производственный процесс заканчивается поверхностной обработкой, во время которой поверхность волокон окисляется химическим способом в строго контролируемых условиях, что улучшает адгезию к полимерам, используемым при создании композиционных материалов. На последней стадии поверхность волокон подвергают аппретированию. Окисление в воздушной среде придает волокнам огнестойкость за счет частичного дегидрирования или окисления, межмолекулярного сшивания и других процессов (рис. 18). При этом повышается стойкость волокон к плавлению. В процессе карбонизации по мере роста температуры происходит газификация и удаление всех атомов органического

полимера за исключением атомов углерода. Образовавшиеся углеродные волокна состоят из полициклических ароматических фрагментов, имеющих плоскую шестичленную сотовую структуру. В процессе графитизации накапливаются ароматические фрагменты. При этом повышается модуль упругости и электропроводность волокон.

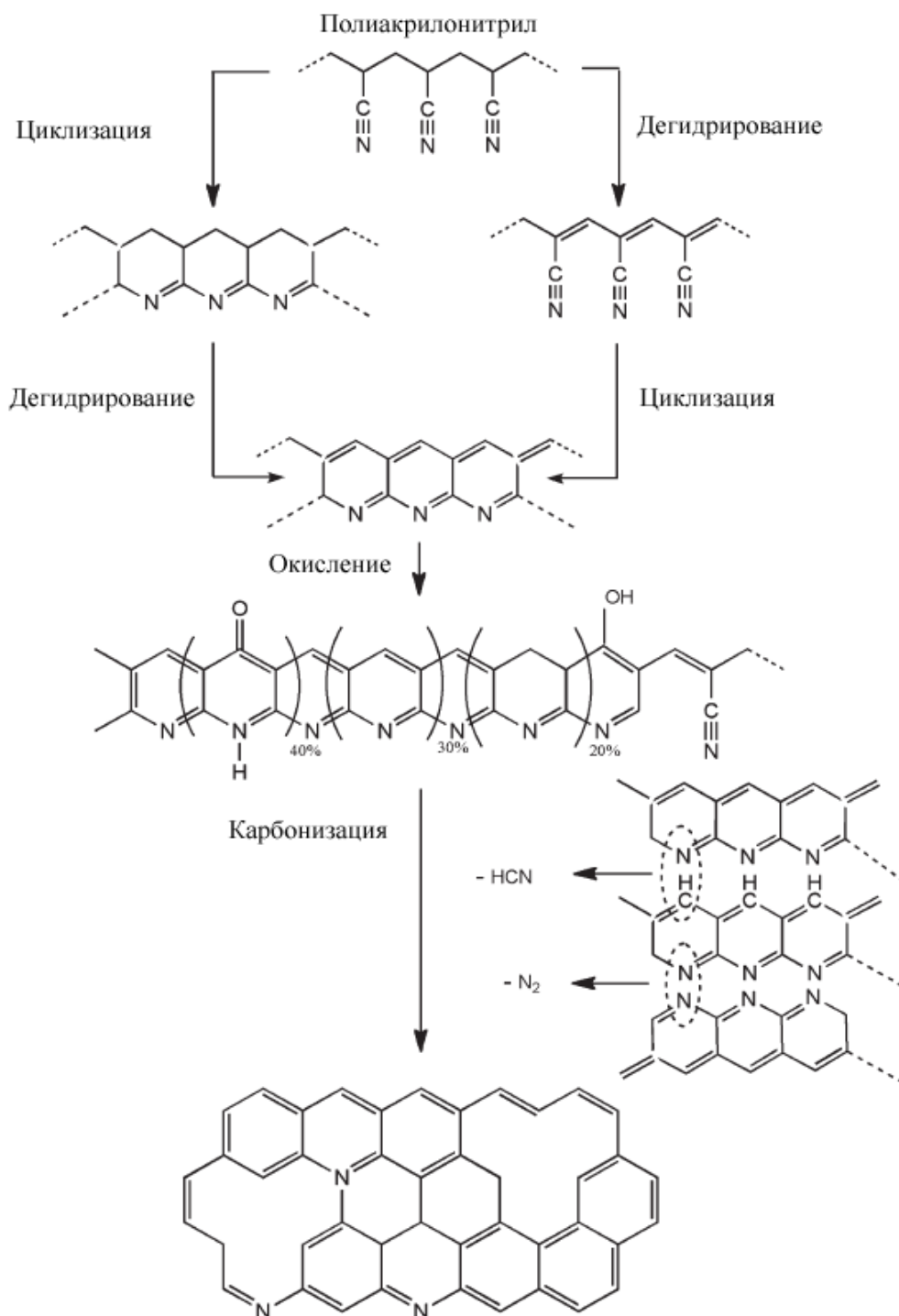


Рисунок 18. Вероятные реакции перехода ПАН в углеродную фазу [107].

1.6. Синтез полимеров на основе акрилонитрила методами радикальной полимеризации с обратимой деактивацией

Полиакрилонитрил получают методами суспензионной и эмульсионной радикальной полимеризации, полимеризацией в растворе, методом анионной полимеризации. Вместе с тем перспективным кажется получение данного полимера с помощью контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома, так как эта методика позволяет получать образцы полимеров с необходимыми молекулярно-массовыми характеристиками и свойствами [111, 112].

Из литературы известен ряд успешных примеров получения полимеров акрилонитрила методами контролируемой радикальной полимеризации. Лу Ш. с коллегами удалось синтезировать узкодисперсный полиакрилонитрил в присутствии системы $\text{Cu}(0)/\text{Me}_6\text{TREN}$ в среде диметилсульфоксида при температуре 25 °C [113]. Было показано, что данная каталитическая система позволяет синтезировать образцы ПАН в соответствии с механизмом контролируемой радикальной полимеризации. Полученные образцы характеризовались высокой среднечисленной молекулярной массой (200 000 г/моль) и низкими значениями параметра полидисперсности (1.2-1.4). Кроме того, авторы рассмотрели влияние двух инициаторов на процесс полимеризации, которыми выступали 2-бромпропионитрил и диметилловый эфир 2,6-дибромгептандиовой кислоты. Применение бифункционального инициатора позволило увеличить скорость полимеризации АН и выход полимера, который за 72 часа составил 96 % для бифункционального и 78 % для монофункционального инициатора. Авторы предприняли попытку провести гомополимеризацию акрилонитрила с целевой ММ около 400 кДа. В результате наблюдалось значительное замедление процесса полимеризации, по сравнению с аналогичными синтезами ПАН с меньшей теоретической ММ. Увеличив количество катализатора, китайским коллегам удалось улучшить ход процесса и характеристики образцов ПАН, но полученное значение среднечисленной ММ значительно отличалось от теоретических значений.

Радикальная полимеризация акрилонитрила по механизму обратимой деактивации цепи может быть осуществлена и в эмульсионной системе. Такую работу проделали Д. Ма с коллегами, которые синтезировали полиакрилонитрил методом ATRP в эмульсии воды с моноолеиловым эфиром полиэтиленгликоля [114]. Процесс проводился в две стадии в одном реакционном сосуде. Каталитическая система состояла из комплекса меди, полученного взаимодействием CuCl_2 и гексаметилентетрамина. Инициатором выступал тетрахлорметан. В качестве восстановителя выступала аскорбиновая кислота. Авторам данной работы удалось в эмульсионной среде получить узкодисперсные образцы полиакрилонитрила ($M_w/M_n = 1.23$), однако процесс протекал лишь до относительно низких конверсий мономера (35 – 70 %).

В другой работе Д. Ма также была проведена контролируемая полимеризация акрилонитрила, и было показано, что каталитическая система на основе нольвалентной меди и гексаметилентетрамина может быть использована для синтеза узкодисперсного ПАН ($M_w/M_n < 1.4$) при комнатной температуре. Инициатором выступал четыреххлористый углерод. Увеличение температуры процесса до 65 °C приводит к увеличению скорости реакции, но при этом ухудшаются молекулярно-массовые характеристики полимера [115].

Интересна работа, в которой проводилась попытка синтеза полиакрилонитрила по методике ICAR ATRP при обычном и при повышенном давлении (5 кбар) [116]. В данном синтезе была использована каталитическая система состоящая из $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /трис(2-пиридилметил)амин в сочетании с бифункциональным инициатором. Процесс полимеризации проводился при температурах 30 и 60 °C. Было показано, что при увеличении температуры реакции скорость процесса росла, что отражалось в увеличении степени превращения мономера. Например, конверсия достигала 41 % за 120 часов при температуре 30 °C, в то время как при 60 °C степень превращения составляла 62 % уже за 21 час. Кроме того, подобные результаты были получены при проведении процесса при различном давлении. Однако при повышенном давлении реакция протекала значительно быстрее. Так, за 7 часов конверсия мономера составляла

51%, а при атмосферном давлении, понадобилось 45 часов для достижения значения степени превращения в 44 %. Температура реакции составляла 40 °С. Стоит отметить, что авторам данной работы удалось получить образец полиакрилонитрила методом ICAR ATRP под высоким давлением в присутствии Cu(II) с молекулярной массой более 500 000 г/моль всего за 2 часа. Таким образом, полимеризация под давлением имеет некоторые преимущества, по сравнению с процессом, проводимым при атмосферном давлении. Кроме того, данный метод является достаточно перспективным в плане синтеза высокомолекулярных полимеров.

В работе [117] был осуществлен синтез ПАН посредством осадительной полимеризации в среде сверхкритического CO₂. Авторам удалось исследовать влияние условий синтеза на микроструктуру частиц полиакрилонитрила. Процесс проводился в присутствии ДАК при давлении 30 МПа при 60 °С в течении 24 часов. Авторы показали, что при увеличении концентрации инициатора удается получить ПАН со значением конверсии мономера равной 90 %. Кроме того, полученные частицы полимера характеризуются сферической формой, однородностью, микронным размером, что достигается путем тщательного перемешивания реакционной среды. При этом, кроме эффекта перемешивания, на размер полученных частиц полимера также влияет изменение исходной концентрации ДАК и АН. Полученные образцы полимера характеризуются относительно высокой степенью кристалличности, а значение средневязкостной ММ достигало значений $18.9 \cdot 10^{-4}$ г/моль. Преимуществом применения сверхкритического углекислого газа является отсутствие стадий сушки полимера и удаления растворителя. Однако, в связи с тем, что сверхкритический CO₂ является плохим растворителем для многих полимеров, концентрация мономеров в таких системах как правило не превышает 15 масс. % [118].

Одним из перспективных направлений развития методологии ATRP является проведение процесса синтеза полимеров в растворителях на основе ионных жидкостей [119, 120, 121, 122]. Д. Ванг с коллегами провели синтез сополимеров акрилонитрила со стиролом методом Reverse ATRP в

микроэмульсии на основе ионной жидкости [123]. В качестве ионной жидкости авторы использовали гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия. Другими компонентами системы были выбраны комплекс гексагидрата хлорида железа (III) и янтарной кислоты, а также цетилтриметиламмоний бромид в роли поверхностно-активного вещества. Процесс проводили при температуре 65 °С в присутствии ДАК. Было исследовано влияние исходной концентрации мономеров на кинетику процесса и молекулярно-массовые характеристики образцов. Авторы провели изучение микроструктуры сополимера и определение относительных активностей мономеров. Результаты свидетельствовали о протекании сополимеризации в соответствии с концепцией контролируемой радикальной полимеризацией, о чем свидетельствовал рост ММ с конверсией, постоянная концентрация радикальных частиц и узкое ММР образцов (<1.5). Среднечисленная молекулярная масса полученных образцов не превышала значения 35 000. Интересным результатом работы стало изменение относительной активности мономеров при изменении состава мономерной смеси: с ростом содержания АН в смеси его активность понижается. Основным ограничением проведения процесса в ионной жидкости является синтез высокомолекулярных образцов полимеров.

В последнее время достаточно большой интерес привлекают методы проведения контролируемой радикальной полимеризации под действием различных источников света [124, 125]. Так, например, известна работа, в которой синтез образцов гомо- и сополимеров акрилонитрила проводился в результате фотоинициирования без использования комплексов переходных металлов как катализаторов процесса [126]. В качестве сомономера использовался метилметакрилат. Показано, что системы на основе производных фенотиазина, как фотокатализаторов в сочетании с α -бромобензилацетатом и 2-бромпропионитрилом в роли инициаторов, способны проводить контролируемую полимеризацию акрилонитрила по механизму с переносом атома при комнатной температуре в растворах диметилформамида и диметилсульфоксида. Процесс протекал достаточно быстро, а полученные

образцы характеризовались относительно высоким значением степени превращения мономера (за 7 часов около 50 %) и удовлетворительным значением параметра полидисперсности ($M_w/M_n = 1.4-1.8$). Данный метод может быть использован для получения полимеров, не содержащих следов металлов, востребованных в электронике. В то же время по сравнению с традиционным методом ATRP, данный способ по-прежнему нуждается в совершенствовании для получения высокомолекулярных и узкодисперсных образцов полиакрилонитрила.

Показано, что узкодисперсные образцы (1.2-1.6) высокомолекулярного полиакрилонитрила могут быть получены с достаточно высоким выходом (40 - 90 %) в присутствии флуоресцентного красителя Эозина Н и тетрафторборат диазобензола в среде диметилформамида. Авторам работы удалось синтезировать образцы ПАН содержащие фтор на конце цепи. Реакция протекала в соответствии с концепцией контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома [127].

На основании проанализированного литературного материала и большого числа публикаций в данной области следует вывод о высокой актуальности работ в области контролируемого синтеза полимеров на основе акрилонитрила. В то же время, универсальные системы, позволяющие с одинаково высокой эффективностью проводить полимеризацию различных по природе мономеров, а также осуществлять их сополимеризацию, отсутствуют. В этом плане поиск эффективных каталитических систем и оптимальных условий для получения качественного ПАН-прекурсора с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и свойствами является важной и актуальной задачей, решение которой имеет стратегическое значение для развития высокотехнологичных отраслей промышленности.

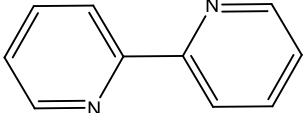
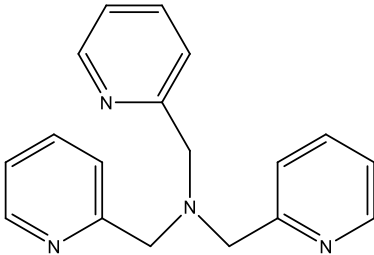
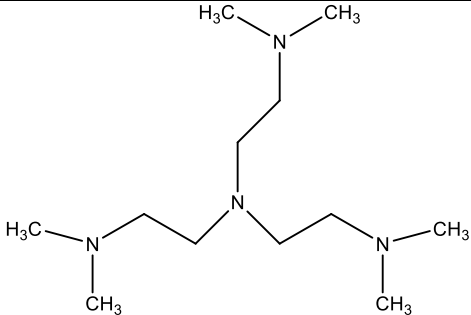
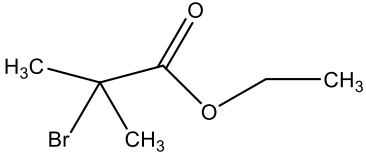
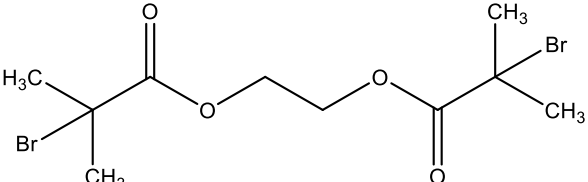
Целью данной исследовательской работы являлась разработка эффективных каталитических систем и подбор условий для контролируемого синтеза гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила с требуемыми составом и молекулярно-массовыми характеристиками, потенциально применимых для переработки в высокопрочное углеродное волокно. В данной исследовательской работе особый

акцент сделан на использование принципов контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома для синтеза полиакрилонитрильного прекурсора в присутствии различных каталитических систем. Оценено влияние добавок различных сомономеров, вводимых в полимеризационную систему, на термические свойства и молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полиакрилонитрильных прекурсоров.

ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

Поскольку акрилонитрил (АН) является основным мономером, используемым при производстве ПАН-прекурсоров углеродных волокон, информация об особенностях процесса его полимеризации является крайне важной в плане разработки эффективных методов получения указанных прекурсоров. Согласно имеющимся в литературе сведениям, полимеризация АН может быть проведена в контролируемом режиме под действием систем на основе бромида меди [44, 65, 113, 114]. В то же время имеющиеся сведения достаточно краткие, а их детальный анализ и сравнение эффективности предложенных систем затруднены различными условиями проведения процесса, выбранными авторами разных работ.

		
bpy	ТПМА	Me ₆ TREN
		
EViB	2f-BiB	

С целью выбора оптимальной системы для разработки методов 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-придинометил)амин (ТПМА) и трис[2-(диметиламино)этил]амин (Me₆TREN). С

учетом того, что необходимым условием процесса является гомогенность системы, полимеризацию проводили в среде диметилсульфоксида (ДМСО) как растворителя [128, 129]. В качестве восстановителей, переводящих неактивную форму катализатора в активную, выступали глюкоза и металлическая медь. Галогенсодержащими инициаторами были выбраны этил-2-бромозибутират (EViB), четыреххлористый углерод и 1,2-бис(2'-бромозибутирилокси)этан (2f-BiB), являющийся примером бифункционального инициатора с двумя активными центрами.

В таблице 2 приведены результаты экспериментов по определению влияния природы катализатора на скорость процесса и молекулярно-массовые характеристики полученных образцов. Как следует из представленных результатов, наиболее эффективной с точки зрения наибольшей скорости протекания процесса является каталитическая система, содержащая Me_6TREN 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. Об этом также говорят значения среднечисленных ММ образцов, полученных при полимеризации под действием рассматриваемой каталитической системы, которые оказались выше теоретически рассчитанной, исходя из соображений, что одна молекула EViB инициирует рост одной полимерной цепи. Необходимо отметить, что в данном случае уже за 9 часов достигается высокая конверсия мономера (55 %), которая далее практически не меняется.

Таблица 2. 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

Проведение полимеризации акрилонитрила в присутствии каталитической системы, содержащей bpy в качестве лиганда, характеризуется более высокой степенью контроля над процессом, что отражается в низких коэффициентах полидисперсности и хорошем соотношении полученных значений среднечисленных молекулярных масс с теоретически рассчитанными значениями. В то же время следует отметить низкие выходы полимера и значения молекулярных масс полученных образцов. Так, конверсия мономера за 100 часов не превышает 20 %, что неприемлемо с точки зрения практического применения в синтезе ПАН-прекурсоров.

Использование каталитической системы на основе комплекса бромиды меди с ТПМА в качестве лиганда оказалось наиболее оптимальным в плане достижения приемлемой скорости и уровня контроля над процессом. Протекание полимеризации характеризуется хорошей степенью контроля над молекулярно-массовыми характеристиками (коэффициент полидисперсности не превышает 1.56). Полимеризация в рассматриваемых условиях характеризуется ростом конверсии в ходе процесса (рис. 19). Кроме того, значения среднечисленных молекулярных масс линейно возрастают в соответствии с теоретически

рассчитанными значениями, что характерно для процессов, протекающих в контролируемом режиме.

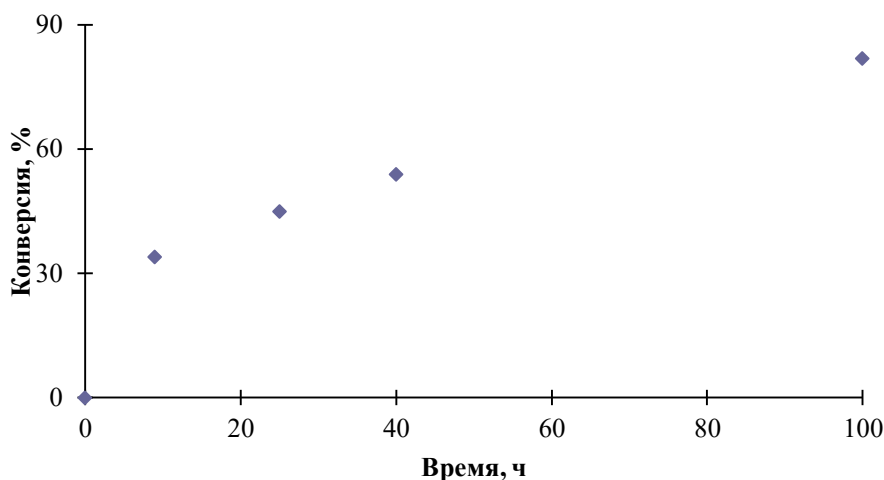


Рисунок 19. График зависимости конверсии от времени полимеризации АН в присутствии каталитической системы CuBr/ТПМА. [АН] : [EBiB] : [CuBr] : [ТПМА] : [C₆H₁₂O₆] = 900 : 1 : 0,24 : 2,4 : 1,2 (мол.).

С учетом того, что одним из критериев, предъявляемых к полимерам, потенциально способным выступить в качестве ПАН-прекурсоров, является высокое значение молекулярной массы, поиск путей ее увеличения представляет собой важную задачу. С целью увеличения молекулярной массы получаемого полимера при сохранении относительно высокой скорости процесса была проведена полимеризация АН в присутствии бифункционального инициатора (2f-BiB). Наличие двух функциональных групп позволяет проводить одновременный рост цепи в двух направлениях, что должно приводить к росту молекулярной массы при сохранении той же скорости процесса. В качестве катализатора была выбрана система CuBr(I)/ТПМА, показавшая наиболее перспективной в полимеризации акрилонитрила, как было показано ранее. Результаты полимеризации акрилонитрила и сравнения с процессом в присутствии монофункционального инициатора представлены на рисунках 20 и 21.

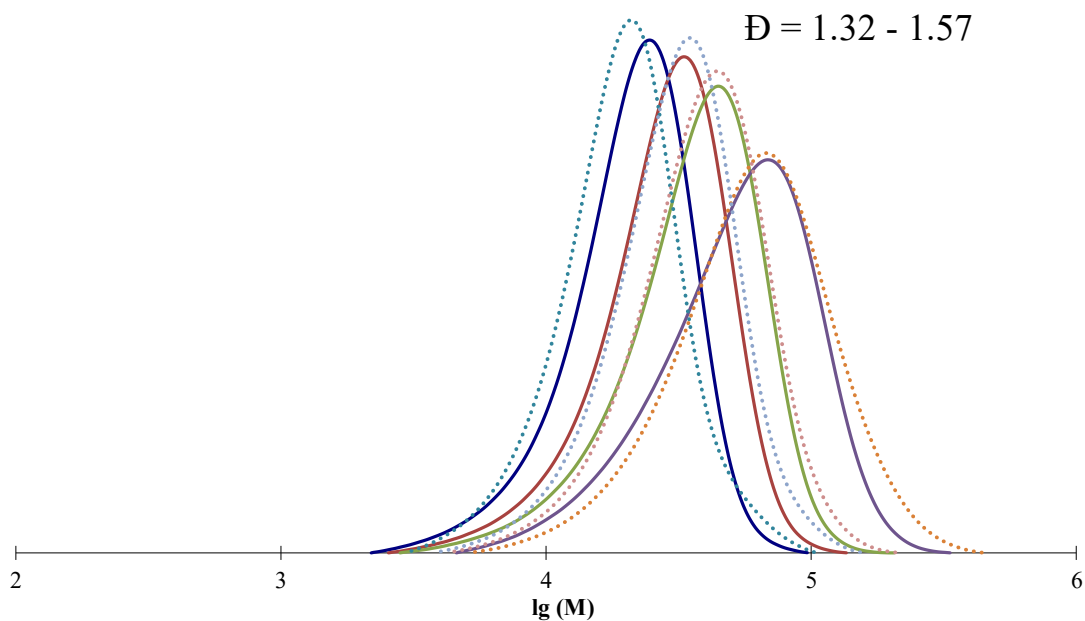


Рисунок 20. Кривые ММР полиакрилонитрила, полученного в присутствии EBiV(сплошная) и 2f-BiV(пунктирная). $[AN] : [I] : [CuBr] : [ТПМА] : [C_6H_{12}O_6] = 900 : 1 : 0,24 : 2,4 : 1,2$ (мол.).

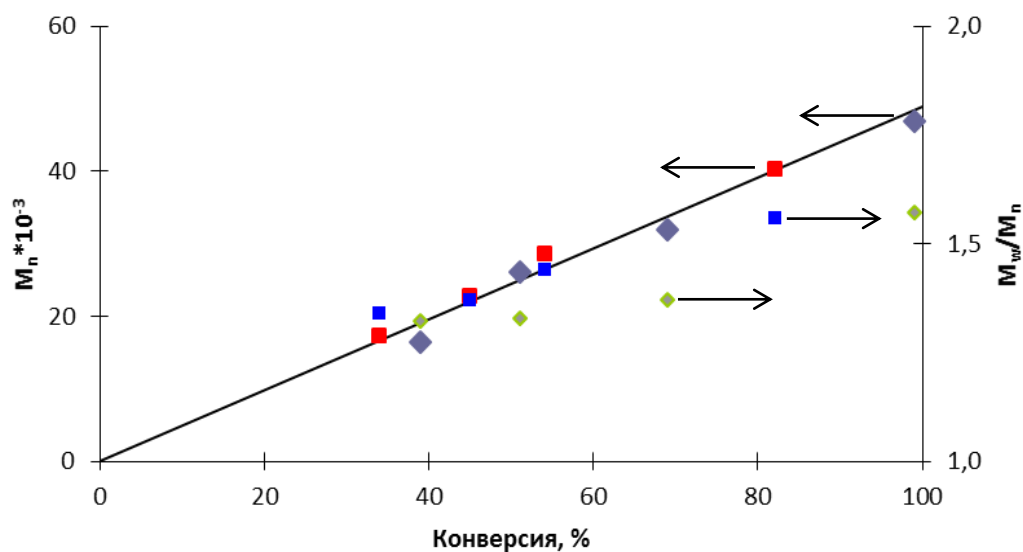


Рисунок 21. Зависимость ММ (M_n) и параметра полидисперсности образцов (M_w/M_n) от конверсии при гомополимеризации АН. ■ – инициатор EBiV, ♦ – инициатор 2f-BiV. Сплошная линия – теоретические значения ММ. $[AN] : [I] : [CuBr] : [ТПМА] : [C_6H_{12}O_6] = 900 : 1 : 0,24 : 2,4 : 1,2$ (мол.).

Как следует из полученных результатов, применение бифункционального инициатора позволило увеличить значения среднечисленной молекулярной массы

образцов ПАН. Отметим, что введение 2f-BiB в полимеризационную систему привело к снижению значения параметра полидисперсности образцов полимеров, а полученные значения ММ хорошо согласуются с теоретически рассчитанными. Таким образом, с целью получения узкодисперсного образца ПАН с заданными значениями молекулярной массы, в данных условиях, предпочтительно использовать 2f-BiB в роли инициатора.

2.2. Сополимеризация акрилонитрила и метилакрилата

Как было отмечено в литературном обзоре, в качестве сырья для получения углеродных волокон с требуемыми характеристиками в настоящее время применяются не гомополимеры АН, а его сополимеры с небольшими количествами мономеров, содержащих сложноэфирные или кислотные группы. В данной работе была проведена оценка возможности получения подобных сополимеров в контролируемом режиме под действием системы на основе бромида меди.

Одним из традиционных мономеров, применяемых в качестве модифицирующего агента полиакрилонитрильных волокон, является метилакрилат (МА) [106, 107]. В качестве каталитической системы для проведения сополимеризации АН и МА была выбрана система CuBr/ТПМА, показавшая свою эффективность в гомополимеризации акрилонитрила. Процесс проводили при 60 °С в среде диметилсульфоксида [52, 130]. Результаты сополимеризации АН с МА представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты эксперимента по сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель – ДМСО. АН : МА = 1 : 0,04 (мол.).

$[\text{АН}] : [\text{EBiB}] : [\text{CuBr}] : [\text{ТПМА}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] = 900 : 1 : 0,24 : 2,4 : 1,2$ (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

Исследования сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом показали возможность протекания контролируемого процесса сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом в присутствии каталитической системы на основе CuBr и ТПМА. Полученные образцы ПАН-МА характеризуются узким молекулярно-массовым распределением, которое в течение всего процесса не превышает 1.51, а протекание процесса сопровождается ростом среднечисленной молекулярной массы с конверсией. Отметим, что полученные значения среднечисленной молекулярной массы оказались выше теоретических значений, что может быть связано с низкой эффективностью инициирования сополимеризации, в результате чего концентрация мономеров значительно превышает концентрацию активных частиц в системе, что приводит к завышению ММ. При этом концентрация радикалов в течение всего процесса сополимеризации практически не изменяется (рис. 22).

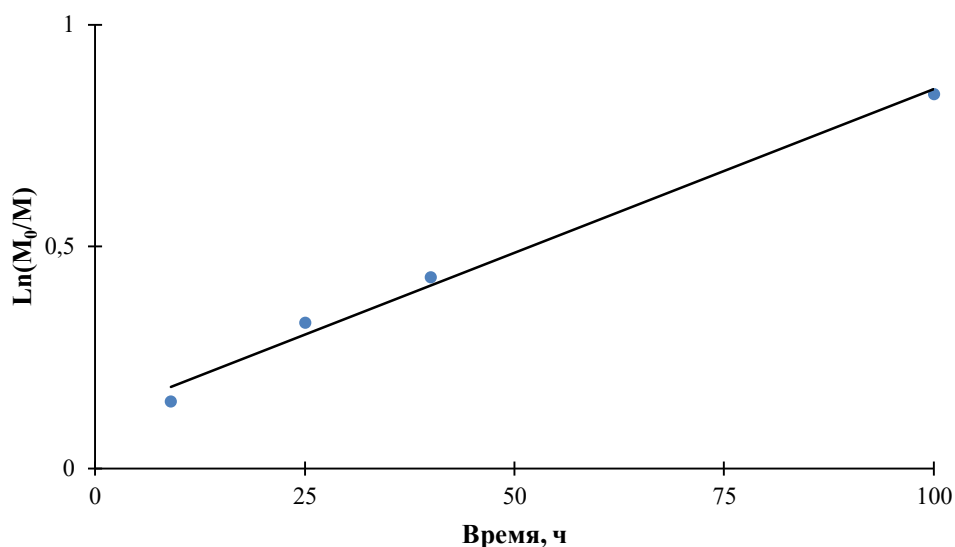


Рисунок 22. Зависимость $\ln(M_0/M)$ от времени при сополимеризации АН с МА, $[АН] : [МА] = 1 : 0,04$ (мол.). $[АН] : [EBiB] : [CuBr] : [ТПМА] : [C_6H_{12}O_6] = 900 : 1 : 0,24 : 2,4 : 1,2$ (мол.).

