

Синтез сополимеров акрилонитрила с бутилакрилатом в гетерофазных условиях: термическое поведение и реология расплавов

Synthesis of acrylonitrile-butyl acrylate copolymers under heterophase conditions: thermal behavior and melt rheology

*Р.В. ТОМС¹, Д.А. ИСМАЙЛОВ¹, М.А. МАРИНИЧЕВ¹, К.А. КИРШАНОВ¹,
А.Ю. ГЕРВАЛЬД¹, Е.В. ЧЕРНИКОВА², А.В. ПЛУТАЛОВА², Н.И. ПРОКОПОВ¹*

*R.V. TOMS¹, D.A. ISMAILOV¹, M.A. MARINICHEV¹, K.A. KIRSHANOV¹,
A.YU. GERVALD¹, E.V. CHERNIKOVA², A.V. PLUTALOVA², N.I. PROKOPOV¹*

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

tomsroman@gmail.com

Методом гетерофазной полимеризации в воде и в водно-спиртовых смесях исследован синтез сополимеров акрилонитрила с н-бутилакрилатом для получения прекурсоров углеродных волокон, пригодных к переработке из расплава. Показано, что осадительная полимеризация в воде приводит к образованию сополимеров, неспособных к переходу в вязкотекучее состояние, что, вероятно, обусловлено их высокой композиционной неоднородностью.

Применение водно-спиртовых смесей (вода/изопропанол, вода/этанол) позволяет выровнять растворимость полярного и неполярного мономеров, что повышает однородность состава сополимеров. Установлены рецептурные параметры (соотношение вода/спирт, концентрация инициатора и регулятора молекулярной массы), позволяющие получать сополимеры с заданным содержанием звеньев н-бутилакрилата (10–15 мол.%) и среднечисловой молекулярной массой в диапазоне $(20–45) \times 10^3$ г/моль. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и реометрии изучено термическое поведение и вязкоупругие свойства сополимеров, в том числе в смесях с пластификатором (этилен- или пропиленкарбонатом). Показано, что для понижения вязкости расплава наиболее эффективно использование сополимеров с M_w около 20×10^3 г/моль и содержанием БА порядка 15 мол.%, полученных в системе вода/изопропанол, в сочетании с 10–15 масс.% этиленкарбоната.

Обнаружено, что поведение расплавов сополимеров, полученных в процессе гетерофазной полимеризации, отличается от поведения расплавов аналогичных сополимеров, полученных растворной полимеризацией, и требует более высоких температур или большего количества пластификатора для достижения текучести.

Ключевые слова: акрилонитрил, н-бутилакрилат, гетерофазная сополимеризация, осадительная полимеризация; углеродные волокна, ПАН-прекурсоры, переработка из расплава, реология расплавов, термическое поведение, пластификация

Synthesis of copolymers of acrylonitrile with n-butylacrylate for obtaining precursors of carbon fibres suitable for melt processing has been investigated by heterophase polymerisation in water and in water-alcohol mixtures. It has been shown that precipitation polymerization in water leads to the formation of copolymers that are unable to transition to a viscous state, which is probably due to their high compositional heterogeneity.

The use of water-alcohol mixtures (water/isopropanol, water/ethanol) allows equalizing the solubility of polar and low-polar monomers, which increases the uniformity of the copolymer composition. The formulation parameters (water/alcohol ratio, concentration of initiator and molecular weight regulator) have been established to obtain copolymers with a given content of n-butyl acrylate units (10–15 mol.%) and a weight-average molecular weight in the range of $(20–45) \times 10^3$ g/mol.

The thermal behavior and viscoelastic properties of copolymers, including mixtures with a plasticizer (ethylene or propylene carbonate), have been studied using differential scanning calorimetry and rheometry methods. Copolymers with M_w of about 20×10^3 g/mol and BA content of about 15 mol.%, obtained in a water/isopropanol system, in combination with 10–15 wt.% ethylene carbonate, have been shown to be most effective in reducing melt viscosity.

It has been found that the behavior of copolymer melts produced by heterophase polymerization differs from that of similar copolymers produced by solution polymerization and requires higher temperatures or more plasticizer to achieve flowability.

