

УДК (541.64+515):547.39:536.4

## **ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА СО СТИРОЛОМ И АКРИЛАМИДОМ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ**

**А.А. Баскаков<sup>1</sup>, Р.В. Томс<sup>2</sup>, А.В. Плуталова<sup>3</sup>, Е.В. Черникова<sup>3</sup>,  
Н.И. Прокопов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН

<sup>2</sup> Московский государственный университет информационных технологий,  
радиотехники и электроники

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет

Впервые в динамическом режиме нагревания изучено влияние природы и количества сомономера на термолит сополимеров акрилонитрила со стиролом и акриламидом, синтезированных методом псевдоживой радикальной сополимеризации с обратимой передачей цепи. Определены кинетические параметры стадии циклизации.

**Ключевые слова:** *контролируемая радикальная полимеризация, сополимеры акрилонитрила, низкотемпературный пиролиз, циклизация.*

В последние годы активизировались исследования, направленные на получение высокопрочных углеродных волокон на основе сополимеров акрилонитрила (АН) с малыми добавками виниловых мономеров.

Введение в макромолекулу полиакрилонитрила (ПАН) небольшого количества звеньев сомономера нарушает регулярность структуры цепи, влияет на ориентацию и поляризацию нитрильных групп. Следствием этого является изменение в ходе низкотемпературного термолитического поведения сополимера по сравнению с гомополимером. При этом реакция циклизации с участием нитрильных групп может протекать как при более низких температурах за счет участия сомономеров в ее иницировании, так и при более высоких вследствие блокирующего действия сомономера.

Многочисленные исследования влияния природы сомономера на термолит ПАН проводились, главным образом, на образцах, полученных классической радикальной полимеризацией, которые характеризуются той или иной степенью композиционной неоднородности в зависимости от активности мономеров в сополимеризации и состава смеси. В результате полученные результаты оказывались усредненными по ансамблю макромолекул разного состава и разной молекулярной массы. Получить узкодисперсные композиционно-однородные сополимеры в

рамках обычной радикальной сополимеризации невозможно. Решить эту проблему можно путем применения псевдоживой (контролируемой) радикальной полимеризации. Ранее мы показали, что для контролируемого синтеза ПАН и его сополимеров можно использовать радикальную полимеризацию по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) [1–4]. Это позволяет получать сополимеры с узким ММР и заданным распределением мономерных звеньев в цепи.

В настоящей работе мы продолжили исследования в данном направлении и изучили термическое поведение полученных ОПЦ-полимеризацией сополимеров АН со стиролом и акриламидом (АА), содержание которых в сополимере составляло 2 – 10 мол. %, в динамическом режиме нагревания в инертной и воздушной атмосфере. В этих сополимерах стирол выполняет блокирующую функцию при циклизации, а АА – иницирующую [5; 6]. Цель работы заключалась в изучении влияния содержания сомономера на кинетические параметры циклизации.

#### Экспериментальная часть

Акрилонитрил и стирол очищали перегонкой; АА перекристаллизовывали из хлороформа и сушили в вакууме. Инициатор (ДАК) перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме. ОПЦ-агент БТК ( $R-S-C(=S)-S-R$ , где  $R = CH_2C_6H_5$ ) синтезировали и охарактеризовывали, как описано в [3; 4].

Образцы сополимеров получали сополимеризацией реакционной смеси, содержащей ДАК ( $5 \times 10^{-4}$  моль/л) и БТК ( $5 \times 10^{-3}$  моль/л) в смеси АН и мономера заданного соотношения в ДМСО, при 80 °С [1; 2]. Молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров

Образец	Мономер	Мономер (мол. %)	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1	Стирол	2	37.1	1.45
2		5	37.3	1.57
3		10	40.0	1.40
4	АА	2	29.0	1.58
5		5	31.1	1.58
6		10	36.1	1.55

Тепловые эффекты, наблюдаемые при нагревании полимеров, исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 фирмы Phoenix в интервале температур 30–400 °С в инертной и воздушной атмосфере. В первом случае скорость нагревания составляла 10 К/мин, во втором – 2.5, 5, 10, 15 и 20 К/мин. Результаты обрабатывали с помощью программы Netzsch Proteus.