С целью установления состава образующегося сополимера полученные образцы были исследованы методом ядерного магнитного резонанса. Зарегистрированный 1H -ЯМР спектр приведен на рисунке 23. Сигнал в районе 2,0-2,2 ppm характерен для резонирующих протонов метиленовых групп звеньев акрилонитрила и метилакрилата в основной полимерной цепи. Протоны метокси группы метилакрилата дают сигнал в районе 3,6-3,7 ppm. Анализ интегральных интенсивностей отмеченных сигналов в спектре, представленном на рисунке 23, свидетельствует о том, что содержание звеньев метилакрилата в структуре сополимера находится на уровне 3-4 %. Полученное значение хорошо соответствует начальному содержанию метилакрилата в мономерной смеси, равному 4 мольных процента.

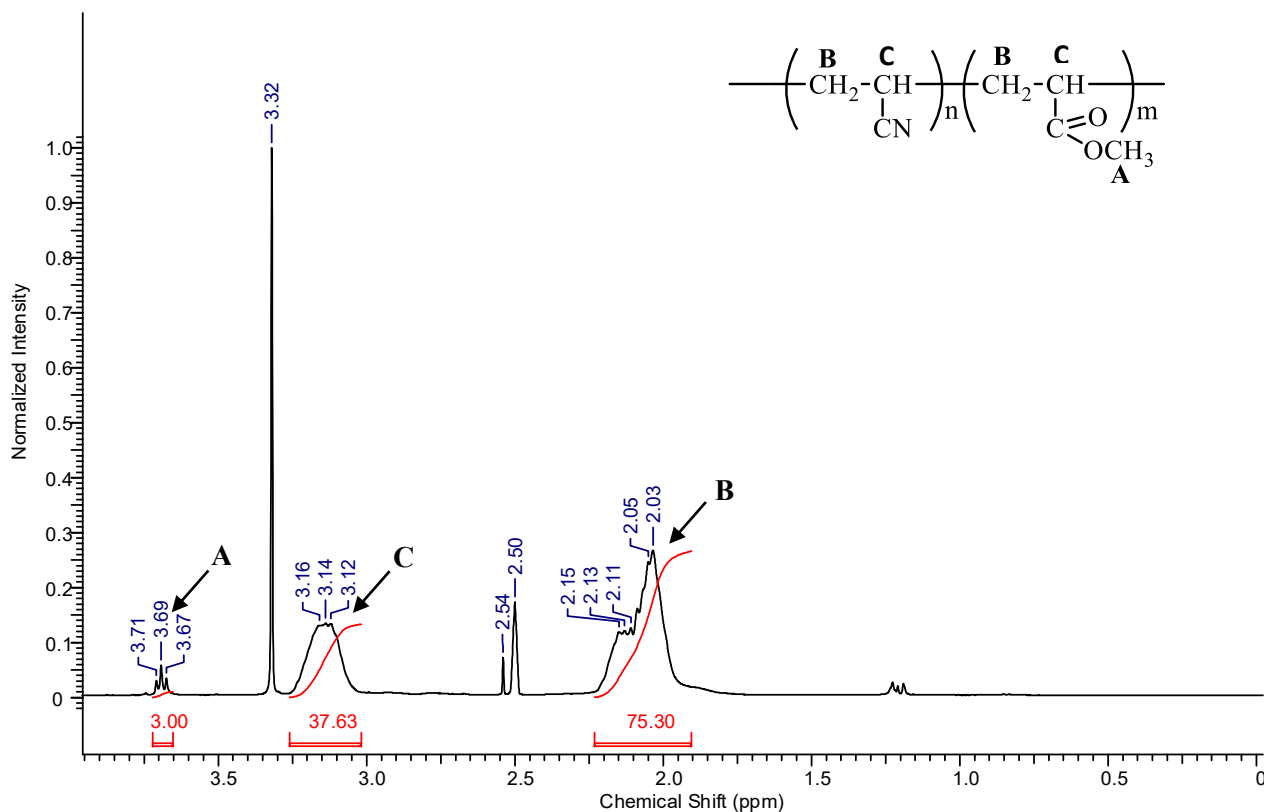


Рисунок 23. ^1H -ЯМР спектр сополимера АН-МА. $[\text{АН}] : [\text{МА}] = 1 : 0,04$ (мол.). Растворитель - DMSO-D_6 . $[\text{АН}] : [\text{EBiB}] : [\text{CuBr}] : [\text{ТПМА}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] = 900 : 1 : 0,24 : 2,4 : 1,2$ (мол.).

В таблице 4 представлены рассчитанные активности акрилонитрила и метилакрилата при их сополимеризации в присутствии каталитической системы CuBr/ТПМА . Показано, что увеличение исходного содержания МА в мономерной смеси не оказывает влияния на выход сополимера за заданное время, а средняя скорость процесса практически не зависит от состава мономерной смеси, что свидетельствует о достаточно близких относительных активностях мономеров. В то же время, как видно из представленной на рисунке 24 зависимости состава сополимера АН-МА от состава мономерной смеси, полимер несколько обогащен звеньями АН. Необходимо отметить, что рассчитанные относительные активности мономеров практически не отличаются от значений, характерных для классической радикальной полимеризации [131].

Таблица 4. Результат определения состава сополимеров АН-МА и относительных активностей мономеров.

Содержание АН в мономерной смеси, мол. %	Содержание АН в сополимере, мол. %	Конверсия, %	Метод Келена- Тьюдоша		Метод Файнмана- Росса	
			$r_{АН}$	$r_{МА}$	$r_{АН}$	$r_{МА}$
80	81	9	1.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.1 ± 0.1
60	65	7				
40	43	8				
20	20	9				

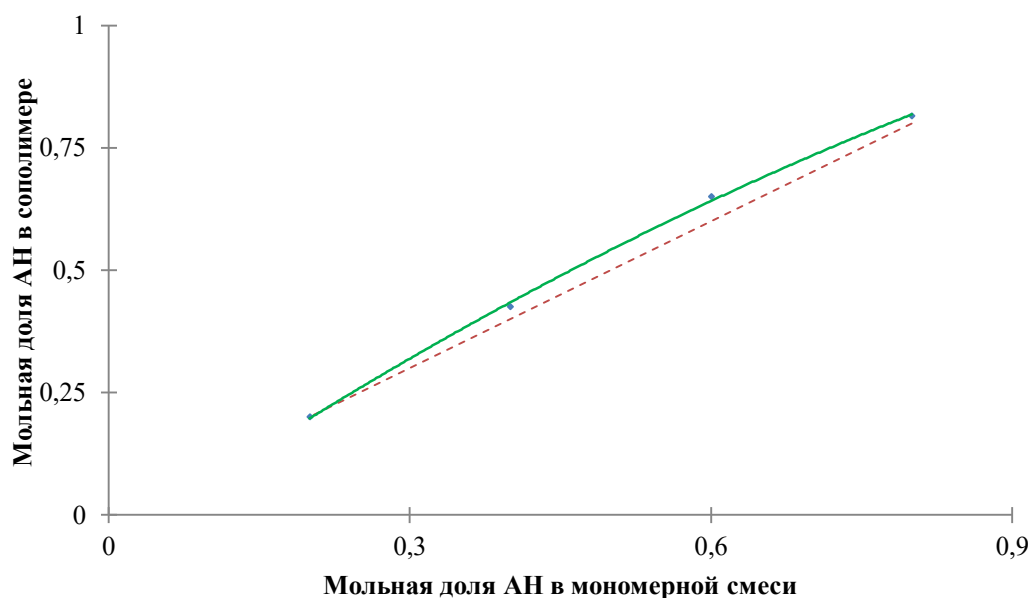


Рисунок 24. Кривая состава сополимера АН-МА.

Исследования процесса сополимеризации АН с МА были проведены и под действием другой каталитической системы на основе бромида меди (I), содержащей в качестве лиганда бру и металлическую медь как восстанавливающий агент. Для данной системы характерно протекание процесса по механизму SARA ATRP. Процесс проводили при 40 °С в среде ДМСО. Результаты сополимеризации представлены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты экспериментов по сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом в присутствии Cu(0). Растворитель – ДМСО. T = 40 °C. Время полимеризации - 40 ч. [АН] : [CuBr] : [EBiB] : [bpy] = 900 : 0,24 : 1 : 9 (мол.).

№	[АН]:[МА]	Конверсия, %	M _n	M _w	M _{th}	M _w /M _n
1	1:0	41	29700	44800	20100	1.51
2	1:0,02	32	23500	33100	15700	1.40
3	1:0,04	35	21900	32900	17200	1.49
4	1:0,08	33	20500	31400	16200	1.53

Результаты проведенных экспериментов, сведенные в таблицу 5, свидетельствуют о том, что предложенная система может быть использована для получения сополимеров АН-МА в контролируемом режиме, о чем свидетельствуют близкие к теоретически рассчитанным значения молекулярной массы и узкое молекулярно-массовое распределение. Следует отметить, что введение метилакрилата приводит к небольшому замедлению процесса относительно гомополимеризации АН, отражающемуся в снижении выхода полимера за установленное время. Наряду с этим наблюдается незначительное снижение молекулярной массы синтезируемых образцов. Полученные результаты свидетельствуют о меньшей скорости взаимодействия МА с радикалами роста, что соотносится с более низким значением относительной активности МА по сравнению с АН, установленным ранее.

Представленные кинетические кривые, а также зависимости молекулярно-массовых характеристик образцов от конверсии свидетельствуют о протекании сополимеризации в контролируемом режиме, равномерно и без гель-эффекта (рис. 25). Кривые молекулярно-массового распределения характеризуются унимодальным распределением и сдвигаются в область более высоких молекулярных масс с течением процесса (рис. 26). Значение параметра полидисперсности полученных образцов сополимеров не превышает 1.53. Отметим, что применение каталитической системы на основе Cu(0) приводит к

получению сополимеров АН-МА с ММ, несколько превышающими теоретические значения, что также может свидетельствовать о низкой эффективности инициирования.

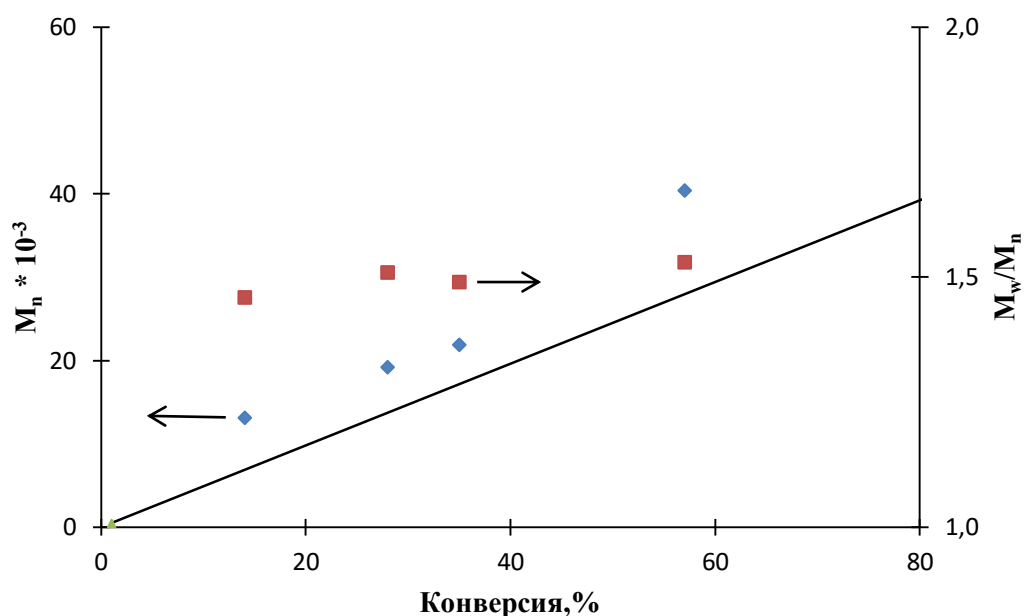


Рисунок 25. Зависимость ММ (M_n) и параметра полидисперсности образцов (M_w/M_n) от конверсии при сополимеризации АН-МА. $[АН] : [МА] = 1 : 0,04$ (мол.). Сплошная линия – теоретические значения ММ. $[АН] : [CuBr] : [EBiB] : [bpy] = 900 : 0,24 : 1 : 9$ (мол.).

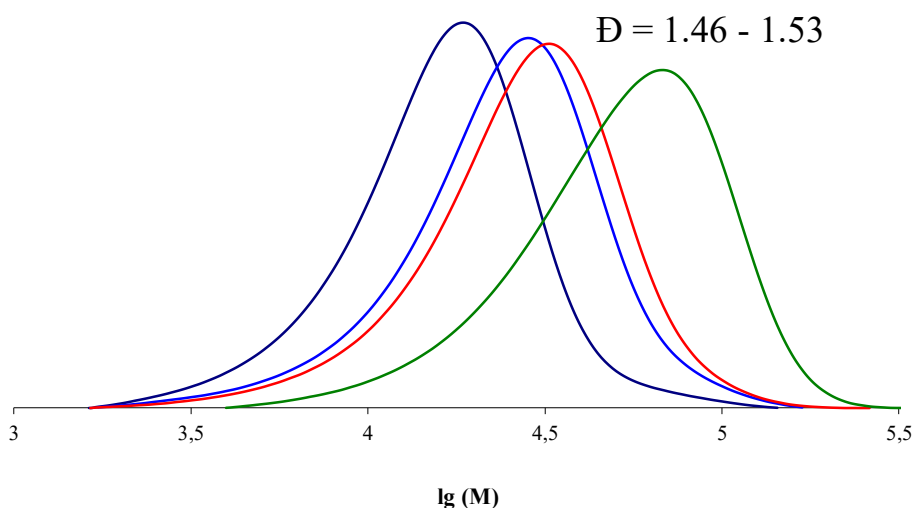


Рисунок 26. Кривые ММР сополимеров АН-МА, полученных при содержании МА в мономерной смеси равном 4 мол. %. $[АН] : [CuBr] : [EBiB] : [bpy] = 900 : 0,24 : 1 : 9$ (мол.).

Одной из стадий производства углеродного волокна является его термоокислительная стабилизация, проходящая при температуре около 200-400 °С и приводящая к образованию полисопряженных структур [132, 133]. Данный процесс является экзотермическим, а выделяющаяся при этом энергия может привести к перегреву образцов и появлению дефектов в их структуре. В связи с этим, важной задачей, решение которой необходимо для получения высококачественного углеволокна, является сглаживание температурного эффекта и уменьшение температуры процесса. Вводимые в структуру сополимера акрилонитрила звенья других мономеров позволяют сглаживать тепловой эффект реакции, возникающей при термической обработке ПАН-прекурсора на воздухе. С целью установления влияния добавок метилакрилата на процесс окисления ПАН-прекурсора был проведен сравнительный анализ поведения гомополимера акрилонитрила и его сополимеров с метилакрилатом при нагревании на воздухе. Результаты проведенных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) измерений представлены в таблице 6 и на рисунке 27.

Таблица 6. Результаты исследования образцов (со)полимеров АН методом ДСК.

Образец	Содержание МА в мономерной смеси, мол. %	M_n	$T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$
ПАН	0	24200	292
ПАН-МА	2	23500	282
ПАН-МА	4	21950	284
ПАН-МА	8	20500	294

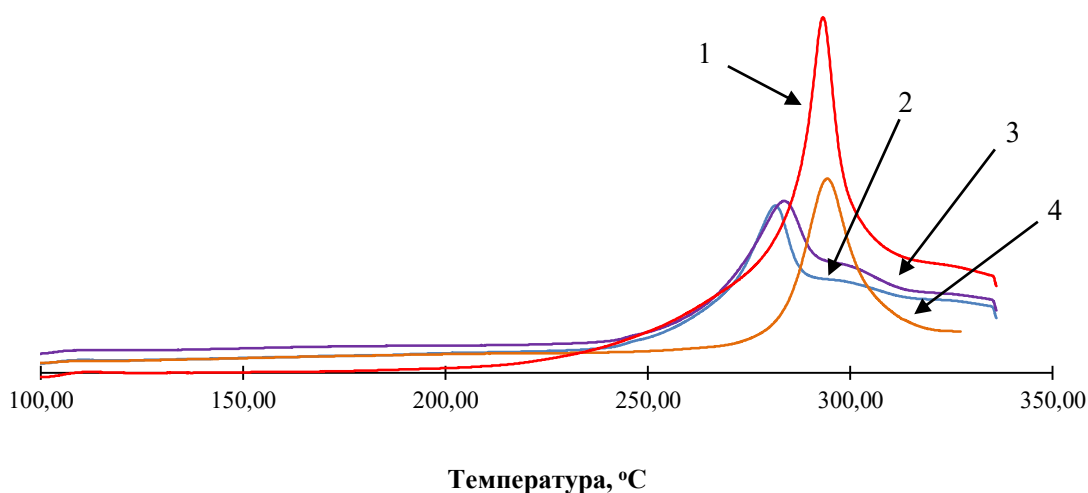


Рисунок 27. Кривые ДСК зарегистрированные для гомополимера АН (1) и сополимеров АН-МА (2 - 2 мол. % МА; 3 – 4 мол. % МА; 4 – 8 мол. % МА).

Как следует из приведенных на рисунке 27 кривых ДСК, введение метилакрилата в систему в качестве сомономера, снижает интенсивность выделения тепла в процессе термообработки. Отметим, что повышение исходной концентрации метилакрилата до 8 мол. % приводит к увеличению интенсивности теплового потока и температуры максимума пика кривой ДСК до 295 °C. Считается, что метилакрилат не проводит инициирование процесса циклизации [134], однако добавление небольшого количества данного сомономера позволяет снизить наблюдаемый экзотермический эффект. Подобные результаты были получены и в других исследовательских группах [135, 136]. Возможным объяснением влияния метилакрилата на реакцию циклизации может быть нарушение упорядоченности цепи полимера и увеличение свободного объема, что должно приводить к замедлению реакции образования лестничноподобных структур (см. рис. 18) и снижению максимума соответствующего сигнала [136]. При повышении концентрации МА происходит уменьшение длины полиакрилонитрильных сегментов, что ограничивает область роста реакции циклизации и приводит к повышению экзотермичности процесса. Таким образом, введение 2-4 мольных процентов метилакрилата обеспечивает равномерную

термообработку ПАН-прекурсора и снижает вероятность перегрева образца, что должно положительно сказаться на качестве УВ.

2.3. Сополимеризация акрилонитрила с акриламидом

В качестве компонента, облегчающего переработку ПАН-прекурсора в углеволокно, может использоваться и акриламид. С целью определения оптимальных условий получения сополимеров акрилонитрила с акриламидом была исследована сополимеризация указанных мономеров в присутствии трех различных каталитических систем на основе бромиды меди (I). Первая из них содержит 2,2'-бипиридил в роли лиганда и глюкозу в качестве восстановителя. Вторая и третья основаны на тетрадентантных азотсодержащих лигандах ТПМА и Me₆TREN в сочетании с нольвалентной медью как восстановителем. Результаты сравнительных экспериментов по полимеризации сведены в таблице 7.

Таблица 7. Результаты сополимеризации акрилонитрила с акриламидом с использованием различных каталитических систем. Растворитель – ДМСО. Время реакции - 25 ч.

[АН] : [CuBr] : [EBiB] : [bpy(ТПМА)(Me₆TREN)] = 900 : 0,24 : 1 : 9(2,4)(2,4) (мол.).

Т, °С	Лиганд	Восстановитель	Конверсия, %	M _n	M _w	M _{th}	M _w /M _n
60	bpy	C ₆ H ₁₂ O ₆	14	7500	11300	6800	1.51
80	ТПМА	Cu(0)	25	17600	36800	12200	2.08
60	Me ₆ TREN	Cu(0)	55	33800	72900	27000	2.15

Из представленных в таблице 7 данных следует, что наиболее высоких значений степени превращения мономера и среднечисленных молекулярных масс можно добиться при проведении сополимеризации в присутствии системы на основе CuBr(I) и Me₆TREN, что хорошо соотносится с данными, приведенными в литературном обзоре. В то же время высокая активность каталитической системы, приводящая к высоким выходам полимера за определенный промежуток времени, оборачивается уменьшением степени контроля над процессом, проявляющейся в достаточно широком молекулярно-массовом распределении.

В случае использования каталитических систем на основе пиридиновых лигандов наблюдаются существенно более низкие выходы сополимеров. Причиной более низкой скорости сополимеризации акрилонитрила с акриламидом в присутствии указанных систем может служить различие в энергиях разрыва связи C-Br, в случаях, если на конце «спящей» цепи находится звено акрилонитрила или акриламида. В случае, нахождения на конце «спящей» цепи звена акриламида, восстанавливающей способности комплексов меди с bpu и ТПМА недостаточно для разрыва данной связи. Это приводит к постепенному затуханию процесса полимеризации.

Значения молекулярных масс, полученных образцов несколько выше теоретически рассчитанных. Данное явление можно объяснить гибелью части активных радикальных частиц на начальных стадиях процесса за счет бимолекулярного обрыва.

Рассчитанное на основании проведенного методом ЯМР анализа образца сополимера акрилонитрила с акриламидом содержание звеньев акриламида в структуре сополимера находится на уровне 7 % (рис. 28), что существенно больше доли акриламида в исходной смеси мономеров количестве (2 мольных процента). Более высокое содержание акриламида в сополимере по сравнению с мономерной смесью может быть объяснено его более высокой активностью в процессе сополимеризации. Так резонансный параметр (Q) акриламида в схеме Алфея-Прайса, отражающий степень сопряжения заместителя с реакционным центром, в два раза выше значения для акрилонитрила, что позволяет говорить о более высокой активности акриламида в процессе сополимеризации [137]. В то же время, более высокое значение энергии связи C-Br, в случае наличия на конце растущей полимерной цепи акриламида, может приводить к замедлению и затуханию сополимеризации в рассматриваемых условиях.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод о том, что система на основе бромида меди (I) в сочетании с Me₆TREN является наиболее перспективной с точки зрения проведения процесса до глубоких степеней превращения среди рассмотренных. В то же время, относительно низкий уровень

контроля над процессом сополимеризации свидетельствует о необходимости поиска более эффективных систем и условий протекания процесса.

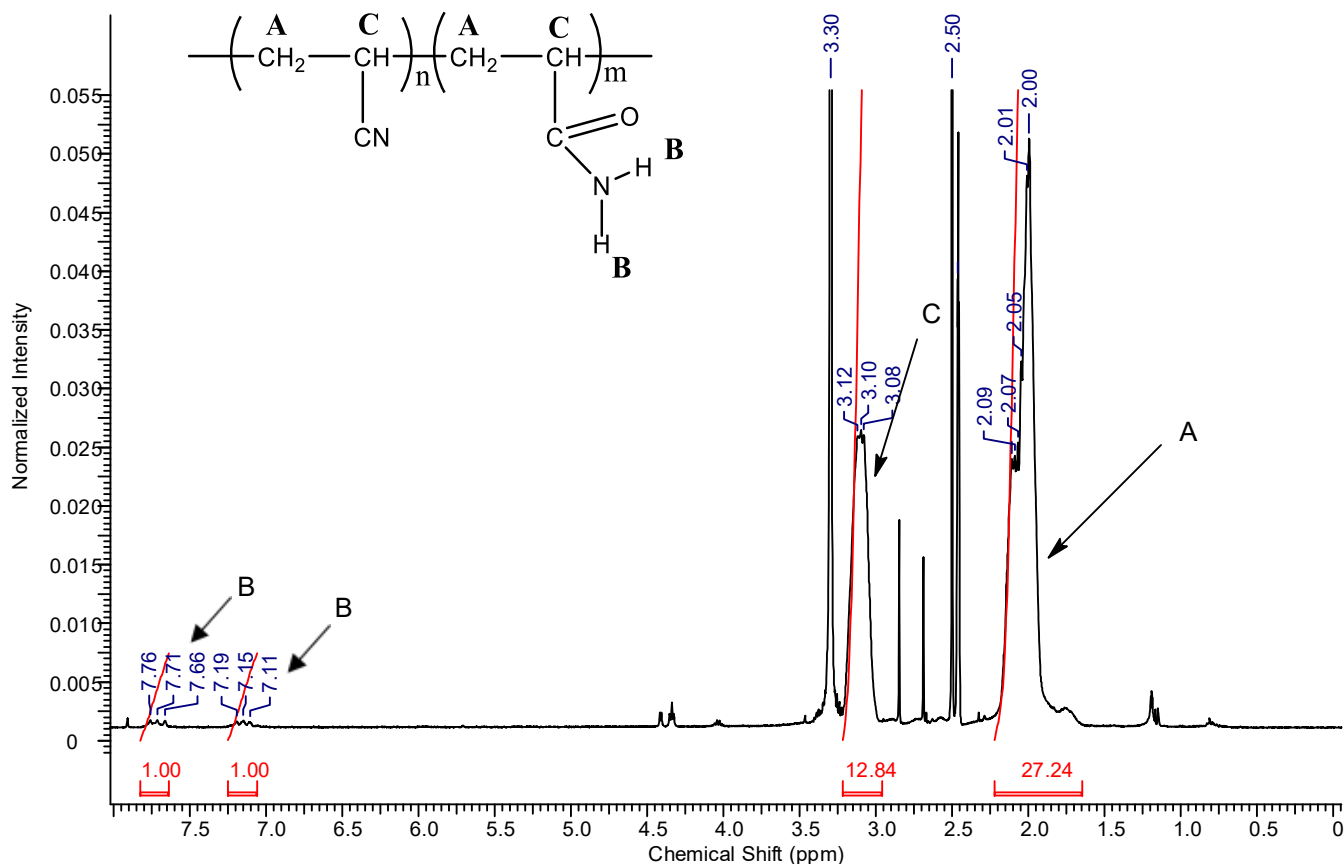


Рисунок 28. ^1H -ЯМР спектр сополимера АН-АМ. $[\text{АН}] : [\text{АМ}] = 1 : 0,02$ (мол.). Растворитель - DMCO-D_6 . $[\text{АН}] : [\text{CuBr}] : [\text{EBiB}] : [\text{Me}_6\text{TREN}] = 900 : 0,24 : 1 : 2,4$ (мол.).

Проведенное калориметрическое исследование влияния введения акриламида как сомономеров на экзотермический эффект, возникающий при окислении полиакрилонитрильного прекурсора, свидетельствует о том, что добавление АМ в систему в рассматриваемых концентрациях оказывает заметное влияние как на температуру начала процесса циклизации, так и на общую теплоту процесса (табл. 8). Сравнение тепловых эффектов, наблюдаемых при окислении гомополимера акрилонитрила и его сополимера, свидетельствует о том, что введение акриламида в сополимеризацию приводит к снижению температуры, при которой наблюдается максимум экзотермического эффекта относительно температуры, характерной для гомополимера акрилонитрила. При этом для

образца сополимера характерна более низкая температура начала окислительного экзотермического процесса по сравнению с гомополимером (рис. 29).

Таблица 8. Результаты исследования образцов (со)полимеров АН методом ДСК.

Образец	Содержание АМ в мономерной смеси, мол. %	M_n	$T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$
ПАН	0	21200	292
ПАН-АМ	2	16100	271

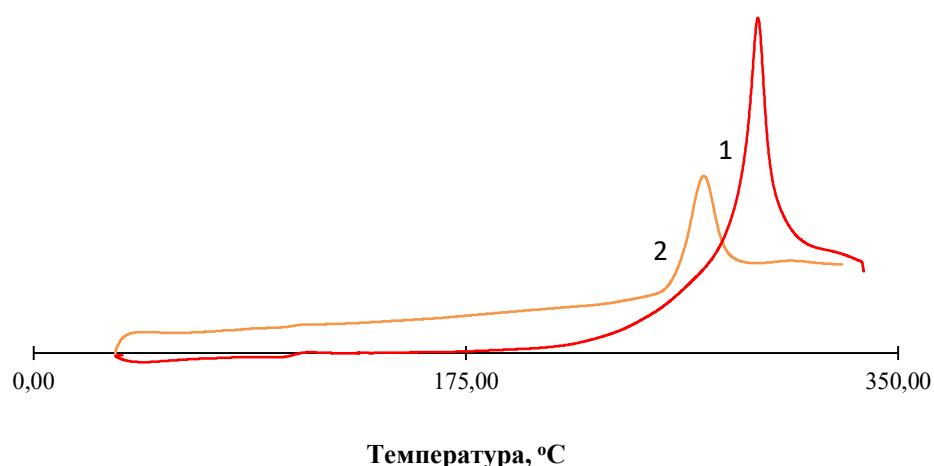


Рисунок 29. Кривые ДСК зарегистрированные для гомополимера АН (1) и сополимера АН-АМ (2).

2.4. Сополимеризация акрилонитрила с производными акриловых эфиров двухатомных спиртов

2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) является важным функциональным мономером, который находит широкое применение в производстве контактных линз [138,139], а также используется как компонент композиций для доставки лекарств и основа гидрогелей для биомедицинских применений [140,141]. Наличие в молекуле мономера подвижного гидрофильного гидроксиэтильного фрагмента приводит к увеличению мягкости полимера и 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. В этом плане представилось интересным исследовать возможность

сополимеризации акрилонитрила с ГЭМА и изучить свойства получаемых сополимеров.

Исследование сополимеризации акрилонитрила с 2-гидроксиэтилметакрилатом проводилось под действием систем на основе бромида меди (I) и лигандов на основе пиридина в присутствии нольвалентной меди как восстановителя (табл. 9).