Keywords: acrylonitrile; butyl acrylate, heterophase copolymerization, precipitation polymerization, carbon fibers, PAN precursors, melt processing, melt rheology, thermal behavior, plasticization

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-17-22

Введение

Традиционным сырьем для производства прекурсоров углеродных волокон являются гомо- и сополимеры акрилонитрила (АН) [1]. Технологический процесс получения углеродных волокон состоит из нескольких последовательных стадий: синтез сополимера, формование волокна, термоокислительная стабилизация и

высокотемпературная карбонизация и графитизация [2]. Технология формования волокна допускает два подхода – из расплава и из раствора, однако для сополимеров на основе АН практически всегда используют второй способ [3]. Это связано с тем, что высокомолекулярный ПАН и его сополимеры с малой долей сомономеров переходят в вязкотекучее состояние лишь при темпе-

ратурах, которые превышают температуру начала циклизации нитрильных групп [4]. Попытка перевести такой полимер в расплав ведет к необратимым химическим изменениям (циклизация, окисление, дегидратация), из-за которых он теряет способность к растворению. Чтобы реализовать формование из расплава, необходимо обеспечить условия, при которых температура текучести стала бы ниже температуры циклизации. Решить проблему можно тремя способами: снижением молекулярной массы полимера, введением пластифицирующих добавок и/или повышением содержания сомономеров в цепи, выполняющих роль внутреннего пластификатора [5].

В качестве сомономеров, которые не ускоряют циклизацию нитрильных групп и, следовательно, приводят к снижению температуры перехода сополимера в расплав, используют алкилакрилаты [6–15]. Ранее были проведены исследования по определению влияния природы алкилакрилата и его содержания на термическое поведение сополимеров АН при термоокислительной стабилизации и реологию расплавов сополимеров [16, 17]. Растворной сополимеризацией в диметилсульфоксиде (ДМСО) были синтезированы двойные сополимеры АН с метилакрилатом (МА), этилакрилатом (ЭА), изо-пропилакрилатом (ИПА), н-бутилакрилатом (БА) и гидроксэтилакрилатом. Синтезированные сополимеры имели различные молекулярные массы и различное содержание звеньев алкилакрилатов. Среди сополимеров, полученных растворной сополимеризацией в ДМСО, наибольшее время жизни (стабильность) расплава до начала процессов циклизации и сравнительно низкое значение комплексной вязкости показали сополимеры АН с БА. Было установлено, что оптимальным содержанием БА с $M_w = (20-40) \times 10^3$ для дальнейших исследований в смеси с пластификаторами является 10 и 15 мол.%.

Для расплавной технологии формования волокон приемлемой товарной формой сополимеров, связанной с экономическими и технологическими аспектами, является порошкообразная форма или гранулы. Подходящим способом синтеза для этих целей является гетерофазная полимеризация. Очевидно, что самой дешевой и доступной дисперсионной средой является вода. Поэтому в работе исследовали синтез сополимеров АН с БА осадительной полимеризацией в воде или водно-спиртовых растворах с целью получения сополимеров с требуемым составом и молекулярно-массовыми характеристиками. Для полученных сополимеров была проведена оценка их способности к течению в расплавленном состоянии.

Экспериментальная часть

Мономеры – АН (99%) и БА (99%) очищали перегонкой при пониженном давлении. В качестве инициатора использовали без-

водный персульфат калия (ПСК, > 98%) и регулятор молекулярной массы меркаптоэтанол (МЭ, > 99%) фирмы Aldrich (Sigma-Aldrich Corporation, США), которые дополнительной очистке не подвергали. В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду, этанол, изопропиловый спирт (ИПС), а также растворители: диметилформамид (ДМФА) и ДМСО квалификации Х.Ч. В качестве пластификаторов использовали пропиленкарбонат (ПК, > 99%) и этиленкарбонат (ЭК, > 99%).

Гетерофазную сополимеризацию АН с БА проводили в трехгорлой колбе объемом 250 мл, снабженной верхнеприводной мешалкой и масляной баней для термостатирования реакционной смеси. В колбу загружали дозированное количество инициатора, воду либо водно-спиртовую смесь, регулятор молекулярной массы МЭ и смесь мономеров АН и БА. Колбу с реакционной массой продували азотом в течение 10 мин и погружали в масляную баню, нагретую до 70°C. Температуру поддерживали нагревательной плиткой ИКА С-MAG HS-7 (Германия) с точностью измерения $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Контроль температуры внутри реакционной массы проводили по термопаре. В процессе синтеза отбирали пробы для определения конверсии мономеров, состава и молекулярно-массовых характеристик сополимеров. После завершения полимеризации реакционную систему фильтровали, промывали водно-спиртовым раствором и сушили при 60°C под вакуумом до постоянной массы.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров АН изучали методом ГПХ на хроматографе GPC-120 фирмы Varian, Inc (США). Анализ проводили при 50°C в диметилформамиде (ДМФА), содержащем 0,1 масс.% LiBr, со скоростью потока 1 мл/мин. Для разделения использовали две колонки PLgel 5 μm MIXED C ($M = 5 \times 10^2 - 1 \times 10^7$). Для исследований готовили раствор полимера в элюенте с концентрацией полимера не более 1 мг/мл и не менее 0,7 мг/мл. ММ рассчитывали по стандартам ПММА и пересчитывали для сополимеров акрилонитрила по известным коэффициентам Марка-Куна-Хаувинка для ПАН ($K_{\text{ПАН}} = 39,4 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0,75$, $K_{\text{ПММА}} = 17,7 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0,62$).