Результаты и их обсуждение

Для изучения термического поведения были использованы образцы сополимеров с разным содержанием второго сомономера, полученные методом ОПЦ-полимеризации на предельных конверсиях. При этом, вследствие различия в реакционной способности стирола и АА, строение цепи сополимеров должно различаться. Согласно литературным данным, стирол существенно активнее АН в сополимеризации ( $r_{Ст} = 0.37$ ,  $r_{АН} = 0.07$ ), но при их сополимеризации должна наблюдаться тенденция к чередованию мономерных звеньев; разница в реакционной способности АН и АА заметно меньше ( $r_{АА} = 1.14$ ,  $r_{АН} = 0.88$ ) [7]. Расчет мгновенного состава (по данным об активности мономеров) показывает, что в сополимерах АН и стирола мгновенное содержание диад АН – АН и АН – стирол заметно изменяется с ростом конверсии мономера (рис. 1а, б). Поскольку в исследуемых системах (АН – стирол – БТК) реализуется псевдоживой механизм полимеризации [1; 2], это приводит к образованию макромолекул градиентного строения, в которых концы обогащены диадами АН – стирол, а к центру цепи – диадами АН – АН.

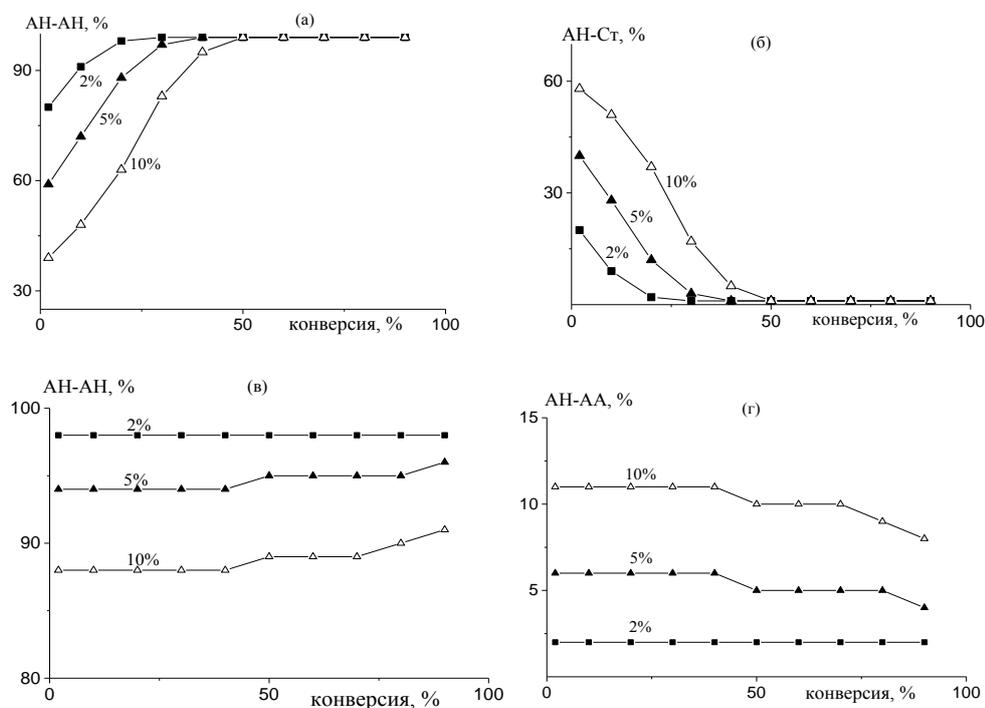


Рис. 1. Зависимости мгновенного состава гомо- и гетеродиад сополимеров АН и стирола (а, б) и АН и АА (в, г) от конверсии, рассчитанные для разных составов мономерной смеси (на рисунке указано мольное содержание сомономера)

Причем чем выше доля стирола в мономерной смеси, тем длиннее участки, обогащенные гетеродидами. В сополимерах АН и АА наблюдается иная ситуация – мгновенный состав сополимера практически не изменяется в ходе процесса и звенья АА распределены случайным образом в макромолекуле (рис. 1в, 1г).