Таблица 9. Результаты экспериментов по сополимеризации акрилонитрила с 2-гидроксиэтилметакрилатом. Растворитель – ДМСО. $T = 60^{\circ}\text{C}$. Восстановитель – $\text{Cu}(0)$. $[\text{CuBr}] : [\text{EBiB}] : [\text{bpy} (\text{ТПМА})] : [\text{АН}] = 0,24 : 1 : 9(2,4) : 900$ (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 9 данных следует, что наиболее активной каталитической системой из рассматриваемых является система, содержащая ТПМА. Следует отметить, что полученные данные коррелируют с приведенной в литературном обзоре зависимостью активности комплекса от строения лиганда, согласно которой полимеризация в присутствии систем на основе ТПМА протекает с более высокой скоростью. Молекулярная масса 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 полимеризации. В то же время, скорость обоих процессов невысока, что

отражается в значении степени превращения мономера, которое не превышает 53 % за 100 часов.

Образование сополимера в ходе процесса было подтверждено методом спектроскопии ЯМР (рис. 30). Сигнал в области 1.9-2.2 ppm характерен для протонов метиленовых групп акрилонитрила и гидроксиэтилметакрилата. Сигнал в области 3.1 ppm характерен для протонов СН-группы звеньев акрилонитрила. Сигналы в области 2.6 и 4.0 ppm характерны для резонирующих протонов метиленовых групп гидроксиэтильного фрагмента 2-гидроксиэтилметакрилата. Смещение сигнала в более слабую область связано с дезэкранированием метиленовой группы вследствие близкого расположения карбонильной группы. Проведенный анализ сополимера АН-ГЭМА методом ЯМР показал, что 2-гидроксиэтилметакрилат входит в состав сополимера в количестве 5 %, тогда как исходное мольное содержание ГЭМА в мономерной смеси составляет два процента. Данная разница также может быть объяснена более высокой активностью гидроксиэтилметакрилата как мономера в сополимеризации с акрилонитрилом, что также подтверждается количественной схемой реакционной способности Алфея-Прайса.

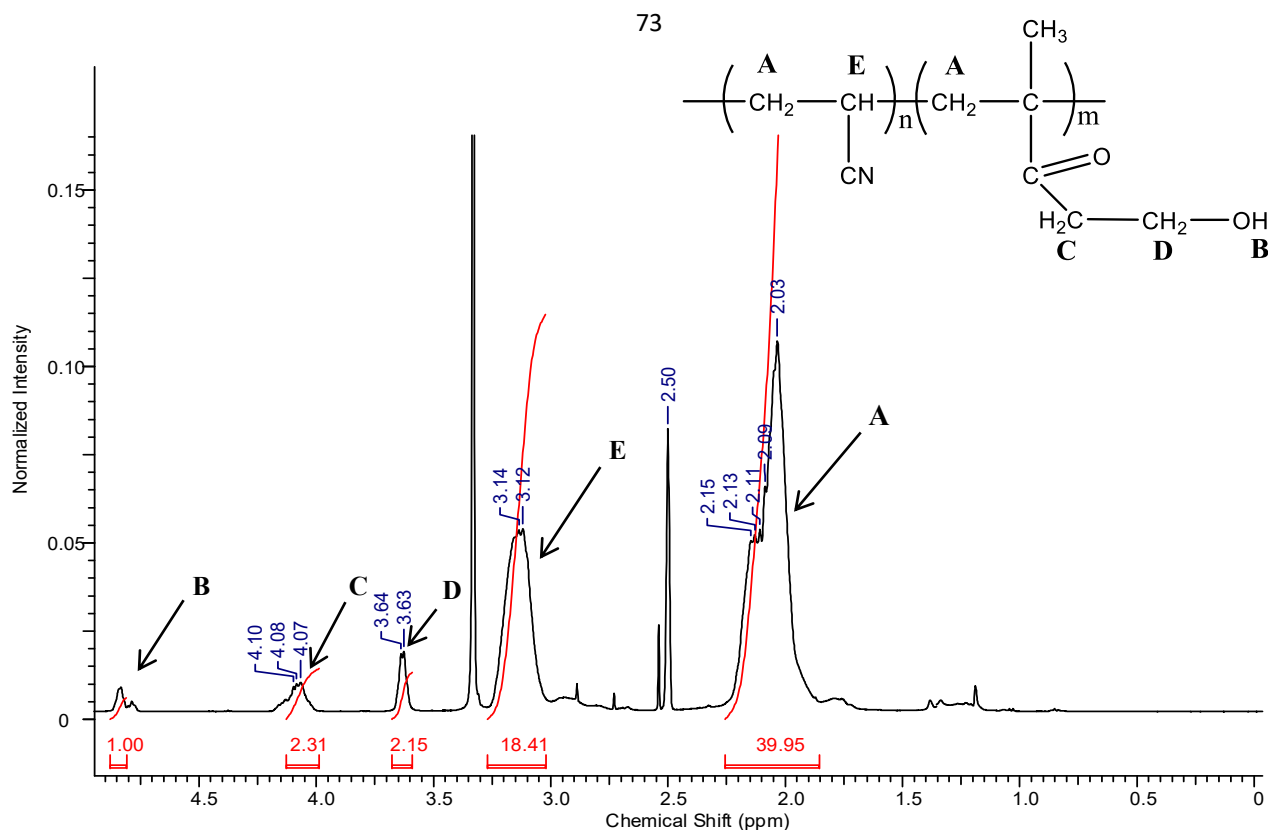


Рисунок 30. ^1H -ЯМР спектр сополимера АН-ГЭМА. $[\text{АН}] : [\text{ГЭМА}] = 1 : 0,02$ (мол.). Растворитель - DMSO-D_6 . $[\text{CuBr}] : [\text{EViB}] : [\text{ТПМА}] : [\text{АН}] = 0,24 : 1 : 2,4 : 900$ (мол.).

Согласно данным, полученным в результате калориметрических исследований образца сополимера акрилонитрила с 2-гидроксиэтилметакрилатом и представленным в таблице 10 и на рисунке 31, следует, что введение 2-гидроксиэтилметакрилата в рассматриваемых концентрациях приводит к снижению интенсивности теплового потока по сравнению с сигналом, характерным для гомополимера АН.

Таблица 10. Результаты исследования образцов (со)полимеров АН методом ДСК.

Образец	Содержание ГЭМА в мономерной смеси, мол. %	M_n	$T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$
АН	0	21200	292
АН-ГЭМА	2	23200	293

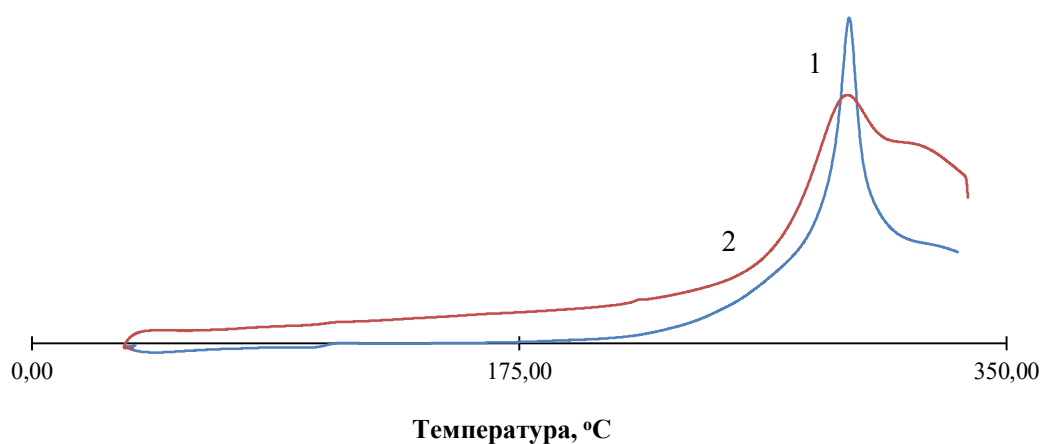


Рисунок 31. Кривые ДСК зарегистрированные в для гомополимера АН (1) и сополимера АН-ГЭМА (2).

Наряду с 2-гидроксиэтилакрилатом в качестве модифицирующего мономера, улучшающего характеристики ПАН-прекурсоров, был исследован гидроксипропилакрилат (ГПА). Сополимеризация АН с ГПА проводилась под действием системы на основе бромида меди (I) и ТПМА.

Полученные результаты позволяют утверждать, что каталитическая система на основе бромида меди (I) и ТПМА может быть использована и для синтеза сополимеров АН-ГПА. Процесс синтеза сополимеров ПАН-ГПА сопровождается ростом выхода полимера с течением процесса (рис. 32) и увеличением значения среднечисленной ММ с ростом конверсии в хорошем соотношении с теоретическими значениями (рис. 33), что характерно для контролируемой радикальной полимеризации. Кроме того, из представленных графиков следует, что процесс протекает равномерно и без автоускорения на высоких степенях превращения.

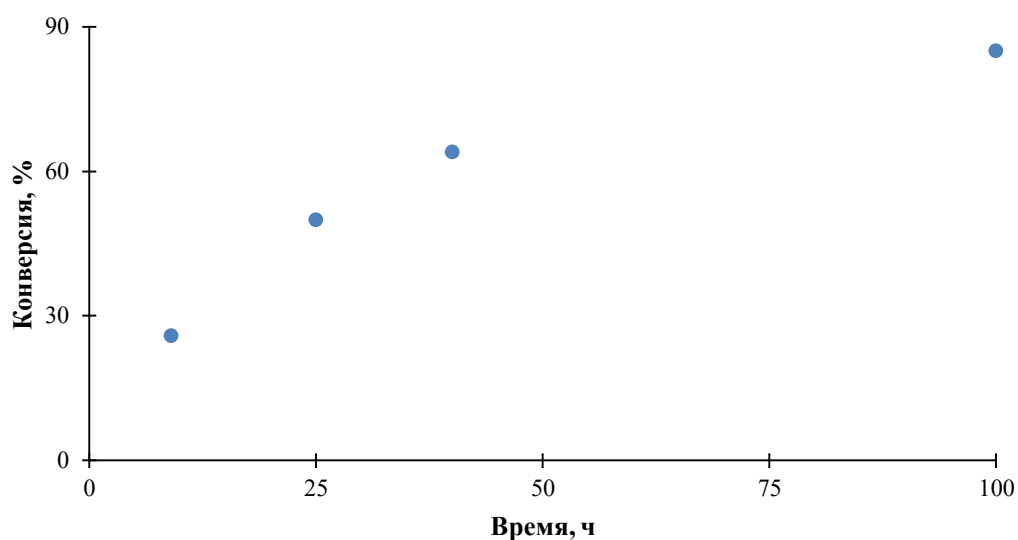


Рисунок 32. График зависимости конверсии от времени полимеризации АН с ГПА. $[АН] : [ГПА] = 1 : 0,02$ (мол.). $[CuBr] : [C_6H_{12}O_6] : [EBiB] : [ТПМА] : [АН] = 0,24 : 1,2 : 1 : 2,4 : 900$ (мол.).

В то же время, следует отметить наблюдаемое уширение молекулярно-массового распределения полученных образцов сополимеров с ростом конверсии (рис. 34), что может свидетельствовать о наличии побочных процессов.

Приведенные результаты калориметрических измерений свидетельствуют о том, что введение гидроксипропилакрилата, в количестве равном 2 мольных процента приводит к снижению температуры максимума пика циклизации и некоторому смещению кривой ДСК в низкотемпературную область (табл. 11, рис. 35) аналогично вводимому гидроксиэтилакрилату. Отметим, что для сополимера АН-ГПА теплота процесса незначительно отличается от образца ПАН.

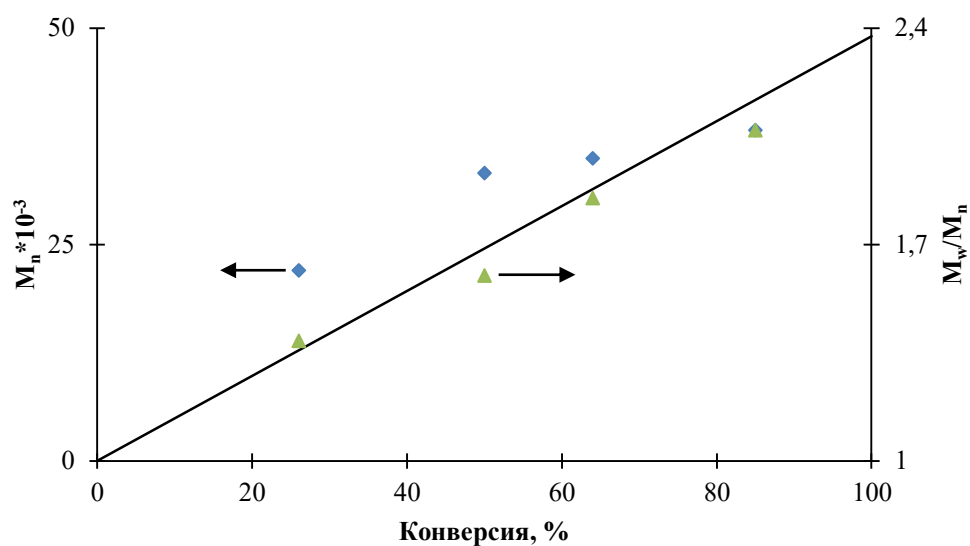


Рисунок 33. Зависимость ММ (M_n) и параметра полидисперсности образцов (M_w/M_n) от конверсии при сополимеризации АН с ГПА. $[АН] : [ГПА] = 1 : 0,02$ (мол.). Прямая линия – теоретически рассчитанное значение M_n . $[CuBr] : [C_6H_{12}O_6] : [EViB] : [ТПМА] : [АН] = 0,24 : 1,2 : 1 : 2,4 : 900$ (мол.).

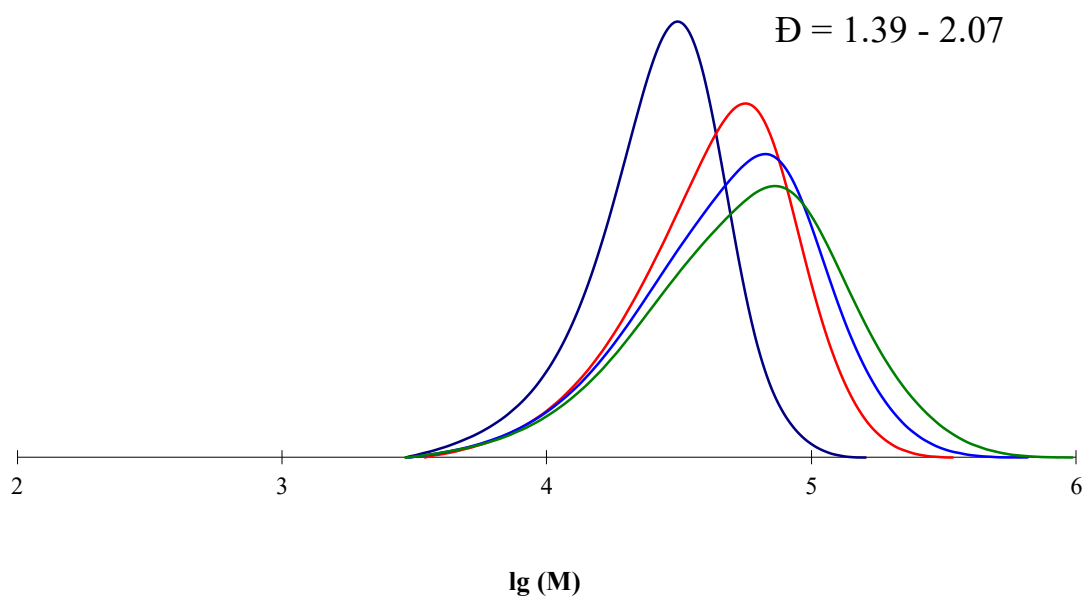
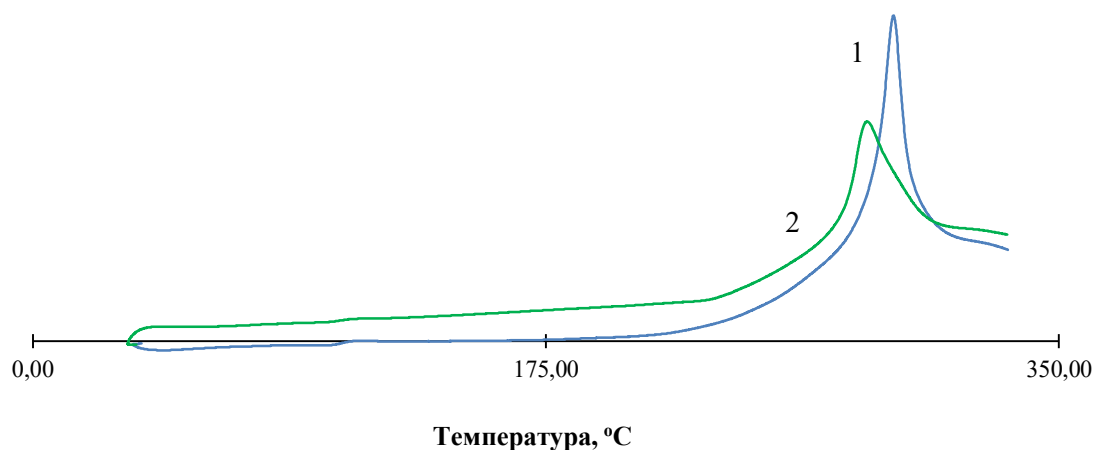


Рисунок 34. Кривые ММР сополимеров АН-ГПА, полученных при содержании ГПА в мономерной смеси равном 2 мол. %.

Таблица 11. Результаты исследования образцов (со)полимеров АН методом ДСК.

Образец	Содержание ГПА в мономерной смеси, мол. %	M_n	$T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$
ПАН	0	21200	292
ПАН-ГПА	2	22000	285

**Рисунок 35.** Кривые ДСК зарегистрированные в атмосфере аргона для гомополимера АН (1) и сополимера АН-ГПА (2).

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

Транс-изомер диметилового эфира этилендикарбоновой кислоты, или диметилфумарат, находит применение в медицине как компонент лекарств против кожных заболеваний, а также в качестве фунгицида [142]. Диметилмалеат, представляющий собой цис-изомер, является реакционноспособным диенофилом и находит применение в органическом синтезе, например, в качестве субстрата в реакции Дильса-Альдера [143]. Наличие в указанных соединениях двойной связи обуславливает их способность выступать в качестве мономеров в радикальной полимеризации, а присутствие сложноэфирных групп позволяет рассчитывать на то, что они наряду с метилакрилатом могут выступать в качестве мономеров, модифицирующих свойства ПАН-прекурсоров.

Осуществление сополимеризации акрилонитрила с диметилмалеатом проводили под действием каталитической системы на основе бромид меди (I) и ТПМА с глюкозой в качестве восстановителя. Результаты, полученные в ходе экспериментов, представлены в таблице 12.

Таблица 12. Результаты экспериментов по сополимеризации акрилонитрила с диметилмалеатом. $[АН] : [ДММ] = 1 : 0,08$ (мол.). $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель – ДМСО. $[CuBr] : [E\dot{B}iV] : [C_6H_{12}O_6] : [ТПМА] : [АН] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.).

Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_w	M_{th}	M_w/M_n
$[Cu(I)] : [C_6H_{12}O_6] = 1 : 5$					
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
$[Cu(I)] : [C_6H_{12}O_6] = 1 : 10$					
9	20	14800	19200	9800	1.29
25	40	25500	34000	19600	1.33
40	55	33300	46500	27000	1.40
100	65	41500	65800	32300	1.58

Протекание сополимеризации сопровождается линейной зависимостью логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей от времени, что свидетельствует о постоянстве концентрации радикалов и является одним из признаков контролируемого процесса (рис. 36). Наряду с этим наблюдается рост молекулярной массы полученных образцов с конверсией при сохранении коэффициентов полидисперсности не выше 1.6. Увеличение вводимого количества глюкозы как восстановителя не оказывает влияния на протекание процесса и молекулярно-массовые характеристики полученных образцов сополимеров.

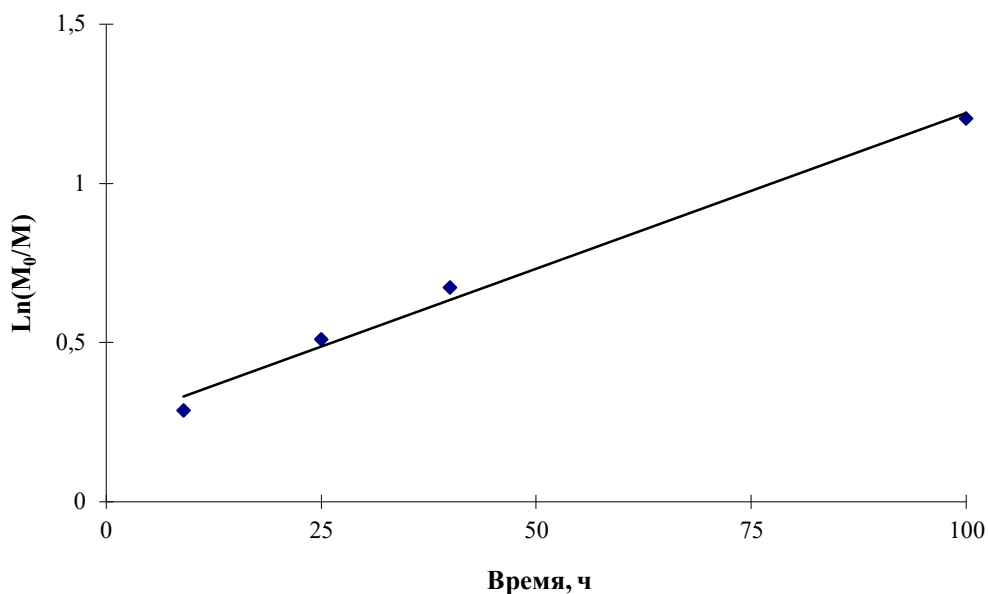


Рисунок 36. Зависимость $\ln(M_0/M)$ от времени при сополимеризации АН с ДММ. $[АН] : [ДММ] = 1 : 0,08$ (мол.). $[CuBr] : [EBiB] : [C_6H_{12}O_6] : [ТПМА] : [АН] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.).

Как было указано выше, сополимеры, пригодные для переработки в качественное углеродное волокно должны характеризоваться высоким значением молекулярной массы. Методы контролируемой радикальной полимеризации позволяют задавать значение молекулярной массы получаемого полимера за счет варьирования соотношения между концентрациями мономера и инициатора. Показано, что уменьшение концентрации инициатора при проведении сополимеризации акрилонитрила с диметилмалеатом позволяет получать образцы с более высокой молекулярной массой. Были получены образцы сополимеров с молекулярной массой более 70 кДа, что делает их перспективным сырьем для переработки в углеродное волокно. Снижение концентрации инициатора и, как следствие, числа растущих цепей приводит к небольшому снижению скорости, что отражается в снижении выхода полимера за установленное время. Молекулярная масса полученных образцов незначительно превышает теоретически рассчитанную (табл. 13), что в совокупности с низкими коэффициентами полидисперсности говорит о хорошей степени контроля над процессом в рассматриваемых условиях.

Таблица 13. Результаты экспериментов по сополимеризации акрилонитрила с диметилмалеатом. Растворитель – ДМСО, $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{АН}] : [\text{ДММ}] = 1 : 0,08$ (мол.). $[\text{CuBr}] : [\text{EBiB}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{ТПМА}] : [\text{АН}] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.).

№	$[\text{АН}] : [\text{EBiB}]$	Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_w	M_{th}	M_w/M_n
1	1 : 0,001	100	70	44400	70500	34300	1.59
2	1 : 0,0005		62	78200	117800	60700	1.51

Изменение исходного мольного количества диметилмалеата не оказало существенного влияния на молекулярно-массовые характеристики образцов и на кинетику процесса в целом. Как показано в таблице 14, процесс сополимеризации также носит контролируемый характер, что отражено в линейном увеличении молекулярной массы с конверсией, а также достаточно узком молекулярно-массовым распределении полученных образцов сополимеров.

Таблица 14. Результаты экспериментов по сополимеризации акрилонитрила с диметилмалеатом. $[\text{АН}] : [\text{ДММ}] = 1 : 0,04$ (мол.). $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{CuBr}] : [\text{EBiB}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{ТПМА}] : [\text{АН}] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.).

Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_w	M_{th}	M_w/M_n
9	21	14400	18600	10300	1.29
25	45	27500	36700	22000	1.34
40	60	35700	50600	29400	1.42
100	66	41400	67600	32300	1.63

Для оценки влияния инициатора на эффективность инициирования сополимеризации и молекулярно-массовые характеристики образцов сополимеров АН-ДММ была проведена полимеризация в присутствии четыреххлористого углерода, взятого в том же количестве, что и этил-2-бромизообутират. Кроме того, проведение процесса в присутствии данного инициатора представлялось интересным с точки зрения рассмотрения влияния присутствия в полимеризационной системе двух различных атомов галогена на

молекулярно-массовые характеристики полимеров на основе акрилонитрила. Зависимость молекулярно-массовых характеристик от конверсии в присутствии EBiB и CCl_4 приведена на рисунке 37.

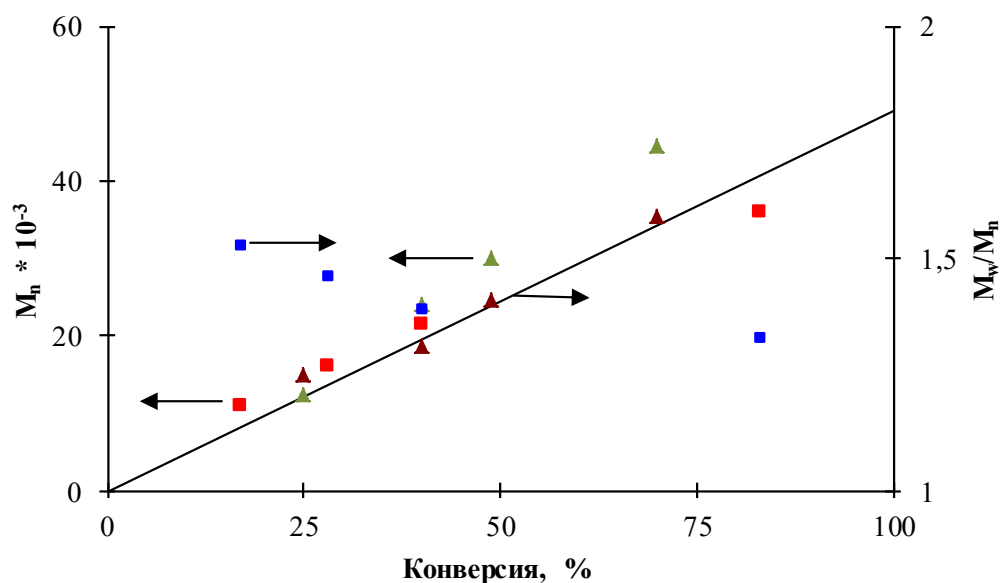


Рисунок 37. Зависимость ММ (M_n) и параметра полидисперсности образцов (M_w/M_n) от конверсии при сополимеризации АН с ДММ. $[\text{АН}] : [\text{ДММ}] = 1 : 0,08$ (мол.). ▲ — инициатор EBiB, ■ - инициатор CCl_4 . Прямая линия - теоретическая M_n . $[\text{CuBr}] : [\text{EBiB}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{ТПМА}] : [\text{АН}] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.).

Снижение значения параметра полидисперсности с конверсией и линейное увеличение значения молекулярной массы со степенью превращения являются ключевыми доказательствами того, что процесс полимеризации носит контролируемый характер. Значения молекулярной массы полученных образцов хорошо согласуются с теоретически рассчитанной, а их молекулярно-массовое распределение уже, чем при использовании бромсодержащего инициатора. Таким образом, применение четыреххлористого углерода в качестве инициатора является более перспективным в плане получения узкодисперсных сополимеров акрилонитрила с диметилмалеатом. Отметим, что начальная скорость сополимеризации, инициированной EBiB, несколько выше, чем при использовании четыреххлористого углерода, однако предельная конверсия чуть ниже (рис. 38).

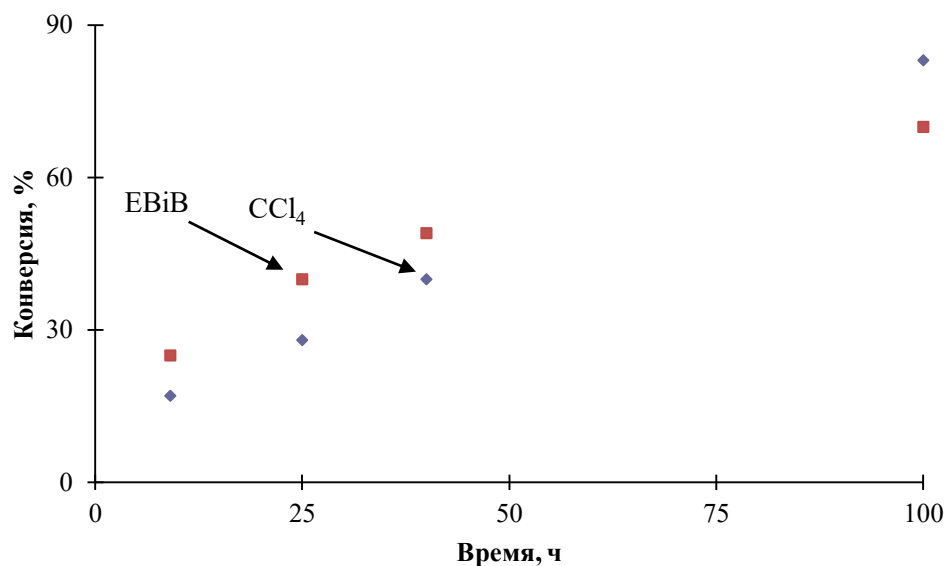


Рисунок 38. График зависимости конверсии от времени сополимеризации АН с ДММ в присутствии инициаторов различного строения. $[АН] : [ДММ] = 1 : 0,08$ (мол.). $[CuBr] : [I] : [C_6H_{12}O_6] : [ТПМА] : [АН] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.).

Для установления состава образующегося сополимера и подтверждения наличия звеньев диметилмалеата в составе сополимера полученные образцы были исследованы методом ядерного магнитного резонанса. Зарегистрированный 1H – ЯМР спектр представлен на рисунке 39.