Тепловые эффекты, наблюдаемые при динамическом нагревании сополимеров (навеска 4–6 мг), исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре INSPIRION DSC 200L (Китай) в атмосфере аргона при скорости потока 20 мл/мин в интервале от 20°C до 400°C со скоростью нагревания 10 град/мин.

Состав сополимеров акрилонитрила изучали методом ИК-НПВО спектроскопии (кристалл алмаза) с использованием ИК-Фурье-спектрометра Spectrum Two фирмы PerkinElmer (США) в области 4000–400 cm^{-1} . Для количественного определения состава сополимеров в ИК-спектрах использовали калибровочную зависимость, полученную ранее [18].

Таблица 1. Условия и рецептуры синтеза двойных сополимеров АН–БА. Температура синтеза – 70°C. Объем реакционной системы – 250 мл. Для образцов БА-21 и БА-23 содержание БА в мономерной смеси – 15 мол.%, для остальных – 10 мол.%.

Обозначение образца	Содержание мономеров в системе, масс.%	ПСК, на мономер, масс.%	МЭ, на мономер, масс.%	Вода, масс.%	ИПС, масс.%	ЭС, масс.%	$M_w \times 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
БА-1	10	2	5	100	–	–	19,9	1,9
БА-2	10	2	2	100	–	–	69,2	2,4
БА-3	10	2	3,5	100	–	–	28,7	2,2
БА-4 *	10	2	3,5	100	–	–	29,9	2,3
БА-5	10	2	3,5	80	20	–	7,15	1,63
БА-6	10	2	2	80	20	–	11,1	1,76
БА-8	15	2	2	80	20	–	14,0	1,76
БА-10	10	2	0	80	20	–	18,86	2,0
БА-11	10	2	0	70	30	–	14,9	1,86
БА-12	10	2	0	60	40	–	5,97	1,92
БА-13	10	1	0	70	30	–	9,5	2,1
БА-15	20	1	0	70	30	–	15,7	2,2
БА-16	20	1	0	80	20	–	22,7	1,74
БА-21	20	1	0	80	20	–	21,2	1,87
БА-17	20	1	0	80	–	20	63,6	3,4
БА-19	10	1	0	80	–	20	42,5	2,9
БА-20	15	1	0	80	–	20	62,5	2,8
БА-22 **	5+5	1	0	80	–	20	45,9	2,9
БА-23 **	5+5	1	0	80	–	20	36,6	3,4

* Непрерывное дозирование мономерной смеси.

** Изначально в смеси 5 масс.% мономеров, через 3 часа добавление еще 5 масс.%.

Реологию расплавов полимеров изучали с применением реометра MSR 102 (Anton Paar, Германия). Исследования проводили в режиме осцилляционного теста с контролируемой деформацией сдвига (CSD-режим). Скорость подъема температуры составляла 2 град/мин. Экспериментальные данные были получены с использованием геометрии измерительного блока пластина-пластина с диаметром 25 мм. Температурные и временные зависимости компонентов комплексного модуля (модуля накопления G' и модуля потерь G'') и комплексной вязкости измеряли при частоте 10 рад/с.

Результаты и их обсуждение

Осадительная полимеризация АН в воде позволяет получать суспензию полимера с высоким выходом около 90% [19]. Отделение частиц ПАН от дисперсионной среды проходит значительно легче, чем выделение полимера из раствора. Несомненно, перспективным способом получения сополимеров АН для расплавной технологии формования ПАН-прекурсора является гетерофазная полимеризация. Однако сложность гетерофазной сополимеризации АН в воде с акрилатами заключается в их разной растворимости в воде. Несмотря на близкие константы сополимеризации в гомофазных условиях, расходование мономеров в процессе синтеза будет неравномерным, что должно привести к высокой неоднородности по составу макромолекул, образующихся на начальных и глубоких степенях конверсии. При этом, чем длиннее алкильный заместитель, тем ниже растворимость акрилата в воде. Растворимость АН на 100 г воды при 20°C составляет примерно 7,5 г, МА – 5,5 г, ЭА – 1,9 г, а БА – 1,6 г [20]. Сополимеризация АН с МА в воде позволяет получать более однородные сополимеры, в отличие от сополимеризации АН с БА. Поэтому для снижения композиционной неоднородности сополимера АН-БА возможно применение таких подходов, как синтез в водно-спиртовых системах для повышения растворимости БА в среде или непрерывное введение мономеров в процессе полимеризации.