В этом случае повышение содержания стирола приводит к увеличению гибкости полимерной цепи (понижению  $T_c$  сополимеров). В сополимерах АН – АА, наоборот, с ростом содержания АА жесткость цепи возрастает ( $T_c$  сополимеров увеличивается). При этом на кривых ДСК при содержании АА до 5 мол. % наблюдается два экзотермических пика, первый из которых отвечает ионному механизму инициирования циклизации, а второй – радикальному, а при содержании АА 10 мол. % – один низкотемпературный пик. Чем выше доля АА в сополимере, тем при более низких температурах начинается реакция циклизации (табл. 2).

Таблица 2

Данные термоллиза сополимеров в инертной атмосфере

Образец	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кон}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
1	106	283	293	287	447
2	93	289	310	298	273
3	84	–	–	–	–
4	102	240	300	244, 260	554
5	105	231	308	237, 267	620
6	108	228	248	239	474

Для оценки кинетических параметров реакций используют метод, разработанный Киссинджером [8], который применим к любым химическим реакциям и не требует знаний о механизме реакции

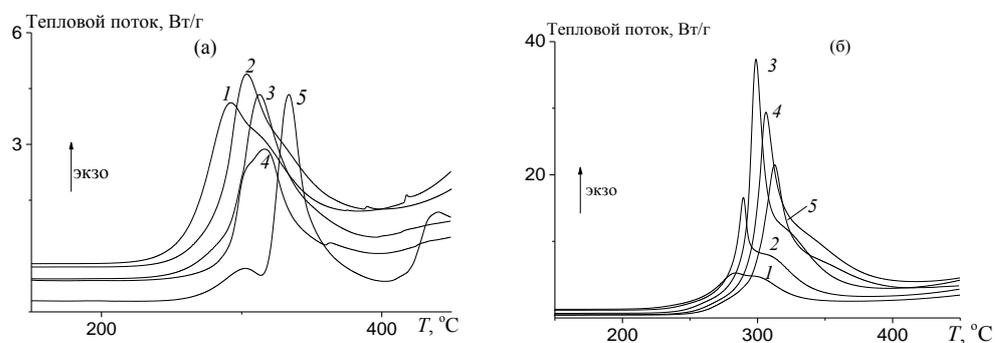


Рис. 2. Зависимость теплового потока от температуры при нагревании сополимеров АН–стирол (а) и АН–АА (б), содержащих 2 мол. % сомономера на воздухе при скорости нагревания 2.5 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 20 К/мин (5)

Суть его сводится к следующему: проводят серию экспериментов ДСК при разной скорости нагревания образца ( $n$ ), регистрируя тепло-

выделение, и строят зависимость  $n/T_{\text{пик}}$  от  $1/T_{\text{пик}}$ , где  $T_{\text{пик}}$  – температура экзотермического пика, в полулогарифмических координатах, по тангенсу угла наклона которой определяют значение кажущейся энергии активации реакции  $E_a$  и, используя эту величину, рассчитывают значение предэкспоненты.

На рис. 2 для примера приведены кривые ДСК сополимеров АН – стирол (а) и АН – АА (б) с содержанием сомономера 2 мол. %, полученные при нагревании образцов на воздухе при скорости нагревания 2.5 – 20 К/мин. Видно, что повышение скорости нагревания приводит к сдвигу экзотерм в область высоких температур.