Сигнал в районе 2,0-2,2 ppm характерен для протонов метиленовых групп акрилонитрила. Протоны метокси группы диметилмалеата дают сигнал в районе 3,6-3,7 ppm. Анализ интегральных интенсивностей свидетельствует о том, что содержание звеньев диметилмалеата в структуре сополимера находится на уровне 0,5 %, что существенно ниже его содержания в мономерной смеси. Полученное значение свидетельствует о недостаточной активности диметилмалеата как мономера. В то же время, определенный состав позволяет предполагать, что данные сополимеры могут быть применены в качестве ПАН-прекурсора.

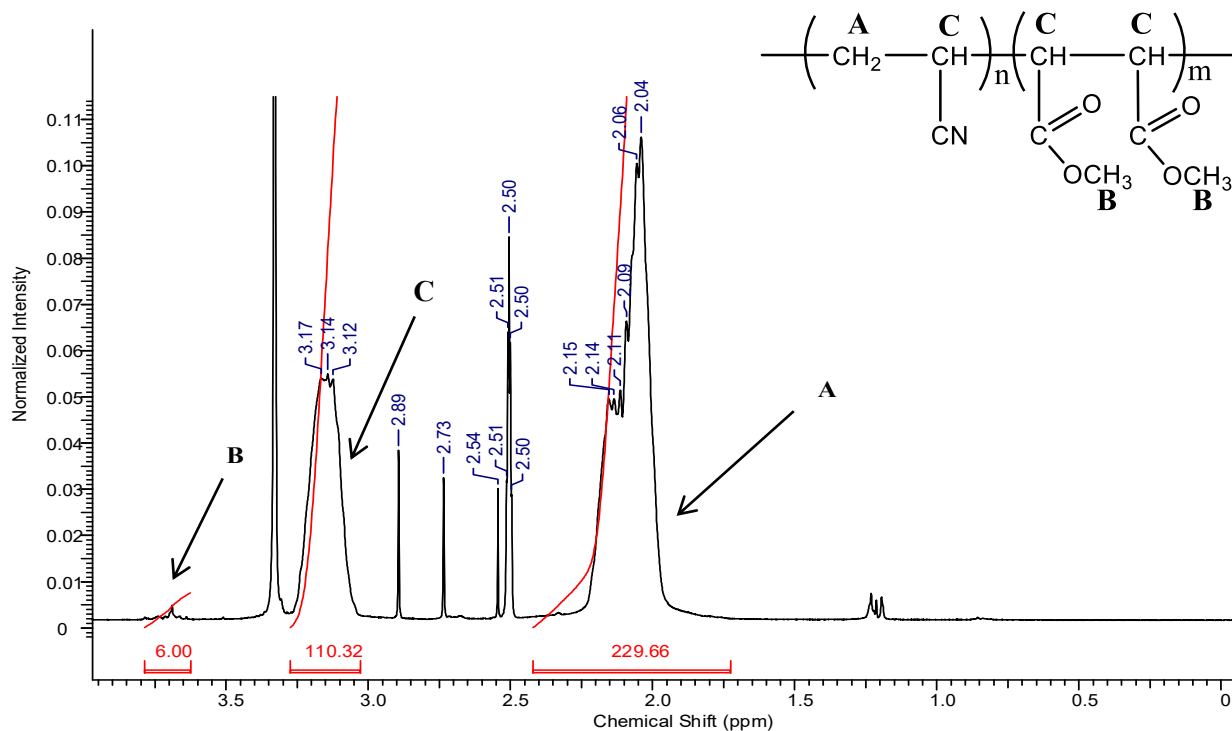


Рисунок 39. ^1H -ЯМР спектр сополимера АН-ДММ. $[\text{АН}] : [\text{ДММ}] = 1 : 0,08$ (мол.). Растворитель DMCO-D_6 . $[\text{CuBr}] : [\text{ТПМА}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{ТПМА}] : [\text{АН}] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.).

Проведенные исследования показали возможность использования каталитической системы на основе CuBr и ТПМА для проведения сополимеризации акрилонитрила с диметилфумаратом (табл. 15). Применение транс-изомера диметилового эфира этилендикарбоновой кислоты как сомономера приводит к замедлению процесса относительно рассмотренной выше сополимеризации акрилонитрила с диметилмалеатом в подобных условиях. Наряду с этим наблюдается ухудшение контроля над процессом с течением процесса сополимеризации, что отражено в уширении молекулярно-массового распределения полученных образцов.

Увеличение количества восстановителя в два раза привело к незначительному росту степени превращения мономера и некоторому приближению значений молекулярной массы образцов к теоретически рассчитанной, что отражено в таблице 15.

Таблица 15. Результаты экспериментов по сополимеризации акрилонитрила с диметилфумаратом. $[АН] : [ДМФ] = 1 : 0,08$ (мол.). $T = 60$ °С. Растворитель – ДМСО. $[CuBr] : [EBiB] : [C_6H_{12}O_6] : [ТПМА] : [АН] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.).

Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_w	M_{th}	M_w/M_n
$[Cu(I)] : [C_6H_{12}O_6] = 1 : 5$					
9	20	15400	21100	9800	1.37
25	21	19500	37900	10200	1.70
40	33	23000	39100	16200	1.94
100	45	27200	51300	23000	1.89
$[Cu(I)] : [C_6H_{12}O_6] = 1 : 10$					
9	30	14400	19300	14700	1.34
25	40	24500	38600	19600	1.58
40	50	27400	49300	24500	1.79
100	55	29800	55700	27000	1.87

Проведенный анализ полученных образцов сополимеров АН-ДМФ методом спектроскопии ЯМР показал, что содержание звеньев диметилфумарата в сополимере также мало и составляет около 1 % (рис. 40). В то же время, оно несколько больше, чем в рассмотренном выше случае сополимеризации с диметилмалеатом.

Рассчитанные относительные активности согласуются с указанными утверждениями (табл. 16). Значения относительной активности акрилонитрила превышает соответствующие величины для второго сомономер почти на два порядка. Подобные результаты наблюдались в случае проведения сополимеризации акрилонитрила с диэтилакрилатом и диэтилфумаратом методом классической радикальной полимеризации в присутствии ДАК в роли инициатора [144, 145].

Таблица 16. Состав сополимеров АН-ДММ и АН-ДМФ и определенные относительные активности мономеров.

Содержание АН в мономерной смеси, мол. %	Содержание АН в сополимере, мол. %	Конверсия, %	Метод Келена- Тюдоша		Метод Файнмана-Росса	
			r _{АН}	r ₂	r _{АН}	r ₂
ДММ						
80	98	5	18±3	0.3±0.1	26±8	0.13±0.1
60	98	2				
40	97	1				
20	93	1				
ДМФ						
80	98	5	12±5	0.3±0.1	16±4	0.18±0.03
60	96	2				
40	96	1				
20	94	1				

Разницу в процессах сополимеризации акрилонитрила с ДММ и ДМФ можно объяснить тем, что диметилфумарат, являясь транс-изомером, обладает большей устойчивостью как мономер. Кроме стабилизационных факторов, активность обоих мономеров зависит от стерических затруднений, возникающих в процессе присоединения радикала к активному центру растущей цепи.

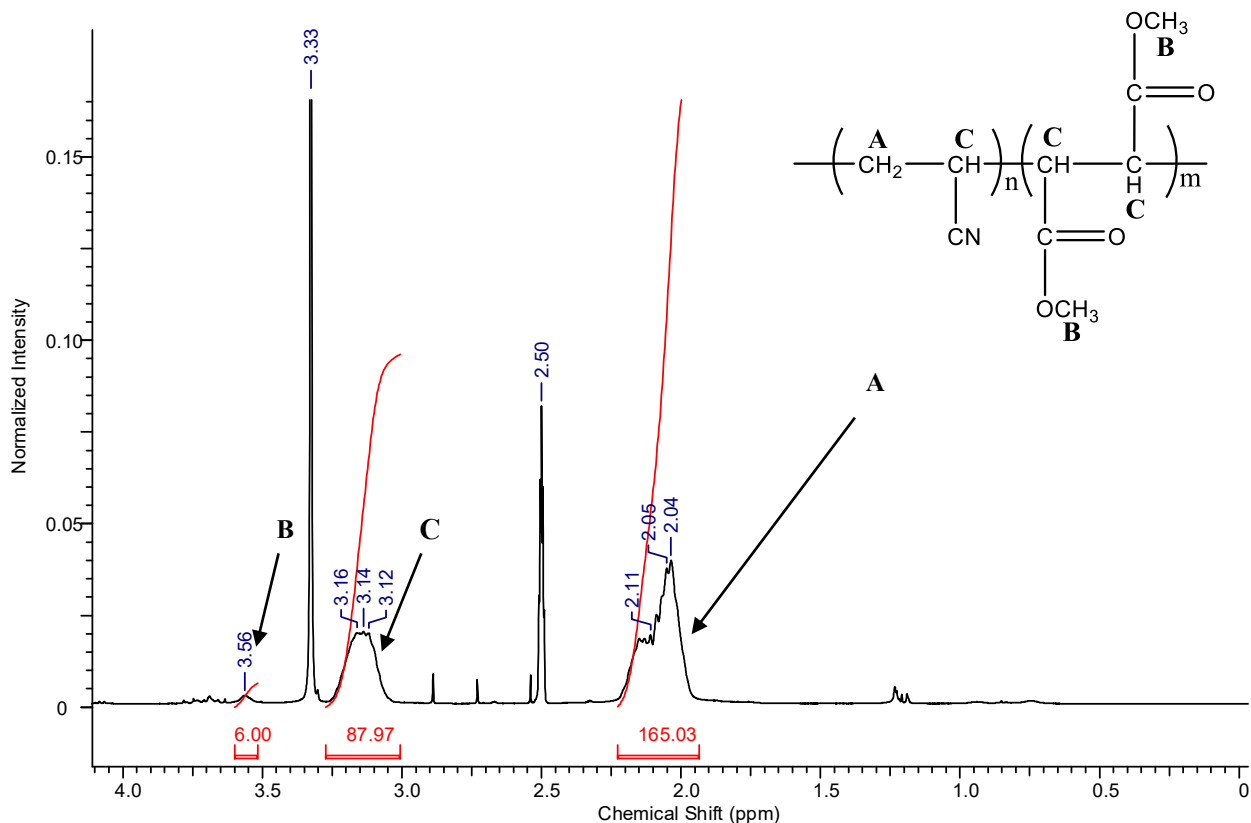


Рисунок 40. ^1H -ЯМР спектр сополимера АН-ДМФ. $[\text{АН}] : [\text{ДМФ}] = 1 : 0,08$ (мол.). Растворитель $\text{DMSO-}D_6$. $[\text{CuBr}] : [\text{EBiB}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{ТПМА}] : [\text{АН}] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.).

Несмотря на то, что содержание ДММ и ДМФ в сополимере достаточно мало, данные соединения оказывают заметное влияние на экзотермический эффекта, возникающего при термообработке ПАН-прекурсора (рис. 41).

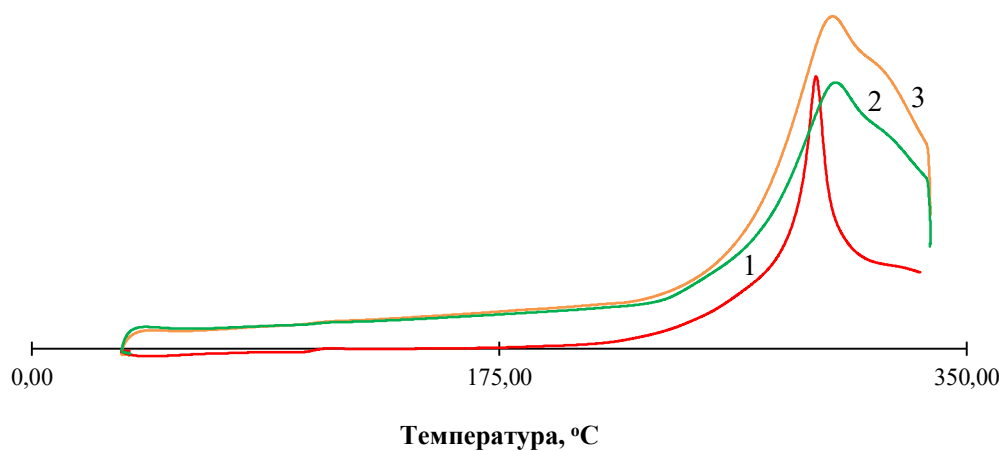


Рисунок 41. Кривые ДСК зарегистрированные для гомополимера АН (1) и сополимеров АН-ДММ (2) и АН-ДМФ (3).

Применение рассматриваемых соединений в качестве модифицирующих сомономеров приводит к увеличению интенсивности теплового потока, возникающего в процессе термической обработки образцов, и увеличению площади под кривой ДСК. Введение данных соединений в рассматриваемых концентрациях приводят к смещению температуры максимума кривой ДСК в область высоких температур (табл. 17). Исходя из полученных данных, можно утверждать, что применение ДММ и ДМФ в качестве сомономеров является нецелесообразным.

Таблица 17. Результаты исследования образцов (со)полимеров АН методом ДСК. $[АН] : [M_2] = 1 : 0,08$ (мол.).

Образец	M_n	$T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$
ПАН	21200	292
ПАН-ДММ	24100	299
ПАН-ДМФ	23000	299

2.6. Сополимеризация акрилонитрила с диметилowym эфиром итаконовой кислоты

На следующем этапе нашей работы было проведено исследование процесса сополимеризации между акрилонитрилом и диметилитаконатом (ДМИ) по механизму с переносом атома с целью получения узкодисперсных образцов сополимеров АН-ДМИ. Применение ненасыщенных эфиров карбоновых кислот, например, диметилитаконата, как сомономера, позволяет ускорить процесс циклизации и снизить температуру термоокислительной стабилизации [132,147].

Сополимеризацию акрилонитрила с диметилитаконатом (ДМИ) проводили при содержании последнего в мономерной смеси в количествах 2, 4 и 8 мол. % под действием системы на основе комплекса бромида меди (I) с ТПМА. Полученные результаты приведены в таблице 18.

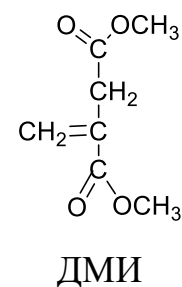


Таблица 18. Результаты экспериментов по сополимеризации акрилонитрила с диметилитаконатом. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель – ДМСО.

$[\text{CuBr}] : [\text{EBiB}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{ТПМА}] : [\text{АН}] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.).

Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_w	M_{th}	M_w/M_n
[АН] : [ДМИ] = 1 : 0,02 (мол.)					
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
[АН] : [ДМИ] = 1 : 0,04 (мол.)					
9	14	7900	10500	6800	1.33
25	27	14900	20800	13200	1.39
40	41	23000	33500	20100	1.46
100	56	31200	61700	27400	1.98
[АН] : [ДМИ] = 1 : 0,08 (мол.)					
9	14	7400	9800	6800	1.31
25	23	12300	16700	11200	1.35
40	33	16400	24200	16200	1.47
100	57	27500	56500	27900	2.05

Наблюдаемый линейный рост среднечисленной молекулярной массы с ростом конверсии, достаточно узкое ММР и хорошая корреляция полученных значений ММ с теоретическими рассчитанными значениями однозначно свидетельствуют о контролируемом характере процесса сополимеризации. Линейный вид кинетической зависимости в полулогарифмических координатах, приведенный на рисунке 42, свидетельствует о постоянной концентрации активных центров на протяжении всего процесса. Увеличение концентрации ДМИ в мономерной смеси приводит к замедлению процесса и ухудшению

степени контроля над ним, что заметно по снижению выхода полимера за установленное время и увеличению параметра полидисперсности образцов.

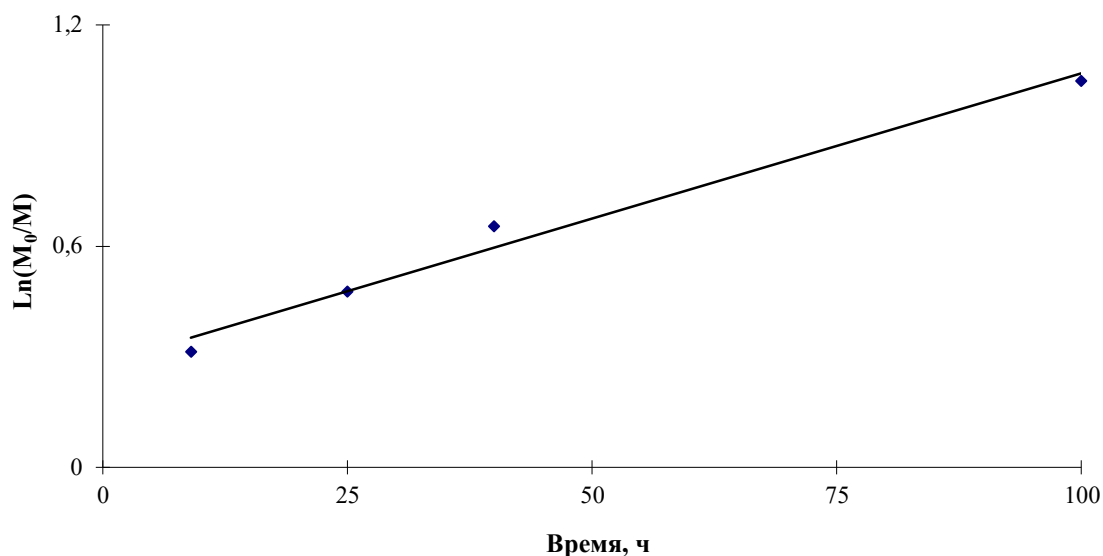


Рисунок 42. Зависимость $\ln(M_0/M)$ от времени при сополимеризации АН с ДМИ. $[АН] : [ДММ] = 1 : 0,02$ (мол.). $[CuBr] : [EViB] : [C_6H_{12}O_6] : [ТПМА] : [АН] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.).

Наряду с EViB в качестве инициатора полимеризации был исследован и четыреххлористый углерод. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунках 43 и 44.

Применение четыреххлористого углерода в роли источника радикалов практически не повлияло на молекулярно-массовые характеристики синтезируемых образцов ПАН-ДМИ по сравнению с процессом, протекающим в присутствии EViB. Отметим, что на глубоких степенях превращения наблюдается более узкое молекулярно-массовое распределение полученных образцов. В то же время, начальная скорость процесса сополимеризации выше при использовании EViB в качестве инициатора.

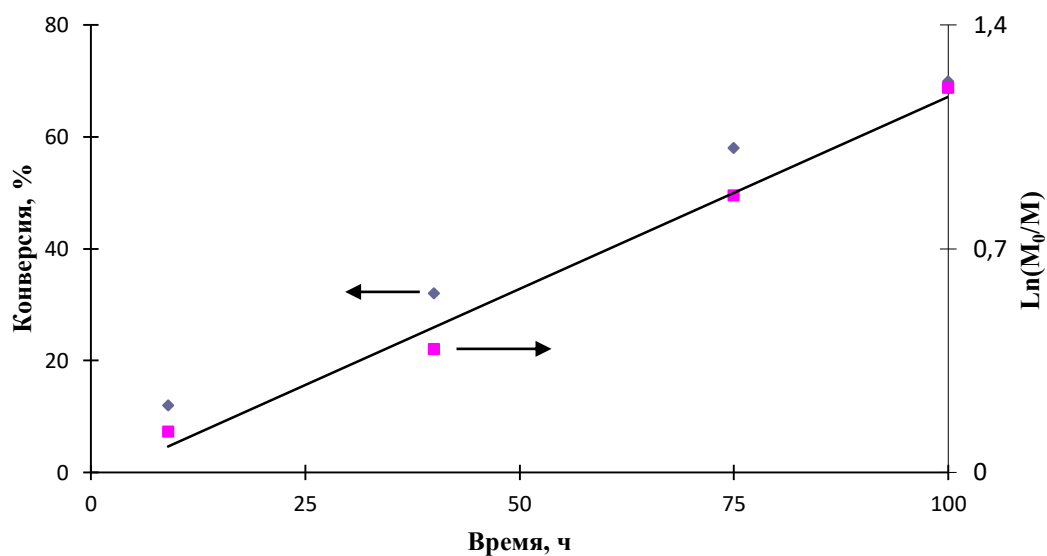


Рисунок 43. Зависимость конверсии и $\ln(M_0/M)$ от времени при сополимеризации АН с ДМИ. $[АН] : [ДМИ] = 1 : 0,02$ (мол.). $[CuBr] : [CCl_4] : [C_6H_{12}O_6] : [ТПМА] : [АН] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.).

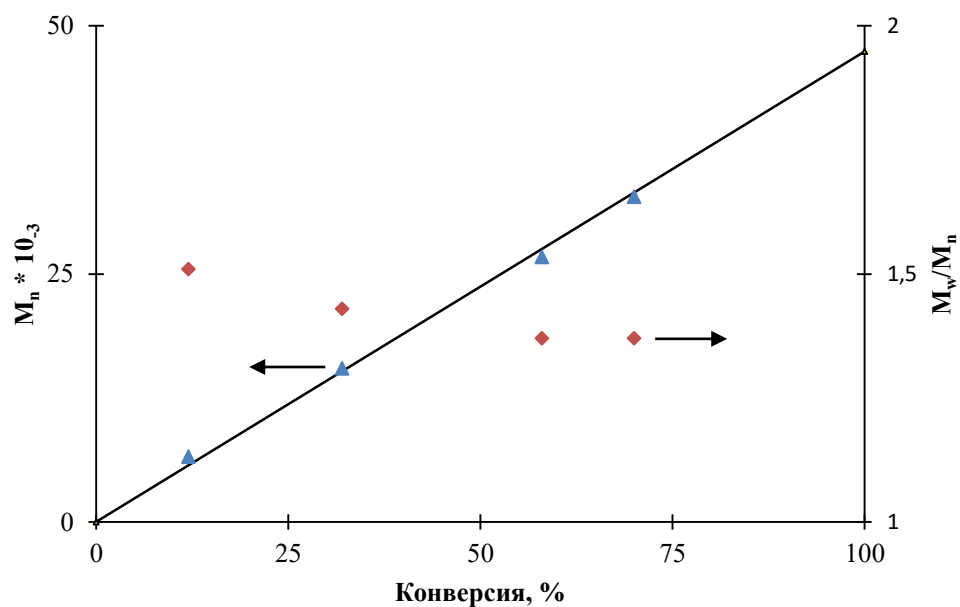


Рисунок 44. Зависимость ММ (M_n) и параметра полидисперсности образцов (M_w/M_n) от конверсии при сополимеризации АН с ДМИ. $[АН] : [ДМИ] = 1 : 0,02$ (мол.). Прямая линия - теоретическая M_n . $[CuBr] : [CCl_4] : [C_6H_{12}O_6] : [ТПМА] : [АН] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.).

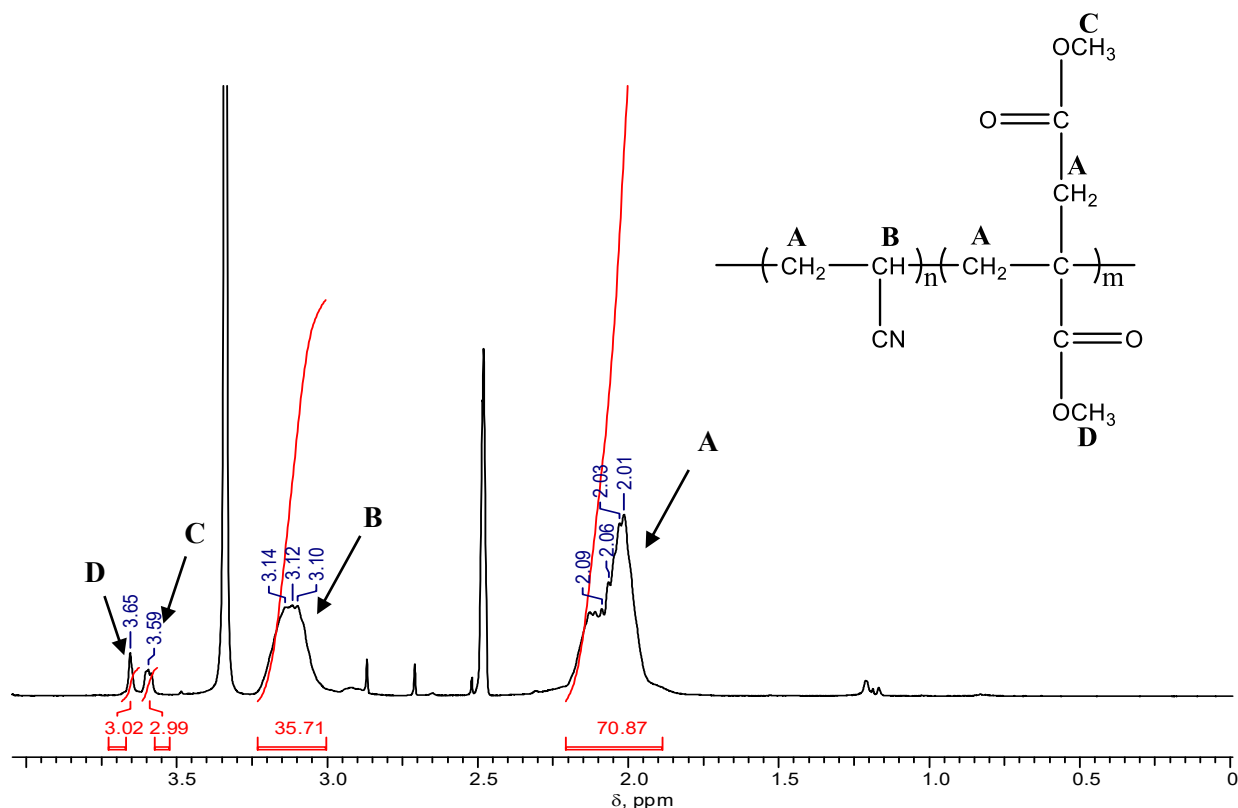


Рисунок 45. ^1H -ЯМР спектр сополимера АН-ДМИ. $[\text{АН}] : [\text{ДМИ}] = 1 : 0,02$ (мол.). Растворитель DMCO-D_6 . $[\text{CuBr}] : [\text{EBiB}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{ТПМА}] : [\text{АН}] = 0,24 : 1 : 1,2 : 2,4 : 900$ (мол.).

Анализ полученных образцов ПАН-ДМИ методом ЯМР спектроскопии подтвердил вхождение звеньев ДМИ в структуру сополимера. ^1H -ЯМР спектр сополимера ПАН-ДМИ представлен на рисунке 45. Сигналы протонов двух групп ---OCH_3 проявляются в виде двух отдельных сигналов или одного уширенного при 3.4-3.6 ppm. Протоны метиленовой группы полимерной цепи и ДМИ дают сигнал в интервале 2.0-2.1 ppm, а протоны группы ---CH – при 3.1 ppm.

Как было отмечено ранее, с увеличением исходной концентрации ДМИ в мономерной смеси наблюдается снижение скорости процесса с точки зрения выхода сополимера за установленное время. В то же время состав сополимера, определенный в результате анализа интегральных интенсивностей ^1H -ЯМР-спектров сополимера близок к составу мономерной смеси (табл. 19). В ряде случаев полученный сополимер обогащен звеньями ДМИ относительно состава мономерной смеси. Было показано, что ДМИ является более активным мономером, чем АН.

Таблица 19. Состав сополимеров АН-ДМИ и относительные активности мономеров.

Содержание АН в мономерной смеси, мол. %	Содержание АН в сополимере, мол. %	Конверсия, %	Келен-Тьюдош		Файнман-Росс	
			$r_{АН}$	$r_{ДМИ}$	$r_{АН}$	$r_{ДМИ}$
80	75	6	0.8±0.3	1.2±0.4	0.9±0.3	1.2±0.2
60	56	4				
40	41	3				
20	17	2				

Для оценки влияния звеньев ДМИ на экзотермический эффект, возникающий в процессе термообработки сополимера, полученные образцы были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (табл. 20, рис. 46).

Таблица 20. Результаты исследования образцов (со)полимеров АН методом ДСК.

Образец	M_n	$T_{пик}, ^\circ C$
ПАН	21200	292
ПАН-ДМИ(2 мол. %)	20200	279
ПАН-ДМИ(4 мол. %)	23000	283
ПАН-ДМИ(8 мол. %)	16400	271

Показано, что введение диметилитаконата в количестве равном всего 2 мол. % в мономерную смесь позволяет проводить более равномерную термообработку образца и снизить общий тепловой эффект процесса циклизации, по сравнению с результатами, полученными для чистого ПАН. Кроме того, сам экзотермический процесс начинает протекать при более низких температурах. Увеличение концентрации диметилитаконата в мономерной смеси до 4 мол. % приводит к получению сополимеров, характеризующихся более высокой интенсивностью теплового потока в процессе термической стабилизации. Введение 8 мольных

процентов диметилитаконата отражается на смещении температуры начала циклизации в низкотемпературную область и снижением общего теплового эффекта реакции.

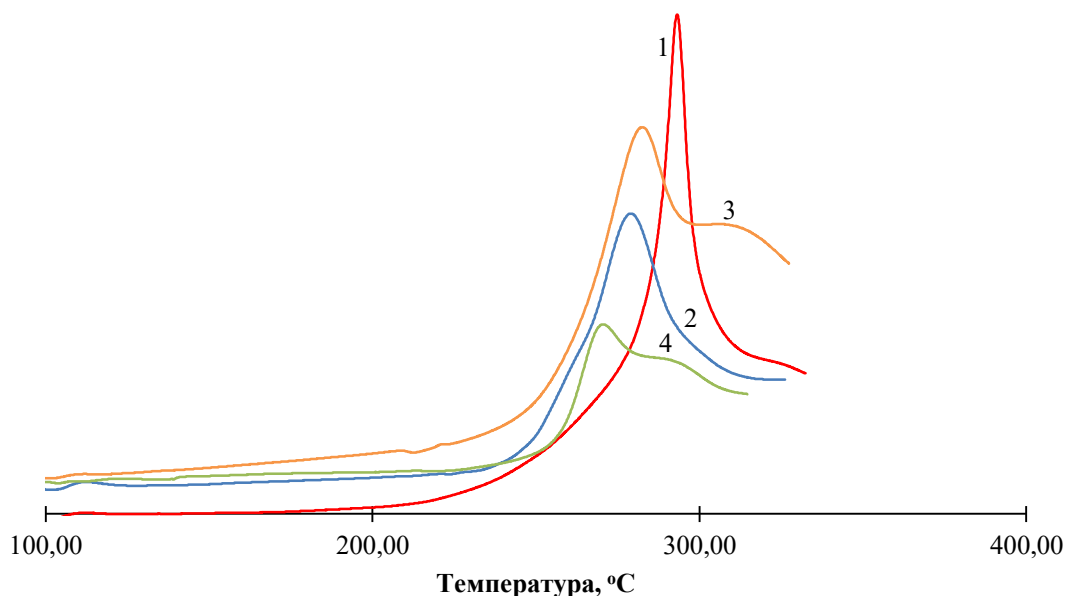


Рисунок 46. Кривые ДСК зарегистрированные для гомополимера АН (1) и сополимеров АН-ДМИ (2 – 2 мол. %, 3 – 4 мол. %, 4 – 8 мол. %).