На начальном этапе исследований проводили синтез сополимеров АН-БА осадительной полимеризацией в воде без использования спиртов. Рецептуры, условия и значения ММ представлены в таблице 1. Для синтеза сополимеров АН с БА характерна низкая стабильность суспензии. Даже при малых концентрациях мономеров в полимеризационной системе (порядка 5–10 масс.%), при предельных конверсиях происходит образование большого количества коагулята (от 5 до 10 масс.%). Максимальная конверсия сополимеризации в воде составляла от 70 до 80%. При этом без введения регулятора МЭ молекулярная масса (M_w) сополимера составляла более 10^5 г/моль, что значительно выше требуемой, установленной в работе [17]. Введение от 2 до 5 масс.% МЭ на мономеры позволило снизить ММ сополимера (рис. 1, табл. 1). Также можно наблюдать небольшое сужение ММР и уменьшение выхода сополимера. Так, для синтеза БА-2 максимальная конверсия составила 85%, для БА-3 – 72%, а для БА-1 – 59%.

На рис. 2 представлены типичные ИК-спектры сополимеров. Видно, что соотношение полос поглощения карбонильной группы $C=O$ при 1730 см^{-1} и нитрильной группы при 2243 см^{-1} отличается в этих синтезах при разной конверсии. Чем выше предельная конверсия, тем больше суммарное содержание БА в сополимере. По данным ИК-спектроскопии, содержание БА в сополимерах составило 6,7 мол.% для БА-1, 8,9 мол.% – для ВА-3 и 11,1 мол.% – для БА-2. При этом молярное содержание БА в смеси мономеров было одинаковым, равным 10 мол.%. Очевидно, БА расходуется в начале реакции медленно, а затем быстрее.

Даже у самого низкомолекулярного сополимера БА-1 не наблюдали способности к переходу к вязкому течению до температуры 230°C . При этом сополимер, полученный растворной полимеризацией в ДМСО, с аналогичными молекулярно-массовыми характеристиками и составом, переходил в расплав, который имел время жизни более 60 мин. Принимая во внимание значительную разницу растворимости АН и БА в воде, полученный результат можно объяснить образованием композиционно неоднородного по составу сополимера. В начале полимеризации образуются макромолекулы, в которых доля БА существенно ниже, чем в смеси мономеров, а на глубоких конверсиях формируются макромолекулы с более высоким содержанием БА. В результате

такой неоднородности содержание БА в значительной части макромолекул оказывается недостаточным для эффективной пластификации ПАН. Эту проблему не удалось решить переходом к непрерывному или порционному введению БА в синтез.

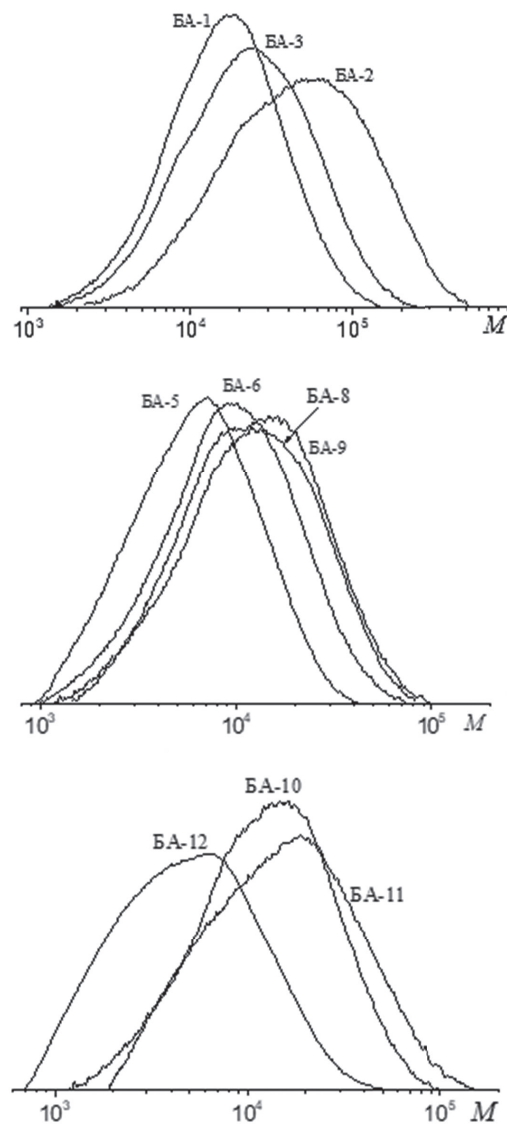


Рис. 1. ММР сополимеров АН-БА, полученных в воде в присутствии персульфата калия. Условия синтеза образцов приведены в табл. 1.