При этом термическое поведение сополимеров оказывается различным. Традиционно принято считать, что первый экзотермический пик на кривых ДСК отвечает реакции циклизации, а второй – окислительным процессам. Однако в случае сополимеров с АА, когда возможна реализация двух механизмов циклизации – ионного и радикального, такое простое отнесение пиков может оказаться не всегда корректным (рис. 3). Видно, что при содержании АА 2 мол. % ионный и радикальный механизмы в инертной атмосфере разделены по температуре (кривая 1): при содержании 10 мол. % (кривая 3) реализуется, по-видимому, только ионный механизм циклизации, а при 5 мол. % АА – смешанный с преобладанием ионного (кривая 2). При нагревании в воздушной атмосфере первый пик на кривых 1' и 3' отвечает циклизации по ионному механизму, идентифицировать его природу на кривой 2' затруднительно.

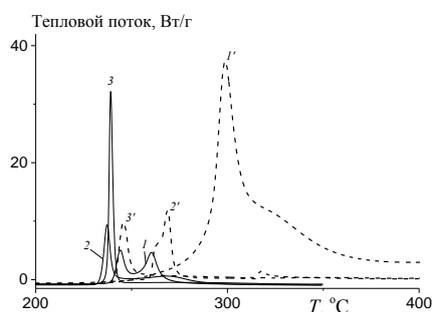


Рис. 3. Зависимость теплового потока от температуры при нагревании сополимеров АН–АА, содержащих 2 (1, 1'), 5 (2, 2') и 10 мол. % АА (3, 3') в аргоне (1, 2, 3) и на воздухе (1', 2', 3') при скорости нагревания 10 К/мин

Для сополимера АН – стирол с ростом скорости нагревания первый пик, связанный с циклизацией, смещается в область высоких температур, а затем (при скорости нагревания выше 10 К/мин) расщепляется на два пика: положение одного из них в дальнейшем не изменяется, а второй продолжает сдвигаться в область низких температур (рис. 2а). Пик, связанный с окислительными реакциями, проявляется на кривых ДСК в виде плеча, которое с ростом скорости нагревания также смещается в область высоких температур, но с меньшей скоростью. При этом

изменение скорости нагревания не влияет на интенсивность экзотерм. Повышение содержания стирола не изменяет качественную картину процесса.

Для сополимера АН – АА (рис. 2б) интенсивность первого пика на кривых ДСК вначале повышается, а потом начинает понижаться, в то время как интенсивность второго пика последовательно увеличивается. Эти тенденции сохраняются и для сополимера с содержанием АА 5 мол.%. Однако при дальнейшем увеличении содержания АА в сополимере интенсивность первого пика начинает заметно расти, а второй – вырождается в плечо в высокотемпературной области.

Таблица 3

Значение энергии активации и предэкспоненты для реакции циклизации сополимеров АН – стирол и АН – АА

Образец	Пик 1		Пик 2	
	$E_a$ , кДж/моль	$A$ , мин <sup>-1</sup>	$E_a$ , кДж/моль	$A$ , мин <sup>-1</sup>
1	140	$1.2 \times 10^{12}$	–	–
2	89	$3.0 \times 10^7$	–	–
3	85	$4.5 \times 10^6$	–	–
4	182	$2.5 \times 10^{16}$	126	$5.3 \times 10^{10}$
6	115	$2.0 \times 10^{11}$	–	–

Зависимости  $\ln(n/T_{\text{пик}})$  от  $1/T_{\text{пик}}$ , для всех исследованных систем удовлетворительно описываются прямой, тангенс угла которой равен  $-E_a/R$ . В табл. 3 видно, что с увеличением содержания стирола и акриламида в сополимере энергия активации понижается; одновременно резко понижается и значение предэкспоненты. Стоит отметить, что для сополимеров АН – АА эти величины заметно выше, чем для сополимеров АН – стирол. Для сополимера АН – АА с содержанием АА 5 мол.% значение кажущейся энергии активации каждого пика оказалось аномально высоким (373 и 464 кДж/моль), как и значение предэкспонент, что указывает, вероятно, на протекание одновременно двух различных процессов и неприменимость метода Киссинджера для этой конкретной системы.