Таким образом, использование ДМИ в качестве модифицирующего сомономеров позволяет проводить более равномерную термообработку, что способствует получению углеродного волокна высокой степени однородности и прочности.

Исходя из результатов сополимеризации акрилонитрила с различными сомономерами, оценивая выход сополимера в рассматриваемых условиях, уровень контроля над процессом, содержание сомономеров в структуре сополимера, а также влияние используемых 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.

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

С целью определения 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 47- 48.

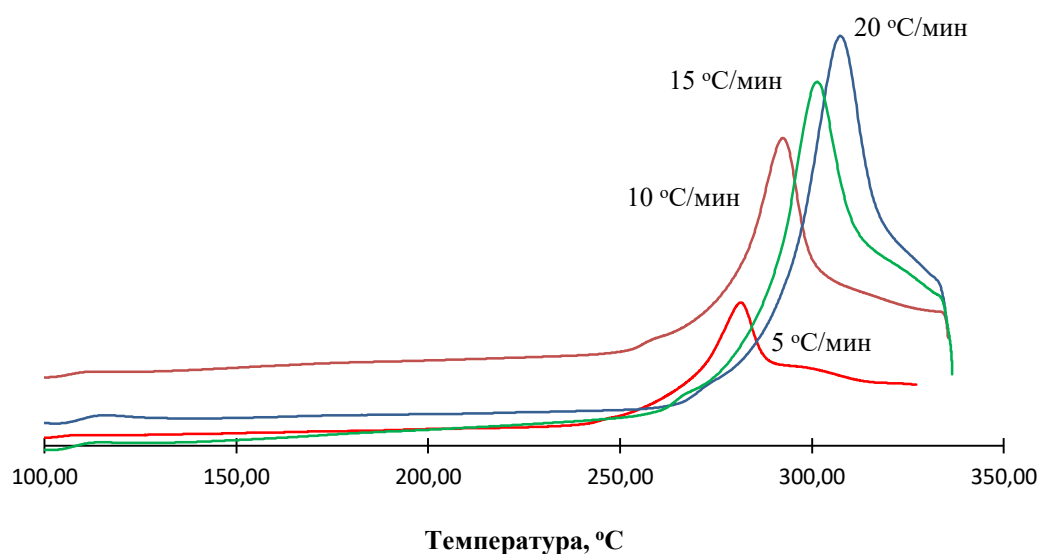


Рисунок 47. Кривые ДСК зарегистрированные для сополимеров АН-МА (2 мол. %) при различной скорости нагревания.

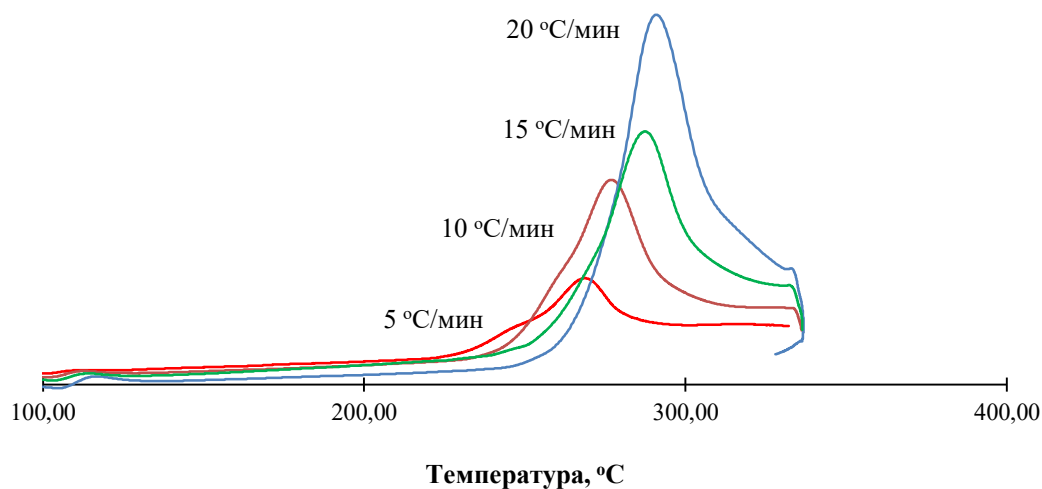


Рисунок 48. Кривые ДСК зарегистрированные для сополимеров АН-ДМИ (2 мол. %) при различной скорости нагревания.

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. Наибольший эффект смещения наблюдается при скорости 20 °С в минуту. Такой же эффект повышения интенсивности теплового потока и смещения кривых в область более высоких температур при увеличении скорости нагревания наблюдается для образцов гомополимера АН (рис. 49).

Оценку значения энергии активации (E_a) процесса циклизации проводили с помощью методов Kissinger [148] и Ozawa [149] с использованием уравнений (3) и (4), соответственно. Полученные значения энергии активации представлены в таблице 21.

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

Уравнение 3. Уравнение Kissinger.

$$-\frac{E_a}{R} = 2.15 \frac{d(\log \varphi)}{d(1/T_p)} \quad (4)$$

Уравнение 4. Уравнение Ozawa.

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

Таблица 21. Результаты анализа термограмм гомо- и сополимеров акрилонитрила, зарегистрированных в атмосфере аргона при различной скорости нагревания.

Образец	Метод Kissinger	Метод Ozawa	- ΔH^* , Дж/г
	E_a , кДж/моль	E_a , кДж/моль	
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 °С/мин.

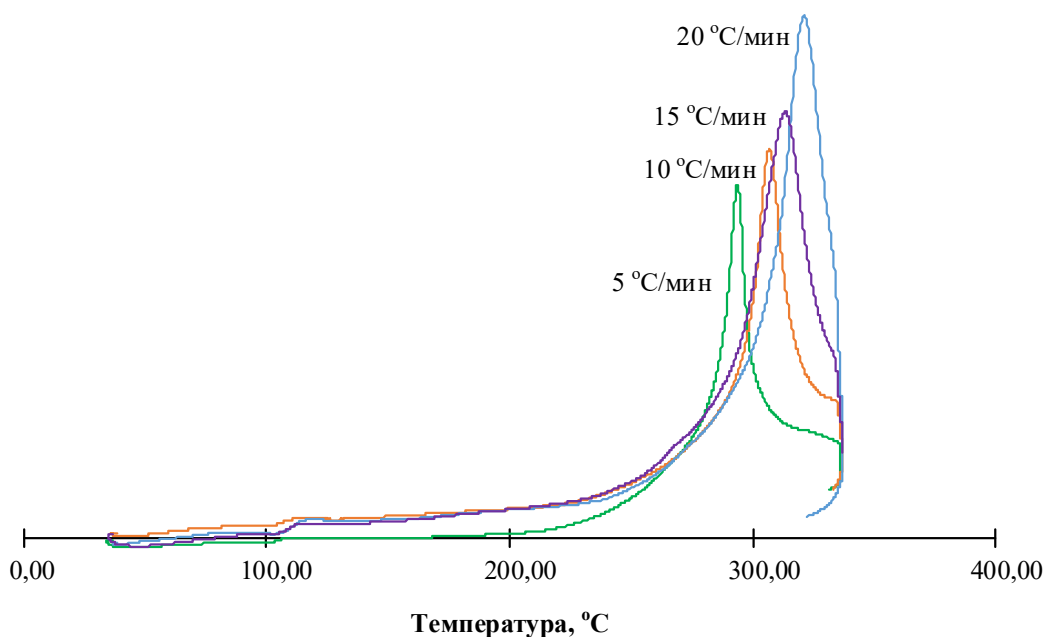


Рисунок 49. Кривые ДСК зарегистрированные для гомополимеров АН при различной скорости нагревания.

Полученные двумя методами значения E_a достаточно хорошо согласуются друг с другом, что свидетельствует о достоверности полученных данных. Введение диметилитаконата как сомономера приводит к снижению энергии активации и ускорению процесса циклизации по сравнению с гомополимером АН. Введение метилакрилата в количестве 2 мол. % так же облегчает протекание данного процесса, по сравнению с ПАН. Анализ литературы свидетельствует о некотором различии полученных значений энергии активации процесса циклизации для подобных полимеров на основе акрилонитрила [136, 146, 150-152]. Тем не менее, общая тенденция, наблюдаемая в случае сополимеров АН-МА и АН-ДМИ такова, что введение даже небольшого количества указанных сомономеров, позволяет снизить энергию активации по сравнению со значением E_a , рассчитанного для гомополимера АН. Таким образом, можно утверждать, что введение МА и ДМИ в качестве модифицирующих сомономеров позволяет синтезировать образцы сополимеров, характеризующиеся более широким температурным интервалом экзотермического процесса, снижением интенсивности теплового потока и температуры начала реакции циклизации.

2.8. Тандемный катализ контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома под действием комплексов CuBr с азотсодержащими лигандами

Поскольку контролируемая радикальная полимеризация по механизму с переносом атома является каталитическим процессом, строение и свойства катализатора определяют скорость его протекания и степень контроля над молекулярно-массовыми характеристиками получаемых образцов. 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 синтеза привлекательным для синтеза ПАН-прекурсора.

В качестве катализаторов, одновременно присутствующих в системе, были выбраны ранее исследованные комплексы CuBr(I) с 2,2'-бипиридином (bpy), трис(2-пиридинометил)амином (ТПМА) и трис[2-(диметиламино)этил]амином (Me₆TREN). В качестве восстанавливающего агента была применена глюкоза.

2.8.1. Гомополимеризация акрилонитрила в условиях тандемного катализа в присутствии различных пар медьсодержащих катализаторов

Предложенный подход с одновременным введением в систему двух катализаторов был изначально исследован на примере гомополимеризации акрилонитрила. В таблице 22 обобщены результаты исследований полимеризации АН в присутствии каталитических систем: CuBr/(bpy+ТПМА); CuBr/(bpy+Me₆TREN); CuBr/(ТПМА+Me₆TREN). Соотношение используемых лигандов составляло 1:1. В роли инициатора был использован этил-2-

бромизобутират, процесс протекал в среде ДМСО. Полимеризация проводилась при температуре 60 °С.

Таблица 22. Результаты экспериментов по гомополимеризации акрилонитрила.

T = 60 °С. Растворитель – ДМСО.

[АН] : [EBiB] : [CuBr] : [L₁] : [L₂] : [C₆H₁₂O₆] = 900 : 1 : 0,24 : 1,2 : 1,2 : 1,2 (мол.).

L ₁ + L ₂	T, °C	Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _{th}	M _w /M _n
bpy + ТПМА	60	9	23	11900	11300	1.21
		100	93	39400	45600	1.41
ТПМА + 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

Сравнение данных, приведенных в таблицах 2 и 22, позволяет сделать вывод о том, что одновременное введение двух азотсодержащих полидентатных лигандов в полимеризационную систему позволяет увеличить скорость полимеризации по сравнению с исходными системами, содержащими лишь один металлокомплекс. В большинстве экспериментов наблюдается хороший уровень контроля над процессом. Наиболее перспективной системой для получения узкодисперсного ПАН и проведения процесса до высоких степеней конверсии является 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 (рис. 50).

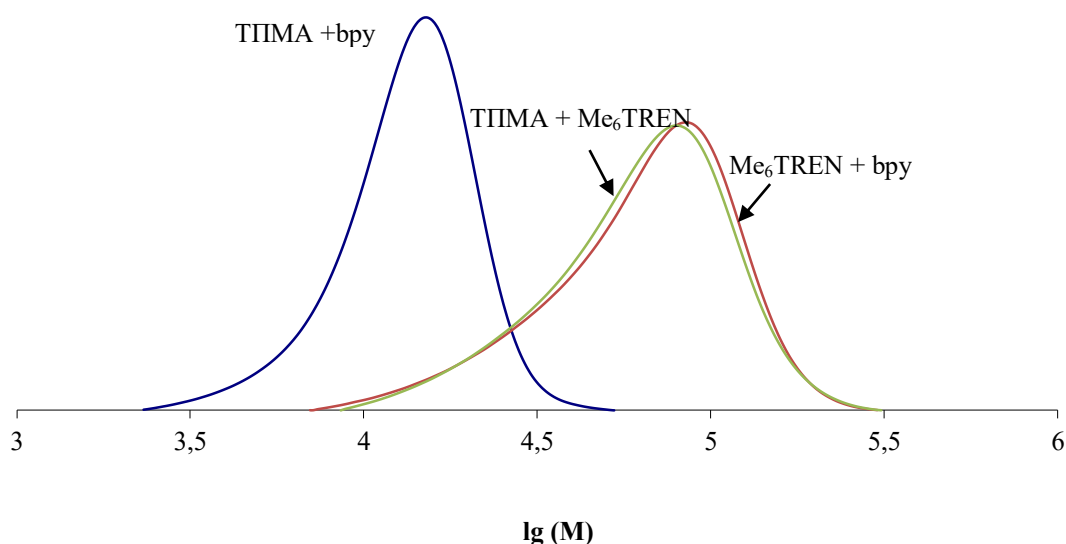


Рисунок 50. Кривые ММР ПАН, синтезированного в присутствии различных пар азотсодержащих лигандов. Время – 9 часов. $[AN] : [EBiB] : [CuBr] : [L_1] : [L_2] : [C_6H_{12}O_6] = 900 : 1 : 0,24 : 1,2 : 1,2 : 1,2$ (мол.).

Таким образом, наиболее эффективной с точки зрения достижения глубоких степеней превращения является система $CuBr/(ТПМА+bpy)$. В свою очередь, системы $CuBr/(ТПМА+Me_6TREN)$ и $CuBr/(Me_6TREN+bpy)$ являются привлекательными с целью быстрого (за 9 часов) достижения высоких значений конверсии в рассматриваемых условиях.

С целью более детального изучения особенностей полимеризации акрилонитрила в присутствии каталитической системы на основе $CuBr/(ТПМА+Me_6TREN)$ на ранних стадиях процесса были проведены дополнительные эксперименты, обобщенные в в таблице 23. Полученные результаты свидетельствуют о том, что рассматриваемый процесс протекает равномерно и в контролируемом режиме, что отражается в увеличении значений молекулярной массы по мере роста конверсии и достаточно узких значениях молекулярно-массового распределения образцов. Значение параметра полидисперсности несколько увеличивается с течением процесса, что говорит о протекании побочных процессов, однако в целом их вклад невелик. Вместе с тем полученные значения молекулярных масс в обоих случаях оказались выше теоретически рассчитанных значений, что также может быть связано с низкой

эффективностью инициирования и протеканием реакций бимолекулярного обрыва. Высокая концентрация мономера относительно активных частиц обуславливает превышение среднечисленной молекулярной массы по сравнению с теоретически рассчитанной.

Таблица 23. Результаты экспериментов по гомополимеризации акрилонитрила.

$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель – ДМСО.

$[\text{EBiB}] : [\text{ТПМА}] : [\text{Me}_6\text{TREN}] : [\text{Cu(I)}] : [\text{АН}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] = 1 : 1,2 : 1,2 : 0,24 : 900 : 1,2$ (мол.).

Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_{th}	M_w/M_n
$[\text{EBiB}] = 3\text{ ммоль/л}$				
1	24	13400	11800	1.42
3	41	26400	20100	1.53
5	53	33100	26000	1.51
8	61	34800	29900	1.60
$[\text{EBiB}] = 1,5\text{ ммоль/л}$				
1	23	18400	22400	1.44
3	37	30300	36000	1.62
6	50	42300	48600	1.69
10	57	43000	55400	1.90

С целью увеличения значений среднечисленных молекулярных масс синтезируемых образцов ПАН была проведена полимеризация акрилонитрила с уменьшенным вдвое количеством EBiB. Показано (табл. 23), что уменьшение количества инициатора приводит к увеличению среднечисленной ММ в среднем на 20 %. Однако данное изменение также отразилось и на уровне контроля над процессом полимеризации. Так, полученные значения молекулярных масс

оказались несколько ниже теоретически рассчитанных для всех образцов. Значения параметра полидисперсности также незначительно увеличились. Таким образом, было показано, что каталитическая система, содержащая одновременно два азотсодержащих лиганда может быть использована для контролируемого синтеза полимеров акрилонитрила, а регулирование соотношения между исходными количествами мономера и инициатора позволяет синтезировать образцы полимеров с более высокой молекулярной массой.

Таблица 24. Результаты экспериментов по гомополимеризации акрилонитрила.

$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель – ДМСО.

$[\text{CCl}_4] : [\text{АН}] : [\text{L}_1, \text{L}_2] : [\text{Cu(I)}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] = 1 : 4000 : 2 : 0,24 : 5$ (мол.).

Система	Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_{th}	M_w/M_n
bpy+Me ₆ TREN	10	12	17800	25500	1.67
	45	30	33200	63700	1.50
	100	57	55900	121000	1.38
ТПМА+Me ₆ TREN	10	24	37200	51000	1.81
	45	57	63600	121000	1.54
	100	72	74300	153000	1.49

С учетом отмеченной выше более высокой степени контроля над процессом при использовании в качестве инициатора четыреххлористого углерода, данное соединение было выбрано для синтеза полимеров с высокими значениями молекулярной массы, представляющими наибольший интерес в качестве прекурсоров углеродных волокон. Результаты экспериментов по полимеризации АН, обобщенные в таблице 24, свидетельствуют о том, что каталитические системы CuBr/(bpy+Me₆TREN) и CuBr/(ТПМА+Me₆TREN) могут быть использованы для получения высокомолекулярных образцов ПАН. В обоих случаях наблюдается линейный рост молекулярной массы с конверсией и снижение параметра полидисперсности в ходе процесса, характерные для процессов контролируемого синтеза полимеров. В то же время, значения среднечисленных молекулярных масс полученных образцов оказались ниже

теоретически рассчитанных. Наибольшее расхождение с теоретически рассчитанными значениями наблюдались в случае использования смеси лигандов $\text{bpy} + \text{Me}_6\text{TREN}$.

2.8.2. Влияние соотношения между катализаторами на процесс полимеризации акрилонитрила

В плане выявления оптимального соотношения между двумя металлокомплексами, присутствующими в реакционной среде, с точки зрения скорости процесса и степени контроля над ним была проведена полимеризация акрилонитрила при различных соотношениях $\text{ТПМА}:\text{Me}_6\text{TREN}$. В роли источника радикалов был использован EBiV . Полученные результаты представлены в таблице 25.

Установлено, что изменение соотношения между лигандами приводит к изменению скорости процесса полимеризации и сказывается на молекулярно-массовых характеристиках полученных образцов полиакрилонитрила. Результаты, представленные в таблице 25, свидетельствуют о том, что введение 20 мол. % Me_6TREN в полимеризационную смесь достаточно для того, чтобы увеличить скорость полимеризации акрилонитрила по сравнению со скоростью процесса в присутствии системы $\text{CuBr}/\text{ТПМА}$. При этом уровень контроля над процессом остается достаточно высоким. Увеличение исходной концентрации Me_6TREN приводит к некоторому снижению контроля над процессом полимеризации АН, что отражается в увеличении дисперсности и разницы между значениями экспериментальной среднечисленной молекулярной массы и теоретически рассчитанной. В случае повышения исходного мольного содержания Me_6TREN в лигандной смеси до 80 % предельная конверсия мономера не превышает 65 %. Замедление процесса, наблюдаемое при данном мольном соотношении между лигандами, может быть связано с высокой реакционной способностью медного комплекса с Me_6TREN в реакции активации, обуславливающей генерацию большого количества растущих радикалов на начальных стадиях процесса, ведущую к возрастанию вклада бимолекулярного обрыва и снижению числа

«живых» цепей, способных к дальнейшему росту. Об этом же свидетельствует и возрастание коэффициента полидисперсности.

Таблица 25. Результаты экспериментов по полимеризации акрилонитрила в присутствии каталитической системы на основе CuBr с различным соотношением лигандов. T = 60 °C. Растворитель – ДМСО.

[EBiB] : [АН] : [L₁,L₂] : [Cu(I)] : [C₆H₁₂O₆] = 1 : 900 : 2 : 0,24 : 1,2 (мол.).

Система	T, °C	Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _{th}	M _w /M _n
ТПМА : Me ₆ TREN (4:1)	60	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

С целью снижения скорости генерации радикальных частиц в начальный момент времени и уменьшения вклада реакции бимолекулярного обрыва нами была проведена гомополимеризация акрилонитрила в присутствии эквимольной смеси CuBr + CuBr₂ и системы, содержащей 80% ТПМА и 20% Me₆TREN. Результаты представленные в таблице 26 свидетельствуют о том, что применение CuBr₂ совместно с CuBr приводит к некоторому снижению скорости полимеризации относительно использования лишь бромида меди (I), но позволяет улучшить контроль над процессом.

Таблица 26. Результаты экспериментов по гомополимеризации акрилонитрила. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель – ДМСО.

$[\text{EBiB}] : [\text{АН}] : [\text{L}_1, \text{L}_2] : [\text{Cu(I)}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] = 1 : 900 : 2,4 : 0,24 : 1,2$ (мол.).

Система		Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_{th}	M_w/M_n
ТПМА	CuBr	9	34	17400	16700	1.34
		100	82	40300	40200	1.56
	CuBr ₂	9	24	12200	11700	1.30
		100	66	33700	32300	1.59
Me ₆ TREN	CuBr	9	55	38000	27000	1.68
		100	60	40600	29500	1.73
ТПМА + Me ₆ TREN		9	61	35000	29800	1.42
(80:20)		40	78	40600	38100	1.66
ТПМА + Me ₆ TREN	CuBr + CuBr ₂	9	52	29100	25400	1.36
(80:20)		100	76	41000	37100	1.66

Полимеризация акрилонитрила в присутствии каталитической системы, показавшей наиболее интересные с точки зрения контроля над процессом и выхода полимера результаты, (CuBr/(ТПМА + Me₆TREN); 80/20 мол. %) была исследована более подробно. Как видно из представленных в таблице 27 результатов, полимеризация АН в присутствии данной каталитической системы так же проходит в соответствии с закономерностями, характерными для контролируемой радикальной полимеризации. Наблюдается линейный рост значений молекулярной массы по ходу процесса, а параметр полидисперсности синтезированных образцов не превышает значения 1.4. Линейный характер зависимости логарифма отношения начальной концентрации мономера к текущей от времени свидетельствует о том, что концентрация радикальных частиц в системе практически не изменяется по ходу процесса (рис. 51).

Таблица 27. Результаты экспериментов по гомополимеризации акрилонитрила в присутствии каталитической системы CuBr/(ТПМА+Me₆TREN). T = 60 °C. Растворитель – ДМСО. ТПМА : Me₆TREN = 4 : 1 (мол.).

[EBiB] : [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

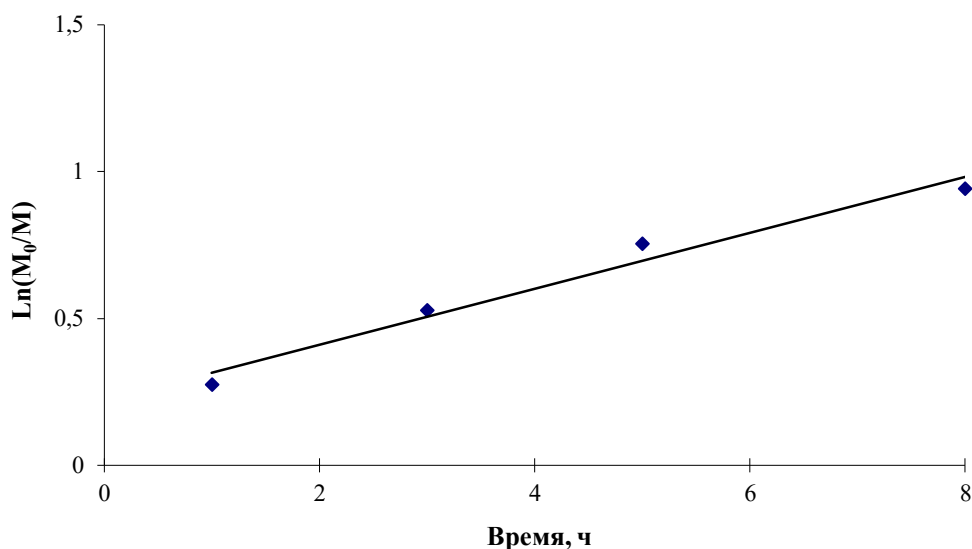


Рисунок 51. Зависимость $\ln(M_0/M)$ от времени при полимеризации АН.

С учетом того, что полимеры, находящие применение в производстве высокопрочного углеволокна должны иметь достаточно высокие значения ММ [153], представилось интересным оценить возможность применения разработанной системы для получения образцов ПАН с более высокими значениями молекулярной массы. Полимеризация проводилась в среде диметилсульфоксида при 60 °C при соотношении мономер : инициатор = 4000 : 1 . В качестве источников радикалов были использованы EBiB и CCl₄. Полученные результаты представлены в таблице 28.

Таблица 28. Результаты экспериментов по гомополимеризации акрилонитрила в присутствии каталитической системы CuBr/(ТПМА+Me₆TREN). T = 60 °C. Растворитель – ДМСО. ТПМА : Me₆TREN = 4 : 1 (мол.).

[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

Показано, что процесс полимеризации в обоих случаях протекает с равномерным увеличением выхода полимера по ходу процесса, а также высоким уровнем контроля, о чем свидетельствуют низкие значения коэффициента полидисперсности и хорошая корреляция среднечисленных молекулярных масс полученных образцов полиакрилонитрила с теоретически рассчитанными значениями. Так, удалось получить образцы ПАН с молекулярной массой более 80 кДа. При этом использование системы, содержащей четыреххлористый углерод в качестве инициатора, позволяет синтезировать образцы с большей ММ по сравнению с образцами, полученными в ходе полимеризации, инициируемой EBiB. Также следует отметить более высокие значения конверсии за установленное время. Таким образом, каталитическая система на основе бромид

меди и смеси азотсодержащих лигандов: ТПМА и Me_6TREN в соотношении 4:1 может быть использована и для получения высокомолекулярных образцов полиакрилонитрила.

2.8.3. Исследование механизма тандемного катализа контролируемой радикальной полимеризации под действием комплексов CuBr с азотсодержащими лигандами

С целью определения влияния Me_6TREN на особенности протекания процесса полимеризации были проведены электрохимические исследования комплексов меди с исследуемыми лигандами методом циклической вольтамперометрии. С учетом того, что процесс перехода $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ является обратимым, во избежание окисления комплекса меди в низшей степени окисления и образования кислородсодержащих продуктов, эксперимент проводился в присутствии CuBr_2 в качестве исходного соединения. На рисунке приведены кривые циклической вольтамперометрии, полученные для комплексов CuBr_2 с Me_6TREN и ТПМА, а значения потенциалов представлены в таблице 29. Согласно полученным данным, комплекс $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ характеризуется самым низким потенциалом окисления, что свидетельствует о высокой активности данного комплекса в качестве восстанавливающего агента. Полученные результаты электрохимического исследования хорошо согласуются с литературными данными для рассматриваемых комплексов [48,154].

Добавление Me_6TREN к комплексу $\text{CuBr}_2/\text{ТПМА}$ приводит к постепенному изменению окислительного потенциала $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$. Важно отметить, что при добавлении первой порции Me_6TREN наблюдается уменьшение потенциала анодного пика на 10 мВ, в то время как катодный сигнал не изменяется. Введение избытка Me_6TREN приводит к дальнейшему увеличению разницы между потенциалами соответствующих анодному и катодному пикам на кривых ЦВА (рис. 52) до значения в 120 мВ. Уменьшение потенциала катодного пика становится заметным лишь при добавлении эквимольного количества Me_6TREN и ТПМА.

Таблица 29. 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); $[\text{CuBr}_2] = 0.007$ М; $[\text{ТПМА}]_0 = 0.007$ М. Растворитель – ацетонитрил.

Кривая на рисунке 52	$[\text{ТПМА}] : [\text{Me}_6\text{TREN}]$	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

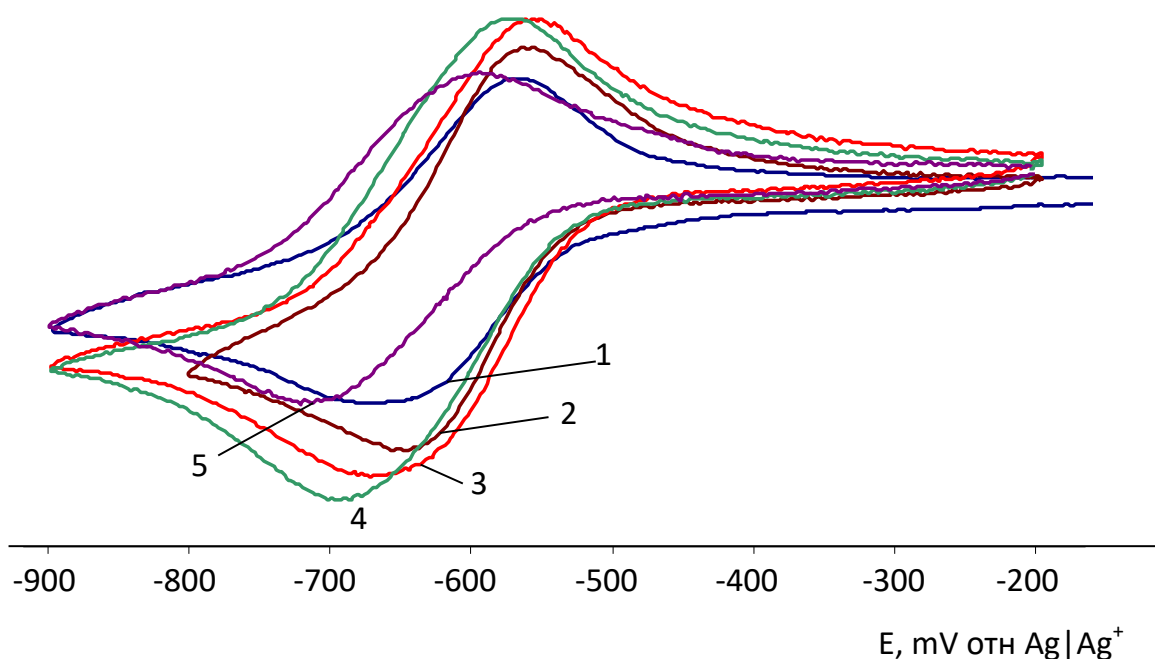


Рисунок 52. Циклическая вольтамперограмма, зарегистрированная для смеси $\text{CuBr}_2 / \text{Me}_6\text{TREN} / \text{ТПМА}$. Скорость развертки – 100 мВ/с. Фоновый электролит - $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Br}]$ (0.1М). Концентрации компонентов представлены в таблице 29. Растворитель – ацетонитрил.