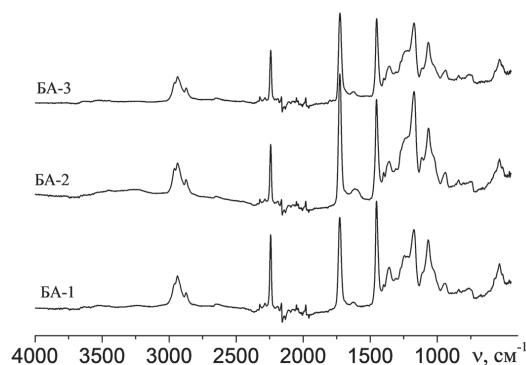


Рис. 2. ИК-спектры пленок сополимеров АН и БА, выделенные при предельной конверсии. Условия синтеза указаны в таблице 1.

Следовательно, необходимо понизить разницу в растворимости мономеров. Этого можно добиться применением водно-спиртовой смеси в качестве полимеризационной среды. Известно, что этанол и ИПС смешиваются с водой и являются активными передатчиками с высокими константами передачи цепи. Поэтому дальнейшие исследования сополимеризации АН с БА проводили в смесях вода/этанол и вода/ИПС.

Было установлено, что при содержании ИПС менее 20 масс.%, например, 10 масс.%, образуются сополимеры, неспособные к плавлению. Ситуация меняется при содержании более 20 масс.% спирта в дисперсионной среде. Тем не менее, эффект был

значительно ниже, чем у сополимеров с аналогичными молекулярно-массовыми характеристиками и составом, полученных в растворе ДМСО. В дисперсионной среде, представляющей собой смесь вода/ИПС в массовом соотношении 80/20, были синтезированы сополимеры АН-БА в присутствии различного количества МЭ. Показано, что проведение сополимеризации в присутствии МЭ снижает ММ образующегося сополимера ниже требуемой (рис. 3, табл. 1). В отсутствие МЭ удалось достичь M_w порядка 20×10^3 . Также было установлено, что увеличение концентрации спирта более 20 масс.% в системе приводит к уменьшению как скорости полимеризации, так и ММ сополимера. Например, в синтезе БА-12 дисперсионная среда содержала 40 масс.% ИПС. При этом предельная конверсия за 4 ч составила 35 %, а M_w сополимера – 6×10^3 г/моль. Стоит отметить, что сополимеры имели более высокое содержание БА, чем полученные в воде без спирта. Так, для образца БА-10 содержание БА составило 9,9 мол.%, для БА-11 – 11,4 мол.%, а для БА-12 – 12,3 мол.% при начальном содержании БА в мономерной смеси 10 мол.%. Таким образом, чем больше содержание ИПС, тем лучше растворимость БА и тем выше его содержание в сополимере.

Синтез сополимера с более высокой ММ удалось провести в системе вода/этанол с содержанием спирта от 20 до 30 масс.% (рис. 3). При высоком начальном содержании мономеров (20 масс.%) наблюдали образование большого количества коагулюма (15–20 масс.%), а значение M_w сополимера составляло более 60×10^3 , что не подходит для формования из расплава. Уменьшение концентрации мономеров до 10 масс.% понижает M_w до требуемых значений. Подход с порционным периодическим введением мономеров позволил получить стабильную суспензию сополимеров с выходом 80–85 %, содержанием БА 10 и 15 мол.% и M_w , равной $(40 \pm 5) \times 10^3$ г/моль.

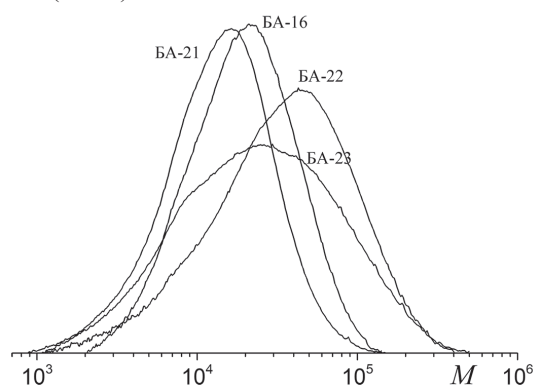


Рис. 3. ММР сополимеров АН с БА, полученных при предельной конверсии. Условья синтеза образцов приведены в таблице 1.

В результате синтетической части работы для дальнейших исследований были выбраны образцы БА-16 и БА-21 с относительно низкой ММ, а также БА-22 и БА-23 с более высокой ММ, отличающиеся содержанием БА (табл. 2). Изучали свойства как самих сополимеров, так и их смесей с пластификатором.

Таблица 2. Результаты анализа термограмм ДСК сополимеров АН с БА.

Образец	Доля БА в сополимере, мол.%	$M_w \times 10^{-3}$, г/моль	$T_{нач}$, °С	$T_{макс}$, °С	$-\Delta H$, Дж/г
БА-16	9,2	22,7	291	320	216
БА-21	14,3	21,2	312	332	139
БА-22	10,2	45,9	279	319	154
БА-23	13,7	36,6	252	316	298

Методом ДСК в инертной атмосфере были получены термограммы в инертной среде, результаты их обработки приведены в табл. 2. Для сополимеров, полученных в среде вода/ИПС, начало термических превращений в инертной среде наступает позже, чем у сополимеров, полученных в среде вода/этанол (рис. 4). На термограммах видно, что в режиме динамического нагревания экзо-эффекты наблюдаются при температурах выше 200°С. Таким образом, формование из расплава необходимо проводить при более низких температурах.