Таким образом, мы показали, что блокирующее действие стирола на циклизацию ПАН приводит к понижению энергии активации и предэкспоненты, т.е. понижению константы скорости реакции циклизации ( $k = A \times \exp(-E_a/RT)$ ). Иницирующее действие АА, напротив, приводит к повышению константы скорости реакции циклизации, которое проявляется тем ярче, чем выше содержание АА в сополимере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (14-03-00155 и 14-03-00142).

Список литературы

1. Черникова Е.В., Потеряева З.А., Плуталова А.В. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2014. Т. 56, № 2. С. 109.
2. Черникова Е.В., Кишилов С.М., Плуталова А.В., Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Баскаков А.А., Ильин С.О., Николаев А.Ю. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2014. Т. 56, № 5. С. 454.
3. Баскаков А.А., Костина Ю.В., Черникова Е.В. // Бутлеров. сообщения. 2013. Т. 35, № 8. С. 42.
4. Черникова Е.В., Потеряева З.А., Плуталова А.В., Баскаков А.А., Костина Ю.В., Николаев А.Ю. // Пластические массы. 2014. № 7 – 8. С. 33.
5. Grassie N., McGuchan R. // Europ. Polym. J. 1972. V. 8 P. 865.
6. Coleman M.M., Sivy G.T., Painter P.C., Snyder R.W., Gordon B. // Carbon. 1983. V. 21. № 3. P. 255.
7. Polymer Handbook. Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Crulue. New York: Wiley, 1999.
8. Ouyang Q., Cheng L., Wang H., Li K. // Polym. Degrad. and Stab. 2008. V. 93 P. 1415.

**THERMAL-OXIDATIVE STABILIZATION OF COPOLYMERS OF ACRYLONITRILE WITH STYRENE AND ACRYLAMIDE SYNTHESIZED IN CONDITIONS OF REVERSIBLE CHAIN TRANSFER**

**A.A. Baskakov<sup>1</sup>, R.V. Toms<sup>2</sup>, A.V. Plutalova<sup>3</sup>, E.V. Chernikova<sup>3</sup>, N.I. Prokopov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Topchiev Institute of Petrochemical Compounds, Moscow

<sup>2</sup> Moscow State University of Information Technologies, Radio Engineering and Electronics

<sup>3</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry

For the first time the influence of the monomer chemical nature and its content in acrylonitrile copolymers with styrene and acrylamide synthesized via a controlled radical polymerization on copolymer thermolysis in the dynamic regime of heating. The kinetic parameters of cyclization reaction were determined

**Keywords:** *controlled radical polymerization, acrylonitrile copolymers, low-temperature pyrolysis, cyclization*

*Об авторах:*

БАСКАКОВ Артем Александрович – аспирант, ИНХС РАН имени Д.В. Топчиева, e-mail: [artem.baskakov@gmail.com](mailto:artem.baskakov@gmail.com)

*Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2016. № 2.*

ТОМС Роман Владимирович – аспирант, Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники, e-mail: [toms.roman@gmail.com](mailto:toms.roman@gmail.com)

ПЛУТАЛОВА Анна Валерьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник МГУ имени М.В.Ломоносова, e-mail: [annaplutalova@gmail.com](mailto:annaplutalova@gmail.com)

ЧЕРНИКОВА Елена Вячеславовна – доктор химических наук, профессор, МГУ имени М.В.Ломоносова, e-mail: [chernikova\\_elena@mail.ru](mailto:chernikova_elena@mail.ru)

ПРОКОПОВ Николай Иванович – доктор химических наук, проректор Московского государственного университета информационных технологий, радиотехники и электроники, e-mail: [prokopov@mitht.ru](mailto:prokopov@mitht.ru)