Несколько другие результаты были получены при исследовании системы $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{TREN}/\text{bpy}$. Добавление эквимольного количества bpy к раствору комплекса CuBr_2 с Me_6TREN в ацетонитриле не влияет на форму кривой ЦВА. При этом даже десятикратный избыток bpy над $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{TREN}$ не влияет на форму кривой циклической вольтамперометрии (рис. 55). Дальнейшее добавление одного эквивалента CuBr_2 привело к появлению второго сигнала на кривой ЦВА, соответствующего комплексу CuBr_2/bpy . При этом появление в системе второго комплекса меди не повлияло на значение потенциала окислительно-восстановительного перехода комплекса $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$. Добавление Me_6TREN в количестве, равном добавленному ранее CuBr , привело к исчезновению сигнала, соответствующего комплексу CuBr_2/bpy , в то время, как пик тока, характерный для комплекса $\text{CuBr}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$, показал рост, что свидетельствует о количественном протекании реакции лигандного обмена и связывании всего бромида меди в виде комплекса с тетрадентантным лигандом.

Наблюдаемые явления соотносятся с известной более высокой стабильностью комплексов меди с тетрадентатными лигандами по сравнению с бидентантными. Согласно приведенным в литературе данным, константа стабильности для комплекса Cu(II) с Me_6TREN на два порядка выше, чем для комплекса меди с bpy ($2.69 \cdot 10^{15}$ и $4.5 \cdot 10^{13}$, соответственно) [63, 154]. Me_6TREN количественно связывает весь бромид меди, приводя к образованию соответствующего комплекса. По этой причине присутствие в системе bpy практически не оказывает влияния на полимеризацию акрилонитрила в присутствии $\text{CuBr}/\text{Me}_6\text{TREN}$.

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, отбрасанное на схеме, приведенной на рисунке 53.

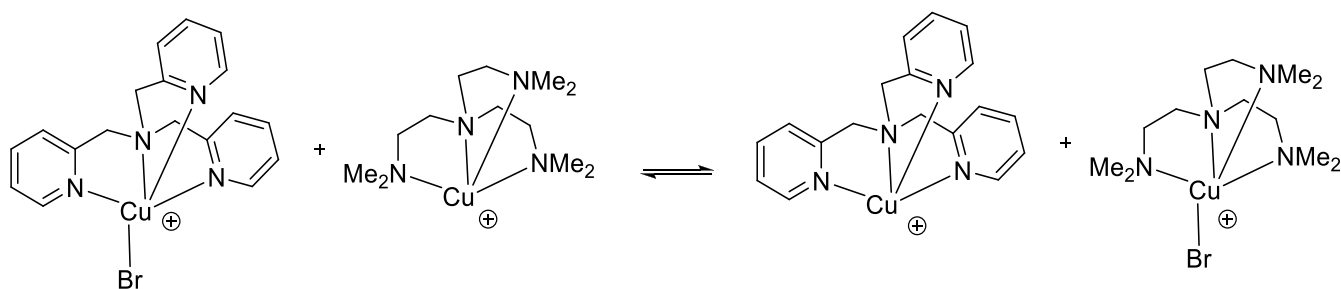


Рисунок 53. Равновесие между комплексами меди с тетрадентатными лигандами.

Близкие значения редокс-потенциалов комплексов меди с Me₆TREN и TPMA обуславливает возможность присутствия в растворе всех четырех комплексов, изображенных на рисунке 53. Катодный пик на кривой ЦВА соответствует восстановлению комплекса CuBr₂/TPMA в связи с его высокой окислительной способностью. Восстановление Cu(II) до Cu(I) может протекать одновременно как электрохимический процесс и в результате реакции изображенной на рисунке 53. Напротив, анодный процесс начинается с окисления комплекса CuBr/Me₆TREN, обладающего самой высокой восстанавливающей активностью, среди рассматриваемых. Далее осуществляется процесс окисления комплекса CuBr/TPMA.

Подобное равновесие существует и в полимеризационной системе. Комплекс CuBr/Me₆TREN, обладая высокой донорной способностью, выступает как активатор, в то время как CuBr₂/TPMA, являясь более сильным окислителем, играет роль деактиватора, который обратимо останавливает процесс полимеризации (рис. 54). В общем случае, предложенная схема позволяет увеличить скорость активации и деактивации, повысив контроль над процессом и его скорость. Предполагаемый механизм подобен схеме тандемного катализа, предложенной Савамото для комплексов железа и рутения, где ферроцен или его производные выступают в роли дополнительного катализатора, который регенерирует основной металлокомплексный катализатор, но не участвует в процессе переноса галогена [155, 156].

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

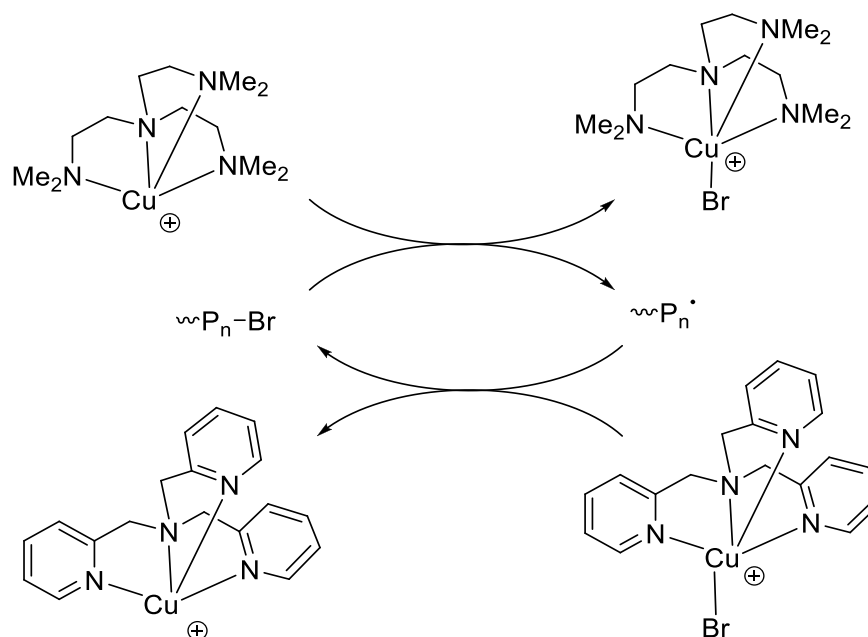


Рисунок 54. Возможное равновесие между комплексами меди и растущими цепями в течение полимеризации.

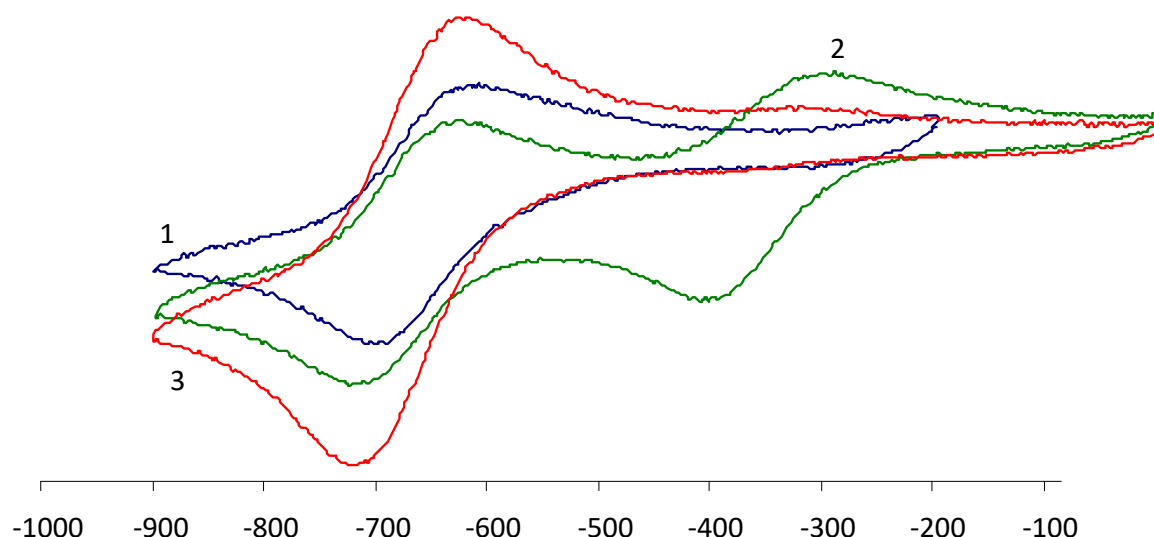


Рисунок 55. Кривые циклической вольтамперометрии зарегистрированные для смеси CuBr₂ / Me₆TREN / bpy в среде ацетонитрила. Фоновый электролит - [Bu₄N][Br]. Скорость развертки - 100 мВ/с. 1 - [CuBr₂] = 0.007 М, [Me₆TREN] = 0.007 М, [bpy] = 0.007 М; 2 - [CuBr₂] = 0.014 М, [Me₆TREN] = 0.007 М, [bpy] = 0.007 М; 3 - [CuBr₂] = 0.014 М, [Me₆TREN] = 0.014 М, [bpy] = 0.007 М.

Таким образом, мы предполагаем, что одновременное использование двух лигандов в процессах радикальной полимеризации по механизму с переносом атома (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. Отметим, что проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что данный способ проведения полимеризации пригоден для комплексов с близкими значениями редокс-потенциалов, делая возможным протекание реакций, изображенных на рисунке 53.

2.8.4. Сополимеризация акрилонитрила с метилакрилатом и диметилитаконатом в присутствии каталитической системы CuBr/(ТПМА+Me₆TREN)

Для достижения высокого качества конечного углеродного волокна необходимо в качестве прекурсора использовать не гомополимер акрилонитрила, а сополимеры на его основе. Введение сомономеров может вносить существенный вклад в улучшение стабилизационных процессов, сегментальной подвижности и ориентации полимерных цепей, в результате чего изменяются механические свойства ПАН-прекурсора и углеволокна соответственно [106]. Одними из наиболее эффективных сомономеров являются метилакрилат и диметилитаконат, введение которых позволяет существенно снизить экзотермичность процесса окисления ПАН-прекурсора [132, 157].

На основании проведенных экспериментов по гомополимеризации акрилонитрила в качестве системы для осуществления сополимеризации была выбрана система, на основе бромида меди (I), содержащая ТПМА и Me₆TREN в соотношении 4 : 1. В таблице 30 сведены результаты синтеза сополимеров АН-МА и АН-ДМИ в присутствии выбранной каталитической системы и различных инициаторов: четыреххлористого углерода и EBiB.

Таблица 30. Результаты экспериментов по сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом и диметилитаконатом в присутствии каталитической системы CuBr/(ТПМА+Me₆TREN). T = 60 °C. Растворитель – ДМСО.

ТПМА : Me₆TREN = 4 : 1 (мол.).

Соотношение мономеров	Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _{th}	M _w /M _n
[АН] : [CCl ₄] : [CuBr] : [C ₆ H ₁₂ O ₆] : [ТПМА] 900 : 1 : 0,2 : 2 : 2,2 (мол.)					
[АН]:[МА] = 1:0.02 (мол.)	8	18	14700	10200	1.49
	36	52	36200	30400	1.44
	75	82	56100	49800	1.39
	100	85	55300	51900	1.53
[АН]:[ДМИ] = 1:0.02 (мол.)	8	12	5700	5800	1.51
	40	32	15500	15200	1.43
	77	58	26700	27500	1.37
	100	70	32700	33200	1.37
[АН] : [EBiB] : [CuBr] : [C ₆ H ₁₂ O ₆] : [Me ₆ TREN(20%)+ТПМА(80%)] 900 : 1 : 0,2 : 2 : 2,2 (мол.)					
[АН]:[МА] = 1:0.02 (мол.)	1	15	14300	7300	1.29
	3	38	24200	18600	1.34
	7	48	31500	23400	1.37
	12	59	39400	28800	1.41
	25	59	48600	28800	1.50
[АН]:[ДМИ] = 1:0.01 (мол.)	5	50	37600	24400	1.39
	20	59	44400	28800	1.48
	40	67	49000	32700	1.62

Как следует из представленных данных, проведение процесса сополимеризации АН с МА и ДМИ в присутствии каталитической системы $\text{CuBr}/(\text{ТПМА}(80\%)+\text{Me}_6\text{TREN}(20\%))$ протекает в соответствии с закономерностями контролируемой радикальной полимеризации и позволяет синтезировать сополимеры с коэффициентом полидисперсности менее 1.5. Примечательно, что процесс протекает значительно быстрее по сравнению с процессом в присутствии одного ТПМА.

2.8.5. Терполимеризация АН-МА-ДМИ в присутствии каталитической системы $\text{CuBr}/(\text{ТПМА}+\text{Me}_6\text{TREN})$

С учетом успешного проведения сополимеризации акрилонитрила с метилакрилатом и диметилитаконатом по механизму с переносом атома разработанная система на основе двух комплексов меди была выбрана для тройной сополимеризации акрилонитрила с вышеуказанными сомономерами. Как было отмечено в литературном обзоре, именно тройные сополимеры используются в промышленности в качестве полимеров-предшественников углеродного волокна. Процесс проводился в присутствии смеси ТПМА и Me_6TREN . Результаты тройной сополимеризации представлены в таблице 31.

Сополимеризация в присутствии ТПМА как единственного лиганда позволяет проводить процесс тройной сополимеризации до 63 % конверсии за 100 часов. Полученные образцы ПАН-МА-ДМИ характеризуются полидисперсностью на уровне 1.5. Введение эквимольного количества ТПМА и Me_6TREN позволяет увеличить выход полимера за установленное время. При этом полидисперсность в данном случае возрастает незначительно. Уменьшение исходного количества Me_6TREN до 20 % от общего количества лиганда приводит к улучшению контроля над процессом терполимеризации с сохранением ее высокой скорости. Так, выход полимера за 45 часов составил 65 %, а параметр полидисперсности для большинства образцов не превышает 1.4.

Таблица 31. Результаты экспериментов по терполимеризации акрилонитрила с метилакрилатом и диметилитаконатом. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель – ДМСО.

$[\text{АН}] : [\text{МА}] : [\text{ДМИ}] = 97 : 2 : 1$ (мол.).

Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{th} \times 10^{-3}$	M_w/M_n
$[\text{АН}] : [\text{CCl}_4] : [\text{CuBr}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{ТПМА}] = 1200 : 1 : 0.2 : 2 : 2.2$ (мол.)				
30	32	27.9	20.5	1.50
38	36	30.9	22.8	1.49
75	50	36.2	31.5	1.47
100	63	47.5	39.9	1.50
$[\text{АН}] : [\text{CCl}_4] : [\text{CuBr}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{Me}_6\text{TREN}] : [\text{ТПМА}] = 1200 : 1 : 0.2 : 2 : 1.1 : 1.1$ (мол.)				
8	39	23.2	24.9	1.58
39	68	34.6	43.4	1.51
75	89	42.4	56.8	1.54
100	83	44.8	52.9	1.53
$[\text{АН}] : [\text{CCl}_4] : [\text{CuBr}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{Me}_6\text{TREN}] : [\text{ТПМА}] = 1200 : 1 : 0.2 : 2 : 0.45 : 1.75$ (мол.)				
5	22	20.2	14.1	1.52
10	33	27.2	21.1	1.46
25	44	43.0	28.2	1.38
45	65	57.5	41.6	1.36
$[\text{АН}] : [\text{CCl}_4] : [\text{CuBr}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{Me}_6\text{TREN}] : [\text{ТПМА}] = 1900 : 1 : 0.2 : 2 : 0.45 : 1.75$ (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
$[\text{АН}] : [\text{EBiB}] : [\text{CuBr}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{Me}_6\text{TREN}] : [\text{ТПМА}] = 1900 : 1 : 0.2 : 2 : 0.45 : 1.75$ (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

Следует отметить, что уменьшение исходного количества инициатора практически не влияет на уровень контроля над процессом, но позволяет синтезировать образцы сополимеров с большей молекулярной массой. Полученные образцы ПАН-МА-ДМИ характеризуются унимодальными кривыми молекулярно-массового распределения (рис. 56), а значения среднечисленных молекулярных масс полученных образцов незначительно отклоняется от теоретически рассчитанных значений (табл. 31).

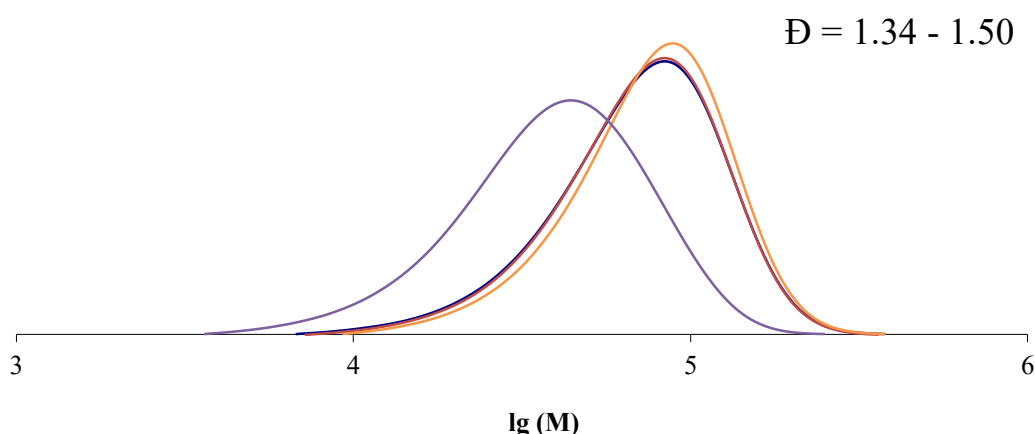


Рисунок 56. Кривые ММР сополимеров АН-МА-ДМИ, синтезированных в присутствии каталитической системы $\text{CuBr}/(\text{ТПМА}+\text{Me}_6\text{TREN})$. $[\text{ТПМА}] : [\text{Me}_6\text{TREN}] = 4 : 1$ (мол.). $[\text{АН}] : [\text{CCl}_4] : [\text{CuBr}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] : [\text{Me}_6\text{TREN}] : [\text{ТПМА}] = 1900 : 1 : 0.2 : 2 : 0.45 : 1.75$ (мол.).

Применение EBiB в качестве инициатора приводит к более высокой скорости процесса на начальных стадиях сополимеризации. Данное обстоятельство может быть связано с более высокой скоростью стадии активации на начальных стадиях процесса в случае применения EBiB, как инициатора. Однако при достижении конверсии порядка 50 % скорость синтеза сополимеров в случае CCl_4 и EBiB становятся практически одинаковой. При этом полидисперсность синтезированных образцов ПАН-МА-ДМИ в присутствии EBiB оказалась несколько выше.

Таким образом, можно сделать вывод, что каталитическая система на основе CuBr и двух азотсодержащих лигандов, которыми являются ТПМА и

Me₆TREN позволяет проводить контролируемую тройную сополимеризацию акрилонитрила с такими модифицирующими мономерами, как метилакрилат и диметилитаконат и получать образцы сополимеров, пригодных для использования в качестве ПАН-прекурсора при производстве углеволокна.

Анализ полученных образцов ПАН-МА-ДМИ методом ДСК подтверждает положительное влияние совместного введения метилакрилата и диметилитаконата в рассматриваемых концентрациях на протекание процесса циклизации и экзотермический эффект, возникающий в течение термической обработки ПАН-прекурсора при температуре 250-300 °С. Показано, что образец тройного сополимера ПАН-МА-ДМИ характеризуется снижением температур начала циклизации и максимума кривой ДСК (табл. 32) относительно гомополимера АН.

Таблица 32. Результаты исследования образцов (со)полимеров АН методом ДСК.

Образец	M _n	T _{пик} , °С
ПАН	21200	292
ПАН-МА-ДМИ	18300	272

Введение метилакрилата и диметилитаконата в структуру полимера на основе полиакрилонитрила приводит к равномерному протеканию экзотермического процесса и снижению его общего теплового эффекта (рис. 57). Таким образом, использование тройных сополимеров ПАН-МА-ДМИ как ПАН-прекурсора должно способствовать получению высокопрочного углеродного волокна на их основе.

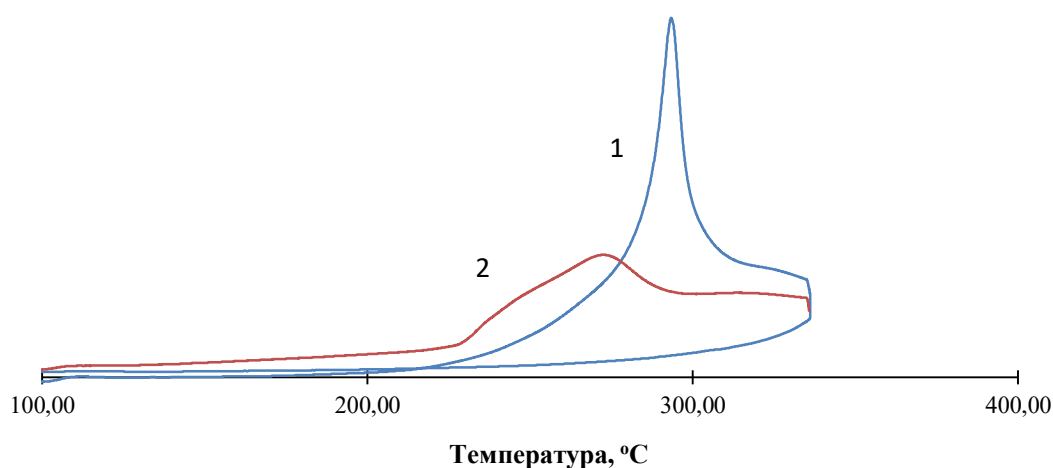


Рисунок 57. Кривые ДСК зарегистрированные для гомополимера АН (1) и тройного сополимера ПАН-МА-ДМИ (2).

2.8.6. Полимеризация акрилонитрила в присутствии каталитической системы $\text{CuBr}/(\text{ТПМА}+\text{Me}_6\text{TREN})$ и бифункционального инициатора

Одним из способов управления свойствами высокомолекулярных соединений является полимеризация в присутствии бифункциональных инициаторов [158, 159]. Применение подобных инициаторов позволяет синтезировать телехелатные полимеры с функциональными концевыми группами, которые могут быть реактивированы при определенных условиях. Одновременный рост полимерной цепи в двух направлениях позволяет добиться получения высокомолекулярных полимеров, что является особенно интересным с точки зрения получения прекурсоров углеродных волокон.

С целью увеличения значений молекулярных масс образцов, нами были исследованы особенности гомополимеризация акрилонитрила в присутствии бифункционального инициатора, в качестве которого был выбран этиленгликоль-бис(2-бромизообутират) (2f-BiB). Полимеризацию проводили в присутствии каталитической системы на основе CuBr с молярным соотношением лигандов $\text{ТПМА} : \text{Me}_6\text{TREN} = 4 : 1$. Обобщенные результаты полимеризации представлены в таблице 33.

Таблица 33. Результаты экспериментов по гомополимеризации акрилонитрила в присутствии инициаторов: 2f-BiB, CCl₄ и EBiB. T = 60 °C. Растворитель – ДМСО. [2f-BiB] : [АН] : [L₁,L₂] : [Cu(I)] : [C₆H₁₂O₆] = 1 : 900 : 2 : 0,24 : 1,2 (мол.).

Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _{th}	M _w /M _n
I – 2f-BiB				
3	37	29000	18100	1.30
6	45	35200	22000	1.34
12	52	47600	25400	1.39
32	59	51200	28800	1.43
I – CCl ₄				
1	9	27800	4200	1.78
6	28	25600	13200	1.95
12	42	27900	19800	1.75
25	54	35900	25400	1.55
I - EBiB				
1	14	11800	6800	1.28
3	36	25700	17600	1.36
5	46	30800	22500	1.40
8	58	37700	28300	1.39
40	78	40600	38100	1.66

Показано, что предложенная каталитическая система на основе бромида меди и двух азотсодержащих лигандов в присутствии бифункционального инициатора позволяет эффективно и достаточно быстро синтезировать

узкодисперсный полиакрилонитрил в контролируемом режиме. На кривых ММР синтезированных образцов ПАН наблюдается одна мода, смещающаяся в область больших значений ММ с течением процесса полимеризации (рис. 58). Коэффициент полидисперсности полученных образцов полиакрилонитрила не превышает 1.43. Анализ представленных данных показывает, что проведение процесса полимеризации АН в присутствии 2f-BiB как инициатора позволяет проводить процесс до глубоких степеней превращения мономера за меньшее время по сравнению с другими рассматриваемыми инициаторами. Применение бифункционального инициатора позволило синтезировать узкодисперсные образцы ПАН с большей ММ и меньшим значением параметра полидисперсности.

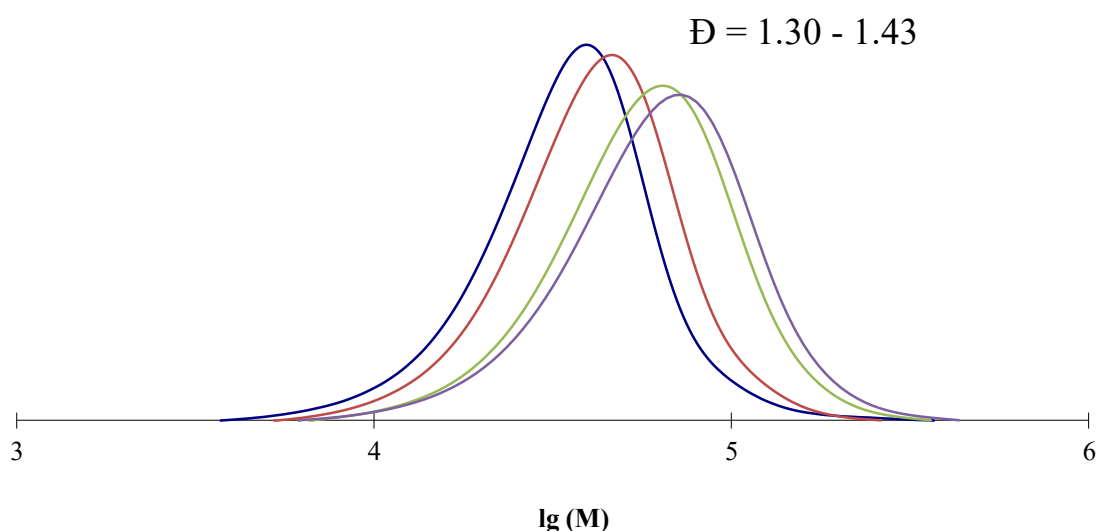


Рисунок 58. Кривые ММР ПАН, синтезированного в присутствии каталитической системы $\text{CuBr}/(\text{ТПМА}+\text{Me}_6\text{TREN})$ и бифункционального инициатора 2f-BiB. $\text{ТПМА} : \text{Me}_6\text{TREN} = 4 : 1$ (мол.). $[\text{2f-BiB}] : [\text{АН}] : [\text{L}_1, \text{L}_2] : [\text{Cu(I)}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] = 1 : 900 : 2 : 0,24 : 1,2$ (мол.).

Снижение концентрации вводимого инициатора относительно мономера позволило получить образцы полиакрилонитрила с ММ более 140 кДа. При этом, полученные значения параметра полидисперсности не превышают 1.52. Результаты полимеризации АН представлены в таблице 34.

Таблица 34. Результаты экспериментов по гомополимеризации акрилонитрила в присутствии 2f-BiB. T = 60 °C. Растворитель – ДМСО. [ТПМА]:[Me₆TREN] = 4:1. [2f-BiB] : [АН] : [2L] : [Cu(I)] : [C₆H₁₂O₆] = 1 : 4000 : 2 : 0,24 : 5 (мол.).

Время, ч	Конверсия, %	M _n	M _{th}	M _w /M _n
10	28	75100	59400	1.31
20	45	94700	95500	1.33
30	56	113900	118900	1.44
45	58	116300	123100	1.35
70	67	124300	142200	1.52
85	70	133000	148600	1.51
100	80	143400	169800	1.44

Учитывая интересные с точки зрения практического применения результаты применения бифункционального инициатора для получения гомополимера АН, было проведено исследование возможности получения тройных сополимеров АН-МА-ДМИ, представляющих интерес в качестве прекурсоров углеродных волокон. Процесс также проводили в среде диметилсульфоксида при температуре 60 °C. Метилакрилат и диметилитаконат использовались в количестве равном 2 мол. % и 1 мол. %, соответственно, от общего количества акрилонитрила. Результаты терполимеризации в присутствии бифункционального инициатора представлены в таблице 35.

Таблица 35. Результаты эксперимента по терполимеризации акрилонитрила с метилакрилатом и диметилитаконатом в присутствии 2f-BiB. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель – ДМСО.

$[2f\text{-BiB}] : [\text{АН}] : [2\text{L}] : [\text{Cu(I)}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] = 1 : 1900 : 2 : 0,24 : 2$ (мол.).

Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_{th}	M_w/M_n
5	46	39600	46400	1.38
10	50	46100	50400	1.39
15	63	55300	63500	1.37
25	75	64700	75600	1.37
50	95	79800	95800	1.41

Установлено, что осуществление процесса синтеза тройных сополимеров АН-МА-ДМИ в присутствии каталитической системы, содержащей $\text{CuBr}/(\text{ТПМА}+\text{Me}_6\text{TREN})$, с соотношением используемых лигандов 4:1, в сочетании с бифункциональным инициатором является наиболее перспективным с точки зрения получения полимера за короткое время и достижения лучшего уровня контроля над процессом. Протекание процесса характеризуется постоянной концентрацией радикальных частиц в течение процесса, характерной для контролируемой радикальной полимеризации и высоким выходом конечного продукта (рис. 59). Образующиеся при этом полимеры характеризуются узким молекулярно-массовым распределением (1.37-1.41), а также высокими значениями среднечисленной молекулярной массы (табл. 35).

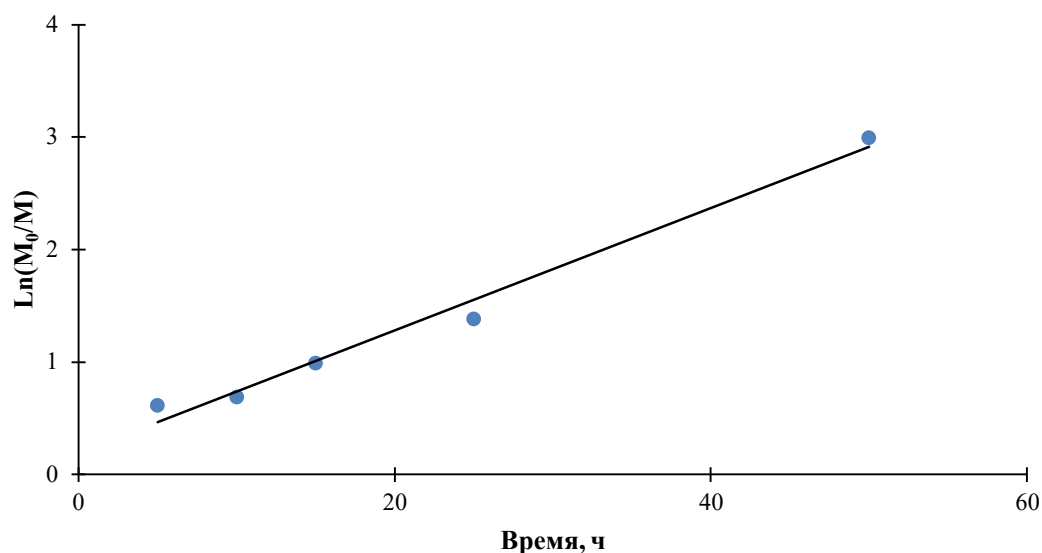


Рисунок 59. Зависимость $\ln(M_0/M)$ от времени при сополимеризации АН с МА и ДМИ. $[2f\text{-BiB}] : [\text{АН}] : [2\text{L}] : [\text{Cu(I)}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] = 1 : 1900 : 2 : 0,24 : 2$ (мол.).

Полученные результаты подтверждают высокую эффективность системы $\text{CuBr}/(\text{ТПМА} + \text{Me}_6\text{TREN})$ с соотношением используемых лигандов 4:1, совместно с бифункциональным инициатором 2f-BiB в контролируемом синтезе гомо- и сополимеров акрилонитрила.

Кроме того, было показано, что применение ранее упомянутых компонентов полимеризационной системы позволяет синтезировать высокомолекулярные образцы ПАН-МА-ДМИ в контролируемом режиме (табл. 36).

Таблица 36. Результаты эксперимента по терполимеризации акрилонитрила с метилакрилатом и диметилитаконатом в присутствии 2f-BiB. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Растворитель – ДМСО.

$[2f\text{-BiB}] : [\text{АН}] : [2\text{L}] : [\text{Cu(I)}] : [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] = 1 : 4000 : 2 : 0,24 : 5$ (мол.).

Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_{th}	M_w/M_n
5	26	54200	55180	1.47
10	27	64000	57300	1.48
15	30	70600	63700	1.48
30	37	86800	78500	1.43
50	47	96300	99800	1.46
70	52	98100	110400	1.48
100	62	100400	131600	1.55

Проведение процесса в рассматриваемых условиях позволило получить сополимер с молекулярной массой выше 100 000, при сохранении высокого уровня контроля над процессом, отраженном в узком молекулярно-массовом распределении, которое на протяжении всего процесса остается на уровне 1.5 (табл. 36 и рис. 60).

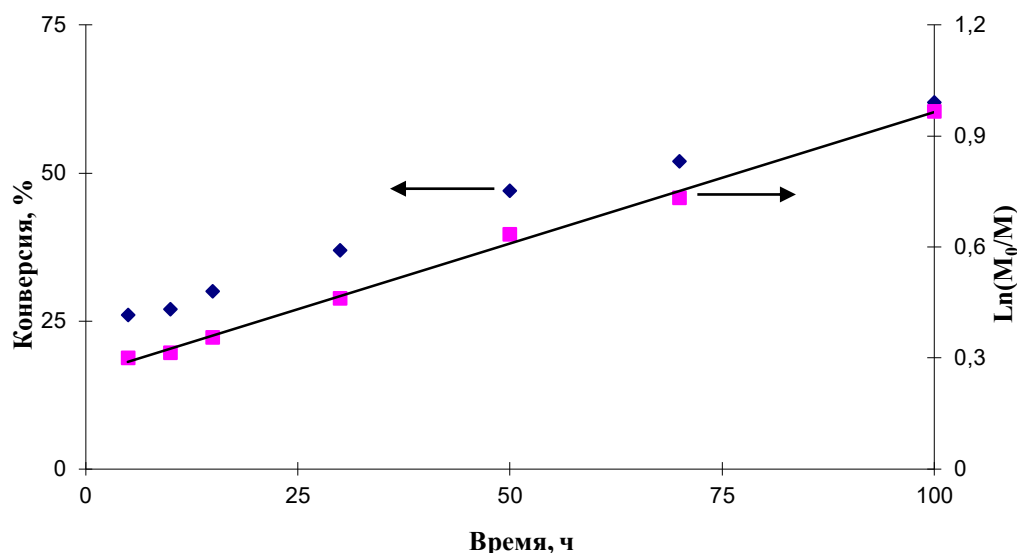


Рисунок 60. Зависимость конверсии и $\ln(M_0/M)$ от времени при сополимеризации АН с МА и ДМИ. $[2f-BiB] : [АН] : [2L] : [Cu(I)] : [C_6H_{12}O_6] = 1 : 4000 : 2 : 0,24 : 5$ (мол.).

Исходя из результатов исследования, можно сделать вывод, что предложенная каталитическая система, содержащая различные азотсодержащие лиганды ТПМА и Me_6TREN в соотношении 4:1 в сочетании с бифункциональным инициатором может быть использована для синтеза ПАН-прекурсора. Разработанный подход позволяет добиться получения полимеров с достаточно высоким выходом за небольшой промежуток времени при сохранении хорошей степени контроля. Указанные достоинства делают данную систему перспективной для применения в производстве волокон-предшественников для высокопрочного углеродного волокна.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Подготовка исходных веществ

Диметилсульфоксид и диметилформамид сушили над гидроксидом натрия, перегоняли при пониженном давлении и хранили в темной посуде. Температуры кипения растворителей соответствует справочным данным [160]. Бромид меди(I) (Aldrich, Китай), бромид лития (Aldrich, США), глюкозу (Aldrich, США) являются коммерческими продуктами и были использованы без дополнительной очистки.

3.1.1. Синтез трис(2-пиридилметил)аминa [161]

Приготовили раствор, смешав 9.8 г. (59,5 ммоль) солянокислого 2-пиколилхлорида (Aldrich, Германия) в 25 мл дистиллированной воды. Раствор охлаждали на ледяной бане. К охлажденному раствору при перемешивании по каплям добавляли 12 мл 5.3 Н раствора NaOH. Далее к раствору добавили 3.2 г. (29.8 ммоль) 2-(хлорметил)пиридин гидрохлорид (Aldrich, Китай), растворенный в 50 мл CH_2Cl_2 . Раствор нагрели до комнатной температуры и спустя 48 ч. добавили 12 мл. 5.3 Н раствора гидроксида натрия. Полученную смесь промывали 25 мл. 15% раствора NaOH. Собранный органический слой сушили над MgSO_4 и затем отфильтровали. Полученный в результате удаления дихлорметана коричневый осадок экстрагировали при кипячении в диэтиловом эфире. В результате отгонки растворителя получили желтые кристаллы лиганда, которые были очищены перекристаллизацией из диэтилового эфира с выходом 7 г. продукта (80 %) в виде белых кристаллов.

3.1.2. Мономеры

Акрилонитрил перегоняли в атмосфере аргона над гидридом кальция. Очистку метилакрилата от ингибитора проводили при помощи многократного промывания 10%-м водным раствором щелочи, сушили над хлоридом кальция, затем над гидридом кальция. Перед использованием дополнительно очищали переконденсацией при пониженном давлении. Акриламид (Aldrich, Китай), диметилфумарат (Aldrich, Швейцария) и диметилмалеат (Aldrich, Швейцария) являются коммерческими продуктами и были использованы без дополнительной

очистки. Гидроксиэтилакрилат (Aldrich, Германия), гидроксиэтилметакрилат (Aldrich, Германия) и гидроксипропилакрилат (Aldrich, США) являлись коммерческими продуктами и перед использованием были очищены вакуумной перегонкой. Физико-химические постоянные мономеров соответствовали литературным данным [162, 163], некоторые из них представлены в таблице 37.

3.1.2.1. Синтез диметилового эфира итаконовой кислоты [164]

В круглодонную колбу помещали 10 г итаконовой кислоты (Aldrich, США), добавляли 15.8 мл метанола и 31 мл бензола. После этого добавляли 1.76 мл концентрированной серной кислоты. Реакционную смесь доводили до кипения и удерживали в таком состоянии 5 часов. Далее отделяли органический слой и сушили над CaCl_2 . После отгонки растворителя на роторном испарителе, оставшийся продукт перегоняли при пониженном давлении. В результате, выделили 6.2 г диметилитаконата в виде бесцветных кристаллов с $T_{\text{пл}} = 37-39\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таблица 37. Некоторые физико-химические свойства органических мономеров.

Мономер	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}/\text{мм.рт.ст.}$	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}/\text{мм.рт.ст.}$	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
АН	77/760	-83	0.806
АМ	125 $^{\circ}\text{C}/25$	84	1.127
МА	80/760	-75/760	0.956
ДМИ	208/760	38/760	1.124
ДММ	204/760	-17/760	1.152
ДМФ	192/760	103/760	1.37
ГЭМА	250/760	-12/760	1.073
ГПА	77/15	-92/760	1.049

3.1.3. Инициаторы ATRP

Этил-2-бромизобутират и четыреххлористый углерод сушили над гидридом кальция и перегнали при пониженном давлении.

3.1.3.1. Синтез бис(2-бромизобутират)этилена [165]

В круглодонной колбе растворили 5.8 мл триэтиламина (Aldrich, Германия) и 1.24 г этиленгликоля в 50 мл хлористого метилена. Далее охладили раствор на ледяной бане и добавляли по каплям раствор 7.4 мл бромангидрида 2-бромпропановой кислоты в 40 мл дихлорметана. Убрали водяную баню и оставили реакционную смесь перемешиваться при комнатной температуре на 24 ч. Полученную смесь отфильтровали. Фильтрат промыли трижды 1 М раствором соляной кислоты. Затем трижды промыли фильтрат дистиллированной водой и отобрали органический слой, который сушили над сульфатом магния. Продукт отфильтровали и очистили перекристаллизацией из метанола. Полученный инициатор представлял собой белые кристаллы (5 г, 81 %) с температурой плавления 75-79 °С.

3.2. Методики проведения экспериментов

3.2.1. Определение относительных активностей мономеров

Для определения относительных активностей сомономеров АН-МА, АН-ДМИ, АН-ДММ, АН-ДМФ были проведены эксперименты по получению данных образцов сополимеров. Соотношение мономеров в мономерной смеси изменялось от 20 до 80 мол. %. Выделение сополимеров проводили при конверсии до 9 %. Относительные активности мономеров рассчитывались при помощи линейных методов Файнмана-Росса [166] и Келена-Тьюдоша [167].

Согласно методу Файнмана-Росса относительную активность мономеров определяли следующим образом:

Уравнение состава сополимера:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \quad \left(= \frac{m_1}{m_2} \text{ при низких значениях конверсии} \right), \quad (1)$$

где M_1 и M_2 соответствуют содержанию мономеров в мономерной смеси, а m_1 и m_2 составу сополимера. Принимая, что $f = \frac{m_1}{m_2}$, $F = \frac{M_1}{M_2}$, тогда уравнение (1) переписывается в виде:

$$f = F \frac{r_1 F + 1}{r_2 + F} \quad (2)$$

Преобразовав уравнение (2), получим:

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2$$

Построив график $\frac{F}{f}(f-1)$ от $\frac{F^2}{f}$ получаем прямую, угол наклона которой равен r_1 , а при экстраполяции $\frac{F}{f}(f-1)$ к 0, получим минус r_2 .

Относительную активность, определенную методом Келена-Тюдоша, рассчитывали с учетом фактора разброса экспериментальных данных α следующим образом:

Уравнение состава сополимера:

$$\frac{dp_1}{dp_2} = \frac{m_1}{m_2} \frac{r_1 m_1 + m_2}{r_2 m_2 + m_1} \quad (3),$$

где m_1 и m_2 – мольное количество компонентов в мономерной смеси; p_1 и p_2 – мольное количество компонентов в полимере.

Преобразование линейного уравнения приводит к выражению (4):

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\xi - \frac{r_2}{\alpha} \equiv r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha}(1 - \xi) \quad (4),$$

где

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \text{ и } \xi = \frac{F}{\alpha + F} \quad (5)$$

где, в свою очередь, содержатся преобразованные переменные:

$$F = \frac{p_2}{p_1} \left(\frac{m_1^0}{m_2^0} \right)^2 \text{ и } G = \frac{p_1 - p_2}{p_1} \frac{m_1^0}{m_2^0} \quad (6)$$

применительно к низким значениям конверсии, т.е. когда

$$\frac{dp_1}{dp_2} \approx \frac{p_1}{p_2} \text{ и } \frac{m_1}{m_2} \approx \frac{m_1^0}{m_2^0} \quad (7)$$

Параметр α :

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}} \quad (8)$$

Определение состава сополимера проводили с помощью ЯМР-спектроскопии.

3.2.2. Анализ кинетики полимеризации гравиметрическим методом

Ампулу с приготовленной системой помещали в термостат на строго определенное время. По истечении заданного времени ампулу вынимали из термостата и высаживали в воду. С целью очистки полимера от остатков растворителя, полимер дважды промывали водой. Затем образцы полимеров помещали в сушильный шкаф при пониженном давлении.

Конверсию мономера рассчитывали по формуле:

$$\text{Конверсия} = \frac{\text{масса(полимера)}}{\text{масса(мономера)}} \cdot 100\%$$

3.3. Методика проведения синтеза

При проведении (со)полимеризации, на аналитических весах взвешивали заранее определенные количества лиганда, восстановителя и бромиды меди(I), помещали в колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой. Колбу дегазировали и заполняли аргоном. Туда же приливали рассчитанное количество растворителя, АН, сомономера и раствора инициатора. Полученную смесь разливали по приготовленным стеклянным ампулам, трижды дегазировали, запаивали и помещали в термостат на определенное количество времени при заданной температуре (60 °С). По окончании процесса, реакционную смесь разбавляли ДМФА для снижения вязкости и высаживали в дистиллированную воду. Выпавший в осадок полимер отделяли фильтрованием. С целью очистки

полимера от остатков растворителя, полимер дважды промывали водой. Затем образцы полимеров сушили при пониженном давлении и температуре 70 °С. Массу полученного полимера определяли гравиметрическим методом.

3.4. Характеристика полимеров физико-химическими методами анализа

3.4.1. Определение молекулярно-массовых характеристик методом гель-проникающей хроматографии

Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на установке (Knauer) с каскадом из двух колонок (Phenomenex Phenogel с размером пор 10^3 - 10^5 Å) при температуре 40 °С. В качестве детекторов использовали дифференциальный рефрактометр RI Детектор К – 2301 и УФ-детектор UV Детектор К – 2501. Элюентом служил ДМФА, содержащий 10 ммоль LiBr. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты на основе полиметилметакрилата. Расчет ММ образцов полимеров осуществляли с использованием универсальной калибровочной зависимости и известных из литературы коэффициентов Марка-Куна-Хаувинка для ПАН и ПММА [168], по формуле:

$$\lg M(\text{ПАН}) = \frac{1 + \alpha(\text{ПММА})}{1 + \alpha(\text{ПАН})} \lg M(\text{ПММА}) + \frac{1}{1 + \alpha(\text{ПАН})} \lg \frac{K(\text{ПММА})}{K(\text{ПАН})}$$

3.4.2. Определение состава сополимера методом ЯМР-спектроскопии

Определение состава сополимера проводилось путем регистрации спектров ^1H -ЯМР на спектрометре «Agilent DD2 NMR 400NB» (рабочая частота 400 МГц). Спектры снимали в – ДМСО - D_6 при комнатной температуре. Подстройка поля проводилась по сигналу ядер дейтерия растворителя (2.5 м.д.).

Состав сополимера определяли по соотношению интегральных интенсивностей характерных сигналов резонирующих протонов в структуре сополимера, соответствующим разным мономерам с учетом их количества по формуле:

$$V_{M_1}, \text{мол.}\% = \frac{(I_{M_1} / x_{\text{протонов } M_1})}{(I_{M_1} / x_{\text{протонов } M_1} + I_{M_2} / x_{\text{протонов } M_2})}$$

Расчет состава сополимера проводили по сигналам, характерным для следующих протонов:

ПАН-МА (3.10-3.25 м.д. – метиновая группа основной цепи ПАН $-\text{CH}-\text{CN}$; 3.37-3.7 м.д. – эфирная группа ПМА $\text{CH}_3-\text{OC}(\text{O})$),

ПАН-ДМИ (3.10-3.25 м.д. – метиновая группа основной цепи ПАН $-\text{CH}-\text{CN}$; 3.5-3.7 м.д. – эфирные группы ПДМИ $\text{CH}_3-\text{OC}(\text{O})$),

ПАН-ДММ ((3.10-3.25 м.д. – метиновая группа основной цепи ПАН $-\text{CH}-\text{CN}$; 3.5-3.7 м.д. – эфирные группы ДММ $\text{CH}_3-\text{OC}(\text{O})$),

ПАН-ДМФ ((3.10-3.25 м.д. – метиновая группа основной цепи ПАН $-\text{CH}-\text{CN}$; 3.5-3.7 м.д. – эфирные группы ДМФ $\text{CH}_3-\text{OC}(\text{O})$),

ПАН-ГЭМА ((3.10-3.25 м.д. – метиновая группа основной цепи ПАН $-\text{CH}-\text{CN}$; 3.6-4.3 м.д. – метиленовые группы гидроксиэтильного фрагмента ГЭМА $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$),

ПАН-АМ ((3.10-3.25 м.д. – метиновая группа основной цепи ПАН $-\text{CH}-\text{CN}$; 7.1-7.9 м.д. – протоны аминогруппы АМ $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})$);

3.4.3. Анализ влияния сомономеров на характер тепловыделения в процессе термообработки методом ДСК

Калориметрические измерения образцов гомо- и сополимеров акрилонитрила проводили на аппарате Setaram DSC – 131. Измерения проводили в воздушной среде при скорости нагревания 5, 10, 15 и 20 °С. Мелкоизмельченный порошок образца с массой 2-3 мг помещали в алюминиевый тигель и накрывали алюминиевой крышкой. Для получения таких параметров, как теплота процесса (ΔH) и $T_{\text{пик}}$ использовали встроенное в прибор программное обеспечение.

3.4.4. Циклическая вольтамперометрия

Исследование образцов методом циклической вольтамерометрии проводили в инертной атмосфере в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата IPC Pro. В качестве индикаторного электрода использовали дисковый платиновый электрод ($d = 1$ мм). Вспомогательным электродом выступала платиновая проволока, площадь поверхности которой превышала рабочую площадь

индикаторного электрода. В качестве электрода сравнения использовали серебряную проволоку, погруженную в раствор $\text{AgNO}_3 + \text{Bu}_4\text{NPF}_6$ в ацетонитриле и отделенную от ячейки пористой стеклянной перегородкой. Фоновым электролитом являлся тетрабутиламмонийгексафторфосфат (Acros Organics). Определение значений потенциалов окисления и восстановления проводили относительно выбранного электрода сравнения.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые эффективные каталитические системы для контролируемого синтеза гомо- и сополимеров акрилонитрила на основе бромида меди (I) и двух различных азотсодержащих лигандов, 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. Определены значения энергии активации процесса циклизации для гомо- и сополимеров на основе акрилонитрила.
5. Определены оптимальные условия синтеза узкодисперсных высокомолекулярных образцов тройных сополимеров ПАН-МА-ДМИ по механизму с переносом атома.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ono, H. NMR spectroscopic study of side reactions in anionic polymerization of acrylonitrile / H. Ono, K. Hisatani, K. Kamide // Polym. J. – 1993. – V.25. – №3. – P.245-265.
2. Беркович, А.К. Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон / А.К. Беркович, В.Г. Сергеев, В.А. Медведев, А.П. Малахо. - М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. -63 с.
3. Szwarc, M. "Living" Polymers / M. Swarc // Nature. - 1956. – V.178. – P.1168–1169.
4. Matyjaszewski, K. Introduction to living polymerization. Living and/or controlled polymerization / K. Matyjaszewski // J. Phys.Org. Chem. – 1995. – V. 8. - №4. – P.197–207.
5. Mueller, A.H.E. Kinetic analysis of "living" polymerization processes exhibiting slow equilibria. 1. Degenerative transfer (direct activity exchange between active and "dormant" species). Application to group transfer polymerization / A.H.E. Mueller, R. Zhuang, D. Yan, G. Litvinenko // Macromol. – 1995. – V.28. – №12. – P.4326–4333.
6. Quirk, RP. Experimental criteria for living polymerizations / RP. Quirk, B. Lee // Polym. Int. – 1992. – V.27. – №4. – P.359–367.
7. Matyjaszewski, K. Unified approach to living and non-living cationic polymerization of alkenes / K. Matyjaszewski, P. Sigwalt // Polym. Int. – 1994. – V.35. – P.1–26.
8. Limer, A. Transition metal mediated living radical polymerisation / A. Limer, D. M. Haddleton / Prog. in React. Kinet. and Mech. – 2019. – V.29. – №3. – P.187-241.
9. Matyjaszewski, K. Introduction to living polymerization. Living and/or controlled polymerization / K. Matyjaszewski // J. Phys.Org. Chem. – 1995. – V. 8. - №4. – P.197–207.

10. Brauncker, W. A. Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives / W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski // *Prog. Polym. Sci.* – 2007. – V.32. – №1. – P.93–146.
11. Goto, A. Kinetics of living radical polymerization / A. Goto, T. Fukuda // *Prog. Polym. Sci.* – 2004. – V.29. – №4. – P.329–385.
12. *Handbook of Radical Polymerization* / Eds. K. Matyjaszewski, T.P. Davis – Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, 2002.
13. Hadjichristidis, N. Polymers with complex architecture by living anionic polymerization / N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou // *Chem. Rev.* – 2001. – V.101. – №12. – P.3747–3792.
14. Georges, M.K. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process / M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer // *Macromol.* – 1993. – V.26. – №11. – P.2987–2988.
15. Nicolas, J. Nitroxide-mediated polymerization / J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux // *Prog. Polym. Sci.* – 2013. – V.38. – №1. – P.63–235.
16. Chiefari, J. Living free-radical polymerization by reversible addition - fragmentation chain transfer: The RAFT process / J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Macromol.* – 1998. – V.31. – №16. – P.5559–5562.
17. Moad, G. Living radical polymerization by the RAFT process a third update / G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Aust. J. Chem.* – 2012. – V.65. – №8. – P.985–1076.
18. Perrier, S. Macromolecular design via reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization / S. Perrier, P. Takolpuckdee // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2005. – V.43. – №22. – P.5347–5393.
19. Kato, M. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II)/methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: Possibility of living radical

- polymerization / M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura // *Macromol.* – 1995. – V.28. – №5. – P.1721–1723.
20. Wang, J.-S. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes / J.-S. Wang, K. Matyjaszewski // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V.117. – №20. – P.5614–5615.
 21. Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization / K. Matyjaszewski, J. Xia // *Chem. Rev.* – 2001. – V.101. – №9. – P.2921–2990.
 22. U.S. Patent US 4581429 A1: Polymerization process and polymers produced thereby / D.H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli. – 1986.
 23. Guillaneuf, Y. Synthesis of highly labile SG1-based alkoxyamines under photochemical conditions / Y. Guillaneuf, J.-L. Couturier, D. Gigmes, S.R.A. Marque, P. Tordo, D. Bertin // *J. Org. Chem.* – 2008. – V.73. – №12. – P.4728–4731.
 24. Marx, L. Synthesis and evaluation of a new polar, TIPNO type nitroxide for “living” free radical polymerization / L. Marx, P. Hemery // *Polymer* -2009. – V.50. – №13. – P.2752–2761.
 25. Audran, G. New variants of nitroxide mediated polymerization / G. Audran, E.G. Bagryanskaya, S.R.A. Marque, P. Postnikov // *Polymers.* – 2020. – V.12. – №7. – P.1481.
 26. Гришин, Д.Ф. Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения новых материалов с заданными свойствами / Д.Ф. Гришин, И.Д. Гришин. – М.: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 48 с.
 27. Grishin, D.F. New nitroxide mediators for controlled synthesis of polystyrene, poly(meth)acrylates and their copolymers / D.F. Grishin, E.V. Kolyakina, M.V. Pavlovskaya, M.A. Lazarev, A.A. Shchepalov // *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP and OMRP*, American Chemical Society. – 2009. – V.1024 – P.95-114.

28. CA Patent CA 2295708 A1: Method for block copolymer synthesis by controlled radical polymerization / D. Charmot, P. Corpart, T. Biadatti, S. Zard, D. Michelet. – 1998.
29. WO Patent WO 1998001478 A1: Polymerisation with living haracteristics / T.P.T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang. – 1998.
30. Черникова, Е.В. Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации: фундаментальные основы и практическая реализация / Е.В. Черникова, Е.В. Сивцов // Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 2017. – Т.59. – №2. – С.93–123.
31. Keddie, D.J. RAFT agent design and synthesis / D.J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Macromol.* – 2012. – V.45. – №13. – P.5321–5342.
32. Controlled and living polymerizations: from mechanisms to applications / Eds. K. Matyjaszewski, A.H.E. Müller – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co, KGaA, 2009.
33. Moad, G. Living radical polymerization by the RAFT process / G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Aust. J. Chem.* – 2005. – V.58. – №6. – P.379–410.
34. Gruendling, T. Degradation of RAFT polymers in a cyclic ether studied via high resolution ESI-MS: Implications for synthesis, storage, and end-group modification / T. Gruendling, R. Pickford, M. Guilhaus, C. Barner-Kowollik // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2008. – V.46. – №22. – P.7447–7461.
35. Kwak, Y. Concurrent ATRP/RAFT of styrene and methyl methacrylate with dithioesters catalyzed by copper(I) complexes / Y. Kwak, R. Nicolay, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 2008. – V.41. – №18. – P.6602–6604.
36. Perrier, S. Reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization: End group modification for functionalized polymers and chain transfer agent recovery / S. Perrier, P. Takolpuckdee, C.A. Mars // *Macromol.* – 2005. – V.38. – №6. – P.2033–2036.

37. Coote, M.L. Computer-aided design of a destabilized RAFT adduct radical: toward improved RAFT agents for styrene-block-vinyl acetate copolymers / M.L. Coote, D.J. Henry // *Macromol.* – 2005. – V.38. – №13. – P.5774-5779.
38. Kamigaito, M. Metal-catalyzed living radical polymerization / M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto // *Chem. rev.* – 2001. – V.101. – №12. – P.3689-3745.
39. Ouchi, M. Transition metal-catalyzed living radical polymerization: toward perfection in catalysis and precision polymer synthesis / M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto // *Chem. rev.* – 2009. – V.109. – №11. – P.4963-5050.
40. Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives / K. Matyjaszewski, W.A. Braunecker // *Prog. in polym. sci.* – 2007. – V. 32. – №1. – P.93-146.
41. Wang, J.-S. Controlled / «living» radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes / J.-S. Wang, K. Matyjaszewski // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V.117. – №20. – P.5614-5615.
42. Controlled / living radical polymerization: progress in ATRP / Ed. K. Matyjaszewski - Washington, DC: American Chemical Society, 2009.
43. Magenau, A.J.D. ATRP of methacrylates utilizing $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{L}$ and copper wire / A.J.D. Magenau, Y. Kwak, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 2010. – V.43. – №23. – P.9682–9689.
44. Matyjaszewski, K. An investigation into the $\text{CuX}/2,2'$ -Bipyridine ($\text{X} = \text{Br}$ or Cl) mediated atom transfer radical polymerization of acrylonitrile / K. Matyjaszewski, S.M. Jo, H.-j Paik, D.A. Shipp // *Macromol.* – 1999. – V.32. – №20. – P.6431-6438.
45. Vasilieva, Y.A. Controlled / “living” polymerization of methacrylamide in aqueous media via the RAFT process / Y.A. Vasilieva, C.W. Scales, D.B. Thomas, R.G. Ezell, A.B. Lowe, N. Ayres, C.L. McCormick // *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* – 2005. – V.43. – №14. – P.3141–3152.
46. Angot, S. Atom transfer radical polymerization of styrene using a novel octafunctional initiator: synthesis of well-defined polystyrene stars / S. Angot, K.S.