С этой целью были приготовлены смеси сополимеров с пластификаторами ЭК или ПК, содержание которых было в смеси 10 или 15 масс.%. На рис. 5 приведены зависимости тангенса угла

механических потерь от температуры. Образцы можно условно разделить на две группы. Первая группа – сополимеры, для которых во всем изученном температурном интервале тангенс угла механических потерь выше 1, т.е. у них вязкие свойства преобладают над упругими. К этой группе относятся сополимер БА-21 и его смеси с пластификаторами (рис. 5а), а также смеси БА-16 с пластификаторами (рис. 5б). При этом в отсутствие пластификатора значения тангенса угла механических потерь для БА-16 ниже 1. Вторая группа включает образцы, для которых в изученном температурном интервале значение тангенса ниже 1. К ней относятся сополимеры БА-22 и БА-23 и их смеси с пластификаторами (рис. 5в).

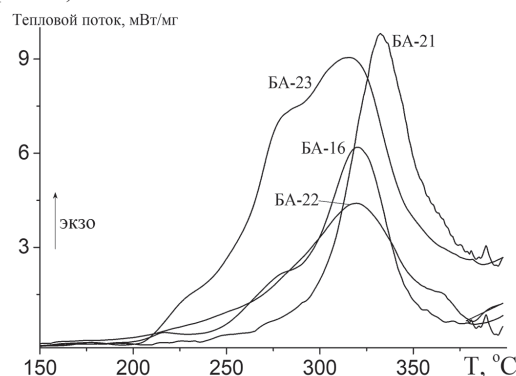


Рис. 4. ДСК-термограммы образцов АН с БА. Характеристики образцов приведены в таблице 2. Скорость сканирования 10 град/мин. Среда – аргон.

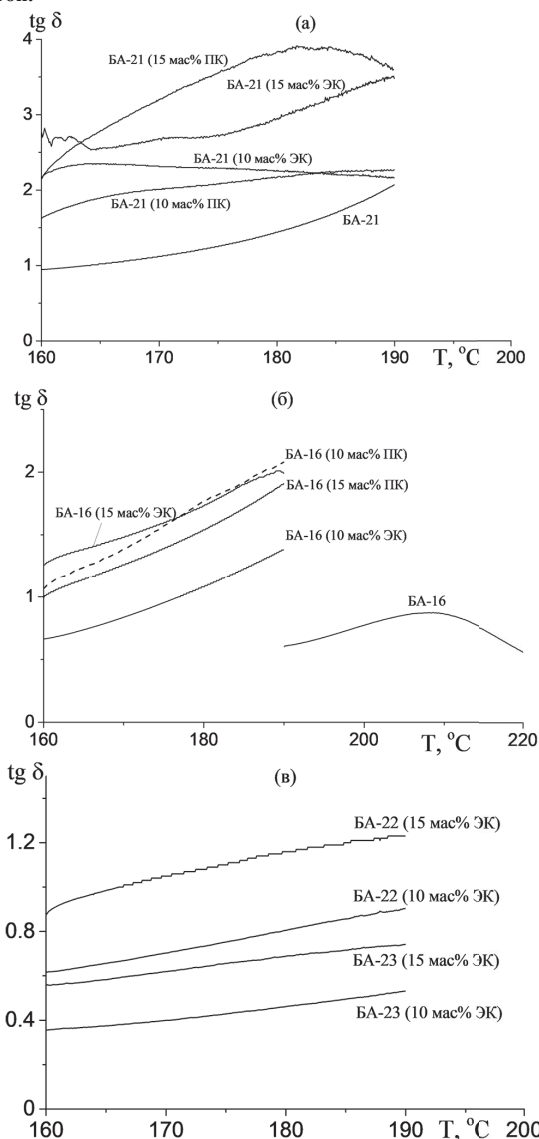


Рис. 5. Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры для сополимеров АН с БА. Характеристики образцов приведены в таблице 2, содержание пластификатора в скобках на рисунке. Скорость вращения шпинделя – 10 рад/сек. Среда – воздух.

Полезную информацию о возможности переработки полимера из расплава дает анализ значений комплексной вязкости от температуры при постоянной скорости нагрева (табл. 3). Как и ожидалось, введение пластификатора резко понижает вязкость расплава; этот эффект усиливается с ростом содержания пластификатора. Если сравнить эффективность самих карбонатов, то ЭК сильнее понижает вязкость расплава, чем ПК.

Таблица 3. Результаты комплексного исследования сополимеров акрилонитрила.

Образец	Пластификатор, масс.%	Температура испытаний, °С	Комплексная вязкость, Па·с
БА-16	0	190–220	19500–11000
	ЭК, 10	160–190	4650–470
	ЭК, 15		2900–320
	ПК, 10		10500–1370
	ПК, 15		3650–1450
БА-21	0	160–190	5700–515
	ЭК, 10		293–36
	ЭК, 15		75–28
	ПК, 10		785–40
	ПК, 15		430–44
БА-22	ЭК, 10	160–190	8380–2320
	ЭК, 15		4100–870
БА-23	ЭК, 10	160–190	37000–13700
	ЭК, 15		12900–4200

Сравнение свойств сополимеров, полученных растворной полимеризацией [17], со свойствами сополимеров, полученных гетерофазной полимеризацией, показало, что последние характеризуются более низкими значениями тангенса угла механических потерь и более высокой вязкостью, что делает их малопривлекательными для формования волокон из расплава по сравнению с первыми.

Заключение

В работе осуществлен гетерофазный синтез сополимеров АН и БА осадительной полимеризацией с молекулярно-массовыми характеристиками и составом, близкими к сополимерам, полученным ранее растворной полимеризацией в ДМСО. При этом для синтеза сополимера АН с невысокими ММ и содержанием БА от 1 до 15 мол.% более пригодна смесь вода/ИПС с содержанием ИПС от 20 до 30 масс.%. Изменение концентрации мономеров в системе и концентрации инициатора позволяют регулировать ММ сополимера. При этом даже при высокой концентрации мономеров и низком содержании инициатора в смеси вода/ИПС (80/20 масс.) не удалось получить сополимер с M_w более 20×10^3 г/моль. Для синтеза сополимера с более высокой ММ ($M_w \approx 40 \times 10^3$) подходит смесь вода/этанол с содержанием спирта от 20 до 30 масс.%.

Реологические испытания показали, что, несмотря на близкие составы и ММ, сополимеры, полученные в растворе и полученные в воде или в водно-спиртовых смесях, отличаются своим поведением. Вязкость расплавов и температуры перехода в вязкотекучее состояние у сополимеров, полученных в гетерофазных условиях, были выше. При этом введение таких полярных веществ, как ЭК и ПК, в качестве пластификаторов с содержанием 10 и 15 масс.% является эффективным для снижения вязкости расплава. Их использование может быть альтернативой таким веществам, как диэтиленгликоль или глицерин. В дальнейшем будет проведено детальное изучение влияния их концентрации и температуры на реологию и время жизни расплавов.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Новые композиционные материалы: технологии конструирования и производства», утвержденной распоряжением Правительства РФ от 4 июля 2023 г. номер 1789-р (соглашение от 27.02.2025 № 075-11-2025-007).