- Murthy, D. Taton, Y. Gnanou // *Macromol.* – 1998. – V.31. – №21. – P.7218–7225.
47. Averick, S. ATRP under biologically relevant conditions: grafting from a protein / S. Averick, A. Simakova, S. Park, D. Konkolewicz, A.J.D. Magenau, R.A. Mehl, K. Matyjaszewski // *ACS Macro Lett.* – 2012. – V.1. – №1. – P.6–10.
 48. Tang, W. Understanding atom transfer radical polymerization: effect of ligand and initiator structures on the equilibrium constants / W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V.130. – №32. – P.10702–10713.
 49. Tang, W. Effects of initiator structure on activation rate constants in ATRP / W. Tang, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 2007. – V.40. – №6. – P.1858–1863.
 50. Gillies, M.B. A DFT study of R-X bond dissociation enthalpies of relevance to the initiation process of atom transfer radical polymerization / M.B. Gillies, K. Matyjaszewski, P.-O. Norrby, T. Pintauer, R. Poli, P. Richard // *Macromol.* – 2003. – V.36. – №22. – P.8551–8559.
 51. Matyjaszewski, K. Comparison of bond dissociation energies of dormant species relevant to degenerative transfer and atom transfer radical polymerization / K. Matyjaszewski, R. Poli // *Macromol.* – 2005. – V.38. – №19. – P.8093–8100.
 52. Krys, P. Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization / P. Krys, K. Matyjaszewski // *Europ. Polym. J.* – 2017. – V.89. – P.482–523.
 53. Le Grogne, E. Radical polymerization of styrene controlled by half-sandwich Mo(III)/Mo(IV) couples: all basic mechanisms are possible / E. Le Grogne, J. Claverie, R. Poli // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V.123. – №39. – P.9513–9524.
 54. Kato, M. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride / dichlorotris-(triphenylphosphine) ruthenium(II) / methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization / M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura // *Macromol.* – 1995. – V.28. – №5. – P.1721–1723.
 55. Kotani, Y. Re(V)-mediated living radical polymerization of styrene: $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2/\text{R}-\text{I}$ initiating systems / M. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromol.* – 1999. – V.32. – №8. – P.2420–2424.

56. Kabachii, Y.A. Atom transfer radical polymerization with Ti(III) halides and alkoxides / Y.A. Kabachii, S.Y. Kochev, L.M. Bronstein, I.B. Blagodatskikh, P.M. Valetsky // *Polym. Bull.* – 2003. – V.50. – №4. – P.271–278.
57. Matyjaszewski, K. Controlled / “living” radical polymerization of styrene and methyl methacrylate catalyzed by iron complexes / K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N.E. McDermott // *Macromol.* – 1997. – V.30 – №26. – P.8161–8164.
58. Lecomte, P. Controlled radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of palladium acetate, triphenylphosphine, and carbon tetrachloride / P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssié, R. Jérôme // *Macromol.* – 1997. – V.30. – №24. – P.7631–7633.
59. Wang, J.S. Controlled / “Living” radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes / J.S. Wang, K. Matyjaszewski // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V.117. – №20. – P.5614–5615.
60. Schröder, K. Substituted tris(2-pyridylmethyl)amine ligands for highly active ATRP catalysts / K. Schröder, R.T. Mathers, J. Buback, D. Konkolewicz, A.J.D. Magenau, K. Matyjaszewski // *ACS Macro Lett.* – 2012. – V.1. – №8. – P.1037–1040.
61. Matyjaszewski, K. Radical nature of Cu-catalyzed controlled radical polymerizations (Atom Transfer Radical Polymerization) / K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 1998. – V.31. – №15. – P.4710–4717.
62. Konkolewicz, D. Catalyst activity in ATRP, determining conditions for well-controlled polymerizations / D. Konkolewicz, K. Matyjaszewski // *ACS Symposium Series.* – 2015. – V.1187. – Ch.5. – P.87–103.
63. Tsarevsky, N.V. Electron transfer reactions relevant to atom transfer radical polymerization / N.V. Tsarevsky, W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – V.692. – №15. – P.3212–3222.
64. Dong, H. Well-defined high-molecular-weight polyacrylonitrile via activators regenerated by electron transfer ATRP / H. Dong, W. Tang, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 2007. – V.40. – №9. – P.2974–2977.

65. Lamson, M. Synthesis of well-defined polyacrylonitrile by ICAR ATRP with low concentrations of catalyst / M. Lamson, M. Kopeć, H. Ding, M. Zhong, K. Matyjaszewski // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2016. – V.54. – №13 – P.1961–1968.
66. Mohammad Rabea, A. Controlled radical polymerization at high conversion: bulk ICAR ATRP of methyl methacrylate / A. Mohammad Rabea, S. Zhu // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – V.53. – №9. – P.3472–3477.
67. Mohammad Rabea, A. Pushing monomer conversions high in bulk ATRP: the effects of ICAR agent concentrations on the system livingness and polymer molecular weight control / A. Mohammad Rabea, S. Zhu // *ACS Symposium Series.* – 2015. – V.1187. – Ch.9. – P.159–169.
68. Braunecker, W.A. Thermodynamic components of the atom transfer radical polymerization equilibrium: quantifying solvent effects / W.A. Braunecker, N.V. Tsarevsky, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 2009. – V.42. – №17. – P.6348–6360.
69. Ando, T. Iron(II) chloride complex for living radical polymerization of methyl methacrylate / T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromol.* – 1997. – V.30. – №16. – P.4507–510.
70. Uchiike, C. Evolution of iron catalysts for effective living radical polymerization: design of phosphine/halogen ligands in $\text{FeX}_2(\text{PR}_3)$ / C. Uchiike, T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromol.* – 2007. – V.40. – №24. – P.8658–8662.
71. Kaltenberg, A.A. Novel carborane complexes of ruthenium with tridentate phosphine ligands: Synthesis and application in Atom Transfer Radical Polymerization / A.A. Kaltenberg, N.V. Somov, Y.B. Malysheva, N.A. Knyazeva, A.V. Piskunov, I.D. Grishin // *J. Organomet. Chem.* – 2020. – V.917. – P.121291.
72. Hamasaki, S. Amine additives for fast living radical polymerization of methyl methacrylate with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ / S. Hamasaki, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromol.* – 2002. – V.35. – №9. – P.2934–2940.

73. Wang, J.-S., “Living”/controlled radical polymerization. transition-metal-catalyzed atom transfer radical polymerization in the presence of a conventional radical initiator / J.-S. Wang, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 1995. – V.28. – №22. – P.7572–7573.
74. Gromada, J. Simultaneous reverse and normal initiation in atom transfer radical polymerization / J. Gromada, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 2001. – V.34. – №22. – P.7664–7671.
75. Matyjaszewski, K. Diminishing catalyst concentration in atom transfer radical polymerization with reducing agents / K. Matyjaszewski, W.A. Braunecker, K. Min, W. Tang, J. Huang, N.V. Tsarevsky // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.* – 2006. – V.103. – №42. – P.15309–15314.
76. Jakubowski, W. Activator generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization / W. Jakubowski, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 2005. – V.38. – №10. – P.4139–4146.
77. Matyjaszewski, K. Zerovalent metals in controlled / “living” radical polymerization / K. Matyjaszewski, S. Coca, S.G. Gaynor, M. Wei, B.E. Woodworth // *Macromol.* – 1997. – V.30. – №23. – P.7348–7350.
78. Matyjaszewski, K. Role of Cu⁰ in controlled / “living” radical polymerization / K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, H. Dong, J. Huang, W. Jakubowski, Y. Kwak, R. Nicolay, W. Tang, J. A. Yoon // *Macromol.* – 2007. – V.40. – №22. – P.7795–7806.
79. Percec, V. Ultrafast synthesis of ultrahigh molar mass polymers by metal-catalyzed living radical polymerization of acrylates, methacrylates, and vinyl chloride mediated by SET at 25 °C / V. Percec, T. Guliashvili, J. S. Ladislaw, A. Wistrand, A. Stjerndahl, M. J. Sienkowska, M. J. Monteiro, S. Sahoo // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V.128 – №43. – P.14156–14165.
80. Rosen, B.M. Single-electron transfer and single-electron transfer degenerative chain transfer living radical polymerization / B.M. Rosen, V. Percec // *Chem. rev.* – 2009. – V.109. – №11. – P.5069–5119.

81. Konkolewicz, D. Reversible-deactivation radical polymerization in the presence of metallic copper. A critical assessment of the SARA ATRP and SET-LRP mechanisms / D. Konkolewicz, Y. Wang, M. Zhong, P. Krys, A.A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 2013. – V.46. – №22. – P.8749–8772.
82. Lligadas, G. Ultrafast SET-LRP of methyl acrylate at 25 °C in alcohols / G. Lligadas, V. Percec // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2008. – V.46. – №8. – P.3174–3181.
83. Zhong, M. Reversible-deactivation radical polymerization in the presence of metallic copper. Kinetic simulation / M. Zhong, Y. Wang, P. Krys, D. Konkolewicz, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 2013. – V.46. – №10. – P.3816–3827.
84. Konkolewicz, D. SARA ATRP or SET-LRP. End of controversy? / D. Konkolewicz, Y. Wang, P. Krys, M. Zhong, A. A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Polym. Chem.* – 2014. – V.5. – №15. – P.4396–4417.
85. Wang, Y. Reversible-deactivation radical polymerization in the presence of metallic copper. Comproportionation-disproportionation equilibria and kinetics / Y. Wang, M. Zhong, W. Zhu, C.-H. Peng, Y. Zhang, D. Konkolewicz, N. Bortolamei, A.A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 2013. – V.46. – №10. – P.3793–3802.
86. Peng, C.-H. Reversible-deactivation radical polymerization in the presence of metallic copper. Activation of alkyl halides by Cu(0) / C.-H. Peng, M. Zhong, Y. Wang, Y. Kwak, Y. Zhang, W. Zhu, M. Tonge, J. Buback, S. Park, P. Krys, D. Konkolewicz, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 2013. – V.46. – №10. – P.3803–3815.
87. Konkolewicz, D. Aqueous RDRP in the presence of Cu⁰: The exceptional activity of Cu^I confirms the SARA ATRP mechanism / D. Konkolewicz, P. Krys, J.R. Gois, P.V. Mendonca, M. Zhong, Y. Wang, A. Gennaro, A.A. Isse, M. Fantin, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – 2014. – V.47. – №2. – P.560–570.
88. Hornby, B.D. Copper(0)-mediated living radical polymerization of methyl methacrylate in a non-polar solvent / B.D. Hornby, A.G. West, J.C. Tom, C.

- Waterson, S. Harrisson, S. Perrier // *Macromol. Rapid Commun.* – 2010. – V.31. – №14. – P.1276–1280.
89. Tom, J. Copper(0)-mediated living radical polymerization of styrene / J. Tom, B. Hornby, A. West, S. Harrisson, S. Perrier // *Polym. Chem.* – 2010. – V.1. – №4. – P.420–422.
 90. Liu, X.-H. Copper(0)-mediated living radical polymerization of acrylonitrile: SET-LRP or AGET-ATRP / X.-H. Liu, G.-B. Zhang, B.-X. Li, Y.-G. Bai, Y.-S. Li, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2010. – V.48. – №23. – P.5439–5445.
 91. Chmielarz, P. PEO-*b*-PNIPAM copolymers via SARA ATRP and eATRP in aqueous media / P. Chmielarz, P. Kryszewski, S. Park, K. Matyjaszewski // *Polymer.* – 2015. – V.71. – P.143–147.
 92. Whitfield, R. Well-defined PDMAEA stars via Cu(0)-mediated reversible deactivation radical polymerization / R. Whitfield, A. Anastasaki, N.P. Truong, P. Wilson, K. Kempe, J.A. Burns, T.P. Davis, D.M. Haddleton // *Macromol.* – 2016. – V.49. – №23. – P.8914–8924.
 93. Anastasaki, A. Cu(0)-mediated living radical polymerization: a versatile tool for materials synthesis / A. Anastasaki, V. Nikolaou, G. Nurumbetov, P. Wilson, K. Kempe, J.F. Quinn, T.P. Davis, M.R. Whittaker, D.M. Haddleton // *Chem. Rev.* – 2016. – V.116. – №3. – P.835–877
 94. Abreu, C.M.R. Inorganic sulfites: efficient reducing agents and supplemental activators for atom transfer radical polymerization / C.M.R. Abreu, P.V. Mendonça, A.C. Serra, A.V. Popov, K. Matyjaszewski, T. Guliashvili, J.F.J. Coelho // *ACS Macro Lett.* – 2012. – V.1. – №11. – P.1308–1311;
 95. Oliveira, S.R. Self-degassing SARA ATRP mediated by Na₂S₂O₄ with no external additives / S. R. Oliveira, Patrícia V. Mendonça, Arménio C. Serra, Jorge F. J. Coelho // *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* – 2019. – V.58. – №1. – P.145–153.
 96. Gois, J.R. Improvement of the control over SARA ATRP of 2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate by slow and continuous addition of sodium dithionite / J.R. Gois, D. Konkolewicz, A.V. Popov, T. Guliashvili, K.

- Matyjaszewski, A.C. Serra, J.F.J. Coelho // *Polym. Chem.* – 2014. – V.5. – №16. – P.4617–4626.
97. Nguyen, N.H. Surface-dependent kinetics of Cu (0)-wire-catalyzed single-electron transfer living radical polymerization of methyl acrylate in DMSO at 25 °C / N.H. Nguyen, B.M. Rosen, G. Lligadas, V. Percec // *Macromol.* – 2009. – V.42. – №7. – P.2379–2386.
 98. Zhang, Y. Copper-mediated CRP of methyl acrylate in the presence of metallic copper: effect of ligand structure on reaction kinetics / Y. Zhang, Y. Wang, C.-H. Peng, M. Zhong, W. Zhu, D. Konkolewicz, K. Matyjaszewski // *Macromol.* – V.45. – №1. – P.78–86.
 99. *Carbon Fibers* / Eds. J.B. Donnet, R.C. Bansal - New York: Marcel Dekker, 1990.
 100. U.S. Patent US 223898 A1: Electric lamp / T.A. Edison. – 1879.
 101. Houtz, R.C. “Orlon” acrylic fiber: chemistry and properties // *J. Text. Res.* – 1950. – V.20. – №11. – P.786–801.
 102. Vosburgh, W.G. The heat treatment of Orlon acrylic fiber to render it fireproof / W.G. Vosburgh // *J. Text. Res.* – 1960. – V.30. – №11. – P.882–896.
 103. Cranch, G.E. Unique properties of flexible carbon fibers / G.E. Cranch // *Proceedings of 5th Conference on Carbon* – 1962. – V.1. – P.589–594.
 104. JP Patent JP 37-4405: Method for manufacturing carbon product from acrylonitrile synthetic macromolecular substance (in Japanese) / A. Shindo, R. Fujii, T. Sengoku. – 1959.
 105. U.S. Patent US 3629379 A1: Production of carbon filaments from low-priced pitches / Kureha Chemical Ind. Co. – 1969.
 106. *Carbon Fibers and Their Composites* / Ed. P. Morgan - New York: Taylor and Francis, 2005.
 107. Frank, E. *Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing and Properties.* / E. Frank, F. Hermanutz, M.R. Buchmeiser // *Macromol. Mater. and Eng.* – 2012. – V.297. – №6. – P.493–501.

108. Дорожная карта «Использование нанотехнологий в производстве углеродных волокон и продуктов на их основе» / ГК "Роснанотех". – 2010.
<https://www.rusnano.com/upload/oldnews/files/33652/current.pdf>
109. Tsai, J.-S. Effect of comonomer composition on the properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon fiber / J.-S. Tsai, C.-H. Lin // J. Appl. Polym. Sci. – 1991. – V.43. – №4. – P.679–685.
110. Warren, C.D. Development of commodity grade, lower cost carbon fiber - commercial applications / C.D. Warren, F. L. Paulauskas, F. S. Baker, C. C. Eberle, A. Naskar // Proceedings of the SAMPE Fall Technical Conference, Memphis, USA. - 2008;
111. Grishin, D.F. Controlled synthesis of acrylonitrile-based polymers as precursors for carbon fiber production / D.F. Grishin, I.D. Grishin // Fibre chem. – 2019. – V.50. - №6. – P.514-523.
112. Wang, G. Polymerization-induced self-assembly of acrylonitrile via ICAR ATRP / G. Wang, Z. Wang, B. Lee, R. Yuan, Z. Lu, J. Yan, X. Pan, Y. Song, M.R. Bockstaller, K. Matyjaszewski / Polymer. – 2017. – V.129. – P.57-67.
113. Liu, X.-H. Copper(0)-mediated living radical polymerization of acrylonitrile: SET-LRP or AGET-ATRP / X.-H. Liu, G.-B. Zhang, B.-X. Li, Y.-G Bai, Y.-S. Li // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2010. – V.48. – №23. – P.5439–5445.
114. Ma, J. Synthesis of polyacrylonitrile using AGET-ATRP in emulsion / J. Ma, H. Chen, D. Liu, N. Ji, G. Zong // Mat. Sci. and Eng.: C. – 2013. – V.33. – №1. – P.570–574.
115. Ma, J. Cu powder-catalyzed single electron transfer-living radical polymerization of acrylonitrile / J. Ma, H. Chen, M. Zhang, L. Chen // Polym. Chem. – 2011. – V. 49. – №12. – P.2588–2593.
116. Huang, Z. ICAR ATRP of Acrylonitrile under Ambient and High Pressure / Z. Huang, J. Chen, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu // Polymers. – 2016. – V.8. – №3. – P.59.

117. Okubo, M. Production of polyacrylonitrile particles by precipitation polymerization in supercritical carbon dioxide / M. Okubo, S. Fujii, H. Maenaka, H. Minami // *Colloid Polym. Sci.* – 2003. – V.281. – №10. – P.964-972.
118. Черникова, Е.В. Волокнообразующие сополимеры акрилонитрила: от синтеза к свойствам прекурсоров углеродного волокна и перспективам промышленного производства / Е.В. Черникова, Р.В. Томс, А.Ю. Гервальд, Н.И. Прокопов // *Высокомол. Соед. Серия С.* – 2020. – Т.62 – №1. – С.20-54.
119. Lade, O. Microemulsion polymerization: phase behavior driven mechanistic changes / O. Lade, C.C. Co, P. Cotts, R. Strey, E.W. Kaler // *Colloid Polym. Sci.* – 2005. – V.283. – №8. – P.905–916.
120. Chen, Z. Sustainable polymerizations in recoverable microemulsions / Z. Chen, F. Yan, L. Qiu, J. Lu, Y. Zhou, J. Chen, Y. Tang, J. Texter // *Langmuir.* – 2010. – V.26. – №6. – P.3803–3806.
121. Zhou, Y. Low-temperature AGET ATRP of methyl methacrylate in ionic liquid-based microemulsions / Y. Zhou, L. Qiu, Z. Deng, J. Texter, F. Yan // *Macromol.* – 2011. – V.44. - №20. – P.7948-7955.
122. Wang G.-X. Preparation of poly(n-butyl acrylate) by ATRP using initiators for continuous activator regeneration (ICAR) in ionic liquid / G.-X. Wang, M. Lu, M. Zhong, H. Wu // *J. Polym. Res.* – 2011. – V.19. – №1. – P.9782.
123. Wang, G.-X. Reactivity ratios of controlled/living copolymerization of styrene and acrylonitrile in ionic liquid microemulsion / G.-X. Wang, M. Lu, Z.-H. Hou, H. Wu // *J. Polym. Res.* – 2013. – V.20. – №2. – P.80.
124. Huang, W. Continuous flow photoinduced phenothiazine derivatives catalyzed atom transfer radical polymerization / W. Huang, J. Zhai, X. Hu, J. Duan, Z. Fang, N. Zhu, K.W. Guo // *Europ. Polym. J.* – 2020. – V.126. – P.109565.
125. Theriot, J.C. Organocatalyzed atom transfer radical polymerization driven by visible light / J.C. Theriot, C.-H. Lim, H. Yang, M.D. Ryan, C.B. Musgrave, G.M. Miyake // *Science.* – 2016. – V.352. – №6289. – P.1082–1086.

126. Pan, X. Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile / X. Pan, M. Lamson, J. Yan, K. Matyjaszewski // *ACS Macro Lett.* – 2015. – V.4. – №2. – P.192–196.
127. Niu, T. Well-defined high-molecular-weight polyacrylonitrile formation via visible-light-induced metal-free radical polymerization // T. Niu, J. Jiang, S. Li, B. Ni, X. Liu, M. Chen // *Macromol. Chem. Phys.* – 2017. – V.218. – №15. – P.1700169.
128. Wang, W.-W. The crystallinity, thermal properties and microscopic morphology of di-block copolymers of l-lactide and several acrylates / W.-W. Wang, L. Jiang, W.-Y. Ren, C.-M. Zhang, C.-Z. Man, T.-P. Nguyen, Y. Dan // *RSC Advances.* – 2016. – V.6. – №38. – P.31934–31946.
129. Bian, C. Mechanistic and kinetic investigation of Cu(II)-catalyzed controlled radical polymerization enabled by ultrasound irradiation / C. Bian, Y.-N. Zhou, Z.-H. Lu // *AIChE J.* – 2020. – V.66. – №1. – P.16746.
130. Wang, W. Reversible deactivation radical polymerization in the presence of zero-valent metals: from components to precise polymerization / W. Wang, J. Zhao, N. Zhou, J. Zhu, W. Zhang, X. Pan, Z. Zhang, X. Zhu // *Polym. Chem.* – 2014. – V.5. – №11. – P. 3533-3546.
131. *Polymer Handbook* / Eds. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Ass. Eds A. Abe, D. R. Bloch. – New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley and Sons, 1999.
132. Rwei, S.-P. Thermal analysis and melt spinnability of poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate) and poly(acrylonitrile-co-dimethyl itaconate) copolymers / T.-F. Way, W.-Y. Chiang, J.-C. Tseng. // *J. Text. Res.* – 2018. – V.88. – №13. – P.1479–1490.
133. Khayyam, H. PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: Experimental and mathematical modelling / H. Khayyam, R.N. Jazar, S. Nunna, G. Golkarnarenji, K. Badii, S. M. Fakhrhoseini, S. Kumar, M. Naebe // *Prog. Mat. Sci.* – 2020. – V.107. – P.100575.

134. Bang, Y.H. Effect of methyl acrylate composition on the microstructure changes of high molecular weight polyacrylonitrile for heat treatment / Y.H. Bang, S. Lee, H.H. Cho // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1998. – V.68. – №13. – P.2205–2213.
135. Grassie, N. Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers / N. Grassie, R. McGuchan // *Eur. Polym. J.* – 1972. – V.8. – №7. P.865–878.
136. Hao, J. Effect of acrylonitrile sequence distribution on the thermal stabilization reactions and carbon yields of poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate) / J. Hao, Y. Liu, C. Lu // *Polym. Degrad. Stab.* – 2018. – V.147. – P.89–96.
137. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. – М.: Академия, 2008. – 368 с.
138. Montheard, J.P. 2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA): Chemical Properties and Applications in Biomedical Fields / J.P. Montheard, M. Chatzopoulos, D. Chappard. // *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.* – 1992. – V.1. – P.1–34.
139. *Polymeric Biomaterials* / Ed. S. Dumitriu - New York: Marcel Dekker, 1994.
140. Yu, T.T. Guided cell adhesion and outgrowth in peptide-modified channels for neural tissue engineering / T.T. Yu, M.S. Shoichet // *Biomaterials.* – 2004. – V.26. – №13. – P.1507–1514.
141. Gulsen, D. Dispersion of microemulsion drops in HEMA hydrogel: a potential ophthalmic drug delivery vehicle. / D. Gulsen, A. Chauhan // *Int. J. Pharm.* – 2005. – V.292. – №1–2. – P.95–117.
142. Sator, P. Dimethyl fumarate is efficacious in severe plaque psoriasis: Post hoc analysis from the BRIDGE trial in Austria / P. Sator, R. Loewe, O. Zamani, G. Holzer, P. Wolf, A. Mlynek, T. Berger, L. Richter, E. Schuller // *Wien Klin Wochenschr.* – 2019. – V.131. – №19–20. – P.485–492.
143. Wei, K. Facile synthesis of oxabicyclic alkenes by ultrasonication-promoted Diels–Alder cycloaddition of furano dienes / K. Wei, H.-T. Gao, W.-D. Z. Li // *J. Org. Chem.* – 2004. – V.69. – №17. – P.5763–5765.
144. Toyoda, N. Polymers from 1,2-disubstituted ethylenic monomers VI. Monomer-isomerization radical polymerization of diethyl maleate / N. Toyoda, M. Yoshida, T. Otsu // *Polym. J.* – 1983. – V.15. – №4. – P.255–260.

145. Mayo, F.R. Copolymerization. VIII. The relation between structure and reactivity of monomers in copolymerization / F.R. Mayo, F.M. Lewis, C. Walling // J. Am. Chem. Soc. – 1948. – V.70. – №4. – P.1529-1533.
146. Rwei, S.-P. Kinetics of cyclization reaction in poly(acrylonitrile/methyl acrylate/dimethyl itaconate) copolymer determined by a thermal analysis / S.-P. Rwei, T.-F. Way, Y.-S. Hsu // Polym. Degrad. Stab. – 2013. – V.98 – №10. – P.2072–2080.
147. U.S. Patent US 0160369 A1: PAN-based carbon fiber and fabrication method therefore and precursor raw material /T.F. Way, J.J Chen, Y.T. Chen, K.J. Hsiao, S.H. Cheng, J.P. Chen. – 2011.
148. Kissinger, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger // Anal. Chem. – 1957. – V.29. – №11. – P.1702–1706.
149. Ozawa, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis / T. Ozawa // J. Therm. Anal. – 1970. – V.2. – №3. – P.301–324.
150. Fu, Z. Structural evolution of poly(acrylonitrile-co-dimethyl itaconate) copolymer during thermal oxidative stabilization / Z. Fu, J. Ma, Y. Deng, G. Wu, C. Cao, H. Zhang // Polym. Adv. Technol. – 2015. – V.26. – №4. – P.322– 329
151. Liu, H. Preparation, stabilization and carbonization of a novel polyacrylonitrile-based carbon fiber precursor / H. Liu, S. Zhang, J. Yang, M. Ji, J. Yu, M. Wang, X. Chai, B. Yang, C. Zhu, J. Xu // Polymers. – 2019. – V.11. - №.7 – P.1150.
152. Shlyahtin, A.V. Synthesis of polyacrylonitrile copolymers as potential carbon fibre precursors in CO₂ / A.V. Shlyahtin, I.E. Nifant'ev, V.V. Bagrov, D.A. Lemenovskii, A.N. Tavgorkin, P.S. Timashev // Green Chem. – 2014. – V.16 – №3. – P.1344–1350.
153. Stakhi, S.A. Determination of monomer reactivity ratios in controlled copolymerization of acrylonitrile with unsaturated methyl esters / S.A. Stakhi, D.F. Grishin, I.D. Grishin // Polym. Sci. Ser. B. – 2020. – V.62. – №3. – P.169–175.
154. Kaur, A. Properties and ATRP activity of copper complexes with substituted tris(2-pyridylmethyl)amine-based ligands / A. Kaur, T.G. Ribelli, K. Schröder, K. Matyjaszewski, T. Pintauer // Inorg. Chem. – 2015. – V.54. – №4. – P.1474–1486.

155. Fujimura, K. Ferrocene cocatalysis in metal-catalyzed living radical polymerization: concerted redox for highly active catalysis / K. Fujimura, M. Ouchi, M. Sawamoto // *ACS Macro Lett.* – 2012. – V.1. – №2. – P.321–323
156. Fujimura, K. Ferrocene cocatalysis for iron-catalyzed living radical polymerization: active, robust, and sustainable system under concerted catalysis by two iron complexes / K. Fujimura, M. Ouchi, M. Sawamoto // *Macromol.* – 2015. – V.48. – №13. – P.4294–4300.
157. Grishin, I.D. Controlled copolymerization of acrylonitrile with methyl acrylate and dimethyl itaconate via ARGET ATRP mechanism / I.D. Grishin, S.A. Stakhi, D.Yu. Kurochkina, D.F. Grishin // *J. Polym. Res.* – 2018. – V.25. – №12. – P.261.
158. Beyer, V.P. Fast track access to multi-block copolymers via thiol-bromo click reaction of telechelic dibromo polymers / V.P. Beyer, B. Cattoz, A. Strong, D.J. Phillips, A. Schwarzb, C. Remzi Becer // *Polym. Chem.* – 2019. – V.10. – №31. – P.4259–4270.
159. Lu, H. Hydroxypropyl beta-cyclodextrin solubilizing hydrophobic initiator to initiate copper-mediated RDRP of NIPAM in aqueous media / H. Lu, M. Gao, R. Song, L. Ye, A.-Y. Zhang, Z.-G. Feng // *Chemistryselect.* – 2020. – V.5. – №11. – P.3385–3390.
160. Вайсбергер, А. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э.Тупс. – М.: ИЛ, 1958. – 520 с.
161. Tyeklar, Z. Reversible reaction of dioxygen (and carbon monoxide) with a copper (I) complex. X-ray structures of relevant mononuclear Cu (I) precursor adducts and the trans-(μ -1,2-peroxo)dicopper (II) product / Z. Tyeklar, R.R. Jacobson, N. Wei, N.N Murthy, J. Zubieta, K.D. Karlin // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V.115. – №7. – P.2677–2689.
162. Мономеры: сборник статей. ч.1. / Ред. В.В. Коршак. – М.: ИЛ, 1951. – 240 с.
163. Мономеры: сборник статей. ч.2. / Ред. В.В. Коршак. – М.: ИЛ, 1953. – 270 с.
164. Practical organic chemistry including qualitative organic analysis / Ed. A.I. Vogel –London: Longman Group, 1974.

165. Zhang, C. Radical Addition-Coupling Polymerization (RACP) toward periodic copolymers / C. Zhang, J. Ling, Q. Wang // *Macromol.* – 2011. – V.44. – №22. – P.8739–8743.
166. Fineman, M. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization / M. Fineman, S.D. Ross // *J. Polym. Sci.* – 1950. – V.5. – №2. – P.259–262.
167. Kelen, T. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method / T. Kelen, F. Tudos // *J. Macromol. Sci. Part A: Chem.* – 1975. – V.9. – №1. – P.1–27.
168. Беленький, Б.Г. Хроматография полимеров / Б.Г. Беленький, Л.З. Виленчик. – М.: Химия, 1978. – 344 с.