Литература

- Brown K.R., Harrell T.M., Skrzypczak L., Scherschel A., Wu H.F., Li X. Carbon fibers derived from commodity polymers: A review // Carbon. 2022. Vol. 196. P. 422–439. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.05.005.
- Bisheh H., Abdin Y. Carbon Fibers: From PAN to Asphaltene Precursors; A State-of-Art Review // C. 2023. Vol. 9, N1. P. 19. DOI: 10.3390/c9010019.
- Cao L., Zhang L., Zhao Z., Wang S., Li Z., Jing D., Zhang S. Evolution of Microstructure and Performance in Polyacrylonitrile Precursor Fibers: A Comparison of Spinning Processes // Polymers. 2025. Vol. 17, N18. P. 2504. DOI: 10.3390/polym17182504.
- Gao X., Han N., Zhang X., Yu W. Melt-processable acrylonitrile–methyl acrylate copolymers and melt-spun fibers containing MicroPCMs // J. Mater. Sci. 2009. Vol. 44, N21. P. 5877–5884. DOI: 10.1007/s10853-009-3830-z.
- Chernikova E.V., Osipova N.I., Plutalova A.V., Toms R.V., Gervald A.Y., Prokopov N.I., Kulichikhin V.G. Melt-Spinnable Polyacrylonitrile – An Alternative Carbon Fiber Precursor // Polymers. 2022. Vol. 14, N23. P. 5222. DOI: 10.3390/polym14235222.
- Ruhland K., Horny R., Wanzel A., Reisach S., Nizamutdinova A., Kirchhain H., Rehfuss U., van Wüllen L., Fischer A., Scheliga F., Hübner T. Investigation of the chemical changes during the thermal treatment of acrylonitrile-co-methyl acrylate-polymer (polyacrylonitrile-precursor) focusing on the fate of the methyl acrylate moiety // J. Appl. Polym. Sci. 2022. Vol. 139, N18. P. 52074. DOI: 10.1002/app.52074.
- Usselman M., Bansmann J., Kuehne A.J.C. Switchable Polyacrylonitrile – Copolymer for Melt-Processing and Thermal Carbonization – 3D Printing of Carbon Supercapacitor Electrodes with High Capacitance // Adv. Mater. 2023. Vol. 35, N6. P. 2208484. DOI: 10.1002/adma.202208484.
- Chen Q., He B., Chen Y., Zhu H., Malik H., Wang Y., He J., Ma B., Wang X., Zhang H., Liu Y. Terpolymers of acrylonitrile, methyl acrylate, and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid for carbon fiber precursor: Effect of comonomers on the thermal stabilization of polyacrylonitrile copolymers // J. Appl. Polym. Sci. 2023. Vol. 140, N42. P. e54552. DOI: 10.1002/app.54552.
- Alcalá-Sánchez D., Tapia-Picazo J.-C., Bonilla-Petriciolet A., Luna-Bárceñas G., López-Romero J.M., Álvarez-Castillo A. Analysis of Terpolymerization Systems for the Development of Carbon Fiber Precursors of PAN // Int. J. Polym. Sci. 2020. Vol. 2020. P. 1–13. DOI: 10.1155/2020/8029516.
- Wang B., Li C., Cao W. Effect of stretching on the orientation structure and reaction behavior of PAN fiber during the thermal stabilization // Mater. Res. Express. 2021. Vol. 8, N8. P. 085603. DOI: 10.1088/2053-1591/ac19e9.
- Wang B., Wu S., Li C., Cao W. Evolution mechanism of cyclized structure of PAN-based pre-oxidized fiber during low temperature carbonization process // Mater. Res. Express. 2021. Vol. 8, N11. P. 115602. DOI: 10.1088/2053-1591/ac3587.
- Cui Y., Liu L., Song L., Li S., Wang Y., Shi Y., Wang Y. In Situ Study and Improvement of the Temperature Increase and Isothermal Retention Stages in the Polyacrylonitrile (PAN) Fiber Pre-Oxidation Process // Polymers. 2024. Vol. 16, N4. P. 547. DOI: 10.3390/polym16040547.
- Ge Y., Fu Z., Deng Y., Zhang H. Effect of nitrogen pretreatment on the skin–core structure of thermal oxidative stabilization polyacrylonitrile fibers // J. Appl. Polym. Sci. 2021. Vol. 138, N36. P. 50920. DOI: 10.1002/app.50920.
- Wang G., Lu C., Sun T., Li Y. Accelerating the stabilization of polyacrylonitrile fibers by nitrogen pretreatment // J. Appl. Polym. Sci. 2022. Vol. 139, N19. P. 52129. DOI: 10.1002/app.52129.
- Yang S., Chen Q., Liu J., Miao P., Wang C., Guo P., Wang X. Exothermic Behavior and Structural Transformation of Large-Tow Polyacrylonitrile Fibers during Thermo-Oxidative Stabilization // Ind. Eng. Chem. Res. 2023. Vol. 62, N10. P. 4399–4409. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c04301.
- Томс Р.В., Исмаилов Д.А., Мариничев М.А., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Плуталова А.В., Черникова Е.В. Термическое поведение сополимеров акрилонитрила с алкилакрилатами // Высокомолекулярные соединения. Сер. С. 2025. Т. 67. С. 14–19. DOI: 10.7868/S2412986025010016.

17. Томс Р.В., Исмаилов Д.А., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Плуталова А.В., Черникова Е.В., Фокин Д.С., Цыпакин А.А., Клам А.А. Сополимеры акрилонитрила с алкил(мет)акрилатами для получения волокон по расплавной технологии // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2025. Vol. 67, №2. P. 101–111. DOI: 10.31857/S2308113925020054.
 18. Томс Р.В., Гервальд А.Ю., Балашов М.С., Прокопов Н.И., Плуталова А.В., Черникова Е.В. Контролируемая сополимеризация акрилонитрила и этил-2-цианоакрилата в условиях обратимой передачи цепи и термическое поведение полученных сополимеров // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2022. Vol. 64, №6. P. 417–421. DOI: 10.31857/S2308113922700255.
 19. Yan H., Jiao Y., Jin B., Zhang H., Fu Z., Jia S., Deng Y. Insights of mechanism and kinetics of acrylonitrile aqueous precipitation polymerization // J. Macromol. Sci. Part A. 2024. Vol. 61, N10. P. 805–821. DOI: 10.1080/10601325.2024.2401535.
 20. Staples C.A., Murphy S.R., McLaughlin J.E., Leung H.W., Cascieri T.C., Farr C.H. Determination of selected fate and aquatic toxicity characteristics of acrylic and a series of acrylic esters // Chemosphere. 2000. Vol. 40, N1. P. 29–38. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00228-3.
-